Équilibre et Transfert de Matière en Lit Fixe

Journée École de L'Association Française de l'Adsorption 29 janvier 2020

Michel THOMAS – IFPEN

Dir. Catalyse, Biocatalyse et Séparation



PLAN

Introduction

- Lit Fixe Exemples
- Expérience «Lit Fixe» au Laboratoire Intérêt

• Caractérisation du Système

- Colonne / Hydrodynamique
- Phase Fluide / Solide Adsorbant

Modélisation & Méthode des «Courbes de Perçage»

- Un peu de Chromatographie
- Modélisation du Fonctionnement de la Colonne Chromatographique
- Les Étapes de Transfert de Matière
- Exploitation par la Méthode des Moments



PLAN

• Équilibre et Transfert de Matière

- Extractions des Paramètres Thermodynamiques et Cinétiques
- Efficacité de la Colonne
- Extrapolation

• Bibliographie



OLit Fixe

- Colonne = Adsorbeur / Réacteur (catalyse)
- Solide Adsorbant
 - Mis en forme (d = 0,5 5 mm)
 - Facilité de manipulation, sécurité
 - Écoulement
 - Diminution de perte de charge, absence de colmatage et de fines
 - Placé en général sur des plateaux distributeurs dans la colonne
 - Résistance mécanique
 - Attrition limitée (formation de fines)
 - Bonne distribution du fluide sur la section de la colonne
- Phase Fluide
 - Phase gaz ou liquide
 - Écoulement (piston) au travers du lit
 - «up-flow» ou «down-flow»



● Slurry

- Suspension fine du solide dans le liquide
 - Ex. : procédé Fischer-Tropsch (synthèse de paraffines longues à partir du gaz de synthèse CO/H₂)
 - Catalyseur à base de Co
 - **Ο** d = 20-120 μm
- Lit Fluidisé
 - Circulation du solide dans la phase gaz
 - Ex. : procédé F.C.C. (Fluid Catalytic Cracking)
 - Catalyseur à base de zéolithe HY sur alumine
 - **Ο** d = 60 μm

• Lit Mobile

- En fait Lit Mobile «Simulé» => Lit Fixe
 - Ex. : procédé type C.C.S. (Contre Courant Simulé)
 - Procédés Eluxyl[®] (IFPEN) ou Parex[™] (UOP) pour la séparation des isomères des xylènes



• Lit Fixe

- Colonne d'Adsorption = Adsorbeur => Colonne Chromatographique
 - Échelle analytique : colonne «remplie» de phase stationnaire (HPLC)
 - Échelle préparative : colonne de séparation des principes actifs (chimie fine, pharmacie, cosmétique, ...)
 - Échelle industrielle : adsorbeurs
 - Phase gazeuse
 - Traitement du gaz naturel (déshydratation, désulfurisation, ...) procédé TSA (zéolithes 4A 5A 13X)
 - Purification d'H₂ procédé PSA (zéolithe 5A)
 - Séparation de O₂/N₂ procédé PSA (zéolithe 5A / CMS)
 - Phase liquide
 - Prétraitement / Purification de charges
 - Séparation coupe C₈ aromatique (p-Xyl/m-Xyl)
 - Séparation des sucres
 - Traitement de l'eau (composés chlorés, adoucissement, ...)
 - Phase surcritique
 - CO₂



● Lit Fixe – Exemples

- Colonnes «Analytique» HPLC
 - **Ο** d_P = 3-5 μm
 - Silices greffées
 - △P : 100 400 bar





• Colonne «Préparative»

- **Ο** d_P = 20-50 μm
- Silices greffées
- $\Delta P < 100 \text{ bar}$









Lit Fixe – Exemples Colonne «Laboratoire» IFPEN









● Lit Fixe – Exemples

- Adsorbeurs industriels phase gaz
 - \bullet PSA H₂
 - PSA générateur O₂ (hôpitaux)
 - TSA déshydratation gaz naturel









● Lit Fixe – Exemples

- Adsorbeurs industriels phase liquide
 - Traitement de l'eau (charbon actif)
 - Adoucissement de l'eau (résines)









● Lit Fixe – Exemples

- Adsorbeurs industriels phase liquide
 - Séparation des xylènes en C.C.S.
 - L = 20 m D = 10 m
 - V = 1500 m³ M = 1000 t







12 © 2019 | FPEN

INTRODUCTION

Solides Adsorbants

- Différentes familles
 - Organiques : charbons actifs, tamis carbone, résines échangeuses ou chélatantes, …
 - Minéraux : zéolithes, alumines activées, silices, alumines imprégnées...
- Mise en forme
 - Diverses : billes, extrudés, trilobes / quadrilobes, granulés
 - Facilité de manipulation & sécurité
- Granulométrie
 - Phase liquide (HPLC) : 3-5 & 20-50 μm
 - Phase liquide : 0,4 mm (résines) 0,7 mm
 - Phase gaz : 1,4-2,8 mm / 2-4 mm / 3-5 mm



















• Échelle du Laboratoire

- Technique des «courbes de perçage» (breakthrough curves)
 - Chromatographie (gaz ou liquide)
- But de ce type d'essais
 - Évaluation ou sélection d'adsorbants pour une séparation ou purification donnée
 - Simple comparaison de solides entre eux
 - Choix de la famille de solide pour une application donnée
 - Optimisation d'un solide
 - granulométrie, teneur en matière active, porosité, ...
 - Extraction des paramètres caractérisant la séparation
 - Thermodynamique
 - Adsorption : capacité, sélectivité
 - Cinétique
 - Transfert de matière à différents niveaux
 - Aide à l'extrapolation à l'échelle pilote ou industrielle
 - HEPT : hauteur équivalente à un plateau théorique
 - NTPT : nombre total de plateaux théoriques





Principe

• Injection d'un charge à séparer ou à purifier dans une colonne remplie d'adsorbant

• Température, pression, composition et débit fixés

• Analyse de l'effluent en sortie de colonne régulièrement au cours du temps

• Échantillonnage et analyse «déportée» (CPG, analyse élémentaire, spectroscopies, ...)

• Analyse en ligne si possible (spectroscopies UV-visible, Raman, I.R., analyse spécifique S, N, ...)

• Construction de la Courbe de Perçage

Concentration en sortie de colonne en fonction du temps C = C(t)

• Prendre en compte la contribution des volumes «morts» (pompe, lignes de transfert, ...)

• Sur temps de perçage : impératif !

● V_{Lgn} ≃ 5-10%.V_{Col}

• Sur élargissement du front : souhaitable

• Contributions additives

Injecteur & Détecteur, Lignes de transfert, Colonne

 $\mu_{Col} = \mu_{Tot} - \left(\mu_{Inj} + \mu_{Lgn} + \mu_{Det}\right)$

 $\sigma_{Col}^2 = \sigma_{Tot}^2 - \left(\sigma_{Inj}^2 + \sigma_{Lgn}^2 + \sigma_{Det}^2\right)$





Deux modes possibles

- Mode «pulse»
 - Chromatographie d'élution
 - Pic chromatographique classique
- Mode «step», «échelon» ou «créneau»
 - Chromatographie frontale
 - Front de concentration «courbe en S»

• Extraction des paramètres

- Thermodynamique
 - Temps moyen de perçage (rétention)
- Cinétique
 - Étalement du pic ou du front de perçage



Mode «Pulse» = Élution



Mode «*Step*» = *Frontale*



• Étalen

Mode Pulse

• Injection rapide d'un volume donné de charge en entrée de colonne

Boucle d'injection de volume calibré	<u>Fonction δ de Dirac</u>
Injection de type «Dirac»	$c(t) = c_0 \delta t$ $t = 0$
• Fonction δ	$c(t) = 0 \qquad t > 0$
Courbe dérivée	
Mode Step (Échelon)	Fonction H de Heaviside
	$c(t) - H(t - t_{1}) - 0$ $t < t_{1}$

- Injection en continu de la charge en entrée de colonne à t₀
 - Système de vannes de commutation
- Injection de type «Heaviside»
 - Fonction H
 - Courbe intégrale

 $c(t) = H(t - t_0) = 0$ $t < t_0$ $c(t) = H(t - t_0) = c_0$ $t \ge t_0$

Propriété

 $\delta(t-t_0) = \frac{dH(t-t_0)}{dt}$



CARACTÉRISATION DU SYSTÈME

Trois Niveaux d'Échelle

- La colonne chromatographique
 - Longueur caractéristique : m
- Les grains de solide dans la colonne
 - Longueur caractéristique : mm
- Les cristaux ou particules de matière active
 - Longueur caractéristique : μm
- Nécessité de Caractériser ce Système
 - Colonne
 - Solide adsorbant
 - Masse volumique, porosités, tortuosité, tailles, ...
 - Phase fluide
 - Composition, masse volumique, viscosité, ...
 - Hydrodynamique
 - Vitesse, temps de contact, Nb Reynolds, ...





CARACTÉRISATION DE LA COLONNE

Colonne Chromatographique

- Dimensions habituelles (laboratoire)
 - L = 10 100 cm / D = 1 2 cm
 - S = 0,8 3,2 cm² / V = 10 300 cm³
 - Masse de solide (mis en forme) $\simeq 10 250$ g
- Contraintes à considérer (écoulement)
 - L suffisante pour éviter d'éventuels effets de bords (entrée/sortie)
 - D suffisant pour éviter des effets de passage préférentiel («channeling»)
 - Recommandé : D_{Col} > 10.D_{Grains}
 - Gamme de diamètres habituels de solides industriels
 - Applications phase gaz : 2-4 mm / 3-5 mm
 - Zéolithes / Alumines / Charbons actifs
 - Applications phase liquide : 0,4 mm / 0,6 mm / 1,4-2,8 mm
 - Zéolithes / Alumines / Résines échangeuses / Charbons actifs
 - Au laboratoire
 - Solides tels quels
 - Solides broyés



• Phase Liquide ou Gazeuse

Composition

- Matrice (composés majoritaires)
 - HC : alcanes (n & i), naphtènes, oléfines, aromatiques

• Eau

- Gaz (gaz naturel, biogaz, H₂, ...)
- Impureté(s)

• Eau, HC

- Composés S, N, O, Cl, ...
- Composés aromatiques lourds (di-Arom/tri-Arom.), év. S, N, O
- Polluants divers dans l'eau (composés Cl), ...
- Masse volumique
- Viscosité dynamique

• P, T



CARACTÉRISATION HYDRODYNAMIQUE

Écoulement du Fluide

- Débit Volumique F
- Porosité intergrain ε_{I} (interstitielle)
 - Volume de la colonne disponible pour le fluide
- Vitesses du fluide
 - Superficielle u (colonne vide)
 - Interstitielle v (réelle)
- Temps de séjour dans la colonne t_s
- Vitesse Volumique Horaire V.V.H.
- Nb de Reynolds Re
 - Écoulement (laminaire / turbulent)

Hydrodynamique



avec :

- F : débit volumique du fluide (m³.s⁻¹)
- S : section de la colonne (m²)
- V : volume de la colonne (m³)
- u : vitesse superficielle (colonne vide) (m.s⁻¹)
- v : vitesse interstitielle réelle (m.s⁻¹)
- εı : porosité interstitielle (/)
- t_s : temps de séjour dans la colonne du fluide (pas d'adsorption) (s)
- V.V.H. : vitesse volumique horaire (s⁻¹)
- Re : nombre de Reynolds (/)
- R : masse volumique du fluide (kg.m⁻³)
- μ : viscosité dynamique du fluide (Pa.s = kg.m⁻¹.s⁻¹)
- d_P : diamètre moyen des grain de solide (m)



Volumes Poreux & Surfaces





🛄 Thommes et al. (2004) 🛄 Rouquerol et al. (2014)

Masses Volumiques («Densités») & Porosité

- Oensité» de remplissage («bulk»)
 - Rapporté au volume de colonne
 - État d'hydratation du solide à considérer
- «Densité» de grain
 - Intrusion/Extrusion de Hg à «basse pression»
 - «Mouillage» complet des grains
- «Densité d'enveloppe»
- «Densité» structurale (Hg)
 - Intrusion/Extrusion de Hg à haute pression
 - Vérifier R_P en début d'intrusion
 - Vérifier résistance mécanique du solide...
- «Densité» squelettale (He)
 - Pycnométrie He
- **O** Porosité de grain ε_P
 - Calculée à partir de v_{MmP}

<u>Porosité Intergrain :</u>

$$V_{Col} = V_{Int} + V_{Grn}$$
$$\varepsilon_I = \frac{V_{Int}}{V_{Col}} = 1 - \frac{V_{Grn}}{V_{Col}} = 1 - \frac{V_{Grn}}{M_{Sld}} \frac{M_{Sld}}{V_{Col}} = 1 - \frac{\rho_{Blk}}{\rho_{Grn}}$$

Porosité du Grain :

$$V_{Grn} = V_{MmP} + V_{Sld} + V_{Ads}$$
$$\varepsilon_P = \frac{V_{MmP}}{V_{Grn}} = 1 - \frac{(V_{Sld} + V_{Ads})}{V_{Grn}} = 1 - \frac{(V_{Sld} + V_{Ads})}{M_{Sld}} \frac{M_{Sld}}{V_{Grn}} = 1 - \frac{\rho_{Grn}}{\rho_{Str}}$$

Porosité du Lit :

$$\varepsilon_B = \frac{V_{Int} + V_{MmP}}{V_{Col}} = \frac{V_{Int}}{V_{Col}} + \frac{V_{MmP}}{V_{Grn}} \frac{V_{Grn}}{V_{Col}} = \frac{V_{Int}}{V_{Col}} + \frac{V_{MmP}}{V_{Grn}} \frac{(V_{Col} - V_{Int})}{V_{Col}} = \varepsilon_I + (1 - \varepsilon_I).\varepsilon_P$$

Volumes Spécifiques & Masses Volumiques :

$$v_I = \frac{V_{Int}}{M_{Sld}} = \frac{V_{Col} - V_{Grn}}{M_{Sld}} = \frac{1}{\rho_{Blk}} - \frac{1}{\rho_{Grn}}$$
$$v_P = \frac{V_{MmP}}{M_{Sld}} = \frac{V_{Grn} - (V_{Sld} + V_{Ads})}{M_{Sld}} = \frac{1}{\rho_{Grn}} - \frac{1}{\rho_{Str}}$$



• Distribution en Taille des Grains

- Analyse d'image
- Estimation du diamètre moyen équivalent (ratio S/V identique)
 - Volume total de solide identique
 - Surface d'échange identique (surface externe)

Diamètre équivalent = Diamètre moyen tel que Ratio S/V identique

Sphère :

$$s = 4.\pi.r^2$$
 $v = \frac{4}{3}.\pi.r^3$ $\frac{s}{v} = \frac{3}{r}$

Bilan sur n grains :

$$S = \sum_{n} n_{i.} s_{i} = 4.\pi \cdot \sum_{n} n_{i.} r_{i}^{2} \qquad V = \sum_{n} n_{i.} v_{i} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \sum_{n} n_{i.} r_{i}^{3} \qquad \frac{S}{V} = 3 \frac{\sum_{n} n_{i.} r_{i}^{2}}{\sum_{n} n_{i.} r_{i}^{3}}$$
$$S = n \cdot \overline{s} = n \cdot 4 \cdot \pi \cdot \overline{r}^{2} \qquad V = n \cdot \overline{v} = n \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \overline{r}^{3} \qquad \frac{S}{V} = \frac{3}{\overline{r}}$$
$$\frac{1}{\overline{r}} = \frac{\sum_{n} n_{i.} r_{i}^{2}}{\sum_{n} n_{i.} r_{i}^{3}}$$





Tortuosité

- Réseau poreux complexe
 - géométrie variable
 - diamètres variables
 - interconnections
 - ouverts ou fermés
 - ...
- Définition usuelle





 R_G - R_C - ϵ_P - τ

- Rapport entre le chemin moyen parcouru par la molécule dans le réseau par rapport au chemin en ligne droite
 - La tortuosité ne dépend que de la porosité et de la structure poreuse
- Évaluation expérimentale
 - Ex. : mesure de conductivité de solutions ioniques

Barrande, M.; Bouchet, R.; Denoyel, R. Anal. Chem. 2007, 79, 9115

• Ex. : courbes de perçage

Corrélations



Tortuosité

Contraintes

• Le chemin parcouru par une molécule dans le solide est au moins aussi long qu'en absence de solide

- En absence de solide, la phase fluide n'est plus contrainte
- La diffusion de la phase fluide ne peut avoir lieu à l'intérieur de la phase solide

 $\tau \geq 1$ $\lim_{\varepsilon_P \to 1} \tau = 1$

Orrélations

Corrélations $\tau \Leftrightarrow \varepsilon_{P}$

$$\tau = \frac{1}{\varepsilon_P} ("pellets")$$

🗏 Wakao, N.; Smith, J.M. Chem. Eng. Sci. 1962, 42, 1945

$$\tau = \frac{3 - \varepsilon_P}{2} \quad (sph \`{e}res) \qquad \tau = 2 - \varepsilon_P \quad (cylindres \ infinis)$$

$$\tau = \frac{\varepsilon_P}{1 - (1 - \varepsilon_P)^{1/3}} \quad (pav \acute{e}s \ imbriqu\acute{e}s - simulations \ MC))$$

$$au = 1 - \frac{1}{2} Ln(\varepsilon_P) \ (spheres \ imbrigue{es})$$

E Weissberg, H.L. J. Appl. Phys. 1963, 34, 2636

 $\tau = 1 - Ln(\varepsilon_P)$ (cylindres infinis imbriqués)

Tonadakis, M.M; Sotirchos, S. . J. Chem. Phys. 1993, 98, 616

ε _P	τ (1)	τ (2)	τ (3)	τ(4)	τ (5)
0,40	2,5	1,3	1,6	2,6	1,5



Solide Considéré => Zéolithe FAU-NaX mise en forme

Zéolithe NaX mise en forme







PEnergies nouvelles

• Bilan Matière Simple

- O Définition du temps de «rétention» μ
 - Temps théorique (équivalent) de perçage
 - Absence de dispersion
 - Thermodynamique
 - Cinétique (équilibre)

Bilan Matière à t = t_F

$$n^{T} = F \cdot c_{0} \cdot t_{F} \qquad n^{Out} = F \cdot \int_{t_{I}}^{t_{F}} c \cdot dt = F \cdot \int_{0}^{t_{F}} c \cdot dt$$
$$n^{Col} = n^{T} - n^{Out} = F \cdot c_{0} \cdot t_{F} - F \cdot \int_{0}^{t_{F}} c \cdot dt = F \cdot c_{0} \cdot \int_{0}^{t_{F}} \left(1 - \frac{c}{c_{0}}\right) \cdot dt$$
$$\mu \text{ est tel que } n^{Out} = 0 \Rightarrow n^{T} = n^{Col}$$
$$\mu = \int_{0}^{t_{F}} \left(1 - \frac{c}{c_{0}}\right) \cdot dt$$

<u>Graphiquement :</u>

c/co

$$\mu = \int_{0}^{t_{F}} \left(1 - \frac{c}{c_{0}}\right) dt = t_{F} - \int_{0}^{t_{F}} \frac{c}{c_{0}} dt = t_{F} - \int_{t_{I}}^{t_{F}} \frac{c}{c_{0}} dt$$
$$A_{1} = \int_{t_{I}}^{\mu} \frac{c}{c_{0}} dt \qquad A_{2} = (t_{F} - \mu) - \int_{\mu}^{t_{F}} \frac{c}{c_{0}} dt$$

$$A_2 - A_1 = (t_F - \mu) - \int_{\mu}^{t_F} \frac{c}{c_0} dt - \int_{t_I}^{\mu} \frac{c}{c_0} dt = (t_F - \mu) - \int_{t_I}^{t_F} \frac{c}{c_0} dt = (t_F - \mu) - (t_F - \mu) = 0$$

 $A_{2} = A_{1}$







Bilan Matière Simple Calcul du temps de «rétention» μ

Conditions initiales et finales :

$$c_I = 0$$
 $q_I = 0$
 $c_I \rightarrow c_F$ $q_I \rightarrow q_F = q(c)$

<u>Bilan matière à t = μ</u>

$$n^{T} = n^{Fld} + n^{Sld}$$

$$F.\mu.c = V_{I.}c_{F} + V_{G.}q_{F} = \varepsilon_{I.}V_{C.}c_{F} + (1 - \varepsilon_{I}).V_{C.}q_{F}$$

$$F = u.S_{C} = \varepsilon_{I.}v.S_{C} \qquad V_{C} = L_{C.}S_{C}$$

$$\mu = \frac{L}{v} \left[1 + \frac{1 - \varepsilon_{I}}{\varepsilon_{I}} \cdot \frac{q_{F}}{c_{F}} \right]$$

$$c_{F}$$

$$\mu = \frac{L}{v} \left[1 + \frac{1 - \varepsilon_{I}}{\varepsilon_{I}} \cdot \frac{q_{F}}{c_{F}} \right]$$

Conditions initiales et finales :

 $c_I \neq 0$ $q_I = q_I(c_I) \neq 0$ $c_I \rightarrow c_F$ $q_I \rightarrow q_F = q(c)$

<u>Bilan matière à t = μ</u>

$$F.\mu.(c_F-c_I) = \varepsilon_I.V_C.(c_F-c_I) + (1-\varepsilon_I).V_C.(q_F-q_I)$$

$$\mu = \frac{L}{v} \left[1 + \frac{1 - \varepsilon_I}{\varepsilon_I} \cdot \frac{q_F - q_I}{c_F - c_I} \right] = \frac{L}{v} \left[1 + \frac{1 - \varepsilon_I}{\varepsilon_I} \cdot \frac{\Delta q}{\Delta c} \right]$$





• Bilan Matière Simple

• Calcul du temps de «rétention» μ

$$\mu = \frac{L}{v} \left[1 + \frac{1 - \varepsilon_I}{\varepsilon_I} \cdot \frac{q_F - q_I}{c_F - c_I} \right] = \frac{L}{v} \left[1 + \frac{1 - \varepsilon_I}{\varepsilon_I} \cdot \frac{\Delta q}{\Delta c} \right]$$

Si variations de c et q faibles :

$$\lim_{\Delta c,\Delta q\to 0}\frac{\Delta q}{\Delta c}=\frac{dq}{dc}=K(c)$$

$$\mu = \frac{L}{v} \left[1 + \frac{1 - \varepsilon_I}{\varepsilon_I} \cdot \frac{dq}{dc} \right] = \frac{L}{v} \left[1 + \frac{1 - \varepsilon_I}{\varepsilon_I} \cdot K \right]$$

<u>Remarque :</u>

$$n^{Sld} = V_G \cdot q = V_{MmP} \cdot c + (V_{Sld} + V_{Ads}) \cdot q_A$$
$$q = \frac{n^{Sld}}{V_G} = \varepsilon_P \cdot c + (1 - \varepsilon_P) \cdot q_A$$
$$K = \frac{dq}{dc} = \varepsilon_P + (1 - \varepsilon_P) \cdot \frac{dq_A}{dc} = \varepsilon_P + (1 - \varepsilon_P) \cdot K_A$$

Si isotherme linéaire :

$$q = K.c$$
 $\frac{dq}{dc} = K = \frac{q}{c}$

Pour un composé non adsorbé :

$$K_A = 0$$
 $K = \varepsilon_P$

Bilan Matière possible :

$$q-q_0=(c-c_0)\cdot\left[\frac{\mu\cdot\nu}{L}-1\right]\cdot\left(\frac{\varepsilon_I}{1-\varepsilon_I}\right)$$



Bilan Matière Simple Signification de K et de K_{Ads}

Isotherme d'Adsorption

<u>Langmuir</u>

$$q_{Ads} = q_{Sat} \cdot \frac{K_L \cdot c}{1 + K_L \cdot c} \qquad \qquad K_L = K_L^0 \cdot exp\left[\frac{-\Delta H_{Ads}}{RT}\right]$$

Zone de Henry

q =

$$\lim_{c\to 0} q_{Ads} = K_H \cdot c = q_{Sat} \cdot K_L \cdot c \qquad \qquad K_H = q_{Sat} \cdot K_L$$

<u>"Constante" K_{Ads} = K_{Ads}(c)</u>

$$K_{Ads} = \frac{dq_{Ads}}{dc} = q_{Sat} \cdot \frac{K_L}{(1 + K_L \cdot c)^2}$$

$$\varepsilon_P \cdot c + (1 - \varepsilon_P) \cdot q_{Ads} \qquad K = \frac{dq}{dc} = \varepsilon_P + (1 - \varepsilon_P) \cdot K_{Ads} \qquad K_{Ads} = \frac{K - \varepsilon_P}{(1 - \varepsilon_P)}$$



<u>q et q_{Ads} : concentrations (volumiques) rappprtées au volume de solide => concentrations massiques</u>

$$\begin{array}{l} - \quad q\left(q^{Vol}\right) \\ - \quad q_{Ads}\left(q_{Ads}^{Vol}\right) \\ - \quad q^{Mas} \& q_{Ads}^{Mas} \end{array} : rapporté au volume de grain $V_{Grn} = V_{MmP} + (V_{Sld} + V_{Ads}) \\ : rapporté au volume de solide (V_{Sld} + V_{Ads}) = (1 - \varepsilon_{P}) \cdot V_{Grn} \\ : rapportées à la masse de solide \\ q^{Vol} = \frac{n_{Grn}}{V_{Grn}} = \frac{n_{Grn}}{M_{Sld}} \cdot \frac{M_{Sld}}{V_{Grn}} = q^{Mas} \cdot \rho_{Grn} \end{array}$$$

$$q_{Ads}^{Vol} = \frac{n_{Ads}}{V_{Sld} + V_{Ads}} = \frac{n_{Grn}}{M_{Sld}} \cdot \frac{M_{Sld}}{V_{Sld} + V_{Ads}} = q_{Ads}^{Mas} \cdot \rho_{Str}$$



Bilan Matière dans la Colonne

• Bilan sur élément de volume dV entre z et z+dz

- Entrée E en z
- Sortie S en z+dz
- Accumulation A (liquide & solide) dans dV pendant dt
- Hypothèses simplificatrices
 - u constant
 - effets thermiques négligeables

Notations :

- z : abcisse dans la colonne (m)
- t : temps (s)
- c : concentration en phase fluide (mol.m⁻³)
- q : concentration dans le solide (mol.m⁻³)
- u : vitesse superficielle (colonne vide) (m.s⁻¹)
- v : vitesse interstitielle (réelle) (m.s⁻¹)
- ε_ι : porosité intergrain (/)
- F : débit volumique (m³.s⁻¹)
- S : section de la colonne (m²)
- V : volume de la colonne (m³)
- J : flux de matière (écoulement piston) (mol.m⁻².s⁻¹)
- N : flux de matière (écoulement piston dispersif) (mol.m⁻².s⁻¹)
- D_{Ax} : coefficient de dispersion axiale (m².s⁻¹)



- E : quantité de matière en entrée de dV en z (mol)
- S : quantité de matière en sortie de dV en z+dz (mol)
- A : quantité de matière accumulée dans dV entre z et z+dz (mol)



Bilan Matière dans la Colonne

• Écoulement piston sans dispersion

<u>Entrée en z :</u>

Flux J_E (mol.m⁻².s⁻¹) :

$$J_E = \frac{F}{S} \cdot c(z,t) = u \cdot c(z,t) = \varepsilon_I \cdot v \cdot c(z,t)$$

Bilan Matière E (mol) pendant dt :

$$E = J_E \cdot S \cdot dt = F \cdot dt \cdot c(z, t) = u \cdot S \cdot dt \cdot c(z, t) = \varepsilon_I \cdot v \cdot S \cdot dt \cdot c(z, t)$$

<u>Sortie en z+dz :</u>

Flux J_s (mol.m⁻².s⁻¹) :

$$c(z + dz, t) = c(z, t) + \frac{\partial c(z, t)}{\partial z} dz$$
$$J_{S} = \frac{F}{S} \cdot c(z + dz, t) = u \cdot \left[c(z, t) + \frac{\partial c(z, t)}{\partial z} dz \right] = \varepsilon_{I} \cdot v \cdot \left[c(z, t) + \frac{\partial c(z, t)}{\partial z} dz \right]$$

Bilan Matière S (mol) pendant dt :

$$S = J_{S}.S.dt = F.dt.c(z + dz, t) = \varepsilon_{I}.v.S.dt.\left[c(z, t) + \frac{\partial c(z, t)}{\partial z}.dz\right]$$



Bilan Matière dans la Colonne Écoulement piston sans dispersion

Accumulation A pendant dt dans volume dV :

Bilan Matière A (mol) :

$$A = dV \cdot \left[\varepsilon_I \cdot \frac{\partial c(z,t)}{\partial t} + (1 - \varepsilon_I) \cdot \frac{\partial q(z,t)}{\partial t}\right] \cdot dt = S \cdot dz \cdot \left[\varepsilon_I \cdot \frac{\partial c(z,t)}{\partial t} + (1 - \varepsilon_I) \cdot \frac{\partial q(z,t)}{\partial t}\right] \cdot dt$$

<u>Bilan Matière Global E-S = A</u>

$$\varepsilon_{I} \cdot v \cdot S \cdot dt \cdot \frac{\partial c(z,t)}{\partial z} \cdot dz = -S \cdot dz \cdot \left[\varepsilon_{I} \cdot \frac{\partial c(z,t)}{\partial t} + (1 - \varepsilon_{I}) \cdot \frac{\partial q(z,t)}{\partial t} \right] \cdot dt$$
$$\varepsilon_{I} \cdot v \cdot \frac{\partial c(z,t)}{\partial z} = -\varepsilon_{I} \cdot \frac{\partial c(z,t)}{\partial t} - (1 - \varepsilon_{I}) \cdot \frac{\partial q(z,t)}{\partial t}$$

$$v.\frac{\partial c(z,t)}{\partial z} + \frac{\partial c(z,t)}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon_I)}{\varepsilon_I}.\frac{\partial q(z,t)}{\partial t} = 0$$



• Bilan Matière dans la Colonne

• Écoulement piston avec dispersion (via loi de Fick)

<u>Entrée en z :</u>

Flux J_E (mol.m⁻².s⁻¹) et Bilan Matière E (mol) :

$$J_E = \frac{F}{S} \cdot c(z,t) - \varepsilon_I \cdot D_{Ax} \cdot \frac{\partial c(z,t)}{\partial z} = \varepsilon_I \cdot v \cdot c(z,t) - \varepsilon_I \cdot D_{Ax} \cdot \frac{\partial c(z,t)}{\partial z}$$
$$E = J_E \cdot S \cdot dt = \left[\varepsilon_I \cdot v \cdot c(z,t) - \varepsilon_I \cdot D_{Ax} \cdot \frac{\partial c(z,t)}{\partial z}\right] \cdot S \cdot dt$$

<u>Sortie en z+dz :</u>

Flux J_s (mol.m⁻².s⁻¹) et Bilan Matière S (mol) :

$$c(z + dz, t) = c(z, t) + \frac{\partial c(z, t)}{\partial z} dz \qquad \qquad \frac{\partial c(z + dz, t)}{\partial z} = \frac{\partial c(z, t)}{\partial z} + \frac{\partial^2 c(z, t)}{\partial z^2} dz$$
$$J_S = \varepsilon_I \cdot v \cdot c(z + dz, t) - \varepsilon_I \cdot D_{Ax} \cdot \frac{\partial c(z + dz, t)}{\partial z}$$
$$J_S = \varepsilon_I \cdot v \cdot \left[c(z, t) + \frac{\partial c(z, t)}{\partial z} dz \right] - D_{Ax} \cdot \left[\frac{\partial c(z, t)}{\partial z} + \frac{\partial^2 c(z, t)}{\partial z^2} dz \right]$$
$$S = J_S \cdot S \cdot dt = \varepsilon_I \cdot v \cdot S \cdot dt \cdot \left[c(z, t) + \frac{\partial c(z, t)}{\partial z} dz \right] - \varepsilon_I \cdot D_{Ax} \cdot \left[\frac{\partial c(z, t)}{\partial z} + \frac{\partial^2 c(z, t)}{\partial z^2} dz \right] \cdot S \cdot dt$$



34 | © 2019 IFPEN

Bilan Matière dans la Colonne Écoulement piston avec dispersion

Accumulation A pendant dt dans volume dV :

Bilan Matière A (mol) :

$$A = dV \cdot \left[\varepsilon_I \cdot \frac{\partial c(z,t)}{\partial t} + (1 - \varepsilon_I) \cdot \frac{\partial q(z,t)}{\partial t}\right] \cdot dt = S \cdot dz \cdot \left[\varepsilon_I \cdot \frac{\partial c(z,t)}{\partial t} + (1 - \varepsilon_I) \cdot \frac{\partial q(z,t)}{\partial t}\right] \cdot dt$$

<u>Bilan Matière Global E-S = A</u>

$$\varepsilon_{I} \cdot v \cdot S \cdot dt \cdot \frac{\partial c(z,t)}{\partial z} \cdot dz - \varepsilon_{I} \cdot D_{Ax} \cdot \frac{\partial^{2} c(z,t)}{\partial z^{2}} \cdot dz \cdot S \cdot dt$$

$$= -S \cdot dz \cdot \left[\varepsilon_{I} \cdot \frac{\partial c(z,t)}{\partial t} + (1 - \varepsilon_{I}) \cdot \frac{\partial q(z,t)}{\partial t} \right] \cdot dt$$

$$\varepsilon_{I} \cdot v \cdot \frac{\partial c(z,t)}{\partial z} - \varepsilon_{I} \cdot D_{Ax} \cdot \frac{\partial^{2} c(z,t)}{\partial z^{2}} = -\varepsilon_{I} \cdot \frac{\partial c(z,t)}{\partial t} - (1 - \varepsilon_{I}) \cdot \frac{\partial q(z,t)}{\partial t}$$

$$-D_{Ax}\cdot\frac{\partial^2 c(z,t)}{\partial z^2}+\nu\cdot\frac{\partial c(z,t)}{\partial z}+\frac{\partial c(z,t)}{\partial t}+\frac{\partial c(z,t)}{\partial t}+\frac{(1-\varepsilon_I)}{\varepsilon_I}\cdot\frac{\partial q(z,t)}{\partial t}=0$$



Thermodynamique

• Isotherme d'adsorption

- Corps purs
 - Henry, Langmuir, Langmuir-Freundlich, Multisite Nitta, Toth, UniLan, TaLan, ...

$$q = K_H C = q_{Sat} K C \qquad q = q_{Sat} \frac{KC}{1 + KC} \qquad q = q_{Sat} \frac{(KC)^{\alpha}}{1 + (KC)^{\alpha}}$$
$$nKP = \frac{q}{q_{Sat}} \frac{1}{\left[1 - \frac{q}{q_{Sat}}\right]^n} \qquad q = q_{Sat} \frac{KC}{\left[1 + (KC)^t\right]^{1/t}}$$
$$q = \frac{q_{Sat}}{2s} Ln \left[\frac{1 + KCe^s}{1 + KCe^{-s}}\right] \qquad q = q_{Sat} \frac{KC}{1 + KC} \left[1 + \frac{\sigma^2}{2} \frac{1 - KC}{(1 + KC)^2} + \cdots\right]$$

Mélanges

- Version «multi-constituants» : Langmuir, Langmuir-Freundlich, Multisite, Toth
 - Pas toujours très cohérent (si taille des molécules différentes)
- Loi de Mélange : I.A.S.T. par ex.
 - Temps de calcul important si le calcul de la pression d'étalement est itératif (Toth, Multisite, UniLan) ...
 - Plus rapide avec Algorithme Fast-I.A.S. (Myers) pour TaLan



● Cinétique

• Cinétique d'adsorption

• «Linear Driving Force» (L.D.F.)

$$\frac{\partial \overline{q}}{\partial t} = k.(q^* - \overline{q}) = kK.(c - c^*)$$

- q : concentration (moyenne) dans le solide à t (mol.m⁻³)
- q* : concentration d'équilibre dans le solide avec c en phase fluide (mol.m⁻³)
- c : concentration dans la phase fluide à t (mol.m⁻³)
- c* : concentration d'équilibre dans la phase fluide avec q dans le solide (mol.m⁻³)
- k : coefficient de transfert (s⁻¹)
- K : pente locale de l'isotherme d'adsorption (/)

• Perte de Charge

• Équation d'Ergun

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \cdot \frac{(1-\varepsilon_I)^2}{\varepsilon_I^3} \cdot \frac{\mu}{d_G^2} \cdot u + 1,75 \cdot \frac{1-\varepsilon_I}{\varepsilon_I^3} \cdot \frac{\rho}{d_G} \cdot u^2$$

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{1 - \varepsilon_I}{\varepsilon_I^3} \cdot \frac{\mu^2}{\rho \cdot d_G^3} \cdot \left[150 \cdot (1 - \varepsilon_I) \cdot Re + 1,75 \cdot Re^2 \right] \qquad Re = \frac{\rho \cdot u \cdot d_G}{\mu}$$

Avec :

- ΔP : perte de charge par unité (Pa)
- L : longueur de la colonne (m)
- ε₁ : porosité interstitielle de la colonne (/)
- u : vitesse superficielle (colonne vide v.ε) (m.s⁻¹)
- μ : viscosité dynamique du liquide (Pa.s = kg.m⁻¹.s⁻¹)
- ρ : masse volumique du liquide (kg.m⁻³)
- d_G : diamètre équivalent de particules (m)



Utilisation de ces Modèles Complets

- Essentiellement pour compréhension...
 - Fournir tous les (bons) paramètres
 - Caractérisation du fluide, du solide et de la colonne
 - Isothermes d'adsorption + co-adsorption (év. fonction de T)
 - Cinétique(s) (év. fonction de T)
 - Possibilité de prise en compte effets thermiques...
 - Paramètres pas toujours disponibles ou connus
 - Pb avec charge réelle
- Souvent trop complexes pour exploitation simple et rapide des résultats de laboratoire
 - => Besoin de simplicité...

Alternative

- Exploitation différente des résultats laboratoire (courbes de perçage)
- => Méthode des «Moments»
 - Plus simple & plus rapide mais plus contraignante



• Phase Fluide

Écoulement

- Piston avec dispersion
- Caractérisé par la «Dispersion Axiale»
 - Diffusion moléculaire
 - Perturbations locales de l'écoulement en raison de la présence du solide («eddy» diffusion)

• Estimation Expérimentale de D_{Ax}

- Utilisation de billes de verres non poreuses ayant une répartition granulométrique équivalente à celle du solide étudié
 - Pas d'effet de transfert dans la porosité
 - Pas d'effet lié à l'adsorption
 - Mais perçage rapide $(t_p = L/v)$
 - Échantillonnage fréquent de l'effluent parfois difficile
 - Mauvaise résolution de la courbe de perçage possible



• Évaluation de D_{Ax} via Corrélations

Dispersion Axiale

<u>Ruthven</u>

 $D_{Ax} = \gamma_1 \cdot D_M + \gamma_2 \cdot 2 \cdot R_P \cdot v$ $\gamma_1 = 0, 45 + 0, 55 \cdot \varepsilon_I \simeq 0, 65$ $\gamma_2 = 0, 5$

🖽 Ruthven, D.M. (1984)

<u> Chung - Wen</u>

- Nombre de Peclet Particule : Pe_P

 $\varepsilon_I \cdot Pe_P = \varepsilon_I \cdot \frac{v \cdot d_P}{D_{Ax}} = 0, 2 + 0, 011 \cdot Re^{0,48}$ $Re = \frac{\rho \cdot u \cdot d_P}{\mu}$ $10^{-3} < Re < 10^3$

Echung, S.F.; Wen, C.Y. AIChE J., 1968, 14, 857

<u>Edward – Richardson</u>

$$\frac{D_{Ax}}{2.\nu.R_P} = \gamma.\frac{D_M}{2.\nu.R_P} + \frac{1}{2\left[1 + \beta.\gamma.\frac{D_M}{2.\nu.R_P}\right]} \qquad \gamma = 0,73 \quad \beta = 13,0$$

Edwards, M.F.; Richardson, J.F. Chem. Eng. Sci., 1968, 23, 109



• Film de Phase Fluide autour du Grain

- Film «stagnant» autour du Solide
 - Épaisseur fonction de
 - Vitesse de l'écoulement
 - Diamètre du grain
 - Viscosité (& masse volumique) du fluide
- Transfert par diffusion moléculaire
 - Phase Fluide => Surface du Grain
 - Coefficient de transfert k_F

$$\frac{\partial \overline{q}}{\partial c} = k_F \cdot a \cdot (c - c^*) = k_F \cdot \frac{3}{R_P} \cdot (c - c^*)$$

- q : concentration (moyenne) dans le solide à t (mol.m⁻³)
- c : concentration dans la phase fluide à t (mol.m⁻³)
- c* : concentration d'équilibre dans la phase fluide avec q dans le solide (mol.m⁻³)
- a : surface externe du grain par unité de volume $(m^2.m^{-3}) = 3/R_P$ si sphère





Phase Fluide autour du Grain Corrélations pour coefficient k_F

<u>Wilson – Geankoplis</u>

$$Sh = \frac{1,09}{\varepsilon_I} \cdot Re^{0.33} \cdot Sc^{0.33}$$
 0,0015 < $Re < 55$

$$Sh = {0,25 \over \varepsilon_I} \cdot Re^{0,69} \cdot Sc^{0,33}$$
 55 < Re < 1050

🗏 Wilson, E.J.; Geankoplis C.J. Ind. Eng. Chem. Fundam., 1966, 5, 9

<u>Kataoka</u>

$$Sh = 1,85.\left(\frac{1-\varepsilon_I}{\varepsilon_I}\right)^{1/3}.Re^{1/3}.Sc^{1/3}$$

🗏 Kataoka, T.; Yoshida, H.; Ueyama, K. J. Chem. Eng. Japan., 1972, 5, 132

Wakao – Funazkri

$$Sh = 2 + 1, 1. Re^{0.6}. Sc^{1/3}$$
 $3 < Re < 10^4$

🗏 Wakao, N.; Funazkri, T. Chem. Eng. Sci., 1978, 33, 1375

<u> Ranz – Marshall</u>

$$Sh = 2 + 0, 6. Re^{1/2}. Sc^{1/3}$$

Ranz, W.E.; Marshall, X.R. Chem. Eng. Progr. 1952,48, 173

Nombres Adimensionnels

- Reynolds : Re
- Schmidt : Sc
- Sherwood : Sh

$$Re = \frac{2.\,\rho.\,u.\,R_P}{\mu} \qquad Sc = \frac{\mu}{\rho.\,D_M} \qquad Sh = \frac{2.\,k_F.\,R_P}{D_M}$$

- k_F : coefficient de transfert dans le film (m.s⁻¹)
- R_P : rayon du grain (m)
- ρ : masse volumique phase fluide (kg.m⁻³)
- μ : viscosité dynamqiue (Pa.s = kg.m⁻¹.s⁻¹)
- D_M : coefficient de diffusion moléculaire (m².s⁻¹)
- u : vitesse superficielle (colonne vide) (m.s⁻¹)



Coefficient de Diffusion Moléculaire en Phase Fluide Corrélations

Coefficient de Diffusion Moléculaire

<u>Wilke – Chang</u>

$$D_M = 7, 4.10^{-8} \cdot \frac{\sqrt{\Phi \cdot M_{Slv}} \cdot T}{\mu_{Slv} \cdot V_{Slt}^{0,6}}$$

B Wilke, C.R.; Chang, P. AIChE Journal 1955, 1, 264

<u>Hayduk – Minhas</u>

Phases aqueuses

$$D_M = (1, 25. V_{Slt}^{-0, 19} - 0, 365). 10^{-8} T^{1, 52} . \mu_{Slv}^{\varepsilon} \qquad \varepsilon = \frac{9, 58}{V_{Slt}} - 1, 12$$

Phases organiques

$$D_M = 13, 3.10^{-8} \cdot T^{1,47} \cdot \mu_{Slv}^{\varepsilon} \cdot V_{Slt}^{-0,71}$$
 $\varepsilon = \frac{10, 2}{V_{Slt}} - 0,791$

<u>Tyn – Calus</u>

$$D_M = 8,93.10^{-8} \cdot \left(\frac{V_{Slt}}{V_{Slv}}\right)^{1/6} \cdot \left(\frac{P_{Slv}}{P_{Slt}}\right)^{1/6} \cdot \frac{T}{\mu_{Slv}} \qquad P = V_{mol} \cdot \gamma^{1/4}$$

Tyn, M.T.; Calus, W.F. J. Chem. Eng. Data 1975, 20, 106

avec :

- D_M : diffusion moléculaire du soluté dans le solvant (cm².s⁻¹)
- T : température (K)
- M_{siv} : masse molaire du solvant (g.mol⁻¹)
- μ_{slv} : viscosité dynamique du solvant (cP = mPa.s)
- V_{Slt} : volume molaire du soluté à T_{nbp} (cm³.mol⁻¹)
- V_{Slv} : volume molaire du solvant à T_{nbp} (cm³.mol⁻¹)
- Φ : facteur d'association (1,0 (HC) / 2,6 (H2O) / 1,9 (MeOH) / 1,5 (EtOH))
- γ : tension superficielle (dyn.cm⁻¹) (P = Parachor)

Poling, Prausnitz et al. (2001)



Ons le Grain – Phase Fluide

- Transfert macro-/méso-poreux
- Absence d'écoulement dans la porosité
 - Fluide «stagnant»
 - Transfert par diffusion moléculaire
- Prise en compte du réseau poreux
 - Porosité (ε_{P}) => intrusion de Hg
 - Tortuosité (τ) => corrélations
- Estimation Expérimentale de D_P/τ
 - Système Solvant/Soluté
 - O Solvant : composé concentré & très fortement adsorbé dans Vμ (aromatique : Toluène, xylène, ...)
 - Soluté : Composé dilué donnant peu d'interactions (n-alcane : n-Heptane, ...)
 - Hypothèse
 - Soluté «déplacé» par solvant => ne sonde que V_{MmP}

<u>Macroporosité</u>

Flux (loi de Fick)

$$J = -\varepsilon_P \cdot D_P \cdot \frac{\partial c}{\partial z} \qquad \qquad D_P = \frac{D_M}{\tau}$$



O Dans le Grain – Phase Asdorbée

- Transfert micro-poreux
 - Forte interactions des molécules avec le solide
 - Saut des molécules de sites en sites
 - Phénomène activé
 - Dépend du taux de remplissage du volume poreux

Cristal de zéolithe : 1 µm





EXPLOITATION PAR LA MÉTHODE DES MOMENTS

• Cas du «Pulse»

- Pic chromatographique = Distribution de Temps de Séjour (D.T.S.) dans la Colonne
- Distribution (statistique) caractérisée par ses moments
 - 1^{er} moment = moyenne : temps de séjour moyen μ (temps de rétention)
 - 2nd moment = variance/écart-type : dispersion σ autour de μ
 - 3^{ème} & 4^{ème} moments : coefficients d'asymétrie et d'aplatissement (kurtosis)





EXPLOITATION PAR LA MÉTHODE DES MOMENTS

Moments d'une Distribution

Moments d'ordre n absolu (m) & absolu normalisé par m0 (µ) :

$$m_n^A = \int_0^\infty t^n \cdot c(t) \cdot dt \qquad \qquad \mu_n^{AN} = \frac{m_n}{m_0} \qquad m_0 = \int_0^\infty c(t) \cdot dt$$

Moments d'ordre n centré autour de la moyenne (m) & centré normalisé (µ) :

$$m_{n}^{C} = \int_{0}^{\infty} (t - \mu)^{n} c(t) dt \qquad \mu_{n}^{CN} = \frac{m_{n}'}{m_{0}} \qquad m_{0} = \int_{0}^{\infty} c(t) dt$$

Moyenne μ et Écart-Type σ :

$$\mu = \int_{0}^{\infty} c.t.dt / \int_{0}^{\infty} c.dt \qquad \sigma^{2} = \int_{0}^{\infty} c.t^{2}.dt / \int_{0}^{\infty} c.dt - \mu^{2}$$



$$\mu_{x} = \frac{1}{n} \sum_{i} n_{i} x_{i} \qquad \sigma_{x}^{2} = \frac{1}{n} \sum_{i} (x_{i} - \mu_{x})^{2} = \frac{1}{n} \sum_{i} x_{i}^{2} - \mu_{x}^{2} \qquad n = \sum_{i} n_{i}$$



EXPLOITATION PAR LA MÉTHODE DES MOMENTS

• Cas de la Courbe Gaussienne

Courbe Gaussienne générale et centrée en 0 : σ 0.242 $f(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \cdot exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right] \qquad \qquad f_0(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \cdot exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{\sigma}\right)^2\right]$ 0.199 H'Η O 0 0.054 Hauteur maximale H : -2 0 +2 Obtenue pour $x = \mu$ ou x = 0Ø _ $\delta = 2.35 \sigma$ $\omega = 4 \sigma$ $H = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}}$ Largeur δ à mi-hauteur: $\omega = 1.7 \delta$ $f_0(x) = \frac{H}{2} = \frac{1}{2 \sigma \sqrt{2\pi}}$ Pour un pic centré réduit (μ = 0; \mathbb{Z} = 1), on a H \simeq 0,39894 Hauteur f(x) pour x = σ : $f_0(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{\sigma}\right)^2\right] = \frac{1}{2 \sigma \sqrt{2\pi}} \qquad x = \sigma \sqrt{2 \ln 2} \qquad \delta = 2 \cdot x \simeq 2,35482 \cdot \sigma$ $f_0(\sigma) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} exp\left[-\frac{1}{2}\right] = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi e}} \qquad \qquad \frac{f_0(\sigma)}{H} = \frac{1}{\sqrt{e}} = 0,60653$ <u>Hauteur f(x) pour x = 2. σ & Détermination de ω :</u>

L'écart-type σ se mesure à 60,653 % de la hauteur totale de la courbe.

$$f_0(2,\sigma) = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{2.\sigma}{\sigma}\right)^2\right] = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot exp[-2]$$
$$\frac{f_0(2,\sigma)}{H} = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot exp[-2] \cdot \sigma \cdot \sqrt{2\pi} = e^{-2} \simeq 0, 13534 \qquad \omega = 4.\sigma$$

0,399

100%

6%

MÉTHODE DES MOMENTS

Cas du Pulse

Moment d'ordre 1 : μ

 Temps moyen de perçage
 Moment d'ordre 2 : σ

 Largeur du pic
 Intégration sous Excel
 Méthode des trapèzes

 Cas du Step (Échelon)

 Pulse = courbe dérivée (Dirac)
 Step = courbe intégrale (Heaviside)
 Expression des moments

 $\mu_n = \frac{m_n}{m_0} = n \cdot \int_0^\infty t^{n-1} \cdot \left[1 - \frac{c_s(t)}{c_0}\right] \cdot dt$

Moment normalisé d'ordre n :

<u>Moyenne μ et Écart-Type σ </u>:

$$\mu = \int_{0}^{\infty} c.t.dt / \int_{0}^{\infty} c.dt \qquad \sigma^{2} = \int_{0}^{\infty} c.t^{2}.dt / \int_{0}^{\infty} c.dt - \mu^{2}$$
$$\mu_{x} = \frac{1}{n} \sum_{i} n_{i}x_{i} \qquad \sigma_{x}^{2} = \frac{1}{n} \sum_{i} (x_{i} - \mu_{x})^{2} = \frac{1}{n} \sum_{i} x_{i}^{2} - \mu_{x}^{2} \qquad n = \sum_{i} n_{i}x_{i}$$

Relation Pulse / Step

$$\delta(t-t_0) = \frac{dH(t-t_0)}{dt}$$
$$c_P(t) = \frac{dc_S(t)}{dt} = \frac{dc_S(t)}{dt} - \frac{dc_0(t)}{dt} = \frac{d[c_S(t) - c_0(t)]}{dt}$$

En particulier :

$$\mu_1 = \mu = \int_0^\infty \left[1 - \frac{c_s(t)}{c_0} \right] dt \qquad \mu_2 = 2 \int_0^\infty t \left[1 - \frac{c_s(t)}{c_0} \right] dt \qquad \sigma^2 = \mu_2 - \mu^2$$



MÉTHODE DES MOMENTS

Résolution de l'équation de Bilan Colonne
 Méthode de la transformée de Laplace
 Transformée £[c(z=L,t)] = C(p)
 Courbe de perçage
 C(z=L,t) => C(p)_{Z=L}
 Relation avec les moments
 Théorème de van der Laan

Transformation de Laplace d'une fonction f(x) :

$$\mathcal{L}[f(x)] = \tilde{f}(x) = F(p) = \int_{0}^{\infty} f(x) \cdot e^{-px} \cdot dx$$

$$\mathcal{L}\left[\frac{df(x)}{dx}\right] = \widetilde{f}'(x) = p.F(p) - f(0) = \int_0^\infty \frac{df(x)}{dx} \cdot e^{-px} \cdot dx$$

$$c(z,t) \rightarrow \tilde{c}(z,p)$$
 $z = L$

<u>Moments μ et σ :</u>

<u>Théorème de van der Laan</u>

🗏 van der Laan, E. Th. *Chem. Eng. Sci*. 1958, 7, 187

Mode Pulse :

$$\mu = -\frac{1}{c_0} \lim_{p \to 0} \frac{d\tilde{c}}{dp} \qquad \qquad \sigma^2 = \frac{1}{c_0} \lim_{p \to 0} \frac{d^2\tilde{c}}{dp^2} - \mu^2$$

Mode Échelon :

$$\mu = \lim_{p \to 0} \widetilde{c'} \qquad \qquad \sigma^2 = -2 \lim_{p \to 0} \frac{d^2 \widetilde{c}}{dp^2} - \mu^2 \qquad \qquad c' = 1 - \frac{c}{c_0}$$



EXTRACTION DES PARAMÈTRES K & k

• Résolution de l'équation Bilan – Méthode des Moments

- Thermodynamique : 1^{er} moment μ
 - Constantes d'équilibre (pentes locales de l'isotherme) K et K_{Ads}
- Cinétique : 2^{nd} moment σ^2
 - Constantes ou temps caractéristiques de transfert

Moments

Temps Caractéristiques de Transfert

<u>1^{er} moment μ</u>

$$u = \frac{L}{v} \cdot \left[1 + \frac{1 - \varepsilon_I}{\varepsilon_I} \cdot K \right] \qquad \qquad K = \varepsilon_P + (1 - \varepsilon_I) \cdot \frac{\partial q}{\partial c} \qquad \qquad K_{Ads} = \frac{\partial q}{\partial c}$$

$$\sigma^{2} = \left(\frac{2.L}{\nu}\right) \cdot \left[1 + \left(\frac{1-\varepsilon_{I}}{\varepsilon_{I}}\right) \cdot K\right]^{2} \cdot \left(\frac{D_{Ax}}{\nu^{2}}\right) + \left(\frac{2.L}{\nu}\right) \cdot \left(\frac{1-\varepsilon_{I}}{\varepsilon_{I}}\right) \cdot K^{2} \cdot \left(\frac{1}{kK}\right)$$
$$\frac{1}{kK} = \frac{R_{P}}{3.k_{F}} + \frac{R_{P}^{2}}{15.\varepsilon_{P} \cdot D_{P}} + \frac{r_{C}^{2}}{15.K \cdot D_{C}} \cdot (K-\varepsilon_{P})$$

$$\frac{1}{kK} = \tau = \tau_F + \tau_P + \tau_C$$

$$\tau_F = \frac{R_P}{3.k_F} \qquad \tau_P = \frac{R_P^2}{15.\varepsilon_P.D_P} \qquad \tau_C = \frac{r_C^2}{15.K.D_C}.(K - \varepsilon_P) \cong \frac{r_C^2}{15.D_C}$$

Haynes, H.W.; Sarma, P.N. AIChE J. 1973,19, 1043 (suppl. mater.)
 Boniface, H.A.; Ruthven, D.M. Chem. Eng. Sci. 1985, 40,1401



Oispersion Axiale / Transfert dans Film

- Utilisation de billes de verre ou d'un solide non poreux
 - Pas de porosité
 - Pas d'adsorption
- Soluté dans Solvant
 - \bullet Détermination de σ^2 en fonction de v
 - Dispersion Axiale & Transfert dans Film

Solide non Poreux – Pas d'Adsorption

$$K = \varepsilon_{P} \qquad \mu = \frac{L}{v} \cdot \left[1 + \frac{1 - \varepsilon_{I}}{\varepsilon_{I}} \cdot \varepsilon_{P} \right]$$

$$D_{Ax} = \gamma_{1} \cdot D_{M} + \gamma_{2} \cdot 2 \cdot R_{P} \cdot v \qquad \gamma_{1} = 0, 45 + 0, 55 \cdot \varepsilon_{I} \qquad \gamma_{2} = 0, 5$$

$$\sigma^{2} = \left(\frac{2 \cdot L}{v}\right) \cdot \left[1 + \left(\frac{1 - \varepsilon_{I}}{\varepsilon_{I}}\right) \cdot \varepsilon_{P} \right]^{2} \cdot \left(\frac{D_{Ax}}{v^{2}}\right) + \left(\frac{2 \cdot L}{v}\right) \cdot \left(\frac{1 - \varepsilon_{I}}{\varepsilon_{I}}\right) \cdot \varepsilon_{P}^{2} \cdot \frac{R_{P}}{3 \cdot k_{F}}$$

$$\sigma^{2} = \frac{C_{3}}{v^{3}} + \frac{C_{1}}{v} \qquad \sigma^{2} \cdot v = f\left(\frac{1}{v^{2}}\right) \qquad = > \quad S = C_{3} \qquad I = C_{1}$$

$$\sigma^{2} = 2 \cdot L \cdot \left[1 + \left(\frac{1 - \varepsilon_{I}}{\varepsilon_{I}}\right) \cdot \varepsilon_{P} \right]^{2} \cdot \left(\frac{\gamma_{1} \cdot D_{M}}{v^{3}} + \frac{\gamma_{2} \cdot 2 \cdot R_{P}}{v^{2}}\right) + \left(\frac{2 \cdot L}{v}\right) \cdot \left(\frac{1 - \varepsilon_{I}}{\varepsilon_{I}}\right) \cdot \varepsilon_{P}^{2} \cdot \frac{R_{P}}{3 \cdot k_{F}}$$



• Estimation Expérimentale de D_P/τ

• Système Solvant/Soluté

O Solvant : composé concentré & très fortement adsorbé dans Vµ (aromatique : Toluène, xylène, ...)

• Soluté : Composé dilué donnant peu d'interactions (n-alcane : n-Heptane, ...)

Hypothèse

Soluté «déplacé» par solvant => ne sonde que V_{MmP}

• Soluté dans Solvant

 \bullet Détermination de σ^2 en fonction de v

Solide Poreux – Adsorption Négligée dans V_{μ}

$$K = \varepsilon_P \qquad \mu = \frac{L}{v} \cdot \left[1 + \frac{1 - \varepsilon_I}{\varepsilon_I} \cdot \varepsilon_P \right]$$

$$\sigma^2 - \sigma_{Extrn}^2 = \left(\frac{2 \cdot L}{v} \right) \cdot \left(\frac{1 - \varepsilon_I}{\varepsilon_I} \right) \cdot \varepsilon_P^2 \cdot \frac{R_P^2}{15 \cdot \varepsilon_P \cdot D_P}$$

$$\sigma^2 - \sigma_{Extrn}^2 = \frac{K_1}{v} \qquad \sigma^2 - \sigma_{Extrn}^2 = f\left(\frac{1}{v} \right) \qquad => \qquad S = K_1$$

$$K_1 \qquad => \qquad \frac{R_P^2}{D_P} = \tau \cdot \frac{R_P^2}{D_M}$$



• Estimation Expérimentale de $D_c (r_c^2/D_c)$

- Mesures macroscopiques ou microscopiques
 - Ex. : thermogravimétrie, RMN, etc.
 - Attention si co-adsorption...
- Via courbes de perçage
 - Système en phase liquide
 - Désorption du solvant
 - Adsorption du soluté

Soustraction des effets «film» et «transfert macro/méso-poreux»

• Système phase liquide

- Ordres de grandeur
 - K = 10-100

•
$$D_C = 10^{-14} - 10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$$

•
$$\tau_{\rm C} = 10 - 100 \, {\rm s}$$

$$\tau_C = \frac{r_C^2}{15.K.D_C}.(K - \varepsilon_P)$$



Exemple

• Adsorption de Toluène dans le n-Heptane sur zéolithe FAU-NaX

Phase Liquide :

Solvant = n-Heptane (NC7) Soluté = Toluène(TOL) $-c = 20 \text{ mmol.L}^{-1}$

Propriétés NC7 – T = 100 °C							
MasMol	MasVol	VolMol	VicsoDyn				
(g.mol⁻¹)	(g.cm⁻³)	(cm³.mol⁻¹)	(cP = mPa.s)				
100,21	0,613	163,4	0,215				

Propriétés	5 TOL − T = 100 °C	

MasMol	VolMol
(g.mol ⁻¹)	(cm³.mol⁻¹)
100,21	106,6

Coefficient D_M (TOL dans NC7 – équation W-C) :

$$D_M = 7,82.10^{-9} m^2.s^{-1}$$

Solide Adsorbant :

Zéolithe FAU NaX mise en forme (15 % de liant) – M = 52,3 g

Caractéristiques du Solide									
d _P	d _c	ρ _в	ρ_{G}	ρs	V _{mMP}	$V_{\mu P}$	٤ _ا	ε _P	τ
(mm)	(µm)	(g.cm⁻³)	(g.cm⁻³)	(g.cm⁻³)	(cm ³ .g ⁻¹)	(cm ³ .g ⁻¹)	(/)	(/)	(/)
1,6	1,0	0,67	1,07	1,63	0,317	0,32	0,38	0,34	2,94

Colonne & Hydrodynamique :

L	D	S	v	F	u	v	t _{Sej}	VVH
(cm)	(cm)	(cm²)	(cm³)	(cm³.min⁻¹)	(cm.min⁻¹)	(cm.min ^{⁻¹})	(min)	(min ⁻¹)
100	1,0	0,79	78,5	10,0	12,7	33,5	3,0	0,13



• Exemple

• Adsorption de Toluène dans le n-Heptane sur zéolithe FAU-NaX

Adsorption de TOL :

K = 56, 2 $K_{Ads} = 84, 6$

Coefficients de Transfert & Temps Caractéristiques :

<u>Transfert dans le Film :</u>

<u> Transfert Macro/méso-poreux :</u>

Re = 9,7 *Sc* = 44,7
$$\varepsilon_P.D_P = \varepsilon_P.\frac{D_M}{\tau} = 9, 1.10^{-10} m^2.s^{-1}$$

Corrélation de Wilson-Geankoplis

 $\tau_P = 47 s$

Sh = 21,7
$$k_F = 8, 4. 10^{-5} \text{ m. s}^{-1}$$

 $\tau_F = 3, 2 \text{ s}$
 $D_C = 10^{-14} - 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

 $\tau_{C}=6-60\ s$



ÉLARGISSEMENT DES FRONT DE PERÇAGE

• Effet de la non-Linéarité

• => Déformation des pics ou des fronts

• Vitesse de Déplacement d'un Front de Concentration

• Équation de Bilan Colonne

Équation de Bilan Colonne

$$v.\frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon_l)}{\varepsilon_l}.\frac{\partial q}{\partial t} = 0$$

Propriétés des Dérivées

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial q}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial t} \qquad \qquad \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial t}{\partial z}\right)_c \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial c}\right)_t = -1$$

Équation de Bilan transformée

$$v.\frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} \left[1 + \frac{(1-\varepsilon_I)}{\varepsilon_I} \cdot \frac{\partial q}{\partial c} \right] = 0$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{v}{\left[1 + \frac{(1 - \varepsilon_I)}{\varepsilon_I} \cdot \frac{\partial q}{\partial c}\right]} \cdot \frac{\partial c}{\partial z} = \frac{\partial c}{\partial t} + \omega \cdot \frac{\partial c}{\partial z} = 0$$



 ω = vitesse de déplacement d'un front de concentration c

$$\omega = \frac{v}{\left[1 + \frac{(1 - \varepsilon_I)}{\varepsilon_I} \cdot \frac{\partial q}{\partial c}\right]} \qquad \qquad \omega = -\frac{\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_z}{\left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_t} = \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_c$$

K élevé (faibles c)=> ω faibleK faible (fortes c)=> ω élevé



ÉLARGISSEMENT DES FRONT DE PERÇAGE

• Effet de la non-Linéarité

- => Déformation des pics ou des fronts
 - Cas du Pulse



Energies nouvelles

ÉLARGISSEMENT DES FRONT DE PERÇAGE

• Prise en Compte de la non-Linéarité

- => Injections multiples avec concentrations croissantes
 - $\bullet \Delta c_i$ faibles pour assurer linéarité «locale»
- \bigcirc => Déterminations de μ_i et s_i
- => Extractions de paramètres $K_i(c_i)$ et $k_i(c_i)$
- => bilan matière q_i(c_i)





• HEPT : Hauteur Équivalente à un Plateau Théorique

- Efficacité «locale» au niveau du grain d'adsorbant
- HEPT = distance nécessaire pour que l'équilibre fluide ⇔ solide s'établisse
- Expression de H
 - Obtenue par analogie avec réacteurs en cascade

$$HEPT = \frac{\sigma^2}{\mu^2} \cdot L = \frac{2 \cdot D_{Ax}}{\nu} + 2 \cdot \nu \cdot \left(\frac{\varepsilon_I}{1 - \varepsilon_I}\right) \cdot \frac{R_P}{3 \cdot k_F} \cdot \left[1 + \left(\frac{\varepsilon_I}{1 - \varepsilon_I}\right) \cdot \frac{1}{\varepsilon_P}\right]^{-2}$$

• Équation de van Deemter

Equation de van Deemter :

$$H=\frac{2.D_{Ax}}{n}+C.v$$

$$D_{Ax} = \gamma_1 \cdot D_M + \gamma_2 \cdot 2 \cdot R_P \cdot v$$
 $\gamma_1 = 0, 45 + 0, 55 \cdot \varepsilon_I$ $\gamma_2 = 0, 55 \cdot \varepsilon_I$

$$H = \frac{2.\gamma_1.D_M}{v} + 2.\gamma_2.2.R_P + C.v = \frac{A}{v} + B + C.v$$

V optimale

 $60 \quad | \quad \odot \quad 2019 \quad \text{IFPEN} \qquad \qquad \frac{\partial H}{\partial v} = 0 \qquad \qquad v_{opt} =$

Exemple TOL / NC7

 $\frac{A}{v} \cong 10^{-6} m = 1 \,\mu m \qquad B \cong 10^{-3} m = 1 \,mm$ $C.v \cong 10^{-2} - 10^{-1} m = 1 - 10 \,cm$



• NTPT : Nombre Total de Plateaux Théoriques

• Efficacité «globale» de la colonne

Analogie avec une colonne de distillation ou une série de réacteurs batch en cascade
 Expression de N

$$NTPT = \frac{L}{HEPT} \qquad \qquad HEPT = \frac{\sigma^2}{\mu^2} \cdot L = C \cdot v$$

Extrapolation

• Laboratoire => Unité Pilote => Unité Industrielle

- Même solide (ε_{P} , τ , r_c)
- Même phase fluide
- Thermodynamique identique
- Même efficacité globale de la colonne ⇔ NTPT identique
- Même efficacité locale du grain d'adsorbant ⇔ HEPT identique



Extrapolation

Extrapolation

$$HEPT = \frac{\sigma^2}{\mu^2} \cdot L = \frac{2 \cdot D_{Ax}}{\nu} + 2 \cdot \nu \cdot \left(\frac{\varepsilon_I}{1 - \varepsilon_I}\right) \cdot \frac{1}{kK} \cdot \left[1 + \left(\frac{\varepsilon_I}{1 - \varepsilon_I}\right) \cdot \frac{1}{K}\right]^{-2}$$
$$\frac{1}{kK} = \frac{R_P}{3 \cdot k_F} + \frac{R_P^2}{15 \cdot \varepsilon_P \cdot D_P} + \frac{r_C^2}{15 \cdot K \cdot D_C} \cdot (K - \varepsilon_P)$$

Efficacité locale identique (grain)

$$H_{Lab} = H_{Ind}$$
 $\left(v.\frac{1}{kK}\right)_{Lab} = \left(v.\frac{1}{kK}\right)_{Ind}$

Efficacité globale identique (colonne)

$$N_{Lab} = N_{Ind}$$
 $\left(\frac{v}{L}, \frac{1}{kK}\right)_{Lab} = \left(\frac{v}{L}, \frac{1}{kK}\right)_{Ind}$

Remarque

$$VVH = \frac{F}{V} = \frac{u.S}{L.S} = \frac{\varepsilon_{I}.v}{L} = \frac{\varepsilon_{I}.kK}{C_{0}} \cdot \frac{1}{N}$$
$$\left(VVH \cdot \frac{1}{kK}\right)_{Lab} = \left(VVH \cdot \frac{1}{kK}\right)_{Ind}$$

Hypothèse simplificatrice

$$H \cong C_0 \cdot \frac{1}{kK} \cdot v \qquad \qquad N = \frac{L}{H} = \frac{kK}{C_0} \cdot \frac{L}{v}$$
$$C_0 = \cdot \left(\frac{\varepsilon_I}{1 - \varepsilon_I}\right) \cdot \left[1 + \left(\frac{\varepsilon_I}{1 - \varepsilon_I}\right) \cdot \frac{1}{K}\right]^{-2}$$



Extrapolation

• Efficacité globale de la colonne identique

Efficacité globale identique (colonne)

$$N_{Lab} = N_{Ind} \qquad \left(\frac{\nu}{L} \cdot \frac{1}{kK}\right)_{Lab} = \left(\frac{\nu}{L} \cdot \frac{1}{kK}\right)_{Ind}$$

• Extrapolation à colonne «industrielle»

Extrapolation

Fixer
$$L_{Ind}$$
 => $v_{Ind} = (L. kK)_{Ind} \cdot \left(\frac{v}{L} \cdot \frac{1}{kK}\right)_{Lab}$
 F_{Ind} fixé => $S_{Ind} = \left(\frac{F}{\varepsilon_{I} \cdot v}\right)_{Ind}$ => $V_{Ind} = L_{Ind} \cdot S_{Ind}$

Volume de charge "traitable"

$$V_{Ind}^{Feed} = \varepsilon_I \cdot V_{Ind} \cdot \left[1 + \frac{1 - \varepsilon_I}{\varepsilon_I} \cdot K\right]$$

Durée du cycle de traitement

$$t_{Ind} = \frac{V_{Ind}^{Feed}}{F_{Ind}} = \frac{\varepsilon_I \dots L_{Ind} \dots S_{Ind}}{\varepsilon_I \dots v_{Ind} \dots S_{Ind}} \dots \left[1 + \frac{1 - \varepsilon_I}{\varepsilon_I} \dots K\right] = \frac{L_{Ind}}{v_{Ind}} \dots \left[1 + \frac{1 - \varepsilon_I}{\varepsilon_I} \dots K\right]$$



BIBLIOGRAPHIE

Adsorption & Chromatographie

- D.M. Ruthven
 - Principles of Adsorption and Adsorption Processes (1984 John Wiley & Sons)
- J. Kärger D.M. Ruthven D.N. Theodorou
 - Diffusion in Nanoporous Materials (2012 Wiley-VCH Verlag)
- D. D. Do
 - Adsorption Analysis : Equilibria and Kinetics (1998 Imperial College Press)
- G. Ganetsos P.E. Baker
 - Preparative and Production Scale Chromatography (1993 Marcel Dekker)
- G. Guiochon A. Felinger D.G. Shirazi A.M. Katti
 - Fundamentals of Preparative and Nonlinear Chromatography (2006 Elsevier)
- R.-M. Nicoud
 - Chromatographic Processes : Modeling, Simulation and Design (2015 Cambridge University Press)



ann G. Shirwe





D Energies

BIBLIOGRAPHIE

Chemical Engineering

• M. Suzuki

• Adsorption Engineering (1990 – Elsevier)

D. Basmadjian

• Mass Transfer and Separation Processes : Principles and Applications (2007 – CRC Press)

Oivers

- B.E. Poling J.M. Prausnitz J. P. O'Connell
 - The Properties of Gases And Liquids (2001 McGraw-Hill)
- S. Lowell J.E. Shields M.A. Thomas M. Thommes
 - Characterization of Porous Solids and Powders : Surface Area, Pore Size and Density (2004 Kluwer Academic Publishers)
- F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin
 - Adsorption by Powders and Porous Solids : Principles, Methodology and Applications (2014 Elsevier)







Innover les énergies

Retrouvez-nous sur : www.ifpenergiesnouvelles.fr @IFPENinnovation

