

MODÉLISATION DE LA DIFFUSION ISOTHERME DE LA VAPEUR D'EAU DANS UNE ALUMINE ACTIVÉE

M. BAGUENNE, A. BELLAGI

École nationale d'ingénieurs de Gabès, Route de Médenine, 6029 Gabès, Tunisie.

(Soumis en mai 1990, accepté en février 1992)

Résumé

La résolution numérique de l'équation de diffusion avec une diffusivité variable est effectuée par la méthode implicite de Crank-Nicholson. Les résultats sont présentés sous forme d'une série de courbes qui donnent les caractéristiques générales d'adsorption dans un grain. Une comparaison des données expérimentales et calculées est réalisée. Une formule décrivant la variation de la diffusivité de matière en fonction de la quantité adsorbée est établie. Un bon accord entre les résultats expérimentaux et théoriques est obtenu avec cette formule.

Abstract

Diffusion equation under conditions of diffusivity variation with concentration is solved numerically by Crank-Nicholson method. A simple exponential dependance of diffusion coefficient with concentration is assumed. Comparison of experiments with theory shows that the model describes the adsorption kinetics adequately and allows the knowledge of the diffusional coefficient parameter.

1. INTRODUCTION

Dès le début du siècle, l'étude des comportements des différents matériaux au cours des opérations d'adsorption a intéressé plusieurs chercheurs. L'adsorption est un processus thermophysique, physico-chimique très complexe faisant intervenir les transferts de masse et de chaleur entre la surface du solide et le milieu environnant, d'un côté, et à l'intérieur du solide lui-même, de l'autre côté.

Nombreux sont les modèles qui ont été proposés pour expliquer les différents mécanismes de transfert.

En conséquence, le choix du modèle convenable pour un processus donné est tributaire du type du matériau, du soluté et de leur interaction. En particulier les propriétés de transfert de l'eau dans les adsorbants ont été très peu étudiées [1,2,3,4].

En général, pour bien interpréter le processus de transport, il est nécessaire de déterminer les paramètres de transfert dans le milieu et leur dépendance des conditions de travail telles que la concentration en soluté, la température, l'hydrodynamique, etc.

Par exemple la diffusivité massique de la vapeur d'eau dans l'alumine activée varie dans un rapport de 1 à 2 en allant des faibles concentrations vers la saturation du gaz porteur [5].

Donc considérer constantes les diffusivités massiques (hypothèse très souvent faite) pour rendre facile la résolution du problème général de diffusion est une hypothèse très limitée.

En effet, des études faites sur la diffusivité de matière de la vapeur d'eau dans plusieurs matériaux minéraux et organiques ont montré qu'elle peut dépendre de la concentration en soluté, de la température et ont établi des corrélations liant ce coefficient aux paramètres cités [6,7,8]. Ce travail s'intéresse au calcul de la diffusivité de matière de la vapeur d'eau dans l'alumine activée et sa variation en fonction de la quantité adsorbée au cours du processus d'adsorption en régime transitoire.

2. ETUDE EXPERIMENTALE

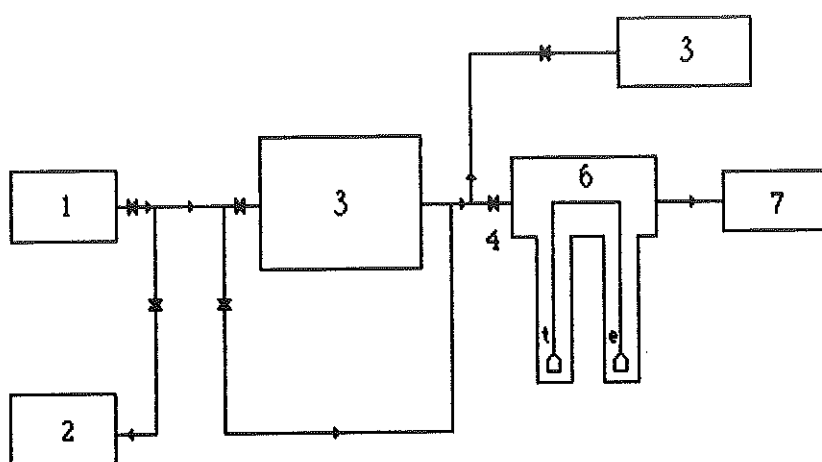
L'adsorbant étudié est une alumine activée Rhône-Poulenc (alumine activée type A) commercialisée sous forme de billes de diamètre moyen compris entre 2 et 5 mm.

L'appareillage (fig.1) mis au point dans le cadre de cette étude repose sur une méthode dynamique. Il est constitué de trois unités:

1. unité d'humidification
2. unité de chauffage
3. unité d'adsorption

Avant l'opération d'adsorption proprement dite, le solide est dégazé à une température égale à 150 °C jusqu'à ce que l'enregistreur de masse indique une valeur constante. Le chauffage est stoppé et le système est laissé se refroidir jusqu'à la température d'adsorption.

La régulation des températures de saturation et d'adsorption est faite par un bain thermostaté à circulation externe. La concentration du gaz porteur en vapeur d'eau est fixée par la température du saturateur et le débit du gaz de dilution. L'adsorption est suivie par enregistrement de masse jusqu'à l'équilibre qui se manifeste par un palier. Le gain en poids à chaque instant divisé par celui de l'équilibre en fonction du temps fournit les courbes cinétiques.



- | | |
|-----------------------------|-------------------------------|
| 1: Réservoir d'air comprimé | 6: Thermobalance électronique |
| 2: Pompe à vide | 7: Enregistreur |
| 3: Chambre d'humidification | e: Echantillon |
| 4: Vanne d'admission | t: Tare |
| 5: Thermohygromètre | |

Figure 1: Schéma de l'appareillage expérimental.

3. EQUATION DU MODELE

L'équation de diffusion isotherme dans un milieu poreux homogène s'écrit par :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \nabla \cdot [D \cdot \nabla q] \quad (1)$$

où D est la diffusivité massique dans le milieu et q la concentration en soluté.

En coordonnées sphériques, la forme de l'équation de diffusion est :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 D \frac{\partial q}{\partial r} \right] \quad (2)$$

La condition initiale et aux limites de ce problème sont :

$$q = q^0 \quad \text{à} \quad t = 0 \quad \text{et} \quad 0 \leq r \leq R$$

$$q = q^e \quad \text{à} \quad t > 0 \quad \text{et} \quad r = R$$

$$\frac{\partial q}{\partial r} = 0 \quad \text{à} \quad t > 0 \quad \text{et} \quad r = 0$$

La condition 2 indique qu'à la surface du grain la résistance au transfert de masse est négligeable et que la concentration en soluté est celle de l'équilibre dès le début du processus.

En tenant compte de la variation du coefficient de diffusion effective avec la quantité adsorbée et en introduisant les coordonnées adimensionnelles et les paramètres suivants:

$$\bar{q} = \frac{q - q^e}{q^0 - q^e}, \quad \bar{r} = \frac{r}{R}, \quad \bar{D} = \frac{D}{D_0} \quad \text{et} \quad \theta = \frac{D_0 \cdot t}{R^2}$$

l'équation (2) prend la forme d'une équation aux dérivées partielles non linéaire et devient:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial \theta} = \frac{1}{\bar{r}^2} \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \left[\bar{r}^2 \bar{D} \frac{\partial \bar{q}}{\partial \bar{r}} \right] \quad (3)$$

La condition initiale et aux limites seront alors:

$$\bar{q} = 1 \quad \text{à} \quad \theta = 0 \quad \text{et} \quad 0 \leq \bar{r} \leq 1$$

$$\bar{q} = 0 \quad \text{à} \quad \theta > 0 \quad \text{et} \quad \bar{r} = 1$$

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial \bar{r}} = 0 \quad \text{à} \quad \theta > 0 \quad \text{et} \quad \bar{r} = 0$$

Une loi de variation type exponentielle du coefficient de diffusion a été proposée pour la première fois par Gardner et Mayhugh [9], puis confirmée après par d'autres auteurs [10].

L'expression de D en fonction de q est :

$$D = a \cdot \exp(b \cdot q) \quad (4)$$

qui conduit à:

$$D_e = a \cdot \exp(b \cdot q^e) \quad (5)$$

et

$$D = \exp(b \cdot (q^e - q^0)) \quad (6)$$

a et b sont deux fonctions de la température d'adsorption.

La combinaison de (2) et (5) donne :

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial \theta} = D \left[\frac{2}{\bar{r}} \frac{\partial \bar{q}}{\partial \bar{r}} + b (q^0 - q^e) \left(\frac{\partial \bar{q}}{\partial \bar{r}} \right)^2 + \frac{\partial^2 \bar{q}}{\partial \bar{r}^2} \right] \quad (7)$$

Il est clair que le recours aux méthodes numériques pour la résolution de (7) est inévitable car la résolution analytique de cette dernière est impossible jusqu'à maintenant.

En effectuant une discrétisation spatiale par rapprochement des dérivées par des formules de différence, nous obtenons un système différentiel à condition initiale. Pour sa résolution la méthode implicite de Crank-Nicholson a été choisie.

C'est une méthode très utilisée pour la résolution numérique des équations de transfert de matière et de chaleur. Son avantage est sa stabilité lorsqu'elle converge. De plus, elle est inconditionnellement stable.

Afin d'accélérer la convergence vers la solution en linéarisant l'équation (7), une simplification à cette dernière est introduite. Elle consiste à supposer qu'au point $(\bar{r}, \theta + \Delta\theta/2)$:

$$\left[\frac{\partial \bar{q}}{\partial \bar{r}} \right]_{\bar{r}, \theta + \Delta\theta/2}^2 = \left[\frac{\partial \bar{q}}{\partial \bar{r}} \right]_{\bar{r}, \theta} \left[\frac{\partial \bar{q}}{\partial \bar{r}} \right]_{\bar{r}, \theta + \Delta\theta/2} \quad (8)$$

Pour vérifier la validité de cette approximation, une comparaison entre la solution numérique réelle et approximée a montré que l'écart entre les deux solutions ne dépasse pas 2 % : erreur très inférieure à l'erreur expérimentale et qui égale à 5 %.

En introduisant les grandeurs Φ et Ω_j définies par les relations:

$$\Phi = \frac{b(q^e - q^0)}{8} \quad \& \quad \Omega_j = \frac{\bar{D}_j \Delta\theta}{(\Delta\bar{r})^2}$$

l'équation aux différences finies résultante est:

$$\begin{aligned} -\left[\frac{\Delta\bar{r}}{2\bar{r}} + \Phi(\bar{q}_{j+1} - \bar{q}_{j-1}) + \frac{1}{2} \right] \bar{q}_{j+1}^+ + \left[\frac{\Delta\bar{r}}{2\bar{r}} + \Phi(\bar{q}_{j+1} - \bar{q}_{j-1}) - \frac{1}{2} \right] \bar{q}_{j-1}^+ + \frac{\Omega_j + 1}{\Omega_j} \bar{q}_j^+ = \\ \left(\frac{\Delta\bar{r}}{2\bar{r}} + \frac{1}{2} \right) \bar{q}_{j+1} + \Phi(\bar{q}_{j+1} - \bar{q}_{j-1})^2 - \frac{\Omega_j - 1}{\Omega_j} \bar{q}_j - \left(\frac{\Delta\bar{r}}{2\bar{r}} - \frac{1}{2} \right) \bar{q}_{j-1} \end{aligned}$$

pour $2 \leq j \leq N$ (9)

où N est le nombre de points d'incrémentation sur le rayon du grain.

Au centre du grain l'équation s'écrit :

$$\bar{q}_1^+ = \frac{3\Omega_1(\bar{q}_2^+ + \bar{q}_2 - \bar{q}_1) + \bar{q}_1}{1 + 3\Omega_1} \quad (10)$$

Les équations (9) et (10) constituent un système linéaire pour la résolution numérique duquel plusieurs méthodes peuvent être mises à profit. Nous avons opté pour les méthodes d'élimination de Gauss.

La valeur d'incrémentation spatiale $\Delta \bar{r}$ est fixée à 0.1, tandis que celle d'incrémentation temporelle $\Delta \theta$ change suivant l'intervalle. Elle est égale à 0.001, 0.002, 0.005, 0.01, 0.05 respectivement dans les intervalles [0,01], [0.01,0.02], [0.02,0.04], [0.04,0.10] et [0.10,0.50].

Pour une température d'adsorption donnée, et en partant d'une quantité initiale adsorbée égale à zéro, la procédure du calcul est la suivante :

1. Fixation de la valeur du paramètre de diffusion:

$$B = [b.(q^e - q^0)] \quad (11)$$

2. La quantité adsorbée à l'instant θ à l'intérieur du solide est déterminée à partir de celle de l'instant précédent.

La concentration moyenne en soluté dans le solide est calculée par l'intégrale suivante:

$$m = 3 \int_0^1 \bar{q} d\bar{r} \quad (12)$$

La méthode des trapèzes est choisie pour le calcul de cette intégrale.

Le calcul est poursuivi jusqu'à un temps réduit égal à 0.50.

3. La procédure du calcul de $(1 - m/m^*)$ vs θ est répétée pour différentes valeurs de B.

La figure 1 est un exemple de courbe cinétique sur laquelle le calcul est réalisé.

La résolution numérique du problème est faite théoriquement c'est-à-dire pour des valeurs entières de B fixées au départ.

Sur la figure 2 sont portées les valeurs de $(1 - m/m^*)$ vs θ pour des valeurs de B comprises entre 0 et 6 (0, 1, 2, 4, 6).

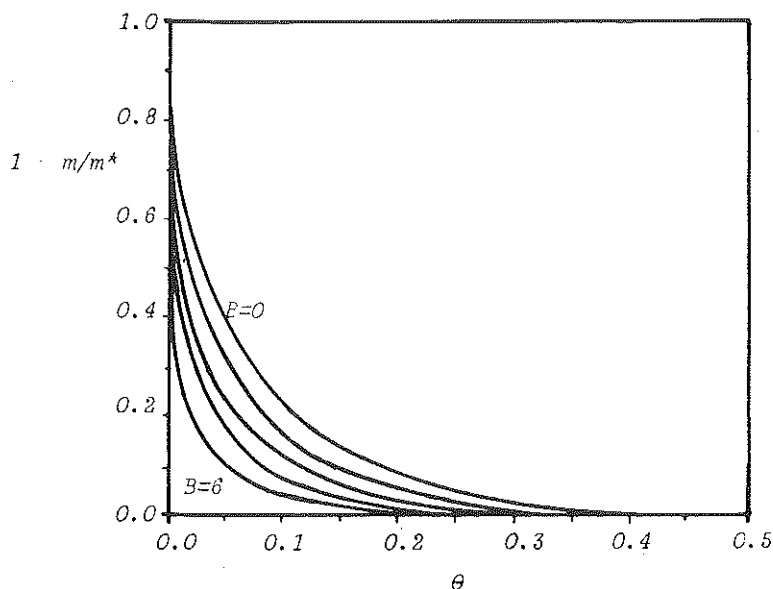


Figure 2 : Variation de la quantité adsorbée en fonction du temps pour différentes valeurs de B.

Pour exploiter ces courbes théoriques et déterminer les paramètres de diffusion dans le grain, il est essentiel de connaître m^* , D_g et R.

La mesure de R ($R = 1.42 \cdot 10^{-3}$ m) est aisée, tandis que m^* et D_g ne peuvent être déterminés qu'à partir de l'expérience.

4. DETERMINATION DES PARAMETRES DU MODELE

Pour pouvoir représenter une courbe cinétique expérimentale dans le repère $(1 - m/m^*, \theta)$ afin de la comparer au modèle théorique proposé, il faut déterminer la valeur convenable de B. Ce calcul suppose connues respectivement les valeurs de m^* et la constante du temps D_g/R^2 .

La démarche suivie est:

1. Pour une courbe cinétique expérimentale ($1 - m/m^* = f(t)$), à partir de la courbe 2 et connaissant la valeur de B, à chaque valeur de $1 - m/m^*$ le temps réduit θ correspondant est déterminé.
 2. D_g/R^2 est calculée à partir de θ ($D_g/R^2 = \theta/t$).
 3. Le même travail est répété pour les autres valeurs de B.
- Sur la figure 3, sont portées les valeurs de D_g/R^2 en fonction de m/m^* pour les différentes valeurs de B à la température 60.5°C.

Nous remarquons que pour une valeur de $B = 6$, une faible variation de D_e/R^2 au voisinage de $m/m^* = 0.5$. Le calcul de D_e/R^2 en fonction de m/m^* pour des températures appartenant à l'intervalle $[319,334 \text{ K}]$ fournit des courbes identiques à figure 3. Pour des valeurs de B supérieures à 6, le calcul de D_e/R^2 en fonction de m/m^* donne quasiment le même résultat trouvé lorsque B est égale à 6 (variation très faible du produit $b.q_e = B$). Le modèle suppose que D_e/R^2 ne dépend que de la température (eq.5). En effet le calcul de D_e/R^2 en fonction de m/m^* dans l'intervalle $[0.4,0.8]$ confirme ce résultat.

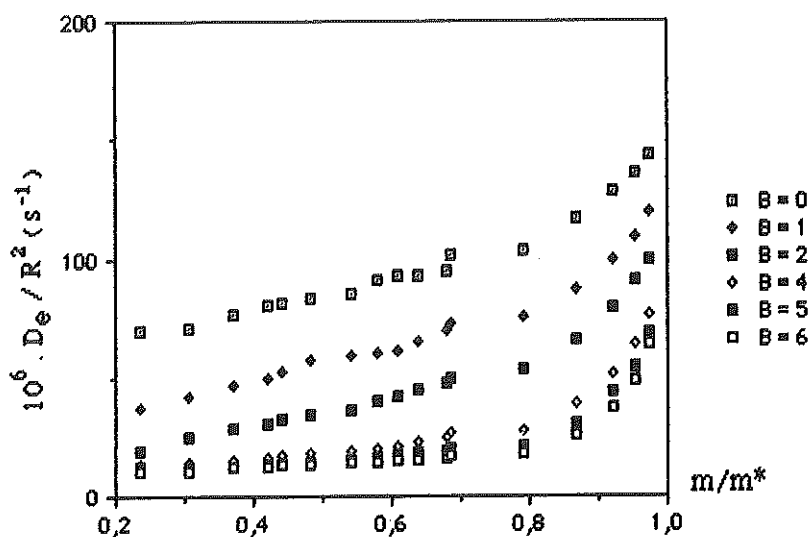


Figure 3: Variation de la diffusivité d'équilibre en fonction de la quantité adsorbée à $t = 60,5^\circ \text{C}$.

Dans le but de déterminer les coefficients a et b en fonction de la température pour $B = 6$, les équations (5) et (11) sont combinées ($b = B/(q^e - q^0)$ et $a = D_e/R^2 / \exp(b.q^e)$).

Le résultat du calcul est porté sur le tableau 1.

Tableau 1: Calcul des paramètres du modèle en fonction de la température

T K	$m^* \cdot 10^{-2}$ g/g	B -	$D_e/R^2 \cdot 10^{-6}$ s^{-1}	a s^{-1}	b -
319	5,10	6	6,87	1,70	117,67
323	4,32	6	8,35	2,07	139,00
334	2,73	6	14,32	3,55	219,63

Une méthode de régression linéaire a fourni les résultats suivants:

$$a = 2.77 \cdot 10^{-15} \exp(0.0494 T)$$

$$b = 2.03 \cdot 10^{-4} \exp(0.0416 T)$$

Nous constatons que a et b sont deux fonctions croissantes de la température. Les variations des coefficients a et b avec la température sont en accord avec celles trouvées pour d'autres adsorbants [7,8].

5.DISCUSSION

A l'extérieur de l'intervalle de détermination de la loi de variation de D en fonction de la température ([46,61]°C) et la quantité adsorbée, deux températures, respectivement égales à 36.5 et 41°C, sont choisies afin de tester la validité de cette relation et le modèle étudié.

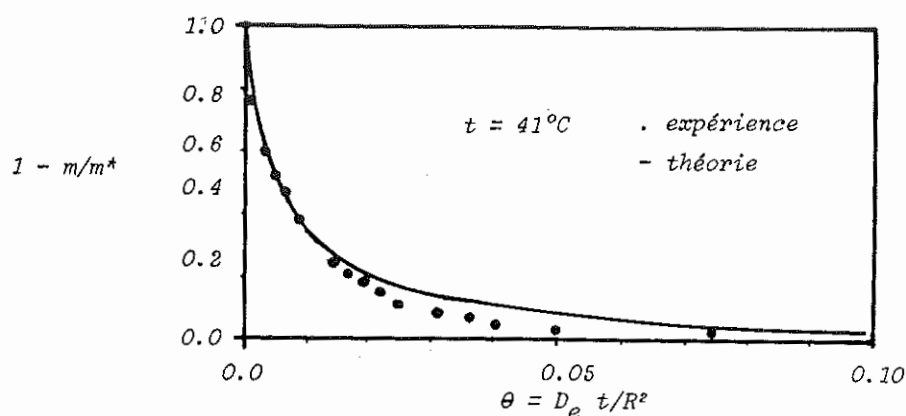


Figure 4 : Variation de la quantité adsorbée en fonction du temps réduit.

Sur les figures 4 et 5 sont portées les données expérimentales et théoriques. Un bon accord entre le modèle de diffusivité massique variable et l'expérience est obtenu surtout au début du processus. Un écart systématique est noté vers la fin de la cinétique et précisément à partir de $m/m^* = 0.80$ g/g. Cet écart peut être dû à la dépendance du coefficient de diffusion à l'équilibre des quantités adsorbées q et m^* , la température du grain ... : $D_e = f(q, T, m^*, \dots)$.

6. CONCLUSION

L'étude théorique et expérimentale de l'adsorption de la vapeur d'eau sur alumine activée a révélé les points suivants:

1. la méthode implicite de Crank-Nicholson est un outil efficace pour la résolution numérique de l'équation de diffusion;
2. la relation établie pour le calcul de la diffusivité massique en fonction de la quantité adsorbée et la température d'adsorption peut être utilisée pour calculer la diffusivité à une température choisie, à condition de savoir au préalable les quantités adsorbées aux instants initial et final, le rayon équivalent du grain d'adsorbant avec les restrictions suivantes: $\theta < 0.02$, $m/m^* < 0.80$ g/g et $309.5 < T < 334$ K;
3. les valeurs des paramètres de diffusion trouvées sont dans le même ordre de grandeur que celles calculées pour des solides similaires [2,3,11];
4. Un modèle complet qui prend en compte la variation de D_e avec la quantité adsorbée à l'instant t , à l'équilibre et la température du grain peut être envisagé.

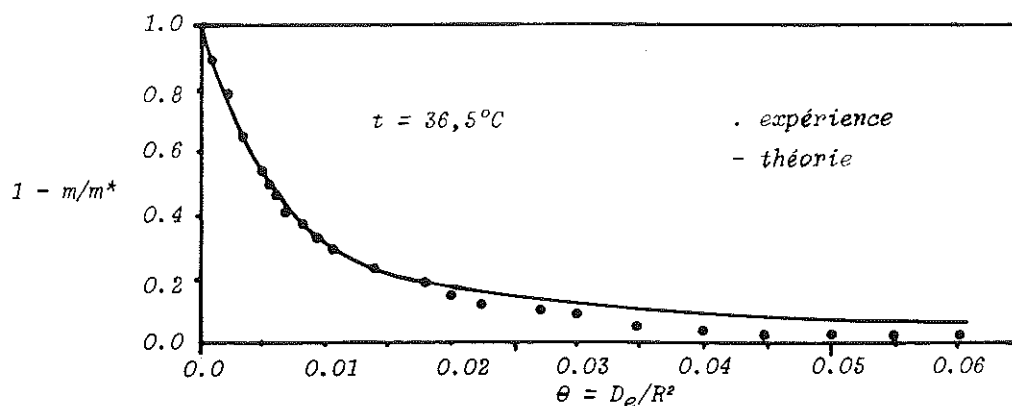


Figure 5: Variation de la quantité adsorbée en fonction du temps réduit.

Nomenclature

- a,b coefficients, équation (4)
- B paramètre de diffusivité
- D_e diffusivité à l'équilibre (m^2/s)
- D diffusivité effective (m^2/s)
- m concentration moyenne du soluté dans le solide (kg/kg)
- m^* concentration moyenne à l'équilibre (kg/kg)
- N nombre de points d'incrémentatation sur le rayon du grain
- q concentration du soluté à l'intérieur du solide (kg/kg)
- R rayon équivalent du grain (m)
- r coordonnée radiale (m)
- Δr pas d'incrémentatation radiale
- T température d'adsorption (K)
- t temps (s)

Nombres adimensionnels

- $\bar{D}$ diffusivité adimensionnelle, D/D_e
- $\bar{q}$ concentration réduite $(q - q^*) / (q^0 - q^*)$
- $\bar{r}$ rayon réduit r/R

Lettres Grecques

- $\Omega_j = D_j \Delta \theta / (\Delta r)^2$
- $\Phi = b(q^e - q^0)/8$
- θ : temps réduit, $D_e t / R^2$
- $\Delta \theta$: pas d'incrémentatation sur le temps

Signe

- + valeur qui correspond au temps suivant $(\theta + \Delta \theta)$

Indices

- o valeur initiale à $t = 0$
- e relative à l'équilibre
- j numéro de l'incrément radial

Références

- [1] Bu Xuan Wang & Zhao Thong Fang Int.
J. Heat Transfer. Vol. 31, No. 2, p. 251-257, 1988
- [2] Ryozo T. Hironobo I. Hajime. T & Morio O.
J of Chem. Eng of Japan, Vol 16, 5, 431-432, 1983
- [3] Ryozo T. Hironobo I. Hajime. T & Morio O.
J of Chem. Eng of Japan, Vol 16, 5, 364-369, 1983
- [4] Marcussen L.
Acata Polytechnica Scandinavia, Chemistry Including
Metallurgy, No. 94, 1970
- [5] Baguenne M., Bellagi A.
Cinquièmes Journées de la Société Chimique de
Tunisie, Hammamet, 1988
- [6] Hamdy M. Y. & Johnson W. H.
Trans. ASAE 12 (2), 205-208, 1959
- [7] Chu S., Hustrulid
Trans. ASAE 11 (5), 705-708, 1968
- [8] Husain A., Chen C. S., Clayton J. T.
ASAE, MI 49085, p. 708-33, 1976
- [9] Gardner W. R., M. S. Mayhyugh
Soil Sci. Soc. Am. Pro. 22, p. 197-201, 1958
- [10] Dutta S. K., V. K. Nema & R. K. Bhardwaj
Int. J. Heat Mass Transfer. Vol 31, No. 4, p. 855-861, 1988
- [11] Steinmet D., Baxerres J.L, Hamete M. et Laguerrie C.
Six International Drying Symposium IDS'88, Versailles, 88