



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة عبد الحميد ابن باديس - مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem
كلية العلوم و التكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie



N° D'ORDRE :D/2021

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme

DE DOCTORAT EN SCIENCES

En

Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés

Par

MEZOUAGH Amina

***Modélisation et Simulation d'une unité de traitement
de gaz naturel par les procédés membranaires***

Soutenue le Dimanche 11 /04/2021 à 09 :30 devant le jury composé de :

Président :	Pr. FEDDAG Ahmed	Université de Mostaganem
Examineurs :	Dr. DJAFER Abderrahmane	Université de Chlef
	Pr. DJAFER Lahcène	Université de Chlef
Membre Invité :	Pr. GHEZZAR Mouffok Rédouane	Université de Mostaganem
Directeur de thèse :	Dr. ABSAR Belkacem	Université de Mostaganem

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

A la mémoire de ma très chère maman que Dieu l'accueillir dans son Vaste Paradis.

Mon mari et mon fils

Mes très chers frères et sœurs

Mes très chères tantes

Toute ma famille et ma belle-famille

A tous mes amis.

A tous ceux que j'aime

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier Le bon Dieu le tout puissant qui m'a donné la force, le courage et la patience durant toutes ces années pour mener à bien ce travail.

J'ai le plaisir de remercier mon directeur de thèse Mr ABSAR Belkacem pour ses précieux conseils, encouragements, critiques constructives et soutien tout au long de cette étude et dans la préparation de la thèse. Je le remercie d'avoir partagé ses connaissances avec moi et pour m'avoir permis de réaliser mon travail dans des conditions idéales.

Je tiens à remercier Professeur FEDDAG Ahmed, de l'Université de Mostaganem, d'avoir accepté de présider le jury d'évaluation.

Je suis très reconnaissante aux Professeur DJAFER Abderrahmane de l'Université de Chlef et Dr DJAFER Lahcène d'Université de Chlef qui nous m'ont fait l'honneur de bien vouloir examiner ce travail. Leurs commentaires constructifs, leurs remarques pertinentes et leurs conseils précieux m'aideront à améliorer la qualité de ce travail.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements au Professeur GHEZZAR Mouffok Redouane de l'Université de Mostaganem et tous les membres du Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement et de la Valorisation. C'est un grand honneur pour moi d'avoir accepté l'invitation et d'être membre du jury de cette thèse.

Un merci particulier au Professeur Belhamiti Omar de l'Université de Mostaganem pour son aide précieuse et ses conseils enrichissants.

Je tiens aussi à remercier Dr. Maghnia Hamou Maamar de l'Université de Mostaganem, pour leur aide et leurs contributions.

Je tiens à remercier tout le corps professoral et le personnel de la Faculté des Sciences et de la Technologie, particulièrement les enseignants du Département de Génie des Procédés.

Enfin, je souhaiterais exprimer mes plus sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Sommaire

Liste des Tableaux	I
Liste des Figures	II
Nomenclature.....	IV
Résumé	VII
Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités sur les procédés de séparation membranaire	6
I.1. Introduction	6
I.2. Membranes et procédés.....	6
I.2.1. Historique.....	6
I.2.2. Définition d'une membrane.....	8
I.2.3. Classification des membranes.....	9
I.2.3.1. Membranes poreuses, membranes denses et membranes échangeuses d'ions .9	
I.2.3.2. Membranes symétriques et membranes asymétriques	10
I.2.3.3. Membranes homogènes et membranes composites.....	10
I.2.3.4. Membranes organiques et membranes inorganiques.....	10
I.2.4. Classification des différentes techniques membranaires.....	11
I.2.4.1. Osmose Inverse	12
I.2.4.2. Dialyse et Electrodialyse	12
I.2.4.3. Pervaporation	13
I.2.4.4. Perméation Gazeuse	13
I.2.4.5. Nanofiltration	13
I.2.4.6. Ultrafiltration	14
I.2.4.7. Microfiltration.....	14
I.2.5. Géométrie des modules.....	15
I.2.5.1. Module plan	16

I.2.5.2. Module tubulaire	16
I.2.5.3. Modules spirales.....	17
I.2.5.4. Module à fibres creuses	18
I.2.6. Modes d'écoulement du fluide à travers la membrane.....	21
I.2.6.1. Écoulement frontales	21
I.2.6.2. Écoulement tangentiels.....	21
I.3. Conclusion.....	23
Chapitre II : La perméation gazeuse et théorie du transport membranaire.....	24
II.1. Introduction	24
II.2. Historique de séparation de gaz par membrane	24
II.3. Types de membranes de séparation de gaz.....	25
II.4. Mécanisme de transport de gaz à travers les membranes.....	27
II.4.1. Equations générales du transport.....	29
II.4.1.1. Modèle de friction	29
II.4.1.2. Force motrice du transport.....	30
II.4.1.3. Diffusion : loi de Fick.....	31
II.4.1.3.1. Coefficient de diffusion	32
II.4.1.3.2. Régime stationnaire	32
II.4.2. Séparation des gaz par les membranes denses : Processus de Solution-Diffusion....	33
II.4.2.1. Hypothèses du transport isobare et isotherme.....	35
II.4.2.1.1. Transport isobare.....	35
II.4.2.1.2. Transport isotherme.....	35
II.4.2.2. Perméabilité, perméance et sélectivité.....	36
II.5. Processus et principales applications de la perméation gazeuse	39
II.5.1. Séparation de gaz non condensable.....	40
II.5.1.1. Séparation de l'hydrogène	40
II.5.1.2. Séparation oxygène/azote	40

II.5.2. Séparation des gaz condensable et des vapeurs.....	41
II.5.2.1. Séparation du dioxyde de carbone.....	41
II.5.2.2. Séparation vapeur/gaz.....	43
II.5.2.3. Séparation paraffine/oléfine.....	43
II.6. Caractéristiques de la séparation des gaz par membrane	44
II.7. Conclusion.....	44
Chapitre III : Modélisation du procédé de la séparation	46
membranaire des gaz	46
III.1. Introduction	46
III.2. Modélisation de modules membranaire à fibres creuses.....	46
III.3. Modèles de séparation de gaz multi-composants par membrane	49
III.3.1. Modèle 1.....	50
III.3.2. Modèle 2.....	58
III.3.2.1.Écoulement à co-courant	59
III.3.2.2.Écoulement à contre -courant	62
III.3.3. Écoulement de Poiseuille.....	64
III.4. Description de la méthode de résolution	68
III.4.1. Méthode d'ondelettes de Jacobi d'indice (0,2).....	70
III.4.1.1.Polynômes de Jacobi et leurs propriétés.....	70
III.4.1.2.Les ondelettes de Jacobi (0,2).....	71
III.4.1.3.La fonction d'approximation	72
III.4.1.4.Les matrices opérationnelles d'intégration	73
III.4.2. Technique de découplage et de quasi-linéarisation.....	74
III.5. Conclusion.....	76

Chapitre IV : Simulation du procédé de la séparation membranaire des gaz	78
IV.1. Introduction	78
IV.2. Simulation.....	78
IV.2.1. Validation des modèles mathématiques développés et de la technique de résolution..	79
IV.2.1.1. Exemple 1 : élimination du CO ₂ du gaz naturel (séparation des gaz)	80
IV.2.1.2. Exemple 2 : la séparation de l'air	83
IV.2.2. Étude de cas : Simulation de l'unité de traitement de gaz naturel du complexe GNL1/Z.....	85
IV.2.2.1. Exemple de calcul de coefficient de fugacité.....	87
IV.2.2.2. Résultats et discussions.....	91
IV.2.2.3. Effet de la pression	95
IV.2.2.4. Effet de la surface d'échange	97
IV.3. Conclusion	99
Conclusion générale	101
Références Bibliographiques	103
Annexes	111

Liste des Tableaux

Tableau II.1 : Membranes et modules membranaires pour diverses applications de séparation de gaz.....	39
Tableau IV.1 : Débits d'alimentation et permeances des constituants	80
Tableau IV.2 : Comparaison des résultats obtenus.....	81
Tableau IV.3 : Compositions du mélange et permeances des constituants.....	83
Tableau IV.4 : Débits d'alimentation et permeances des constituants.	86
Tableau IV.5 : Constantes critiques et facteurs acentriques des différents constituants.....	88
Tableau IV.6 : Résultats de simulation obtenus pour le modèle d'écoulement à co-courant et à contre-courant, cas d'un gaz parfait et gaz réel.....	91

Liste des Figures

Figure I.1 : Principe d'une séparation par membrane	9
Figure I.2 : Représentation schématique des différents types de membranes en fonction de leur structure	11
Figure I.3 : Les techniques de séparation par membrane, et la taille des particules retenues .	15
Figure I.4 : Module plan (plaque)	16
Figure I.5 : Module tubulaire	17
Figure I.6 : Les modules bobinés en spirale	18
Figure I.7 : Module à fibres creuses	20
Figure I.8 : Modes d'alimentation des modules	20
Figure I.9 : Schéma d'écoulement frontal	21
Figure I.10 : Schéma d'écoulement tangentiel	22
Figure I.11 : Schéma des différents modes d'écoulements dans les modules membranaires..	22
.....	22
Figure II.1 : Mécanismes de perméation des gaz à travers des membranes poreuses et denses	28
Figure II.2 : illustration du modèle de friction	29
Figure II.3 : Profil de concentration en régime stationnaire de diffusion, à diffusivité constante	33
Figure II.4 : Schéma du mécanisme de solution-diffusion.....	34
Figure II.5 : Profile de la pression dans une membrane dense	35
Figure III.1 : Schéma du processus de perméation des gaz du module tubulaire avec une seule fibre creuse, (a) écoulement à co-courantet (b) écoulement à contre-courant.....	59
Figure III.2 : Le bilan de matière pour un élément de longueur Δx (écoulement à co-courant)	60
Figure III.3 : Le bilan de matière pour un élément de longueur Δx (écoulement à contre courant)	62
Figure III.4 : Développement de l'écoulement de Poiseuille dans une canalisation	64
Figure III.5 : Schéma de principe de la méthode d'ondelettes de Jacobi d'indice (0,2).....	69

Figure III.6 : Méthode d'ondelettes de Jacobi combinée avec technique de découplage et de quasi-linéarisation	76
Figure IV.1 : Variation de la composition du CO ₂ dans le perméat en fonction du coefficient de partage	82
Figure IV.2 : Variation de la composition du perméat en fonction du coefficient de partage	82
Figure IV.3 : Composition de N ₂ dans le rétentat en fonction du coefficient de partage	84
Figure IV.4 : Taux de récupération de N ₂ par rapport à la composition de N ₂ dans le rétentat.	84
Figure IV.5 : Schéma d'un système de perméation à un seul étage : (a) écoulement à co-courant, (b) écoulement contre-courant.....	86
Figure IV.6 : Evolution de la force motrice du CO ₂ le long de la membrane	93
Figure IV.7 : Profils de force motrice et de composition du CO ₂ dans les côtés du perméat et du rétentat (co-courant).....	94
Figure IV.8 : Profils de force motrice et de composition de CO ₂ dans les côtés du perméat et du rétentat (contre-courant).....	94
Figure IV.9 : Effet de la pression sur la composition du rétentat	96
Figure IV.10 : Effet de la pression sur le taux de récupération du CH ₄	97
Figure IV.11 : Effet de la surface d'échange sur la composition du rétentat	98
Figure IV.12 : Effet de surface d'échange sur le taux de récupération du CH ₄	99

Nomenclature

Symboles

A	Surface de la membrane	[m ²]
a	Activité	
B	Deuxième coefficient Viriel	[m ³ /mol]
C _i	Concentration molaire du composant i	[mol/m ³]
D _i	Coefficient de diffusion du composant i	[m ² /s]
d _m	Diamètre moyen	[m]
f	Coefficient de friction	
<i>f</i>	Fugacité de gaz	[MPa]
F _i	Force motrice	[Newton.mole ⁻¹]
<i>f_{Si}</i>	Fugacité de gaz i côté calandre	[MPa]
<i>f_{Ti}</i>	Fugacité de gaz i côté tube	[MPa]
J _i	Flux de perméation du composant i	[mol/m ² .s]
<i>l</i>	Epaisseur de la membrane	[m]
L	Longueur de la membrane à fibres creuses	[m]
N	Nombre total de moles	[mol]
P _C	Pression critique	[MPa]
P _{Fi}	Pression partielle du composant gazeux i dans alimentation	[MPa]
P _{Pi}	Pression partielle du composant gazeux i dans perméat	[MPa]
P _F	Pression d'alimentation	[MPa]
P _P	Pression de perméat	[MPa]
Q _{Pi}	Débit de perméation de gaz i dans le tube	[mol/s]
Q _{Si}	Débit d'alimentation du gaz i côté calandre	[mol/s]

Q_v	Débit volumique	$[m^3/s]$
R	Constante des gaz parfaits	$[MPa.m^3/mol.K]$
S_i	Coefficient de solubilité du composant gazeux i	$[mol/m^3.MPa]$
t	Temps	$[s]$
T	Température de fonctionnement	$[K]$
T_c	Température critique	$[K]$
T_r	Température réduite	
TR	Taux de récupération	$[%]$
v	Vitesse de déplacement	$[m/s]$
V	Volume molaire	$[m^3/mol]$
V_c	Volume critique	$[m^3/mol]$
v_i	Vitesse de déplacement de particule i	$[m/s]$
y_{Fi}	Fraction molaires du gaz i dans l'alimentation	
y_{Pi}	Fraction molaires du gaz i dans le perméat	
Z	Facteur de compressibilité	
Z_c	Facteur de compressibilité au point critique	

Lettres grecques

α	Sélectivité de la membrane	
ϕ	Coefficient de fugacité	
Φ	Potentiel électrochimique général	$[joule.mole^{-1}]$
μ	Viscosité dynamique du mélange gazeux	$[kg/m.s]$
μ_i	Potentiel chimique du composant i	$[joule.mole^{-1}]$
ν	Viscosité cinématique du mélange gazeux	$[m^2.s^{-1}]$
γ	Coefficient d'activité interne	
p	Coefficient de perméabilité	$[mol/m.s.MPa]$

Π_i	Perméance du gaz i	$[\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}]$
ω	Facteur acentrique	
Ω	Surface frontière	$[\text{m}^2]$

Indices

F	Côté alimentation
i	Indice du composant gazeux
j	Indice du composant gazeux
k	Indice du composant gazeux
P	Côté perméat
S	Côté calandre
T	Côté tube

Résumé

Le traitement de gaz naturel par des procédés membranaires est devenu une alternative intéressante aux procédés conventionnels très coûteux et source de pollution. Une méthode de calcul pour la prédiction des performances de la séparation de gaz à travers un perméateur gazeux est présentée. Deux modèles mathématiques sont développés pour étudier conjointement l'effet du mode de circulation de l'alimentation et du perméat à l'intérieur du module membranaire dans le cas d'un gaz parfait et d'un gaz réel. Les modes de circulation explorés sont le co-courant et le contre-courant. Le modèle mathématique développé dans le cas de la circulation à contre-courant est soumis au problème de valeurs aux limites. La méthode proposée est une combinaison de la méthode d'ondelettes de Jacobi (0,2) et de la technique itérative de découplage et de quasi-linéarisation.

Pour la validation des modèles mathématiques développés dans cette étude, nous avons utilisé des données expérimentales de la littérature. Les résultats obtenus par simulation coïncident parfaitement avec ceux de l'expérience. L'étape suivante consiste à utiliser ces modèles pour prédire les performances d'un module membranaire conçu pour le traitement d'une charge de gaz naturel (cas du complexe GNL1/Z Algérie). Les résultats obtenus montrent clairement l'efficacité du mode de circulation à contre-courant par rapport au co-courant. Le taux de pureté obtenu dans le cas du mode de circulation à contre-courant est plus élevé que celui obtenu dans le cas du co-courant pour le même taux de récupération. Les profils de concentration des composants clés sont analysés pour expliquer les différences entre le modèle d'écoulement à co-courant et à contre-courant.

Mots-clés : Séparation membranaires des gaz, modélisation mathématique, méthode d'ondelettes de Jacobi (0,2), écoulement à co-courant, écoulement à contre-courant.

Abstract

A calculation method for predicting the performances of multicomponent gas mixture separation through a membrane permeator is presented. Two mathematical models are developed to study the effect of the flow pattern of the feed and the permeate inside the membrane module. The circulation modes explored in this work are the co-current and the countercurrent flow pattern. The mathematical model developed in the case of countercurrent flow pattern is subject to the split boundary value problem. To solve this problem a numerical approach is developed combining the (0,2) Jacobi multi-wavelets method and the decoupling and quasi-linearization iterative technique. To validate the mathematical models developed in this study, a comparison between the results obtained by simulation and the experimental data from literature is performed. A good agreement is observed between the obtained results and those of the literature. The developed models are then used to predict the performances of a membrane module designed for the treatment of a natural gas load (case study of the Liquefied Natural gas plant of Arzew-Algeria). The obtained results show clearly the efficiency of the countercurrent compared to the co-current flow pattern: high product purity is obtained for the same recovery rate. The concentration profiles of the key components are analysed to explain the differences between the co-current and the counter-current flow pattern.

Keywords : Membrane gas separation, mathematical modeling, (0,2) Jacobi multi-wavelets method, co-current flow, counter-current flow.

ملخص

تعتبر معالجة الغاز الطبيعي باستعمال العمليات الغشائية بديلاً مثيراً للاهتمام مقارنة بالعمليات التقليدية الباهظة الثمن والملوثة. يتم تقديم في هذا البحث طريقة حساب للتنبؤ بأداء معالجة خليط غاز متعدد المكونات باستخدام جهاز غشائي يعتمد على نفاذية الغاز. تم تطوير نموذجين رياضيين لدراسة تأثير نمط تدفق التغذية والراشح داخل وحدة الفصل الغشائي في حالة الغاز المثالي والغاز الحقيقي.

طرق الجريان التي تم استكشافها هي التدفق المتوازي و التدفق المعاكس. يخضع النموذج الرياضي الذي تم تطويره في حالة التدفق المعاكس لمشكلة القيم الحدية. لحل هذه المشكلة تم اقتراح طريقة تجمع بين طريقة جاكوبي (0,2) متعددة الموجات وتقنية الفصل والتكرار الشبه الخطي.

للتحقق من صحة نتائج المحاكاة المحصل عليها باستخدام النماذج الرياضية التي طورت في هذه الدراسة، تم إجراء مقارنة بين هذه النتائج والبيانات التجريبية الصادرة في بعض الأعمال العلمية. والملاحظ هو وجود تطابق تام بين نتائج المحاكاة والنتائج التجريبية الصادرة سابقاً. تتمثل الخطوة التالية في استخدام هذه النماذج للتنبؤ بأداء وحدة فصل غشائي مصممة لمعالجة الغاز الطبيعي (دراسة حالة لمركب تمييع الغاز الطبيعي في أرزيو- الجزائر). تظهر النتائج المحصل عليها بوضوح كفاءة التدفق المعاكس مقارنة بنمط التدفق المتوازي. درجة النقاء التي تم الحصول عليها في حالة التدفق المعاكس أعلى من تلك التي تم الحصول عليها في حالة التدفق المتوازي مع نفس معدل الاسترداد. لتفسير الاختلافات بين أنماط التدفق المتوازي والمعاكس تم تحليل منحنيات تركيز المكونات الرئيسية في النمطين المذكورين سابقاً.

الكلمات المفتاحية : فصل الغازات بالغشاء ، النمذجة الرياضية ، طريقة جاكوبي (0,2) متعددة الموجات ، التدفق المتوازي ، التدفق المعاكس.

Introduction générale

Introduction générale

Le gaz naturel est l'une des sources d'énergie les plus importantes avec une grande efficacité énergétique et un faible taux de pollution. Les réserves naturelles de l'Algérie en gaz naturel s'élèvent à plus de 3,300 milliards de m³ [1–3]. Actuellement, l'Algérie occupe la 11^{ème} position dans le classement des plus grandes réserves mondiales de gaz naturel. Elle est aussi le 9^{ème} exportateur de gaz naturel à l'échelle mondiale. Elle est le principal fournisseur de la communauté européenne en gaz et alimente d'autres pays en gaz naturel liquéfié [4].

Le gaz naturel algérien est classé du type H (haut pouvoir calorifique). Son pouvoir calorifique supérieur est compris entre 10,7 à 12,8 kWh/m³. Sa composition chimique dépend des gisements dont les proportions du méthane sont comprises entre 80 et 90% en pourcentage molaire. Le traitement du gaz naturel a pour objectif d'éliminer certaines impuretés telles que l'oxygène, le dioxyde de carbone, les composés sulfurés et l'eau. La présence de ces impuretés même en faibles proportions peuvent endommager les pipelines et les équipements de liquéfaction dans le cas du GNL [5–7]. Les techniques conventionnelles de traitement de gaz basées sur le principe d'absorption chimique ou sur l'adsorption présentent beaucoup d'inconvénients : la consommation d'énergie et l'utilisation de produits chimiques nocifs pour la santé humaine. Ils sont aussi une source de pollution. Ainsi, le recours à des technologies nouvelles de traitement est devenu une nécessité. Les technologies membranaires constituent une bonne alternative aux techniques traditionnelles.

La technique de séparation des gaz par membrane a connu ces dernières années une grande croissance. Ceci est dû essentiellement à la simplicité d'utilisation, et aussi aux coûts modérés et à la faible consommation d'énergie de ce procédé [8, 9]. Suite aux avancées technologiques enregistrées dans le domaine de la fabrication des supports membranaires, ces techniques de séparation sont devenues plus performantes permettant ainsi d'atteindre des taux de pureté et de récupération plus intéressants tout en respectant l'environnement [10].

Une membrane peut être définie comme une barrière perméable entre deux phases permettant de transporter un constituant d'un côté à un autre plus facilement qu'un autre constituant [11].

La séparation des gaz par membrane est basée sur la perméation préférentielle d'un ou plusieurs composants d'un mélange gazeux à travers une membrane.

Les membranes non poreuses sont généralement utilisées dans la séparation des gaz. Le mélange de gaz à séparer (alimentation) est placé en contact avec une membrane à haute pression et pénètre à travers la membrane vers un côté à basse pression (perméat).

Les composants qui traversent plus rapidement la membrane constituent le perméat, tandis que les composants plus lents sont concentrés dans le rétentat. La force motrice à l'origine de ce transfert de masse est la différence de pression à travers la membrane.

Au cours des dernières années, la technologie de séparation par les membranes a été utilisée dans les procédés industriels [12]. Des efforts remarquables ont été déployés pour le développement de matériaux membranaire avec des propriétés de séparation élevées. Le terme utilisé pour désigner cette propriété est la permselectivité. Cependant, la conception globale du processus et les conditions de fonctionnement jouent également un rôle important dans l'application économique et réussie des membranes pour les séparations de gaz. L'identification d'un fonctionnement optimal et des conditions de conception est difficile sans un modèle valide du système et une technique de solution justifiée.

Beaucoup de travaux ont été réalisés sur la modélisation et la simulation des perméateurs de séparation de gaz dans la littérature. Diverses méthodes de calcul ont été étudiées avec différents types de modules membranaires et différentes configurations de flux pour des systèmes binaires, ternaires ou multi-composants, avec ou sans prise en compte de l'augmentation de pression à l'intérieur de la fibre (tube). Beaucoup de travaux ont été proposés pour tester l'efficacité de la séparation membranaire.

Dans l'étude [13], un système membranaire commercial du type spiral avec un seul étage est utilisé pour l'amélioration de la qualité du gaz naturel. Cette expérience a été menée pendant une période de 20 mois. Deux membranes du type acétate cellulosique assymétrique sont expérimentées : une membrane de type standard et l'autre à haute densité. Cette expérience a permis d'étudier l'effet des paramètres de fonctionnement tels que la pression de service, le débit d'alimentation et les concentrations du CO_2 dans l'alimentation. Le modèle mathématique développé a considéré deux configurations : le mélange parfait et le courant croisé. Le dispositif membranaire utilisé a permis d'améliorer la qualité du gaz naturel tout en respectant les spécifications des conduites et aussi de réduire les pertes de méthane (CH_4).

Selon leurs résultats, cette perte pourrait diminuer encore plus avec l'utilisation d'un second étage.

Le modèle mathématique de séparation des gaz développé par [14] tient compte du sens de l'écoulement des débits d'alimentation et du perméat à l'intérieur du module de séparation. Le système obtenu est un ensemble d'équations différentielles non-linéaires couplées. Pour résoudre le problème de valeurs aux limites auquel est soumis le modèle mathématique, une méthode basée sur la collocation orthogonale est utilisée avec un système de découplage par linéarisation pour une meilleure performance des calculs. Cette technique de collocation orthogonale a été ensuite utilisée par [15] pour l'approximation des équations différentielles du modèle mathématique développé. Cette étude concerne la récupération de l'hydrogène à partir de courants gazeux à plusieurs constituants d'une unité de raffinage de pétrole. Le dispositif expérimental utilisé pour la séparation de ce mélange gazeux est une membrane asymétrique à fibres creuses. Une bonne concordance est constatée entre les résultats de la simulation et ceux obtenus par l'expérimentation.

Plusieurs travaux de simulation ont été réalisés à l'aide du logiciel HYSYS. Parmi ces travaux, il y a l'étude de faisabilité [16] pour le captage du CO₂ à partir des gaz de fumées. L'objectif de cette analyse est de démontrer que la séparation membranaire du CO₂ à partir d'un mélange gazeux à faible concentration de CO₂ est possible. Pour étudier l'efficacité et les coûts liés à cette séparation, plusieurs scénarios sont étudiés en utilisant différentes configurations et en faisant varier les paramètres du procédé tels que la surface d'échange de la membrane et la pression de service. Les résultats obtenus par simulation en utilisant le logiciel HYSYS ont permis d'atteindre des taux de pureté et de récupération de l'ordre de 90%. Par la suite, un modèle mathématique à 2 dimensions à courant croisé est développé pour la séparation membranaire [17]. Ce modèle a été implémenté dans le logiciel HYSYS pour la conception et l'optimisation d'un système de captage du CO₂ à partir du gaz naturel. Différentes configurations et de dispositions de plusieurs modules de séparation avec recyclage ont été considérées dans le but de trouver le schéma optimal de la séparation.

Cette étude s'articule autour de la modélisation et de la simulation d'un module membranaire à fibre creuse. L'objectif principal de cette recherche est d'étudier l'effet du mode de circulation de l'alimentation et du perméat à l'intérieur d'un module membranaire de séparation de gaz dans le cas d'un gaz parfait et d'un gaz réel.

Ce travail est organisé en deux parties. La première consiste à développer des modèles mathématiques pour prédire les performances d'un module à membrane à fibres creuses pour la séparation de mélanges gazeux multi-composants. Les modèles développés sont basés sur le modèle de transfert de masse par solution- diffusion et visent à explorer les effets combinés du mode d'écoulement de l'alimentation et du perméat dans le module membranaire et l'écart par rapport à la loi des gaz parfaits. Les modes de circulation explorés sont l'écoulement à co-courant et à contre-courant. Les modèles mathématiques développés dans le cas de la circulation à contre-courant sont soumis au problème de valeurs aux limites. Pour résoudre ce problème, une technique a été développée en combinant la méthode d'ondelettes de Jacobi d'indice (0,2) avec la technique de découplage. La technique numérique proposée permet une résolution rapide des équations différentielles de masse et de pression. Les résultats obtenus vérifient avec une grande précision les équations du bilan matière et sont en bon accord avec celles de la littérature.

Dans la deuxième partie, les modèles mathématiques développés sont utilisés pour effectuer des simulations afin d'étudier la possibilité de substituer le processus actuel d'élimination du CO₂ du gaz naturel basé sur un système d'absorption à la monoéthanolamine (MEA), à l'usine de gaz naturel liquéfié d'Arzew en Algérie, par un procédé membranaire. Cette étude de faisabilité est motivée par les avantages techniques, économiques et environnementaux des systèmes de séparation membranaire.

La thèse se compose de quatre chapitres comme suit :

Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique générale sur les procédés de séparation membranaires. Il présente l'historique de la séparation membranaire, la définition d'une membrane, la classification des membranes et les différentes techniques membranaires, la géométrie des modules membranaires, et les modes d'écoulement du fluide à travers la membrane.

Le deuxième chapitre donne un aperçu sur la perméation gazeuse et la théorie du transport des gaz par membranes. Ce chapitre aborde aussi un bref historique de la séparation des gaz par membrane, les différents types de membranes utilisées pour la séparation des gaz, le mécanisme de transport des gaz à travers les membranes, et décrit les équations générales du transport. Il fournit également une discussion sur la séparation des gaz par les membranes denses, il s'agit dans ce cas de définir le modèle de solution- diffusion.

Le chapitre traite aussi brièvement les principales applications des séparations de gaz à membrane et les caractéristiques de la perméation gazeuse.

Le troisième chapitre est dédié à la modélisation d'un module membranaire de la séparation de gaz à plusieurs composants, il donne une étude sur la modélisation du perméateur à fibres creuses, il décrit en détails les deux modèles mathématiques proposés pour la séparation d'un mélange gazeux. Le premier modèle découle du bilan massique autour d'un module de perméation sans tenir compte de la direction du flux d'alimentation et de perméat. Par contre, le deuxième modèle est très développé car il prend en considération le sens de la circulation d'alimentation et du perméat. Deux types d'écoulement seront étudiés : l'écoulement à co-courant et à contre-courant. Un calcul de coefficient de fugacité pour les gaz réel, et une description d'une méthode fiable pour résoudre les équations du modèle sont aussi présentées.

Le quatrième chapitre présente les résultats obtenus par Simulation. La première partie est consacrée à la validation des modèles mathématiques proposés en comparant les résultats obtenus avec ceux de la littérature. Ces mêmes modèles sont par la suite utilisés pour l'étude de la faisabilité d'un traitement de gaz naturel par les procédés membranaires.

Chapitre I

Généralités sur les procédés de séparation membranaire

Chapitre I : Généralités sur les procédés de séparation membranaire

I.1. Introduction

Ces dernières années, la technologie de séparation par l'utilisation de matériaux membranaires a connu de grandes applications dans les processus industriels [6]. Ces procédés membranaires sont largement utilisés dans la purification, la concentration et le fractionnement de mélanges liquides/liquides, gaz/liquide, solide/liquide et même gaz/gaz. Les avantages évidents d'économie d'énergie, de compacité, de facilité d'utilisation et de maintenance, de fonctionnement continu et de respect de l'environnement ont fait de la technologie membranaire une alternative de plus en plus appréciée dans le monde industriel. Actuellement, les techniques membranaires trouvent des applications dans des domaines auparavant dominés par des procédés plus conventionnels, tels que la distillation, l'absorption, l'adsorption, l'extraction et la filtration.

Les procédés de séparation membranaire sont aujourd'hui considérés comme des technologies avancées, performantes et avantageuses à l'usage industriel. Toutefois, leur installation, leur mise en œuvre et, plus particulièrement, leur exploitation ont besoin d'une attention et une expertise particulière afin d'obtenir des procédés industriels extrêmement performants, fiables et économiques.

I.2. Membranes et procédés

Dans cette partie nous présentons une étude bibliographique, sur les différents aspects des membranes, à savoir leurs définitions, leurs principes de mise en œuvre, leurs classifications, les différents procédés et modules membranaires, et leurs configurations.

I.2.1. Historique

Les études systématiques des phénomènes membranaires remontent aux philosophes scientifiques du 18^{ème} siècle. Par exemple, Abbé Nolet a inventé le mot « osmose » pour décrire la perméation de l'eau à travers un diaphragme en 1748. À cette époque, les membranes n'avaient pas d'applications industrielles ou commerciales, mais étaient utilisées comme outils de laboratoire pour développer des théories en physique et en chimie.

Par exemple, les mesures de la pression osmotique des solutions effectuées avec des membranes par Traube et Pfeffer ont été utilisées par Van't Hoff en 1887 pour développer sa loi limite, qui explique le comportement des solutions diluées idéales. Ces travaux ont conduit directement à l'équation de Van't Hoff. À peu près à la même période, le concept d'une membrane semi-perméable parfaitement sélective a été utilisé par Maxwell et d'autres pour développer la théorie cinétique des gaz [6].

Les premières expériences ont été réalisées avec différents diaphragmes d'animaux. Plus tard, les membranes au collodion (nitrocellulose) ont été préférées, car elles pouvaient être reproduites. En 1907 Bechhold a mis au point une technique pour préparer des membranes de nitrocellulose d'une taille de pore spécifique. Ces travaux ont été approfondis et ont conduit à la commercialisation de membranes de nitrocellulose microporeuses au début des années 1930. Au cours des 20 années suivantes, la technologie de microfiltration membranaire a été étendue à d'autres polymères tels que l'acétate de cellulose. La première application significative des membranes a été le test de potabilité de l'eau à la fin de la Seconde Guerre mondiale.

En 1960, les éléments de la science moderne des membranes ont été développés, mais ces membranes n'ont été utilisées que dans quelques laboratoires et pour de petites applications industrielles spécialisées. Les procédés membranaires souffraient de quatre problèmes majeurs : peu fiable, trop lent, faible sélectivité, trop coûteux. Au cours des trente dernières années, des solutions à chacun de ces problèmes ont été développées pour permettre à ces procédés d'avoir leur place en grande industrie [6]. Le transfert de la séparation membranaire de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle a été rendu possible par la découverte au début des années 1960 du procédé Loeb-Sourirajan pour la fabrication de membranes d'osmose inverse anisotropes sans défaut et à haute teneur en CO₂ [18]. Ces membranes sont formées d'une fine surface sélective reposant sur un support microporeux plus perméable assurant la stabilité mécanique.

Parallèlement à ces applications industrielles avait lieu le développement des procédés membranaires dans le secteur médical notamment avec le rein artificiel en 1945 [19]. Au bout de 20 ans, cette technologie a pu être utilisée à grande échelle, mais ces développements étaient terminés au début des années 60.

En 1980, les procédés de microfiltration, d'ultrafiltration, d'osmose inverse et d'électrodialyse ont été confirmés. Le principal développement dans les années 80 a été la naissance de procédés industriels de séparation des gaz par membrane et la commercialisation de systèmes de pervaporation pour l'hydratation de l'alcool. Le premier développement majeur a été la membrane Monsanto Prism pour la séparation de l'hydrogène, introduite en 1980 [20].

I.2.2. Définition d'une membrane

Une membrane peut être décrite comme une barrière de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur, c'est une structure dont les dimensions latérales sont très grandes devant son épaisseur, et qui, sous l'effet d'une variété de forces motrices, va permettre ou interdire le passage de certaines espèces entre deux milieux qu'elle sépare. La force de transfert recouvre le gradient de pression partielle, de concentration ou de potentiel électrique.

Le flux traversant la membrane est appelé le perméat, tandis que celui retenu par cette dernière est *le rétentat*. Selon les objectifs de la séparation, l'un ou l'autre de ces deux flux peut être utilisé comme produits d'utilisation finale [21]. La Figure I.1 représente le principe d'un procédé de séparation membranaire tangentielle, dans lequel la force de transfert est une différence de pression partielle ou un gradient de concentration de part et d'autre de la membrane.

Les critères de sélection d'une membrane sont complexes et dépendent de l'application envisagée. De nombreuses considérations concernant la productivité et la sélectivité de séparation sont prises en compte. La stabilité mécanique et la durabilité de la membrane sont également optimisées en fonction des coûts. Cependant, la sélectivité et le taux de perméation (perméance) sont clairement les propriétés les plus importantes de la membrane [22].

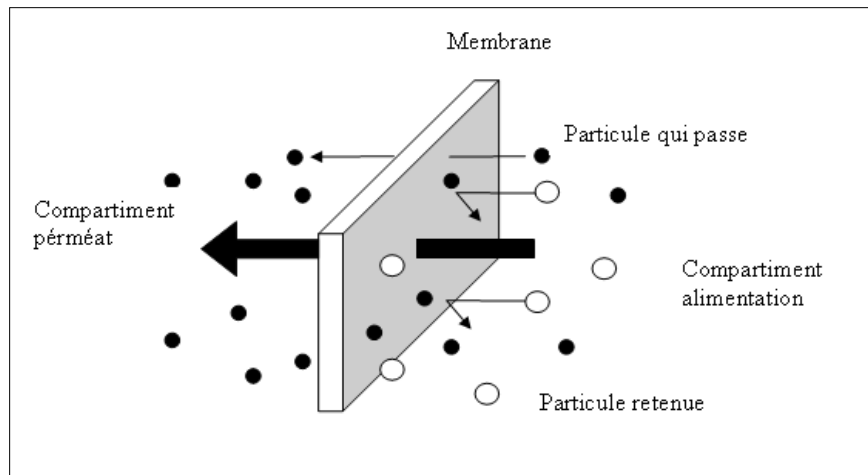


Figure I.1 : Principe d'une séparation par membrane [23].

I.2.3. Classification des membranes

Il existe une grande diversité de membranes qui se différencient les unes des autres par leur géométrie, leur structure et leur nature. Les caractéristiques chimiques et structurales de ces matériaux leur confèrent des performances de séparation clairement identifiées les rendant ainsi aptes à réaliser des séparations spécifiques dans divers secteurs de l'industrie.

I.2.3.1. Membranes poreuses, membranes denses et membranes échangeuses d'ions

Les membranes poreuses sont constituées d'une matrice solide comportant des pores dont le diamètre est compris entre 2 nm et 10 μm . La séparation s'y effectue selon un principe de tamisage analogue à la filtration. Les particules de taille plus grosses que les pores sont toutes retenues, celles de taille intermédiaire sont partiellement retenues et les particules de petites tailles passent quasi totalement [24].

Les membranes denses sont quant à elles des membranes non poreuses. Le terme dense est employé pour décrire une membrane dénuée de pores. La diffusion des espèces a lieu dans les volumes libres situés entre les chaînes moléculaires du matériau membranaire. Leur sélectivité est étroitement liée à l'affinité chimique du matériau qui les constitue vis-à-vis des espèces qui diffusent.

Membranes échangeuses d'ions sont des membranes denses ou poreuses portant des charges. La membrane porte des ions fixes, qui peuvent être positivement ou négativement chargés.

Lorsque les ions positifs sont fixés sur la membrane, on parle de membrane échangeuse d'anion. Lorsque les ions de charge négatifs sont fixés, on parle de membrane échangeuse de cation. La séparation par une membrane électriquement chargée est réalisée par la taille de pore de la membrane aussi bien que par l'exclusion de co-ions (ions de même charge que la charge fixe de la membrane) [24].

I.2.3.2. Membranes symétriques et membranes asymétriques

Les membranes symétriques sont des membranes ayant la même structure (poreuse ou dense) sur toutes leurs épaisseurs (structure isotrope) tandis que *les membranes asymétriques* possèdent une structure anisotrope dont les caractéristiques varient en allant de la face amont à la face aval, ces membranes sont formées d'une couche de surface très fine (la peau) déposée sur un support poreux plus épais (le corps de la membrane). La peau est très mince (0,1 à 1 μm d'épaisseur) et représente la couche active et le support à une épaisseur 0,1 à 1 mm [24].

I.2.3.3. Membranes homogènes et membranes composites

Les membranes asymétriques peuvent être soit *homogènes* avec le même matériau constituant les différentes couches, soit *composites* obtenues par la déposition d'une couche fine et homogène d'un premier matériau sur un support poreux constitué d'un deuxième matériau.

I.2.3.4. Membranes organiques et membranes inorganiques

Les membranes organiques sont généralement des membranes polymères (dérivés de l'acétate de cellulose, polyamides, polyimides, polysulfones, polyéthersulfone, le polyfluorure de vinylidène...) [25, 26]. Les membranes polymériques sont relativement peu coûteuses, faciles à fabriquer, disponibles dans une large gamme de tailles de pores et présente l'avantage de pouvoir être produites sous différentes formes (plate, fibre creuse, spirale). Ce type de membranes est plus commercialisé et largement utilisé dans diverses industries. *Les membranes inorganiques (ou minérales)* présentent une structure à la fois composite et asymétrique : elles sont composées d'un support macroporeux à base d'alumine ou de carbone sur lequel est déposé un nombre variable de couches d'oxydes minéraux (ex: ZrO_2 , TiO_2 , alumine). Elles ont une stabilité chimique, mécanique et thermique supérieure aux membranes polymères, mais sont en contre partie plus coûteuses à cause de leurs méthodes de préparation assez compliquées.

De plus, les membranes inorganiques peuvent être nettoyées avec des produits chimiques agressifs, des solvants organiques ou par un courant d'eau chaude [26].

Les différents types de membranes décrits ci-dessus sont présentés à la Figure I.2.

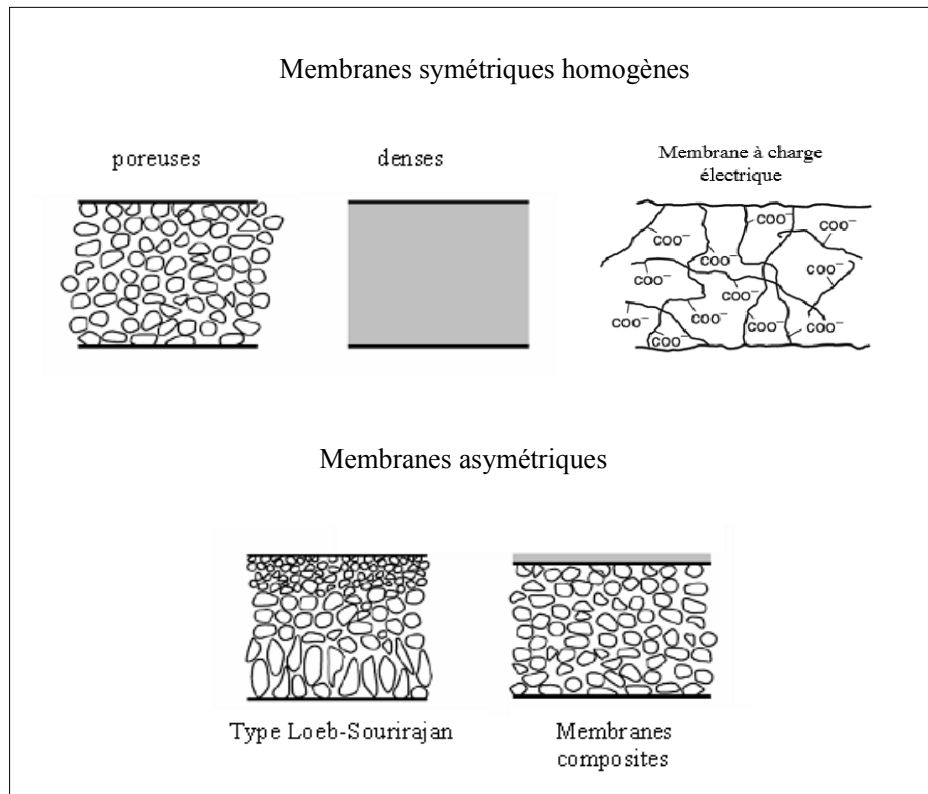


Figure I.2 : Représentation schématique des différents types de membranes en fonction de leur structure [6].

I.2.4. Classification des différentes techniques membranaires

Les procédés membranaires sont classés en fonction de la force qui provoque le transfert de matière à travers la membrane et de la taille des substances que l'on cherche à séparer.

Les forces de transfert peuvent être :

- *Un gradient de pression* : dans le cas de microfiltration (MF), ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF), osmose inverse (OI), perméation gazeuse (PG), pervaporation (PV).
- *Un gradient de concentration* : dialyse (D), hémodialyse (HD).
- *Un gradient de potentiel électrique* : Electrodialyse (ED).

I.2.4.1. Osmose Inverse

L'osmose inverse est une technique séparative consistant à retenir les solutés tels que les sels et les acides aminés de poids moléculaires inférieurs à 1000 Daltons [26]. La taille de pores est inférieure à 0,5 nm et la pression transmembranaire peut atteindre les 100 bars [25]. La séparation se fait grâce à la différence de solubilité et au taux de diffusion du solvant et du soluté dans la membrane [27]. Le perméat sortant en aval est recueilli sous la pression atmosphérique.

L'osmose inverse permet en principe d'atteindre deux objectifs, selon que le produit valorisable est constitué par le perméat ou par le rétentat :

- réduire la concentration totale en soluté ; les principales applications sont la production d'eau potable à partir de gisements saumâtres ou d'eau de mer et l'amélioration de la qualité de l'eau à usage industriel.
- Augmenter la concentration d'une solution, la déshydratation partielle des jus dans l'industrie alimentaire en constitue une application intéressante. Enfin le traitement par osmose inverse d'effluents industriels permet simultanément de les débarrasser de leurs vecteurs de pollution, et de récupérer éventuellement des constituants valorisables.

I.2.4.2. Dialyse et Electro dialyse

La dialyse consiste à extraire à travers une membrane perméable aux macromolécules, les impuretés de faible masse moléculaire contaminant une solution contenant des composés macromoléculaires. L'application essentielle est l'hémodialyse qui permet d'épurer le sang des insuffisants rénaux.

L'électrodialyse est une technique dans laquelle des espèces ionisées minérales ou organiques dissoutes, telles que : sels, acides ou bases sont transportées à travers des membranes ioniques et sous l'action d'un champ électrique.

I.2.4.3. Pervaporation

Cette technique permet de fractionner les mélanges liquides en les vaporisant partiellement à travers une membrane dense placée à leur surface. Le perméat est vaporisé sous vide, puis récupéré par condensation sur une paroi froide.

Les principales applications sont le fractionnement de fluides volatils (eau-alcool), la concentration d'éthanol par membrane hydrophile et l'extraction de composés organiques dans le perméat avec des membranes organophiles en silicone.

I.2.4.4. Perméation Gazeuse

Dans ce procédé, la séparation des constituants d'un mélange gazeux est basée sur les différences de capacité des divers gaz à se solubiliser et surtout à diffuser à travers des membranes de structure dense non poreuse, sous l'effet d'une différence de pression partielle entre les deux faces de la membrane. Les applications possibles sont nombreuses [28] :

- extraction et recyclage de l'hydrogène issu des boucles de synthèse industrielles.
- Traitement du gaz naturel et de courants gazeux industriels : déshydratation, extraction de gaz acides (H_2S , CO_2) ou de l'hélium.
- Production d'air enrichi en oxygène, à des fins médicales (insuffisance respiratoire) ou industrielles : amélioration du rendement de combustion des chaudières ou des réactions chimiques dans lesquelles l'oxygène est impliqué.

I.2.4.5. Nanofiltration

La nanofiltration est le terme utilisé pour désigner une nouvelle technique séparative à membranes se situant entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. Elle permet la séparation de composants ayant une taille en solution voisine de celle du nanomètre (soit 10 \AA) d'où son nom. Les pressions transmembranaires peuvent atteindre 30 bars [25]. Les sels ionisés monovalents et les composés organiques non ionisés de masse molaire inférieure à environ 300g/mol ne sont pas retenus par ce type de membrane. Les sels ionisés multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates...) et les composés organiques non ionisés de masse molaire supérieure à environ 300 g/mol sont, par contre, fortement retenus.

Les mécanismes de transfert sont intermédiaires entre ceux de l'osmose inverse et ceux de l'ultrafiltration. Les applications possibles sont nombreuses :

- la déminéralisation sélective (adoucissement des eaux).
- La concentration de composés organiques de faible masse molaire (antibiotiques).

I.2.4.6. Ultrafiltration

L'ultrafiltration est une technique séparative qui permet d'extraire le solvant et les solutés ioniques ou moléculaires d'une solution contenant en outre des macrosolutés qui eux sont préférentiellement retenus.

La taille de pores des membranes est comprise entre 1 à 100 nm avec des pressions transmembranaires comprises entre 1 et 10 bars. Elle est utilisée pour la séparation des solutés de poids moléculaire compris entre 500 et 100.000 Dalton ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) [25].

Les principales applications industrielles de l'ultrafiltration sont :

- concentration de solutions macromoléculaires (protéines, polysaccharides, polymères variés).
- Élimination de macrosolutés présents dans les effluents ou dans l'eau à usage domestique, industriel (électronique) ou médical. La concentration de composés organiques de faible masse molaire (antibiotiques).

I.2.4.7. Microfiltration

Cette technique se distingue essentiellement de l'ultrafiltration par la nature des espèces à arrêter : on traite en effet des suspensions au lieu de solutions. La taille des pores des membranes de microfiltration varient de 0,1 à 5 μm avec une pression transmembranaire requise de 1 à 10 bars [25]. Les applications principales concernent la clarification et la stérilisation des eaux et des liquides alimentaires et biologiques.

La classification des différents procédés à membrane en fonction de la taille des pores des membranes et la tailles des substances à séparer est schématisée sur la Figure I.3.

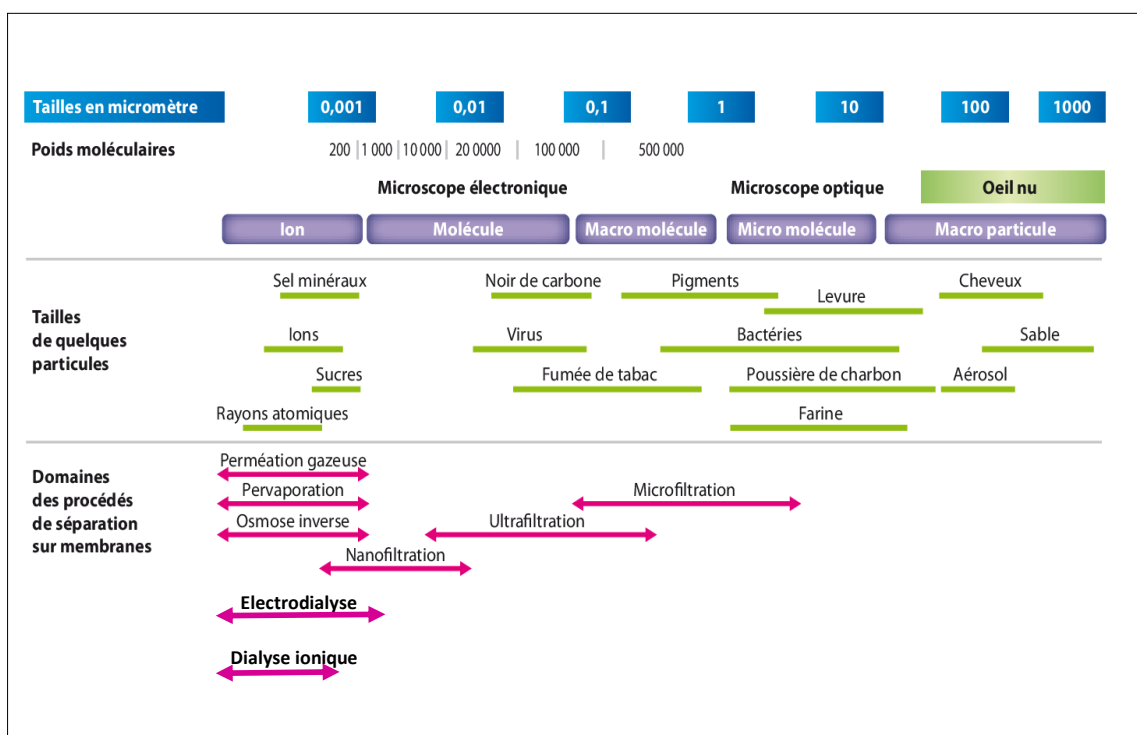


Figure I.3 : Les techniques de séparation par membrane, et la taille des particules retenues [29].

I.2.5. Géométrie des modules

Afin d'être utilisées à l'échelle industrielle ou au laboratoire, les membranes doivent être montées dans des supports appelés modules. Les différents types de modules développés au cours du temps se distinguent en termes de performance par leur coût, la surface filtrante par module, la consommation énergétique par unité de volume de perméat produit, la facilité de nettoyage et l'aptitude à travailler dans les conditions de procédé (température, viscosité, pression, débit, pH, résistance aux traitements de nettoyage). Actuellement quatre types de modules sont commercialisés :

- module à membrane plane.
- module à membrane tubulaire.
- module à membrane spiralée.
- module à fibres creuses.

I.2.5.1. Module plan

Les modules plans (Figure I.4) sont les plus anciens et les plus simples : les membranes sont empilées en mille feuilles séparées par des cadres intermédiaires qui assurent la circulation des fluides. Cet agencement présente beaucoup de flexibilité, et un bon accès aux membranes pour le nettoyage ou le remplacement. Ces systèmes sont cependant peu adaptés aux débits élevés, occupent trop de surface, se colmatent facilement et nécessitent généralement une préfiltration.

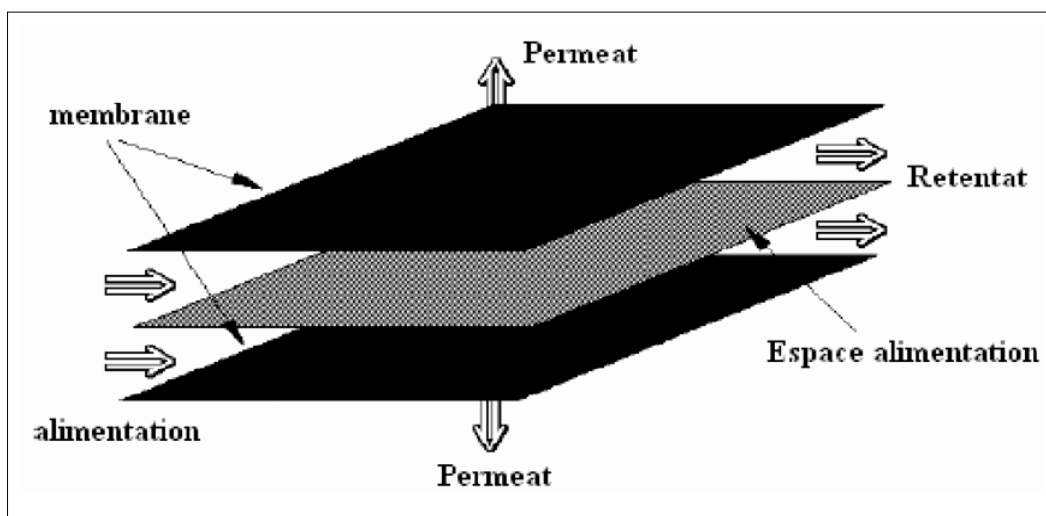


Figure I.4 : Module plan (plaque) [30].

I.2.5.2. Module tubulaire

Les modules tubulaires (Figure I.5) sont constitués par un faisceau de tubes de 4 à 25 mm de diamètre intérieur. Le perméat est récupéré dans l'enveloppe du module, à l'extérieur des tubes. En raison de leurs grands diamètres internes, les modules tubulaires sont capables de traiter le flux d'alimentation contenant des particules de tailles relativement grosses [25]. Ces systèmes sont basés sur une technologie simple, facile d'utilisation et de nettoyage, mais ils sont grands consommateurs d'énergie pour une faible surface d'échange par unité de volume.

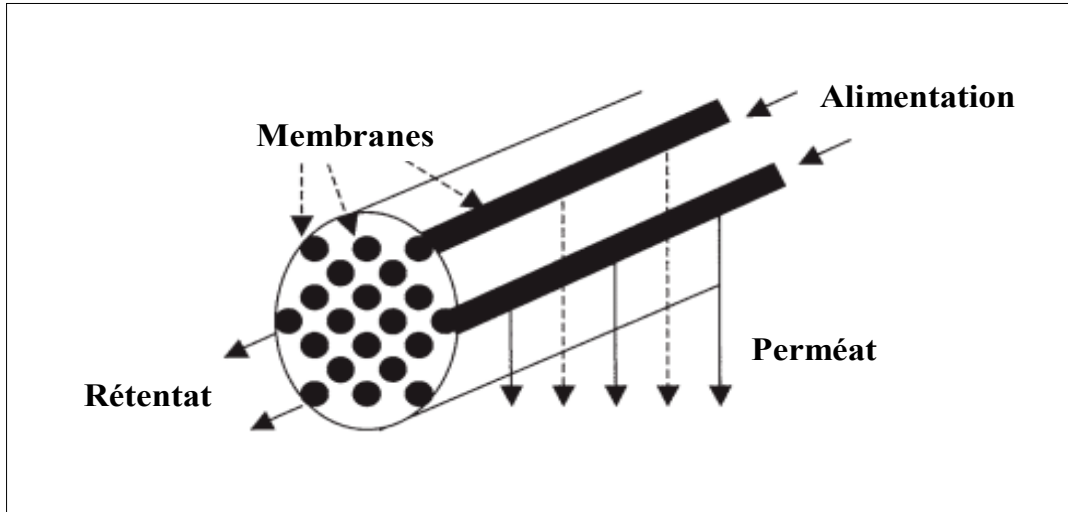


Figure I.5 : Module tubulaire.

I.2.5.3. Modules spirales

Les modules bobinés en spirale (Figure I.6) sont constitués d'une membrane plane est enroulée sur elle-même autour d'un tube poreux qui recueille le résidu.

On obtient ainsi un cylindre multi couches où le perméat s'écoule selon un chemin en spirale vers le tube poreux tandis que l'alimentation circule axialement dans les canaux. La surface de contact effective d'un module bobiné en spirale est de l'ordre de $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Le principal inconvénient des modules spiralés est qu'ils sont beaucoup plus sensibles au colmatage [25]. Le nettoyage et la désinfection sont cependant peu aisés et le débit d'opération est limité.

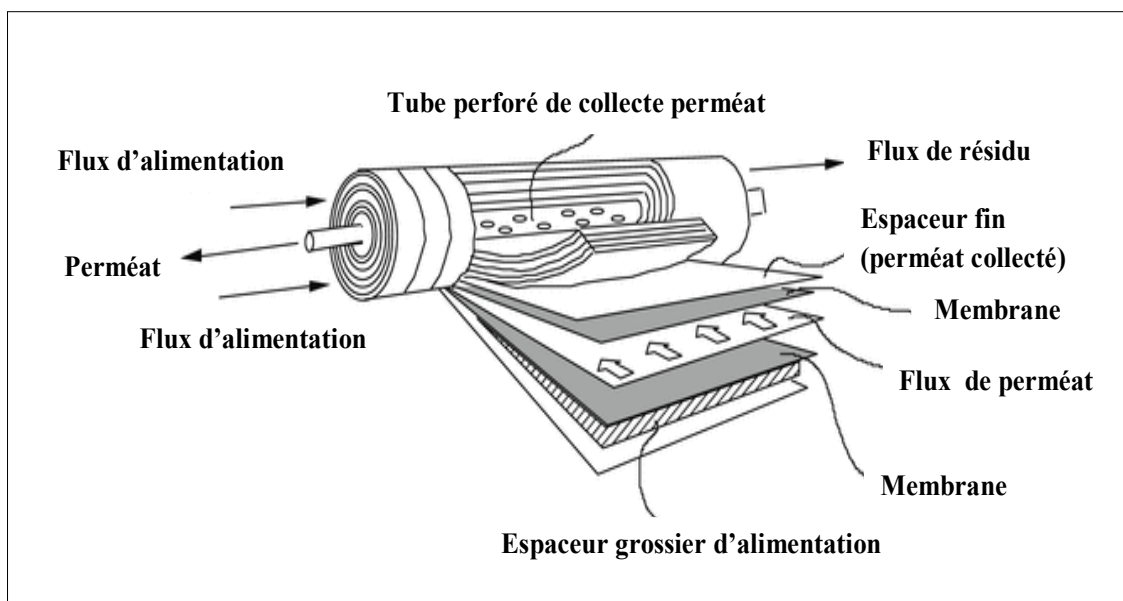


Figure I.6 : Les modules bobinés en spirale [31].

I.2.5.4. Module à fibres creuses

Ce type de module se présente comme un ensemble de fibres creuses regroupées dans une enveloppe. La peau est localisée à l'intérieur ou à l'extérieur de chaque fibre selon que le perméat est collecté à l'extérieur ou à l'intérieur des fibres.

Ils se présentent sous la forme d'échangeurs cylindriques (Figure I.7). La calandre extérieure comprend un raccord d'entrée, un raccord de sortie pour le flux de rétentat, un raccord de sortie pour le flux de perméat, et éventuellement un raccordement pour la circulation d'un flux de balayage (ou de purge). A l'intérieur de la calandre se trouve un « fagot », comprenant en général plusieurs centaines de fibres. Ces fibres sont des cylindres creux, de diamètre interne compris entre 500 et 1000 micromètres. Leur longueur peut atteindre trois mètres.

On distingue deux domaines : le côté calandre et le côté tube.

En fonction de la configuration de l'installation, ces domaines jouent soit le rôle de circuit haute pression, soit celui de circuit basse pression. En principe, le gaz d'alimentation peut être fourni soit du côté calandre, soit du côté tube du perméateur à fibres creuses (figure I.8). Dans la configuration d'alimentation côté enveloppe, le gaz d'alimentation pénètre dans le perméateur du côté enveloppe et le perméat est collecté à partir des tubes de fibre.

Dans la version la plus simple, une seule plaque tubulaire active est nécessaire pour permettre l'élimination du perméat des lumières de la fibre. Cette conception est simple et l'assemblage du module est simple, mais des dispositions doivent être prises pour tasser les fibres de manière uniforme afin d'obtenir une répartition uniforme de l'écoulement.

Dans la configuration d'alimentation côté tube, le gaz d'alimentation pénètre dans les alésages de fibre à une extrémité des fibres creuses, et le résidu sort des lumières de fibre à l'autre extrémité tandis que le perméat est retiré du côté calandre du dispositif. Cela nécessite deux plaques tubulaires actives, une à chaque extrémité des fibres creuses. Dans cette dernière configuration, une distribution d'écoulement plus uniforme de l'alimentation sur la surface de la membrane est obtenue, ce qui est bénéfique pour un fonctionnement efficace. De plus, seule la paroi de fibre et les capuchons d'extrémité du dispositif à membrane sont pressurisés, et la pression du côté de la calandre est sensiblement faible. Par conséquent, l'exigence de résistance mécanique de l'enveloppe du perméateur est minimisée. Cependant, lorsque le courant de gaz sous pression se déplace vers ou depuis les alésages de fibre, les deux plaques tubulaires sont soumises à d'importantes contraintes de compression et de pure contrainte. Par conséquent, la conception du perméateur d'alimentation côté tube est plus compliquée que la conception d'alimentation côté enveloppe en raison des problèmes associés au support des plaques tubulaires [32].

Les fibres creuses sont largement imposées dans les procédés de séparation des gaz, essentiellement grâce à leur compacité optimisée; ils équipent plus de 80% des installations de séparation des gaz [33].

Les principales exigences auxquelles doivent satisfaire les modules pour la séparation des gaz concernent les points suivants :

1. La résistance mécanique : la calandre et la membrane doivent pouvoir résister aux contraintes de pression et de température et à l'environnement chimique inhérent à l'application ;
2. La qualité des fibres et leur empilement : afin d'éviter l'existence de chemins préférentiels entre les fibres, celles-ci doivent être agencées de la manière la plus régulière possible. En pratique, elles sont assemblées parallèlement les unes aux autres ou selon un schéma hélicoïdal ;

3. Le type d'écoulement : les flux circulant dans les fibres et la calandre peuvent être soit à contre-courant, soit à co-courant, soit à courants croisés. L'alimentation du module peut se faire soit par l'intérieur des fibres, soit directement dans la calandre (Figure I.8) ;
4. Le coût d'installation et d'exploitation.

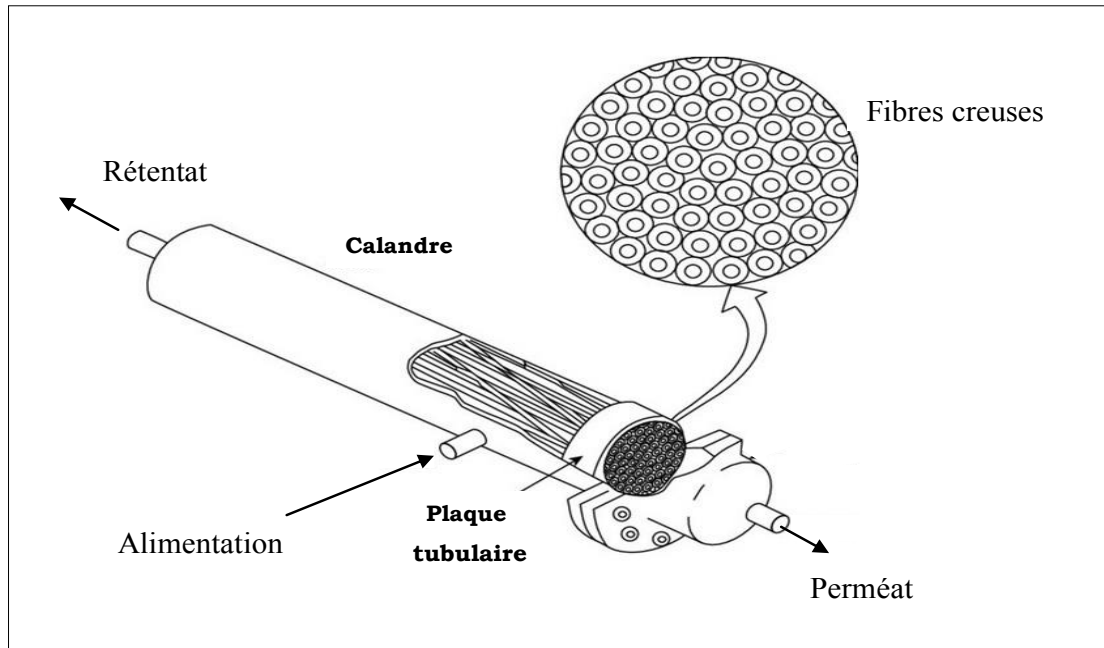


Figure I.7 : Module à fibres creuses [34].

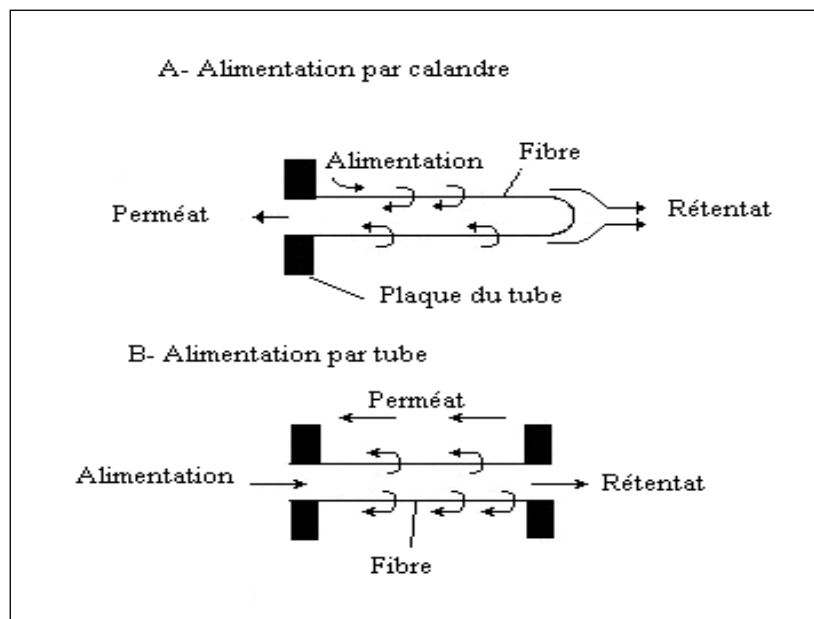


Figure I.8 : Modes d'alimentation des modules.

Les modules spirales et les modules à fibres creuses sont les modules membranaires les plus utilisés pour la séparation des gaz. Dans notre travail on se limitera à l'étude d'un module membranaire à fibre creuse.

I.2.6. Modes d'écoulement du fluide à travers la membrane

Selon le mode de passage du fluide à travers la membrane, les procédés de séparation membranaires sont classés en :

I.2.6.1. Écoulement frontales

Le flux d'alimentation est perpendiculaire au perméat (Figure I.9);

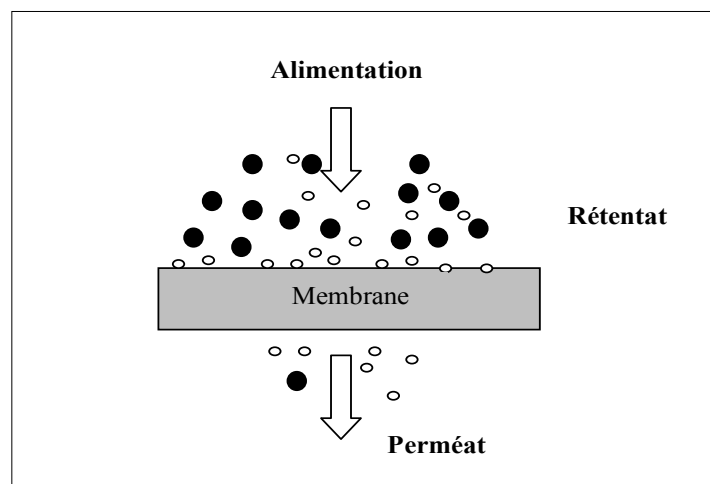


Figure I.9 : Schéma d'écoulement frontal.

I.2.6.2. Écoulement tangentiels

Le flux d'alimentation est parallèle au perméat (Figure I.10), trois possibilités se présentent :

- écoulement à co-courant : Les flux d'alimentation et de perméat s'écoulent dans la même direction de part et d'autre des fibres, cet écoulement est également nommé écoulement parallèle ;
- écoulement à contre-courant : les deux flux d'alimentation et de perméat circulent chacun d'un côté de la membrane mais dans des directions opposées ;
- écoulement à courants croisés : une des phases s'écoule parallèlement aux fibres creuses tandis que la seconde circule de manière perpendiculaire aux fibres.

La plupart des procédés de séparation membranaires mis en œuvre actuellement dans l'industrie utilise le mode tangentiel et notre étude expérimentale concernera à ce mode d'écoulement (co-courant et contre-courant).

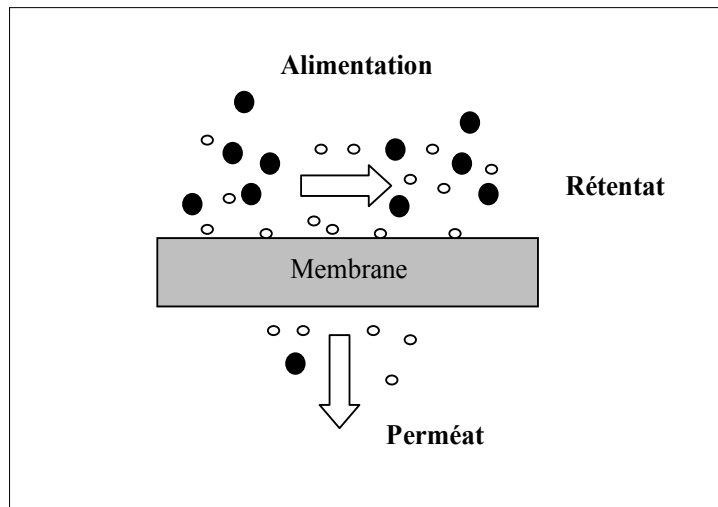


Figure I.10 : Schéma d'écoulement tangentiel.

La Figure I.11 illustre les géométries d'écoulement dans les techniques de séparation membranaires.

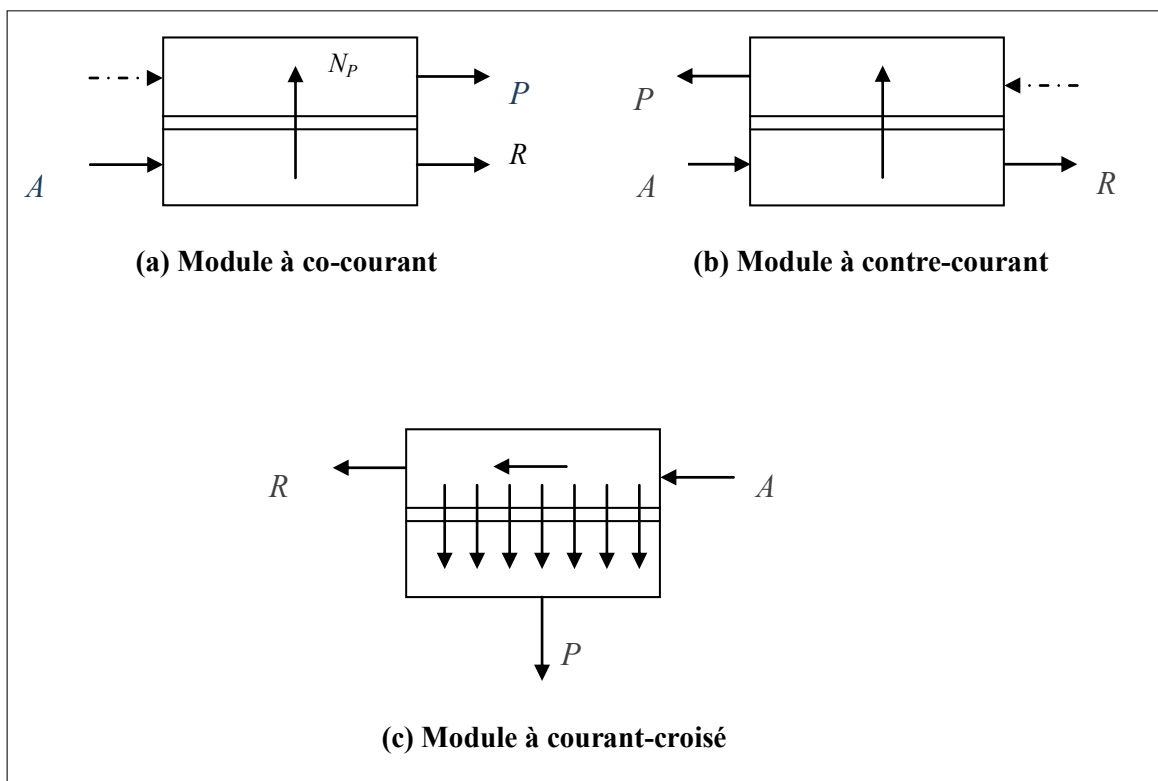


Figure I.11 : Schéma des différents modes d'écoulements dans les modules membranaires.

I.3. Conclusion

Ce chapitre fournit une discussion sur les membranes et les processus membranaires afin de fournir une compréhension approfondie des principes fondamentaux de la membrane. La technologie des membranes s'est développée et est devenue des systèmes de séparation viables basés sur son concept et son fonctionnement simples, sa nature modulaire, sa facilité de mise à l'échelle. Recherche et le développement de cette technologie se développe pour un large éventail d'applications industrielles, à savoir le traitement des eaux usées, la séparation des gaz, la récupération d'huile, les conversions chimiques, etc.

Chapitre II

La perméation gazeuse et théorie du transport membranaire

Chapitre II : La perméation gazeuse et théorie du transport membranaire

II.1. Introduction

La perméation gazeuse est un procédé de séparation qui repose sur la différence de vitesse de perméation à travers une membrane des composants d'un mélange gazeux. Un flux d'alimentation à haute pression est porté au contact de la membrane. La fraction la plus perméable de ce flux va traverser préférentiellement la membrane sous l'effet d'une différence de pression partielle des composants. La fraction de gaz perméée, nommée perméat, est enrichie en gaz les plus perméables (ceux qui ont la vitesse de perméation la plus élevée). La fraction de gaz non perméée, désignée par le terme rétentat (ou résidu), est concentrée en espèces les moins perméables (vitesses de perméation les plus faibles) [6].

II.2. Historique de séparation de gaz par membrane

La technologie de séparation des gaz par membrane s'est principalement développée au cours des dernières décennies, bien que l'étude de la séparation des gaz ait une longue histoire. Thomas Graham a d'abord proposé le concept du mécanisme de diffusion-solution en 1866 pour expliquer la perméation sélective des gaz [6]. La théorie de Graham a considérablement contribué à la connaissance des phénomènes de diffusion de gaz avec la loi de Fick, qui définit quantitativement le transport de masse entraîné par gradient de concentration.

De 1943 à 1945, la loi de diffusion de Graham a été exploitée pour la première fois, pour séparer des isotopes à grande échelle par une membrane microporeuse. Cependant, malgré la disponibilité de matériaux polymères intéressants, la technologie de fabrication des membranes n'était pas suffisamment avancée à ce moment-là pour fabriquer des systèmes de membranes de séparation de gaz utiles à partir de ces polymères.

À la fin des années 1960 et au début des années 1970, le développement de membranes asymétriques à haut flux et de modules membranaires à grande surface pour les applications d'osmose inverse a fourni la base de la technologie moderne de séparation des gaz membranaires [6]. En 1980, Monsanto a lancé sa membrane Prism pour la séparation de l'hydrogène [35]. Le succès de Monsanto a encouragé d'autres entreprises à faire progresser leurs propres technologies de membrane.

Au milieu des années 1980, Cynara, Separex et Grace Membrane Systems produisaient des usines à membranes pour éliminer le dioxyde de carbone du méthane dans le gaz naturel. Dow a également lancé son premier système de membrane commercial pour la séparation de l'azote de l'air à peu près au même moment. L'application des membranes de séparation de gaz s'étend à une grande variété d'autres applications allant de la déshydratation de l'air et du gaz naturel à l'élimination des vapeurs organiques de l'air et des flux d'azote [5].

Une croissance plus poussée de la séparation membranaires des gaz dans différents domaines est attendue en raison de vastes activités de recherche visant à introduire des technologies d'économie d'énergie en se concentrant sur : la création de matériaux membranaires avancés, le développement de modules à haut rendement avec une grande surface par volume unitaire, phénomènes de transport microscopique à l'intérieur de la membrane et méthode de fabrication à grande vitesse [36].

II.3. Types de membranes de séparation de gaz

La plupart des membranes de séparation de gaz sont constituées de polymères. La membrane à haute perméabilité et sélectivité est la plus recherchée pour les processus de séparation de gaz spécifiques ainsi que d'autres propriétés telles que la stabilité, la minceur, le faible coût et la possibilité de conditionnement en modules à surface élevée. Les membranes peuvent être configurées sous forme plate ou tubulaire.

Avant de poursuivre plus en avant sur les membranes polymères de perméation gazeuse, nous allons rappeler quelques éléments clés concernant les polymères.

Les polymères sont constitués de molécules ayant des chaînes atomiques très longues et une masse moléculaire élevée, que l'on appelle aussi macromolécules. Il est communément admis qu'à partir d'une masse moléculaire de 25 000 g/mol, le matériau est appelé polymère.

Il existe deux types d'organisations des réseaux macromoléculaires, donnant lieu à des polymères de propriétés très différentes. Dans les matériaux cristallins, les chaînes de molécules développent une structure physique très régulière et peuvent s'arranger les unes à côté des autres de façon répétitive et de manière assez proche pour créer des réseaux compacts organisés. Par opposition, les matériaux amorphes ne présentent pas d'organisation particulière. En effet, le matériau ressemble plutôt à un enchevêtrement désordonné de macromolécules. Mais les polymères sont le plus généralement composés à la fois de zones ordonnées cristallines et de zones amorphes sans organisation, on les appelle les polymères semi-cristallins [37].

À température ambiante, les polymères sont présents soit à l'état liquide soit à l'état solide. Un paramètre important des polymères est la température de transition vitreuse (T_g) qui caractérise le passage d'un matériau amorphe d'un état vitreux à un état caoutchouteux. Elle est différente pour chaque polymère, c'est pour cette raison qu'à température ambiante, on trouve des polymères à l'état caoutchouteux (les silicones) et d'autres à l'état solide (plexiglas).

Deux types de membranes polymériques sont largement utilisées dans le commerce pour les séparations de gaz : les polymères vitreux et caoutchouteux. Les membranes vitreuses sont rigides et ressemblent à du verre et fonctionnent en dessous de leurs températures de transition vitreuse. D'un autre côté, les membranes caoutchouteuses sont flexibles et souples et fonctionnent au-dessus de leurs températures de transition vitreuse. Généralement, les polymères caoutchouteux présentent une perméabilité élevée, mais une faible sélectivité, tandis que les polymères vitreux présentent une faible perméabilité mais une sélectivité élevée. Les membranes polymères vitreuses dominent les séparations de membranes industrielles en raison de leur sélectivité élevée en gaz et de leurs bonnes propriétés mécaniques [37]. Des polymères vitreux comme les polyimides sont utilisés pour la séparation CO_2/CH_4 ; les polysulfones sont utilisés dans les séparations H_2 et les membranes en acétate de cellulose sont utilisées pour éliminer le CO_2 et le H_2S du gaz naturel. Dans le domaine des polymères caoutchouteux, les polyuréthanes sont appliqués pour la séparation O_2/N_2 . Les polymères de silicium, en particulier les polydiméthylsiloxanes (PDMS), sont largement étudiés en raison de leur grand volume libre, de leur perméabilité élevée et de leur faible sélectivité [38].

Bien que les membranes poreuses et denses puissent être utilisées comme barrières sélectives de séparation des gaz, toutes les membranes commerciales actuelles de séparation des gaz sont basées sur des membranes polymères denses. La couche sélective des membranes de séparation des gaz doit être extrêmement mince pour atteindre des flux élevés. La plupart des membranes ont une épaisseur effective inférieure à $0,5\mu\text{m}$ [37].

Dans les années 1960, Loeb et Sourirajan ont inventé des membranes asymétriques extrêmement minces par un procédé de séparation de phase polymère. Ces membranes sont constituées d'une couche de peau mince, dense et non poreuse qui effectue la séparation, supportée sur un substrat finement microporeux fabriqué à partir du même matériau qui fournit une résistance mécanique. La formation d'une fine couche de peau sans défaut est très difficile. Un petit défaut de membrane peut réduire considérablement la sélectivité.

Dans les années 1980, Henis et Tripodi ont mis au point une nouvelle technique pour résoudre le problème des défauts membranaires. Ils ont utilisé un revêtement mince de matériaux caoutchouteux pour colmater les défauts des membranes. Les membranes inorganiques telles que les membranes métalliques et de carbone attirent également l'attention pour leur stabilité thermique élevée. Un autre type de membrane de séparation des gaz est appelé membrane composite. Les membranes composites sont constituées de deux couches ou plus de matériaux différents [5].

II.4. Mécanisme de transport de gaz à travers les membranes

Le transport de gaz dans la membrane est en fonction des propriétés de la membrane (structure physique et chimique du matériau constituant la membrane), de la nature de l'espèce perméante (taille, forme et polarité) et de l'interaction entre la membrane et le perméant. Le mécanisme de transport de gaz à travers les membranes varie selon les types de membranes impliquées. Les membranes disponibles pour la séparation des gaz sont subdivisées en deux principaux groupes, structures poreuses et non poreuses. L'écoulement convectif, la diffusion de Knudsen et le tamisage moléculaire sont les trois mécanismes acceptés pour les membranes poreuses. Le mécanisme le plus largement accepté pour le transport de gaz dans les membranes denses est le mécanisme de solution- diffusion. La Figure II.1 présente un schéma des mécanismes de transport de gaz pour les membranes poreuses et denses.

Dans le cas *des membranes poreuses*, le transport des gaz dépend fortement de la taille des pores et du libre parcours moyen des molécules gazeuses. Si les pores de la membrane sont suffisamment grands (de l'ordre de 1000 à 100000 Å), les gaz pénètrent à travers les pores de la membrane par écoulement convectif, la séparation ne peut avoir lieu. Si le diamètre des pores est similaire ou inférieure que le libre parcours moyen des molécules de gaz, la perméation des gaz est régie par la diffusion de Knudsen, dans ce cas les interactions entre les molécules et les parois des pores sont beaucoup plus probables que les interactions entre les molécules des gaz. Les petites molécules passent plus vite à travers la membrane [39]. Si le diamètre des pores est encore plus réduit (entre 5 et 20 Å), les molécules dont le diamètre est plus grand ne peuvent passer, et le mécanisme est appelé tamisage moléculaire.

Les membranes denses sont caractérisées par un mécanisme de transfert différent de celui des membranes poreuses. Dans les membranes à structure non poreuse, les molécules du gaz se dissolvent à l'intérieur de la membrane à l'interface gaz-membrane. Elles sont transportées à travers la membrane par le mécanisme de diffusion jusqu'au côté du perméat, et sont ensuite relâchées par dissolution. Le mécanisme de transfert est donc une combinaison de phénomène thermodynamique (solution) et cinétique (diffusion). Le modèle ainsi composé est appelé modèle solution-diffusion [6, 11, 40, 41].

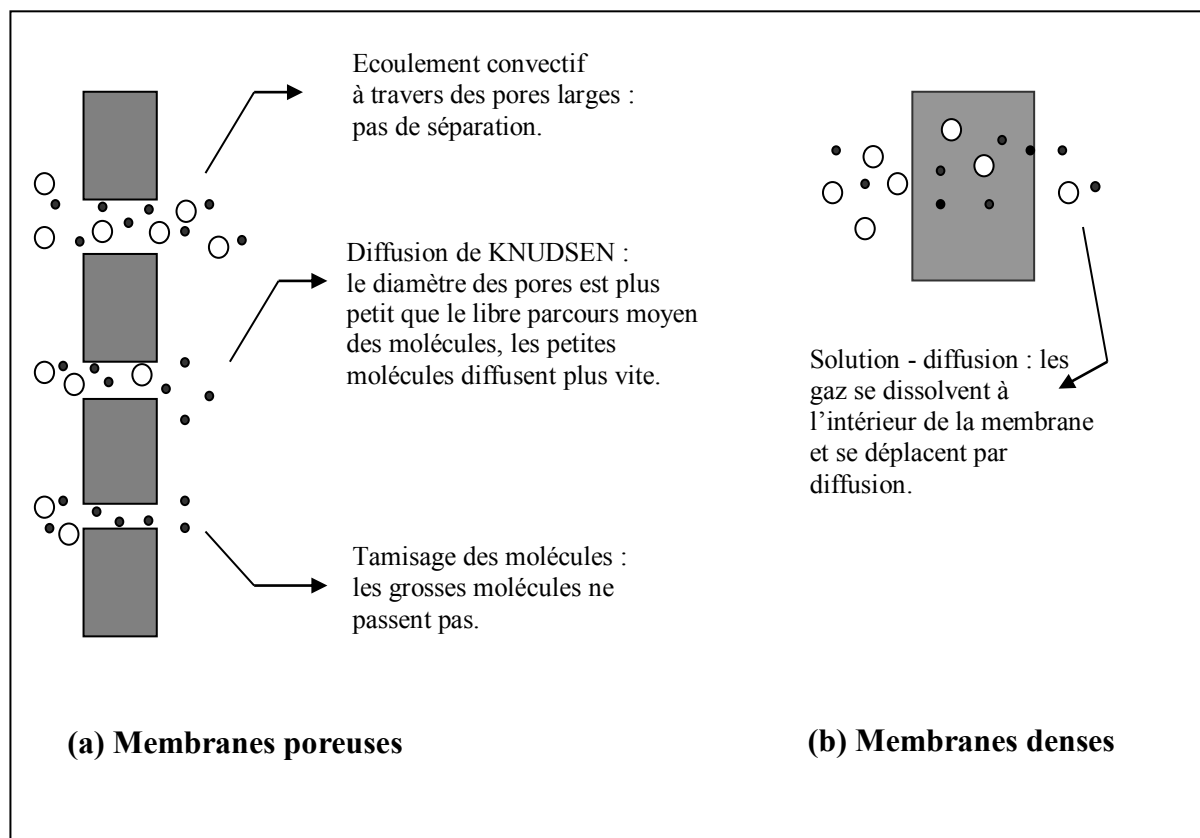


Figure II.1: Mécanismes de perméation des gaz à travers des membranes poreuses et denses [41].

Dans ce travail on se limite à l'étude des membranes non poreuses.

II.4.1. Equations générales du transport

La théorie du transport par diffusion repose sur une analogie avec les phénomènes d'écoulement.

II.4.1.1. Modèle de friction

Lorsqu'une particule i se déplace d'un mouvement lent, rectiligne et uniforme dans un milieu visqueux, elle est soumise à deux forces de sens opposées : une force motrice F_i s'exerçant sur une mole (Newton.mole⁻¹) et une force F_{ri} opposée au mouvement, proportionnelle à sa vitesse v_i , due à la résistance exercée par le milieu (Figure II.2) [42] :

$$F_{ri} = -f \times v_i \quad (\text{II. 1})$$

f : coefficient de friction.

Il existe une relation linéaire entre la force motrice et la vitesse : la constante de proportionnalité est la mobilité u_i :

$$v_i = u_i \times F_i \quad (\text{II. 2})$$

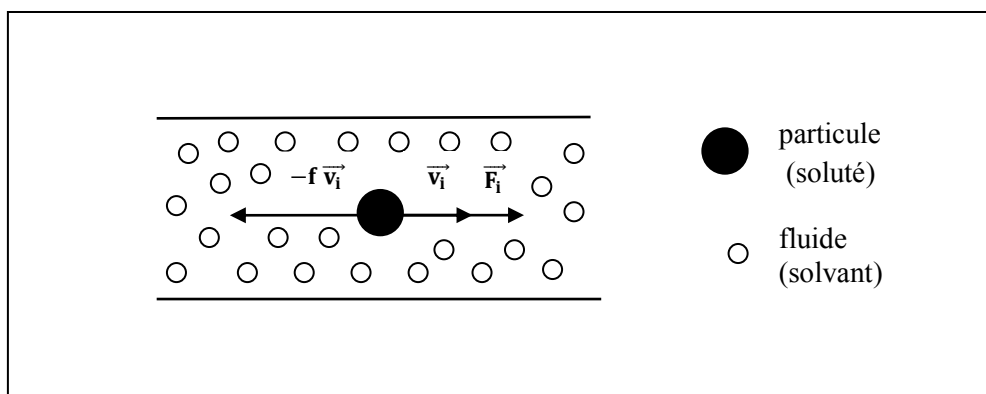


Figure II.2 : Illustration du modèle de friction.

Le flux molaire local J_i dans le cas d'un transport unidirectionnel est le produit de la vitesse par la concentration molaire locale C_i :

$$J_i = u_i \times C_i \times F_i \quad (\text{II. 3})$$

J_i : s'exprime en mole.m⁻².s⁻¹, et C_i en mole.m⁻³.

Si le milieu est un fluide en mouvement, animé localement d'une certaine vitesse v , il faut tenir compte de la contribution du terme convectif au transport ; le flux molaire local s'exprime alors par :

$$\mathbf{J}_i = \mathbf{u}_i C_i \mathbf{F}_i + v C_i \quad (\text{II. 4})$$

v : est la vitesse de déplacement du milieu.

II.4.1.2. Force motrice du transport

La caractéristique commune à tout transport est de dissiper de l'énergie. Cette dissipation d'énergie correspond au déplacement d'une force motrice, qui est l'opposé d'un gradient de potentiel. Celui-ci, somme des énergies (chimiques, de pression, électriques, thermique...) molaires acquises sous l'effet des interactions diverses entre l'espèce qui se déplace et son environnement, est appelé potentiel électrochimique, général Φ_i (en joule.mole⁻¹) [42] :

$$\Phi_i = \mu_i + \int_{P_0}^P V_i dP + z_i F U - \int_{T_0}^T S_i dT + \dots \quad (\text{II. 5})$$

Le potentiel chimique μ_i s'exprime comme suit :

$$\mu_i = \mu_{i0} + RT \ln a_i \quad (\text{II. 6})$$

a_i : est l'activité locale (sans dimension) de l'espèce i , P_0 , T_0 , et μ_{i0} : sont les pressions, températures et potentiels chimiques de référence.

La force motrice aurait donc pour expression algébrique :

$$\mathbf{F}_i = - RT \frac{(d \ln a_i)}{dx} - V_i \frac{dP}{dx} - z_i F \frac{dU_i}{dx} + S_i \frac{dT}{dx} + \dots \quad (\text{II. 7})$$

La pression P s'exprime en Pascal, le volume molaire V_i en m³.mole⁻¹, la valence z_i en moles de charges (ou équivalent) par moles d'ions, le Faraday F en coulomb par mole de charge ou équivalent, le potentiel électrique U en volt, la température T en Kelvin et l'entropie molaire partielle S_i en joule.mole⁻¹.K⁻¹.

II.4.1.3. Diffusion : loi de Fick

Le point de départ de la description mathématique de la diffusion dans les membranes est la proposition, solidement basée sur la thermodynamique, que les forces motrices de la pression, de la température, de la concentration et du potentiel électrique sont inter liées et que la force motrice globale produisant le mouvement d'une espèce est le gradient du potentiel chimique.

Nous commencerons par l'exemple le plus simple, la diffusion isotherme ($\frac{dT}{dx} = 0$) et isobare ($\frac{dP}{dx} = 0$) d'un soluté moléculaire ($z = 0$) dans une solution idéale (l'activité s'identifie à la concentration), en l'absence d'une force extérieure, l'équation (II. 7) devient :

$$F_i = -RT \frac{(d \ln a_i)}{dx} = -\left(\frac{RT}{a_i}\right) \frac{da_i}{dx} = -\left(\frac{RT}{C_i}\right) \frac{dC_i}{dx} \quad (\text{II. 8})$$

En remplaçant l'équation (II. 8) dans l'équation (II. 3), le flux molaire local s'exprime alors comme suit :

$$J_i = -u_i RT \frac{dC_i}{dx} \quad (\text{II. 9})$$

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} \quad (\text{première loi de Fick}) \quad (\text{II. 10})$$

Où

$$D_i = u_i RT \quad (\text{II. 11})$$

D_i est appelé coefficient de diffusion ou diffusivité du gaz i (m^2/s).

Ce coefficient est plus facile à utiliser que la mobilité car il est accessible par plusieurs méthodes [42].

L'équation du transport d'une espèce (équation (II. 4)), s'écrit donc finalement :

$$J_i = -\left(\frac{D_i(x) C_i(x)}{RT}\right) \frac{d\Phi_i(x)}{dx} + v C_i(x) \quad (\text{II. 12})$$

II.4.1.3.1. Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion (D) est un terme cinétique qui reflète la mobilité des molécules diffusantes dans le polymère. Le processus de diffusion a une vitesse plus faible que la relaxation de la matrice polymère. Le coefficient de diffusion est alors indépendant du temps et de l'espace. Il est lié à la mobilité des molécules diffusantes et au volume libre du polymère. La valeur de la diffusivité dépend de la nature de l'espèce qui diffuse, ainsi que de la concentration du composé i et d'autres facteurs parmi lesquels la température.

Pour les gaz non condensables, le coefficient de diffusion est normalement considéré comme constant, c'est-à-dire indépendant de la concentration. Pour les gaz condensables, il est généralement considéré comme dépendant de la concentration en raison du gonflement de la membrane polymère ou de l'interaction conduisant à des changements morphologiques [43].

Le transport d'un gaz i à travers une membrane polymère homogène isotrope est régi par les lois de Fick (équations (II. 13) et (II. 14)) :

$$J_i = - D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (\text{1ère loi de Fick}) \quad (\text{II. 13})$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (\text{2ème loi de Fick}) \quad (\text{II. 14})$$

Où $\frac{\partial C_i}{\partial x}$ est le gradient de concentration du gaz i selon la direction x allant de la face amont à la face aval de la membrane.

II.4.1.3.2. Régime stationnaire

Soit une zone de diffusion qui sépare deux zones homogènes (1) et (2). Après établissement du régime stationnaire, où les concentrations dans la zone de diffusion ne varient plus en fonction du temps ; le flux molaire J_i est donc le même dans toute la zone de diffusion.

La diffusivité peut se déduire du profil des concentrations $C_i(x)$, et vice-versa.

La diffusivité D_i peut être considéré comme constante, le gradient de concentration est aussi constant, et le profil est donc linéaire (Figure II.3) [42].

L'intégration de la première loi de Fick sur l'épaisseur l de la zone est alors immédiate, et permet d'exprimer le flux molaire en fonction de la différence de concentration :

$$J_i = -D_i \frac{(C_{i,2} - C_{i,1})}{l} \quad (\text{II. 15})$$

où $C_{i,1}$ et $C_{i,2}$ sont respectivement les concentrations du gaz i sur les faces amont et aval de la membrane, et l est l'épaisseur de la membrane.

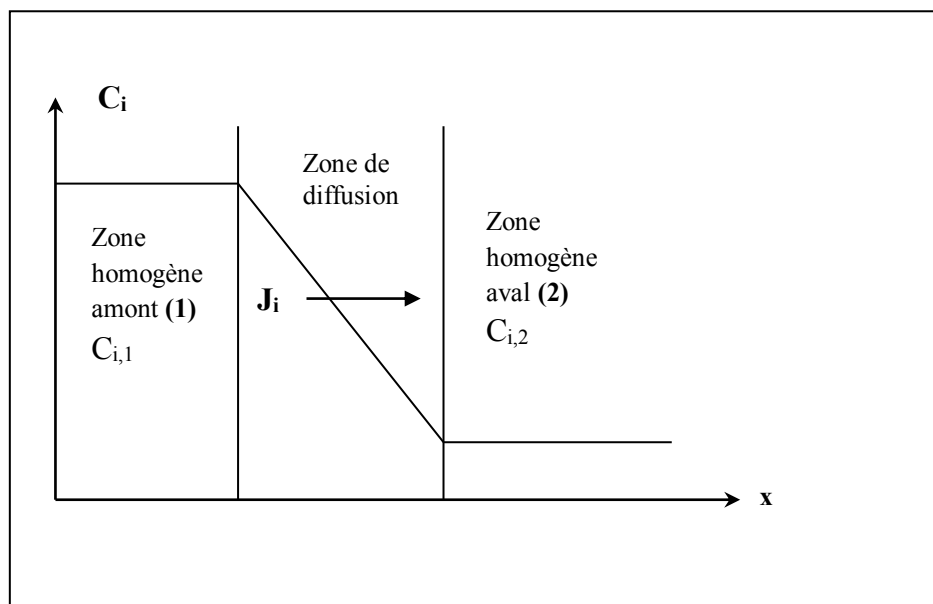


Figure II.3 : Profil de concentration en régime stationnaire de diffusion, à diffusivité constante.

II.4.2. Séparation des gaz par les membranes denses : Processus de Solution-Diffusion

Un mélange de gaz est séparé en raison des différences de solubilité et de mobilité des composants gazeux dans la matrice de la membrane. Tous les procédés commerciaux de séparation de gaz actuels sont basés sur la membrane polymère dense.

Le mécanisme de solution- diffusion est largement utilisé par la majorité des chercheurs pour décrire le transport des gaz dans des membranes non poreuses [44].

Selon cette théorie, ce transport est réalisé en trois étapes consécutives, et s'accompagne du franchissement de deux interfaces (Figure II.4) :

1. le gaz se dissout dans la membrane à haute pression;
2. les molécules de gaz pénétrant diffusent à travers la membrane sous la différence des concentrations de part et d'autre de la membrane;
3. les molécules de gaz se désorbent au côté basse pression de la membrane [44].

La perméation du gaz est contrôlée par la diffusion des molécules de gaz pénétrant dans la matrice de la membrane, tandis que les équilibres de sorption/désorption sont supposés être établis aux deux interfaces entre le gaz et la membrane.

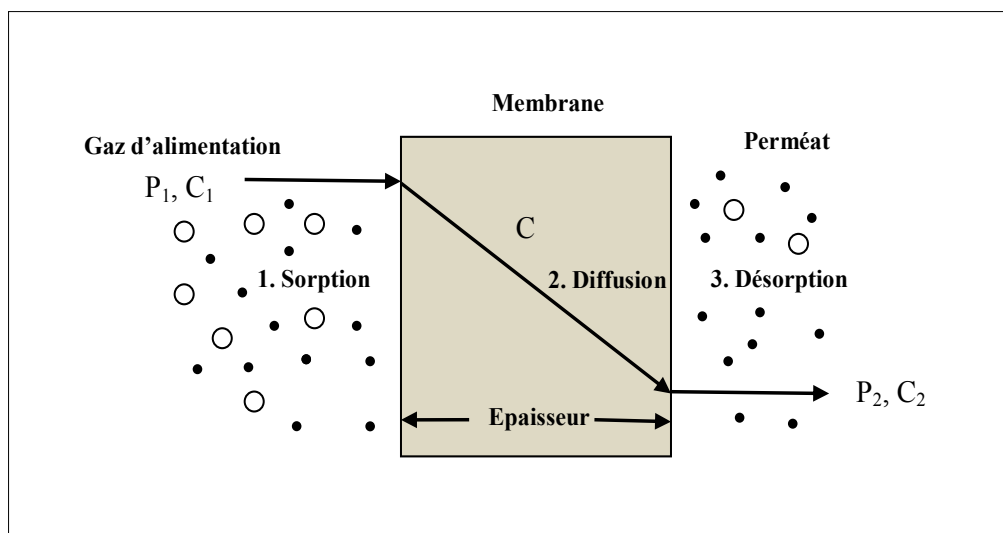


Figure II.4 : Schéma du mécanisme de solution-diffusion.

Le flux molaire local en tout point de la membrane, et pour une vitesse d'entraînement nulle, s'exprime par la relation différentielle (II. 16) :

$$J_i = - \left(\frac{D_i(x) C_i(x)}{RT} \right) \frac{d\Phi_i(x)}{dx} \quad (\text{II. 16})$$

II.4.2.1. Hypothèses du transport isobare et isotherme

Deux hypothèses simplificatrices peuvent être envisagées : la première est le transport isobare dont le terme $V_i dP/dx$ est nul en tout point de la membrane, et la deuxième hypothèse est le transport isotherme où la force thermique $S_i dT/dx$ n'y intervient.

II.4.2.1.1. Transport isobare

Les membranes sont généralement montées sur un support rigide et poreux pour éviter le problème d'éclatement (Figure II.5). Parfois, si la membrane est assez résistante, ce sont les forces de cohésion qui équilibrent la différence de pression, en formant une certaine courbure. La pression reste donc invariable en tout point de la membrane. Mais elle chute brusquement lorsqu'on franchit l'interface aval. De ce fait le gradient de pression est nul, et la diffusion à travers la membrane est isobare [42].

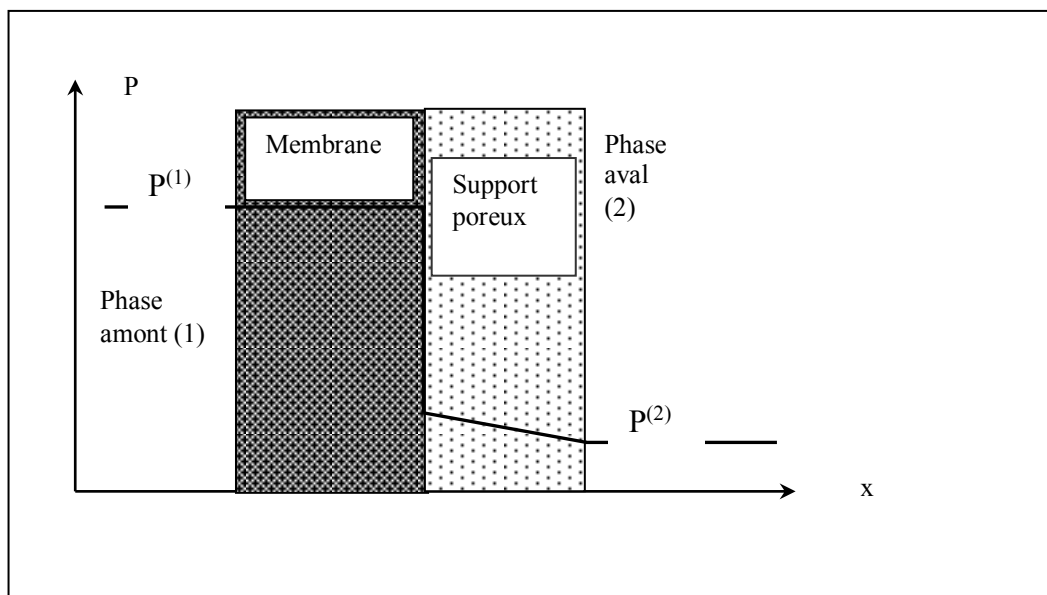


Figure II.5 : Profil de la pression dans une membrane dense [42].

II.4.2.1.2. Transport isotherme

La faible épaisseur de la membrane implique un gradient de température négligeable. Ceci rend la diffusion à travers la membrane quasi-isotherme.

En prenant en considération ces deux hypothèses, et en absence d'interactions électriques l'équation (II. 16) s'écrit :

$$J_i = - D_i(x) C_i(x) \frac{d \ln a_i(x)}{dx} \quad (\text{II. 17})$$

L'activité interne est exprimée en fonction de la concentration interne et un coefficient d'activité interne Γ_i :

$$a_i(x) = \Gamma_i(x) C_i(x) \quad (\text{II. 18})$$

$$\begin{aligned} d \ln a_i(x) &= d \ln (\Gamma_i(x) C_i(x)) \\ &= \frac{d(\Gamma_i(x) C_i(x))}{\Gamma_i(x) C_i(x)} \end{aligned} \quad (\text{II. 19})$$

D'où :

$$J_i = -D_i(x) \left[\frac{dC_i(x)}{dx} + \left(\frac{C_i(x)}{\Gamma_i(x)} \frac{d\Gamma_i(x)}{dx} \right) \right] \quad (\text{II. 20})$$

Le premier terme correspond à la première loi de Fick ; Le second terme tient compte de la déviation par rapport à l'idéalité, et s'annule lorsque la sorption est idéale, l'équation (II. 20) devient alors identique à équation (II. 10), et leur intégration pour les concentrations entre les deux côtés de la membrane et pour une diffusivité constante conduit à la loi intégrale de Fick (l'équation (II. 15)).

II.4.2.2. Perméabilité, perméance et sélectivité

Les performances séparatrices d'une membrane sont déterminées par sa capacité à transporter le plus rapidement possible une quantité maximale de gaz, et par sa capacité à séparer le plus efficacement possible les différents gaz d'un mélange. Les performances d'une membrane de séparation de gaz dépendent de la nature du matériau constituant la couche sélective, mais aussi des conditions de mise en œuvre du matériau membranaire [45].

Il est en effet important que la membrane présente :

- Une couche sélective de faible épaisseur pour avoir un flux spécifique de gaz acceptable pour l'industrie ;
- Une bonne résistance mécanique permettant d'appliquer une différence de pression transmembranaire amont-aval importante ;
- La plus grande surface possible de membrane par unité de volume.

La diffusion de gaz à travers une membrane homogène non poreuse à l'état stationnaire peut être décrite par la première loi de Fick [46, 47]. Pour la diffusion unidimensionnelle, le flux de perméation à travers la membrane est donné par l'équation (II. 10).

La solubilité (S_i) donne une mesure de la quantité de gaz qui passe à travers la membrane dans des conditions d'équilibre. Si la solubilité du gaz dans la membrane est faible, la concentration du gaz dans la membrane peut être considérée comme proportionnelle à la pression, semblable à celle de la loi d'Henry [48].

$$C_i = S_i \times P_i \quad (\text{II. 21})$$

C_i : concentration du constituant i dans la membrane (mol/m^3),

S_i : constante de solubilité du gaz i ($\text{mol/m}^3 \text{MPa}$),

P_i : pression partielle du constituant i (MPa).

En remplaçant l'équation (II. 21) dans l'équation (II. 10) :

$$J_i = -D_i \cdot S_i \frac{dP_i}{dx} \quad (\text{II. 22})$$

L'intégration de l'équation (II. 22), P de P_F à P_P , et x de 0 à l'épaisseur l donne :

$$J_i = \frac{-D_i \cdot S_i \cdot \Delta P}{l} \quad (\text{II. 23})$$

$$J_i = \frac{D_i \cdot S_i (P_{Fi} - P_{Pi})}{l} \quad (\text{II. 24})$$

J_i : flux molaire de perméation du composant i (mole.m⁻².s⁻¹),

P_{Fi} et P_{Pi} sont les pressions partielles du constituant « i » dans l'alimentation et dans le perméat, respectivement.

l : épaisseur de la membrane (m).

Le produit $D_i \cdot S_i$ peut être défini comme ρ_i , appelé la perméabilité de la membrane et c'est une mesure de la capacité de la membrane à imprégner le gaz. La perméabilité c'est un paramètre essentiel dans le domaine des membranes polymériques. Ce paramètre prend en compte les contributions de sorption (coefficient de solubilité S) et de diffusion (coefficient de diffusion D) du pénétrant.

$$\rho_i = D_i \cdot S_i \quad (\text{II. 25})$$

ρ_i : perméabilité de la membrane pour le gaz i (mol.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹).

Beaucoup d'auteurs utilisent le Barrer, unité qui correspond à 3,34.10⁻¹³ (mol.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹).

En remplaçant l'équation (II. 25) dans l'équation (II. 24) on obtient :

$$J_i = \frac{\rho_i \cdot (P_{Fi} - P_{Pi})}{l} \quad (\text{II. 26})$$

L'équation (II. 26) sera utilisée pour le reste de ce travail.

Le flux normalisé par unité de pression est appelé « perméance » Π_i en « mol./(m².s. Pa) ». Il existe d'autres unités de mesure de la perméance. Cependant, nous faisons le choix d'utiliser les unités du système international (SI) dans notre étude. La perméance multipliée par l'épaisseur de la membrane (m) correspondra à la perméabilité ρ_i (mol.m/(m².s. Pa)) :

$$J_i = \frac{\rho_i}{l} (P_{Fi} - P_{Pi}) = \Pi_i (P_{Fi} - P_{Pi}) \quad (\text{II. 27})$$

Π_i : perméance du gaz i (mol./(m².s. Pa)).

La mesure de la capacité d'une membrane à séparer deux gaz i et j est le rapport de leurs perméabilités α_{ij} , appelé sélectivité membranaire.

Dans le cas des gaz purs (gaz i et j), la sélectivité idéale α_{ij} est définie par le rapport des perméabilités p_i et p_j :

$$\alpha_{ij} = \frac{p_i}{p_j} = \left(\frac{D_i}{D_j}\right) \left(\frac{S_i}{S_j}\right) = \frac{\Pi_i}{\Pi_j} \quad (\text{II. 28})$$

II.5. Processus et principales applications de la perméation gazeuse

La séparation gazeuse par membrane, bien qu'elle soit connue depuis le début du XIX^{ème} siècle, n'a vu apparaître des applications industrielles qu'à partir des années 80 par la mise au point des membranes asymétriques.

La séparation des gaz par membrane implique à la fois la séparation des gaz non condensables et la séparation des gaz condensables et vapeurs. Le Tableau II.1 résume les membranes et les modules membranaires pour quelques applications de séparation de gaz. Les principaux procédés et applications de séparation de gaz ont été examinés par [5, 6, 41, 43].

Tableau II.1 : Membranes et modules membranaires pour diverses applications de séparation de gaz [6].

Application	Membrane typique	Sélectivité (α)	Perméance (GPU*)	Conception de module couramment utilisée
O ₂ /N ₂	Polyimide	6 - 7	1 - 2	Fibre creuse
H ₂ /N ₂	Polysulfone	100	10 - 20	Fibre creuse
CO ₂ /CH ₄	Acétate de cellulose	15 - 20	2 - 5	Spirale ou fibre creuse
COV/N ₂	Caoutchouc en silicone	10 - 30	100	Spirale
H ₂ O/Air	Polyimide	> 200	5	Capillaire – alimentation côté alésage

*1GPU= 10⁻⁶ cm³ (STP)/cm².s.cmHg, ou 3.35×10⁻¹⁰ mol/m².s.Pa en unité SI.

II.5.1. Séparation de gaz non condensable

Les gaz non condensables (ou gaz permanents) sont les gaz dont la température critique est inférieure à la température ambiante, et ils ne se condensent même lorsqu'une pression très élevée est appliquée à température ambiante (par exemple H₂, N₂, O₂ et He).

II.5.1.1. Séparation de l'hydrogène

La séparation de l'hydrogène du N₂ dans les flux de gaz de purge de synthèse d'ammoniac est la première application commerciale à grande échelle de la séparation des gaz par membrane. L'hydrogène est un petit gaz non condensable, qui est hautement perméable par rapport aux autres gaz dans les polymères vitreux.

Les premiers matériaux de membrane utilisés pour la séparation de l'hydrogène sont, la polysulfone et l'acétate de cellulose, et maintenant une variété de matériaux de membrane sont utilisés, y compris les polyimides, le polyaramide ou la polysulfone bromée [6].

Récemment, les applications à grande échelle de la récupération de l'hydrogène ont été étendues aux gaz résiduaux dans les raffineries en raison de l'augmentation de la demande d'hydrogène dans les raffineries avec des réglementations environnementales de plus en plus strictes et matières premières brutes plus lourdes. Les problèmes qui affectent cette application sont la fiabilité de la membrane, causée par l'encrassement, la condensation des vapeurs d'hydrocarbures sur la surface de la membrane.

Ces problèmes peuvent être résolus en développant des membranes plus robustes ou en utilisant de meilleures des techniques de prétraitement pour réduire le point de rosée de l'hydrocarbure dans les flux de gaz d'alimentation à traiter par membranes.

II.5.1.2. Séparation oxygène/azote

La production d'azote à partir de l'air est le plus important procédé de séparation de gaz par membrane. La séparation de l'oxygène et de l'azote dans les membranes polymères est également basée sur des différences de diffusivité et de solubilité dans le matériau de la membrane. Actuellement, les matériaux polymères sont dominants car ils peuvent être transformés facilement et de manière rentable en membranes même si les sélectivités des polymères ne sont pas nécessairement les plus élevées. Parmi de nombreux matériaux polymères, seuls quelques polymères couvrent plus de 90% de toutes les membranes de séparation de gaz qui sont installées dans le commerce.

Contrairement aux grandes usines produisant de l'oxygène, les systèmes membranaires sont relativement simples. Ils peuvent fonctionner en continu dans les conditions ambiantes [49].

Les membranes actuelles ont des sélectivités O_2/N_2 allant jusqu'à 8 et peuvent générer un produit azoté à 99% avec une récupération globale d'azote de 50% à une pression de fonctionnement de 0,8 à 1,0 MPa.

Il est beaucoup plus difficile de produire de l'oxygène de haute pureté à partir de l'air que de l'azote de haute pureté en raison de la faible concentration d'oxygène dans l'alimentation que de l'azote et le produit d'oxygène se trouve du côté perméat de la membrane. Pour être compétitif avec la technologie cryogénique actuelle, des membranes avec une sélectivité élevée et un flux élevé sont nécessaires. Les membranes de transport facilité sont l'une des approches pour améliorer la perméabilité de la membrane. Dans ces membranes, un composé porteur complexant l'oxygène agit comme une navette pour transporter sélectivement l'oxygène à travers la membrane [50]. Cependant, la stabilité du support est toujours un problème pour les applications à grande échelle.

II.5.2. Séparation des gaz condensable et des vapeurs

Les gaz condensables sont les gaz ou vapeurs qui pourraient être condensés à la température ambiante, on peut citer quelques exemples :

II.5.2.1. Séparation du dioxyde de carbone

Le rôle du dioxyde de carbone (CO_2) dans le réchauffement climatique est l'un des problèmes environnementaux contemporains les plus importants et il est donc nécessaire de disposer de technologies qui minimisent le rejet de CO_2 dans l'atmosphère.

Parmi les sources d'émissions de CO_2 sont, les centrales électriques utilisant des combustibles fossiles (en particulier le charbon et les hydrocarbures lourds), les raffineries de pétrole, les usines de gaz naturel et certaines usines chimiques sont les plus grandes sources ponctuelles de CO_2 et méritent donc attention particulière. Dans les cas précités, le CO_2 est rejeté dans l'atmosphère sous forme de mélanges avec d'autres constituants, principalement N_2 , H_2O vapeur, O_2 , CO , SO_x , NO_x et/ou particules [51].

Dans ce contexte, la séparation et le stockage du CO_2 est une nécessité absolue en ce moment pour préserver l'écologie de notre planète. Diverses technologies de capture du CO_2 peuvent être utilisées, notamment l'absorption, l'adsorption, les membranes, etc.

Dans la plupart des centrales électriques, la technologie d'absorption par amine est utilisée pour séparer le CO₂ des flux de gaz à haute pression.

Les développements récents dans le domaine des membranes polymères, et en particulier la préparation de membranes de séparation de gaz hautes performances, sont une alternative vitale pour les applications de séparation du CO₂.

L'élimination du dioxyde de carbone est le seul procédé de séparation du gaz naturel par membrane actuellement pratiqué à grande échelle [6]. Un des avantages de la séparation membranaire du CO₂ est tout d'abord son mode de fonctionnement en continu contrairement aux procédés d'absorption et d'adsorption où, une fois la capacité de stockage atteinte, il faut régénérer le solvant (ou le solide) pour le réutiliser.

Quelques auteurs rejettent la possibilité d'une telle application en raison de la faible force motrice ou le besoin de séparation à plusieurs étages due aux limites de séparation des membranes [52] tandis que d'autres auteurs soutiennent que l'utilisation des membranes offre des avantages significatifs vis-à-vis des procédés d'absorption sur amines [53–55].

Malgré la configuration d'écoulement simple et le faible entretien, seuls les systèmes de membranes à petite échelle peuvent concurrencer les systèmes d'absorption d'amine traditionnels principalement en raison de la sélectivité et du flux limités des membranes actuelles. Le gonflement de la membrane causé par le dioxyde de carbone et les hydrocarbures réduira considérablement la sélectivité de la membrane.

Les polymères vitreux et les polymères caoutchouteux peuvent être utilisés pour la séparation du CO₂. Les membranes polymères à base de celluloses, polyamides, polysulfones, polycarbonates ou polyetherimides ont été les plus étudiées et sont largement utilisées dans l'industrie [56]. Leur attraction principale est leur facilité de production, aussi bien que leur résistance mécanique de plus, les facteurs de séparation que possèdent ces types de membranes pour des mélanges CO₂/N₂ sont typiquement élevés (>20), mais en contrepartie leurs perméances sont faibles (<10⁻⁹ mol.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹). Une autre application d'un intérêt croissant est la séparation du CO₂ des gaz de combustion. Pour ce processus, un problème critique est l'énergie utilisée pour alimenter les compresseurs ou les pompes à vide pour la séparation. La quantité de gaz de combustion à traiter est très importante avec une pression de source relativement faible. L'augmentation de la pression de fonctionnement augmentera la productivité de la membrane, mais ceci au détriment des coûts de compression accrus.

Compte tenu du coût de la compression de gaz, des membranes avec une perméance élevée et une sélectivité raisonnable sont nécessaires pour rendre le processus de séparation

économique. Cependant, cette technologie ne possède pas la maturité des opérations conventionnelles et nécessite encore de nombreux efforts de recherche et développement.

II.5.2.2. Séparation vapeur/gaz

Dans la séparation des mélanges vapeur/gaz, les membranes utilisées sont, soit des polymères caoutchouteux (tels que le caoutchouc de silicone, qui peut pénétrer sélectivement la vapeur la plus condensable) soit un polymère vitreux (qui peut imprégner le plus petit gaz de préférence). Dans la plupart des applications industrielles, des membranes caoutchouteuses perméables à la vapeur sont utilisées en raison de leur à la fois flux de perméation et sélectivité élevés. Pour atteindre une concentration et une récupération de produit cible, des systèmes membranaires à plusieurs étages ou des systèmes hybrides combinant la perméation de vapeur avec la condensation ou la sorption sont souvent utilisés. Les membranes avec des sélectivités plus élevées sont nécessaires pour obtenir une meilleure efficacité du processus [6].

II.5.2.3. Séparation paraffine/oléfine

La membrane est une technologie prometteuse pour la séparation des oléfines légères de leurs paraffines associées car la distillation à basse température actuellement utilisée est intensive en capital et en énergie en raison des volatilités similaires des composants dans les mélanges. Certains travaux ont été réalisés en utilisant les membranes de solution- diffusion traditionnelles, telles que polyimide [57, 58]. Les sélectivités sont cependant faibles en raison de la plastification de la membrane.

Les membranes de transport facilité ont fait l'objet de beaucoup d'attention comme une technologie potentielle pour la séparation des oléfinique/paraffine.

Les membranes fabriquées à partir d'électrolytes polymères de poly(oxyde d'éthylène) et d'AgBF₄ ont montré une perméabilité et une sélectivité très élevées pour la séparation oléfine/paraffine [59, 60]. Cependant, ce type de membranes souffre de problèmes liés à la stabilité de la membrane [61, 62]. Des efforts supplémentaires sont nécessaires pour améliorer la stabilité de la membrane avant de pouvoir être utilisée pour des applications commerciales.

II.6. Caractéristiques de la séparation des gaz par membrane

Les caractéristiques les plus intéressantes de la séparation des gaz par membrane sont les suivantes [11, 63–65] :

- Absence de phénomènes de changement de phase et de température conduisant à une baisse des besoins énergétiques ;
- Faibles coûts de maintenance en raison de l'absence de pièces mobiles ;
- Fonctionnement facile de l'installation grâce à un processus continu et régulier ;
- Facilité de mise à l'échelle basée sur des données de laboratoire ou à l'échelle pilote grâce à la conception modulaire de la membrane ;
- Les membranes sont généralement présentées comme de simples dispositifs passifs. Les opérations sont en régime permanent ;
- Les membranes sont relativement compactes et légères, faciles à utiliser et à entretenir [66, 67] ;
- La séparation des gaz par membrane est respectueuse de l'environnement [67] (l'absence d'additifs chimiques, etc.) et généralement haute qualité des produits finis ;
- Les membranes peuvent être facilement combinées avec d'autres procédés de séparation dans la même installation (traitement hybride).

Cependant, il présente également certains inconvénients, qui contraignent son application dans différents systèmes. Les inconvénients du procédé à membrane comprennent l'encrassement dû à une alimentation contaminée, un procédé de fabrication coûteux et une incapacité à manipuler des substances corrosives. De plus, le processus de membrane polymère ne peut pas supporter des conditions de température élevée.

II.7. Conclusion

Nous nous sommes attachés, dans ce chapitre sur l'histoire de la séparation des gaz par membrane, les types de membranes polymères utilisées pour la séparation des gaz, le mécanisme de transport à travers les membranes, et les principes fondamentaux de la théorie du transport membranaire, le chapitre a également l'intention de fournir une discussion sur la séparation des gaz par les membranes denses. Le modèle le plus simple utilisé pour expliquer et prédire la perméation des gaz à travers les polymères non poreux est le modèle de solution-

diffusion. Tous les procédés commerciaux de séparation de gaz actuels sont basés sur la membrane polymère dense. Les principales applications et caractéristiques de la perméation gazeuse sont également discutées. La séparation de gaz à base de membrane est un processus qui a trouvé des applications dans la séparation de l'air, la récupération d'hydrogène et la séparation des gaz acides du gaz naturel.

Chapitre III

Modélisation du procédé de la séparation membranaire des gaz

Chapitre III : Modélisation du procédé de la séparation membranaire des gaz

III.1. Introduction

D'une manière générale, le modèle mathématique d'un système quelconque est un outil qui permet d'avoir la réponse du même système sans avoir recours à l'expérience qui peut être coûteuse, lente et parfois dangereuse.

Un modèle mathématique est un ensemble d'équations décrivant le comportement du système mis à l'étude. Ce dernier doit être en mesure de prévoir l'état d'évolution des grandeurs de sortie à une variation des grandeurs d'entrée. Ces équations peuvent être des équations algébriques simples, ou un système d'équations différentielles ordinaires ou partielles.

Cette partie décrit la modélisation de la séparation gazeuse par membrane pour les systèmes à plusieurs composants. Tout d'abord, nous référençons quelques développements importants rapportés dans la littérature sur les modèles mathématiques, et les méthodes de calcul des perméateurs à fibres creuses, ensuite deux modèles mathématiques détaillés d'un perméateur tubulaire à une seule fibre creuse pour la séparation de gaz multicomposants sont développés.

III.2. Modélisation de modules membranaire à fibres creuses

Dans notre étude nous allons nous concentrer sur la modélisation des modules à fibres creuses. Les modules membranaires à fibres creuses sont au centre des efforts de modélisation en raison des densités de garnissage beaucoup plus élevées et de leurs utilisations industrielles répandues pour les séparations de gaz. L'analyse théorique est essentielle pour la connaissance de la variation des paramètres de processus (conception et fonctionnement) affectant les performances du perméateur. Le mode de fonctionnement du module à membrane revêt une importance pratique. La conception de processus, la mise à l'échelle de l'usine pilote aux unités à grande échelle, l'amélioration des processus existants, le développement de nouveaux processus, l'optimisation et l'économie du processus de séparation global peuvent être étudiés à l'aide des modèles mathématiques. Les modèles mathématiques du perméateur à fibres creuses devraient inclure :

- les équations de transport à travers la membrane ;

- les relations de perte de charge ;
- les conditions aux limites reflétant les configurations des perméateurs.

La question de la modélisation mathématique des séparateurs de gaz à membrane a été abordée pour la première fois par Weller et Steiner (1950) [68]. L'analyse était basée sur un mélange gazeux binaire. Leur modèle s'applique au cas d'une configuration à courant croisé avec des compartiments parfaitement homogénéisés. Depuis lors, divers modèles de perméateurs de séparation de gaz ont été proposés dans la littérature et seuls les développements importants sont référencés ici.

Divers modèles mathématiques et méthodes de calcul pour les membranes symétriques et les membranes asymétriques à haut flux ont été rapportés dans la littérature avec différentes configurations de flux et de modules. La plupart des modèles traitent de systèmes binaires, et peu d'entre eux traitent de systèmes de séparation de gaz ternaires ou à plusieurs constituants avec ou sans prise en compte de l'augmentation de pression à l'intérieur de fibre.

Naylor et Backer (1955) [69] ont analysé la perméation par écoulement transversal pour la séparation binaire de gaz.

Walawender et Stern (1972) [70], et Blaisdell et Kammermeyer (1973) [71] ont initialement proposé l'incorporation de l'effet des modèles d'écoulement à co-courant et à contre-courant dans les modèles mathématiques. Blaisdell et Kammermeyer (1973) [71] ont étudié la performance de différents modèles d'écoulement pour la séparation binaire des gaz. Leur modèle de prédiction concordait bien avec les résultats expérimentaux, et il a été conclu que le modèle d'écoulement à contre-courant était la meilleure option pour une application commerciale de séparation de gaz. Pan et Habgood (1974) [72] ont donné une formulation et une méthode de calcul unifiées pour les configurations à co-courant et contre-courant pour des écoulements de type piston dans les deux compartiments. Ils ont également confirmé théoriquement que le modèle d'écoulement à contre-courant est le meilleur arrangement possible.

Pan (1983) [73] a présenté un modèle mathématique pour prédire les performances d'un perméateur à membrane asymétrique pour un mélange de gaz binaire. Le modèle tenait compte de la chute de pression du perméat et était applicable aux modules à fibres creuses et enroulés en spirale. Le modèle mathématique a été vérifié par des expériences en usine pilote à grande échelle pour la récupération d'hélium à partir de gaz naturel à l'aide d'un grand module à fibres creuses.

Feng et al. (1999) [74] ont étudié les membranes à fibres creuses intégralement asymétriques pour la séparation de l'air afin de produire de l'air enrichi en azote et en oxygène. L'alimentation côté tube et l'alimentation côté calandre ont été testées expérimentalement avec des dispositions d'écoulement à co-courant et à contre-courant pour une large gamme de coupes d'étape. Ils ont conclu que le flux de contre-courant d'alimentation côté alésage était la configuration la plus avantageuse dans la conception du perméateur, en particulier pour les opérations à coupe par étapes.

McCandless [75], Shindo et al [76] et Li et al [77] les premiers modèles de séparation de mélanges de plus de deux composés. Ces modèles négligeaient néanmoins les pertes de charge. Coker et al [78] ont complété ce type de modèle par la prise en compte des pertes de charges dans la fibre à l'aide de l'équation de Hagen-Poiseuille. La présence d'un flux de purge peut également être intégrée. Des calculs d'application sont présentés pour la séparation de l'air décrit comme un mélange quaternaire (N_2 , O_2 , H_2O et CO_2) et pour l'extraction de l'hydrogène des vapeurs de raffinage composées de H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 et C_3H_8 . Coker et al. [79] une amélioration du modèle précédent qui permet de lever l'hypothèse d'isothermie du procédé en la remplaçant par une hypothèse d'adiabaticité.

Pan (1986) [80] a présenté un modèle mathématique pour les systèmes de perméation multicomposants avec des membranes asymétriques à fibres creuses. Le modèle a pris en compte la variation de pression du perméat à l'intérieur de la fibre. Des expériences de perméation à plusieurs composants ont vérifié le modèle mathématique et ont démontré la faisabilité technique de l'utilisation de la fibre creuse asymétrique en acétate de cellulose à haut flux pour la séparation de H_2 , CO_2 et H_2S .

Tessendorf et al. (1999) [81] ont développé un modèle de modules membranaires à contre-courant et à courant croisé pour les mélanges multicomposants et une procédure de solution numérique basée sur la collocation orthogonale pour résoudre les équations du modèle différentiel. Ils ont signalé que le modèle tient compte des effets de la chute de pression et du bilan énergétique, mais malheureusement, ces considérations ne sont pas reflétées dans les équations de leur modèle.

Lim et al. (2000) [82] ont proposé une nouvelle équation de chute de pression qui avait été développée à partir de l'équation de continuité et des équations d'équilibre de quantité de mouvement en tenant compte de la compressibilité du gaz et de la perméabilité des fibres.

Ils ont rapporté que dans le cas d'un flux de perméation négligeable, l'équation de pression se réduit à l'équation de Hagen-Poiseuille.

Kaldis et al. (2000) [15] ont présenté une méthode de calcul pour le modèle de Pan (1986) [80] (modifié) basée sur la collocation orthogonale et ont validé leurs prédictions de modèle avec des données expérimentales pour la récupération d'hydrogène à partir du gaz de raffinerie.

Marriott et al. (2001) [83] ont développé un modèle mathématique détaillé de modules membranaires pour la séparation de gaz à plusieurs composants basé sur des bilans de masse, d'énergie et de quantité de mouvement, et la collocation orthogonale était la méthode préférée pour résoudre les équations différentielles et algébriques partielles. Le principal inconvénient de ce modèle est qu'il a besoin de la connaissance de la diffusivité moléculaire et de la solubilité (les deux sont difficiles à mesurer) au lieu de la perméabilité ou de la perméance. C'est particulièrement le cas lorsque des membranes composites asymétriques sont utilisées. Par conséquent, l'applicabilité du modèle est limitée par l'incertitude quant à l'obtention de ces paramètres requis par le modèle. Marriot et Sørensen (2003a) [84] ont étendu les travaux de Marriott et al. (2001) [83] pour modéliser également le module membranaire spiralé en suivant une approche générale.

III.3. Modèles de séparation de gaz multi-composants par membrane

Dans ce qui suit, deux modèles mathématiques sont proposés. Ils sont tous deux basés sur le modèle de solution- diffusion (décrit précédemment §II.4.2). Le premier est basé sur le bilan global du transfert de masse à travers la membrane. Ce modèle ne tient pas compte la direction du flux d'alimentation et de perméat dans le module membranaire, et il peut être utilisé pour connaître l'ordre de grandeur des débits de sortie (perméat et rétentat). Le second est plus élaboré que le premier. Il prend en compte le sens de la circulation d'alimentation et de perméat et donne la possibilité de calculer différents paramètres tels que les débits et les pressions le long du module de membrane. Deux types d'écoulement seront étudiés : l'écoulement à co-courant et à contre-courant.

III.3.1. Modèle 1

Le transport d'un gaz « i » au travers de la membrane peut être exprimé en terme de flux J_i (quantité de matière passant au travers de la membrane par unité de surface de membrane et par unité de temps ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)).

Le débit molaire du constituant i traversant la membrane s'obtient en multipliant le flux J_i l'équation (II. 26) (la loi intégrale de Fick développé dans le chapitre II) par la surface d'échange :

$$Q_{pi} = \frac{\varphi_i \cdot \text{Aire} (P_{S_i} - P_{T_i})}{l} \quad (\text{III. 1})$$

P_{S_i} : Pression partielle du constituant « i » dans la calandre.

P_{T_i} : Pression partielle du constituant « i » dans le tube.

Les indices **F** « Feed » et **P** « Perméat » sont respectivement remplacés par **S** « Shell » et **T** « Tube ».

Q_{pi} : désigne le débit molaire du constituant i qui traverse la membrane, c'est-à-dire, qui passe de l'alimentation du côté de la calandre vers le perméat du côté tube.

Pour un mélange gazeux réel, les pressions partielles sont remplacées par les fugacités des constituants. On parle alors de différences des fugacités des différents constituants au lieu des pressions partielles. L'équation (III. 1) devient :

$$Q_{pi} = \frac{\varphi_i \cdot \text{Aire}(f_{S_i} - f_{T_i})}{l} \quad (\text{III. 2})$$

f_{si} , f_{ti} : désigne les fugacités du gaz i dans le coté shell et le coté tube, respectivement.

En thermodynamique, il est plus correct d'utiliser les fugacités d'autant plus que la séparation des gaz se fait à des pressions élevées.

La fugacité se présente comme une pression efficace, est une propriété d'une substance, ayant des unités de pression, inventé par Gmehling et autres [85], pour permettre des calculs des changements de potentiel chimique qui limitent les calculs utilisés pour le comportement idéal du gaz.

La fugacité d'un gaz pur est liée à la pression par l'équation suivante [86] :

$$f = \phi P \quad (\text{III. 3})$$

Où f , P sont la fugacité et la pression d'un gaz, respectivement, ϕ est le coefficient de fugacité.

Dans la section suivante, on développe une méthode détaillée pour le calcul de coefficient de fugacité. Les coefficients de fugacité peuvent être calculés en utilisant une équation d'état. Dans ce travail, l'équation d'état de Viriel est utilisée. Elle permet de relier le facteur de compressibilité aux variables intensives indépendantes de composition, température et pression ou densité.

La forme la plus commode de l'équation Viriel à utiliser est :

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (\text{III. 4})$$

Z est le facteur de compressibilité, V est le volume molaire, B est le deuxième coefficient de Viriel. Il caractérise les interactions entre les molécules j et k , en fonction uniquement de la température.

L'étude thermodynamique des solutions utilise deux fonctions auxiliaires, la fugacité f et le coefficient de fugacité ϕ . Leurs définitions à une température constante sont [87] :

$$\left\{ \begin{array}{l} dG = RT d(\ln f) \\ \lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{f}{P} \right) = 1 \\ \phi = \frac{f}{P} \end{array} \right. \quad (\text{T, y constants})$$

(III. 5)

(III. 6)

(III. 7)

A température et à composition constante, l'enthalpie libre pour une mole de solution est :

$$dG = V dP \quad (T, y \text{ const}) \quad \text{(III. 8)}$$

D'où, en combinant (III. 5) et (III. 8) :

$$RT d(\ln f) = V dP \quad (T, y \text{ const}) \quad \text{(III. 9)}$$

En spécifiant l'équation (III. 7), nous obtenons :

$$d(\ln f) = d(\ln \phi) + d(\ln P)$$

Ou

$$d(\ln f) = d(\ln \phi) + \frac{dP}{P} \quad \text{(III. 10)}$$

Substituons l'équation (III. 10) dans la relation (III. 9), réarrangeons et utilisons la définition de Z équation (III. 4) :

$$d(\ln \phi) = (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad (T, y \text{ const}) \quad \text{(III. 11)}$$

L'équation (III. 11) peut être intégrée de l'état de pression nulle où, d'après (III. 6), $\phi=1$ à la pression P :

$$\ln \phi = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad (T, y \text{ const}) \quad \text{(III. 12)}$$

Comme $f = \phi P$, l'expression correspondante pour $\ln f$ s'écrit :

$$\ln f = \ln P + \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad (T, y \text{ const}) \quad \text{(III. 13)}$$

Le coefficient de fugacité peut être évalué en remplaçant l'équation de Viriel (III. 4) dans l'équation (III. 12) après intégration on trouve :

$$\ln \phi = \frac{BP}{RT} \quad \text{(III. 14)}$$

Théoriquement, le second coefficient du Viriel (B) peut être calculé à partir de modèles pour les fonctions potentielles et à l'aide de la mécanique statistique [85]. Cependant, cette procédure est rarement utilisée à cause de sa complexité. Pour les molécules non associées, la corrélation de Tsonopoulos [88] basée sur les travaux proposés par Pitzer et Curl [89] donne de bonnes estimations du second coefficient de Viriel.

Pour un mélange de n composants B est défini par :

$$B = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n y_j y_k B_{jk}(T) \quad (\text{III. 15})$$

Où y est la fraction molaire.

La fonction $\ln \phi_i$ est la propriété molaire partielle de $\ln \phi$ [87] :

$$\ln \phi_i = \left[\frac{\partial(N \ln \phi)}{\partial N_i} \right]_{T,P,N_j} \quad (\text{III. 16})$$

Où N est le nombre de moles total.

L'équation (III. 14) donne $\ln \phi$ pour le mélange. En remplaçant cette expression dans l'équation (III. 16) nous obtenons :

$$\ln \phi_i = \left[\frac{\partial(NBP/RT)}{\partial N_i} \right]_{T,P,N_\ell} \quad (\text{III. 17})$$

D'où

$$\ln \phi_i = \frac{P}{RT} \left[\frac{\partial(NB)}{\partial N_i} \right]_{T,P,N_\ell} \quad (\text{III. 18})$$

L'indice N_ℓ indique ici que tous les nombres molaires sont constants, sauf N_i .

Maintenant il nous faut une règle de combinaison pour B afin d'évaluer la dérivée de l'expression (III. 18).

Nous réécrivons l'équation (III. 15) en tant que somme de deux termes, un linéaire en fraction molaire et l'autre quadratique, de sorte que la partie linéaire se réduise à B_{jj} pour tout j lorsque $y_j = 1$.

Nous obtenons le résultat souhaité :

$$\mathbf{B} = \sum_{j=1}^n y_j \mathbf{B}_{jj} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n y_j y_k \delta_{jk} \quad (\text{III. 19})$$

Où

$$\delta_{jk} = 2\mathbf{B}_{jk} - \mathbf{B}_{jj} - \mathbf{B}_{kk} \quad (\text{III. 20})$$

Ensuite, multipliez l'équation (III. 19) par N :

$$\mathbf{NB} = \sum_{j=1}^n N_j \mathbf{B}_{jj} + \frac{1}{2N} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n N_j N_k \delta_{jk} \quad (\text{III. 21})$$

D'où

$$\left[\frac{\partial(\mathbf{NB})}{\partial N_i} \right]_{T,P,N_\ell} = \mathbf{B}_{ii} - \frac{1}{2N^2} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n N_j N_k \delta_{jk} + \frac{1}{N} \sum_{j=1}^n N_j \delta_{ji} \quad (\text{III. 22})$$

Où

$$\left[\frac{\partial(\mathbf{NB})}{\partial N_i} \right]_{T,P,N_\ell} = \mathbf{B}_{ii} - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n y_j y_k \delta_{jk} + \sum_{j=1}^n y_j \delta_{ji} \quad (\text{III. 23})$$

Nous pouvons multiplier le dernier terme par $\sum_{k=1}^n y_k$ sans le modifier, car la somme des fractions molaires est l'unité. Ainsi, après réarrangement, nous obtenons finalement :

$$\left[\frac{\partial(\mathbf{NB})}{\partial N_i} \right]_{T,P,N_\ell} = \mathbf{B}_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n y_j y_k (2\delta_{ji} - \delta_{jk}) \quad (\text{III. 24})$$

Par conséquent, la relation (III. 18) devient :

$$\ln \phi_i = \frac{P}{RT} \left[\mathbf{B}_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n y_j y_k (2\delta_{ji} - \delta_{jk}) \right] \quad (\text{III. 25})$$

Où

$$\phi_i = \exp \left[\frac{P}{RT} \left[B_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n y_j y_k (2\delta_{ji} - \delta_{jk}) \right] \right] \quad (\text{III. 26})$$

C'est cette équation qui sera utilisé pour calculer les coefficients de la fugacité de différents constituants.

L'expression correspondante de fugacité $\ln f_i$ se déduit facilement de l'équation (III. 25), grâce à la définition de l'équation (III. 3) :

$$\ln f_i = \ln y_i P + \frac{P}{RT} \left[B_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n y_j y_k (2\delta_{ji} - \delta_{jk}) \right] \quad (\text{III. 27})$$

Bien que ces relations puissent paraître compliquées, ce sont les plus simples dont nous disposons en restant réalistes. Puisque B , δ , ont les propriétés suivantes : $B_{jk} = B_{kj}$, $\delta_{jk} = \delta_{kj}$ et $\delta_{jj} = \delta_{kk} = 0$, les sommations sont réduites à des expressions relativement compactes, même pour des mélanges formés par un grand nombre de composants.

La corrélation proposée par Pitzer et Curl (1957) [89] pour B est sous la forme :

$$\frac{B P_c}{RT_c} = B^{(0)}(T_r) + \omega B^{(1)}(T_r) \quad (\text{III. 28})$$

Où P_c , T_c sont la pression critique et la température critique, respectivement, ω facteur acentrique du gaz, $B^{(0)}$ et $B^{(1)}$ des fonctions dépendent uniquement de la température réduite (T_r), peuvent être estimés à partir des corrélations de Tsonopoulos (1974) [88] :

$$B^{(0)}(T_r) = 0.1445 - \frac{0.330}{T_r} - \frac{0.1385}{T_r^2} - \frac{0.0121}{T_r^3} - \frac{0.000607}{T_r^8} \quad (\text{III. 29})$$

$$B^{(1)}(T_r) = 0.0637 + \frac{0.331}{T_r^2} - \frac{0.423}{T_r^3} - \frac{0.008}{T_r^8} \quad (\text{III. 30})$$

Avec T_r est une température réduite définie comme : $T_r = \frac{T}{T_c}$

L'équation (III. 28) a été établie pour les gaz purs. Il est clair qu'il nous faut une corrélation pour B_{jk} , en particulier dans le cas où $j \neq k$. Prausnitz (1969) [90] l'a étendu aux mélanges de gaz, propose d'utiliser la corrélation de Pitzer, et réécrit ainsi l'équation (III. 28) :

$$\frac{B_{jk} P_{cjk}}{RT_{cjk}} = B^{(0)}(T_r) + \omega_{jk} B^{(1)}(T_r) \quad (\text{III. 31})$$

Où T_{cjk} , P_{cjk} et ω_{jk} sont des paramètres caractéristiques pour l'interaction entre les molécules j et k .

Il manque alors l'ensemble des règles pour déterminer les pseudo-paramètres :

T_{cjk} , P_{cjk} et ω_{jk}

Pour T_{cjk} :

$$T_{cjk} = (T_{cj} T_{ck})^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III. 32})$$

Pour P_{cjk} nous écrivons :

$$P_{cjk} = \frac{Z_{cjk} RT_{cjk}}{V_{cjk}} \quad (\text{III. 33})$$

Où

$$Z_{cjk} = \frac{Z_{cj} + Z_{ck}}{2} \quad (\text{III. 34})$$

Et

$$V_{cjk} = \left(\frac{V_{cj}^{\frac{1}{3}} + V_{ck}^{\frac{1}{3}}}{2} \right)^3 \quad (\text{III. 35})$$

Où Z_c et V_c sont, respectivement, le facteur de compressibilité au point critique et le volume critique.

Enfin,

$$\omega_{jk} = \frac{\omega_j + \omega_k}{2} \quad (\text{III. 36})$$

ω : facteur acentrique

La fugacité est liée donc à la pression partielle comme suit :

$$f_i = \phi_i y_i P \quad (\text{III. 37})$$

ϕ_i : Coefficient de fugacité du constituant i .

y_i : Fraction molaire du constituant i .

En remplaçant l'équation (III. 37) dans l'équation (III. 2) on obtient :

$$Q_{pi} = \frac{p_i \cdot \text{Aire}}{l} (y_{S_i} \phi_{S_i} P_S - y_{T_i} \phi_{T_i} P_T) \quad (\text{III. 38})$$

y_{S_i} , y_{T_i} sont les compositions molaires du gaz i dans l'alimentation et dans le perméat respectivement, ϕ_{S_i} , ϕ_{T_i} , sont les coefficients de fugacité du gaz i dans l'alimentation et dans le perméat respectivement, qui caractérisent le gaz non idéal.

La fraction molaire du constituant i est le rapport du débit molaire de ce constituant sur le débit molaire total :

La fraction molaire du composant i du côté calandre est donnée par l'équation :

$$y_{S_i} = \frac{Q_{S_i}}{\sum_{i=1}^n Q_{S_i}} \quad (\text{III. 39})$$

De même pour la fraction molaire du côté du tube :

$$y_{T_i} = \frac{Q_{T_i}}{\sum_{i=1}^n Q_{T_i}} \quad (\text{III. 40})$$

On remplace les équations (III. 39) et (III. 40) dans (III. 38) :

$$Q_{pi} = \frac{p_i \cdot A}{l} \left(\frac{Q_{S_i}}{\sum_{i=1}^n Q_{S_i}} \phi_{S_i} P_S - \frac{Q_{T_i}}{\sum_{i=1}^n Q_{T_i}} \phi_{T_i} P_T \right) \quad (\text{III. 41})$$

Où A : Aire = $\pi d_m L$ la surface de la membrane (m^2).

Pour un mélange à n constituants, on obtient le système algébrique suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_{p_i} = \frac{p_i \cdot A}{l} \left(\frac{Q_{S_i}}{\sum_{i=1}^n Q_{S_i}} \phi_{S_i} P_S - \frac{Q_{T_i}}{\sum_{i=1}^n Q_{T_i}} \phi_{T_i} P_T \right) \\ Q_{S_i} = Q_{S_i}^0 - Q_{p_i} \\ Q_{T_i} = Q_{p_i} \end{array} \right. \quad \text{pour } i = 1, \dots, n \quad (\text{III. 42})$$

n étant le nombre de constituants du mélange gazeux.

On obtient ainsi un ensemble d'équations algébriques de $3n$ équations non-linéaires.

III.3.2. Modèle 2

Contrairement au modèle précédent, le deuxième modèle mathématique tient compte de la géométrie du module de séparation et du sens de l'écoulement de la charge et du perméat à l'intérieur du module. Il permet ainsi de suivre l'évolution des différents paramètres (débits, pressions et compositions) en chaque point du séparateur.

La Figure III.1 montre un module tubulaire avec une seule fibre creuse pour différentes configurations d'écoulement (co-courant et contre-courant) dans lequel circule un mélange de gaz. Ce module se compose d'une calandre et d'un tube dont la paroi est constituée d'une membrane permselective.

Les hypothèses utilisées pour cette formulation sont les suivantes :

- L'alimentation est un mélange gazeux à plusieurs constituants. Elle se fait du côté de la calandre.
- La déformation de la fibre creuse sous pression est négligeable.
- Le changement de pression dans le côté de la calandre est négligeable.
- Le régime est stationnaire ; les concentrations dans la couche de diffusion ne varient plus en fonction du temps. Le flux est donc le même dans toute la zone de diffusion.
- La perméabilité de la membrane est indépendante de la pression et de la concentration.
- La séparation se fait d'une manière isotherme.

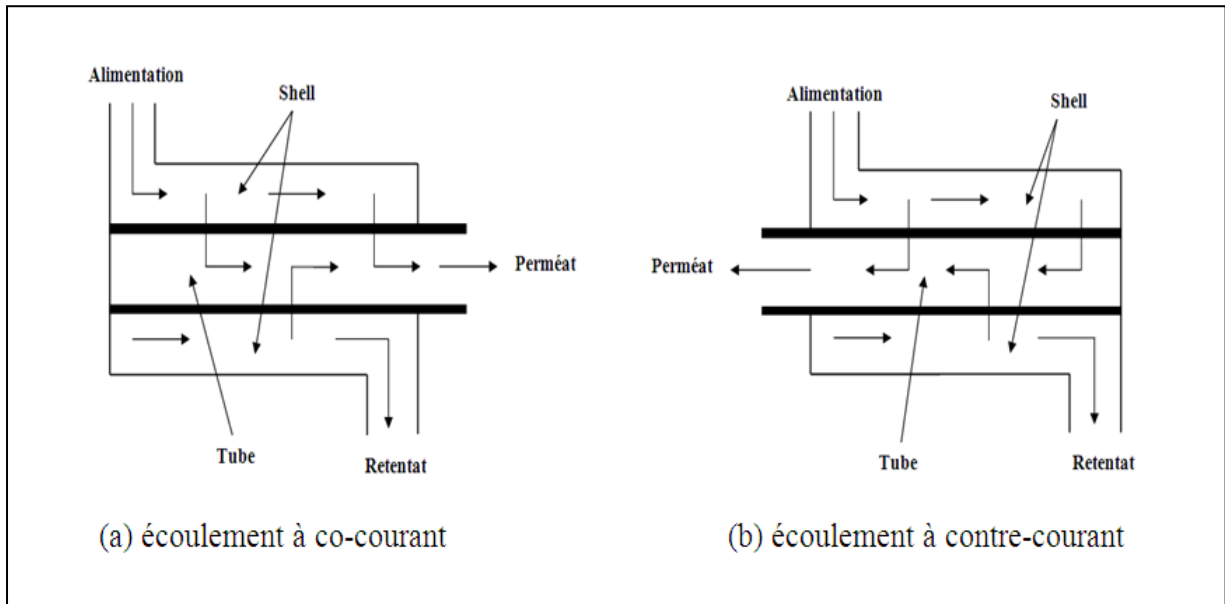


Figure III.1 : Schéma du processus de perméation des gaz du module tubulaire avec une seule fibre creuse, **(a)** écoulement à co-courant et **(b)** écoulement à contre-courant.

III.3.2.1. Écoulement à co-courant

Dans ce type d'écoulement, le perméat et l'alimentation circulent dans la même direction. Selon le modèle solution-diffusion, le débit molaire du perméat pour un constituant « i », pour un élément de longueur Δx , est donné comme suit (Figure III.2) :

$$Q_{P_i} = p_i (\pi d_m \Delta x) \left(\frac{\phi_{S_i} y_{S_i} P_S - \phi_{T_i} y_{T_i} P_T}{l} \right) \quad (\text{III. 43})$$

Où d_m est le diamètre moyen de la membrane,

L'équation de bilan de matière dans le côté calandre pour le constituant i s'écrit : (Figure III.2)

$$Q_{S_i} = \left(Q_{S_i} + \frac{dQ_{S_i}}{dx} \Delta x \right) + Q_{P_i} \quad (\text{III. 44})$$

Où Q_{S_i} est le débit molaire du constituant i du côté de la calandre (dans l'alimentation).

Cette équation est simplifiée comme suit :

$$\frac{dQ_{S_i}}{dx} = -\frac{Q_{P_i}}{\Delta x} \quad (\text{III. 45})$$

En remplaçant Q_{P_i} par son expression dans l'Equation (III. 45) on obtient :

$$\frac{dQ_{S_i}}{dx} = -\frac{\rho_i}{l} (\pi d_m) (\phi_{S_i} y_{S_i} P_S - \phi_{T_i} y_{T_i} P_T) \quad (\text{III. 46})$$

Avec $\frac{\rho_i}{l}$ la perméance du constituant i (mol/m²s MPa), P_S est la pression du côté de l'alimentation (shell), P_T est la pression du côté du perméat (tube).

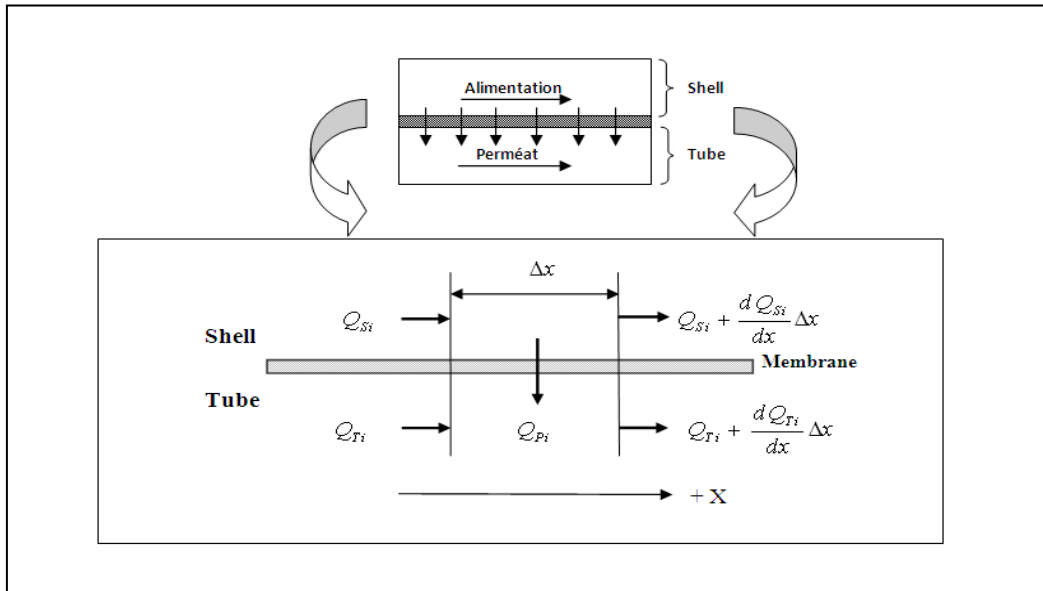


Figure III.2 : Le bilan de matière pour un élément de longueur Δx (écoulement à co-courant).

La fraction molaire du composant i du côté du Shell est donnée par l'équation :

$$y_{S_i} = \frac{Q_{S_i}}{\sum_{i=1}^n Q_{S_i}} \quad (\text{III. 47})$$

La fraction molaire du composant i du côté du tube :

$$y_{T_i} = \frac{Q_{T_i}}{\sum_{i=1}^n Q_{T_i}} \quad (\text{III. 48})$$

En remplaçant l'Equation (III. 47) et l'Equation (III. 48) dans l'Equation (III. 46) :

$$\frac{dQ_{S_i}}{dx} = -\frac{p_i}{l} \left(\frac{A}{L} \right) \left(\phi_{S_i} \frac{Q_{S_i}}{\sum_{i=1}^n Q_{S_i}} P_S - \phi_{T_i} \frac{Q_{T_i}}{\sum_{i=1}^n Q_{T_i}} P_T \right) \quad (\text{III. 49})$$

Où A : Aire = $\pi d_m L$ la surface de la membrane (m^2),

Le bilan de matière pour le gaz « i » du côté tube peut être exprimé comme suit (Figure III.2) :

$$Q_{T_i} + Q_{P_i} = \left(Q_{T_i} + \frac{dQ_{T_i}}{dx} \Delta x \right) \quad (\text{III. 50})$$

$$Q_{P_i} = \frac{dQ_{T_i}}{dx} \Delta x \quad (\text{III. 51})$$

En remplaçant les équations (III. 43), (III. 47) et (III. 48) dans l'équation (III. 51) on obtient :

$$\frac{dQ_{T_i}}{dx} = \frac{p_i}{l} \left(\frac{A}{L} \right) \left(\phi_{S_i} \frac{Q_{S_i}}{\sum_{i=1}^n Q_{S_i}} P_S - \phi_{T_i} \frac{Q_{T_i}}{\sum_{i=1}^n Q_{T_i}} P_T \right) \quad (\text{III. 52})$$

Les équations différentielles (III. 49) et (III. 52) décrivent l'évolution des compositions en fonction de la longueur du tube, pour l'écoulement co-courant.

Enfin, le modèle mathématique obtenu est composé d'un système $2n$ équations différentielles ordinaires et non-linéaire pour un mélange de n constituant qui doivent être intégrées simultanément pour déterminer les débits de perméat et de rétentat.

$$\begin{cases} \frac{dQ_{S_i}}{dx} = -\frac{p_i}{l} \left(\frac{A}{L} \right) \left(\phi_{S_i} \frac{Q_{S_i}}{\sum_{i=1}^n Q_{S_i}} P_S - \phi_{T_i} \frac{Q_{T_i}}{\sum_{i=1}^n Q_{T_i}} P_T \right) \\ \frac{dQ_{T_i}}{dx} = \frac{p_i}{l} \left(\frac{A}{L} \right) \left(\phi_{S_i} \frac{Q_{S_i}}{\sum_{i=1}^n Q_{S_i}} P_S - \phi_{T_i} \frac{Q_{T_i}}{\sum_{i=1}^n Q_{T_i}} P_T \right) \end{cases} \text{ pour } i = 1, \dots, n \quad (\text{III. 53})$$

III.3.2.2. Écoulement à contre-courant

Dans ce mode d'écoulement, les débits d'alimentation et de perméat circulent dans des directions opposées respectivement du côté calandre et tube (Figure III.3).

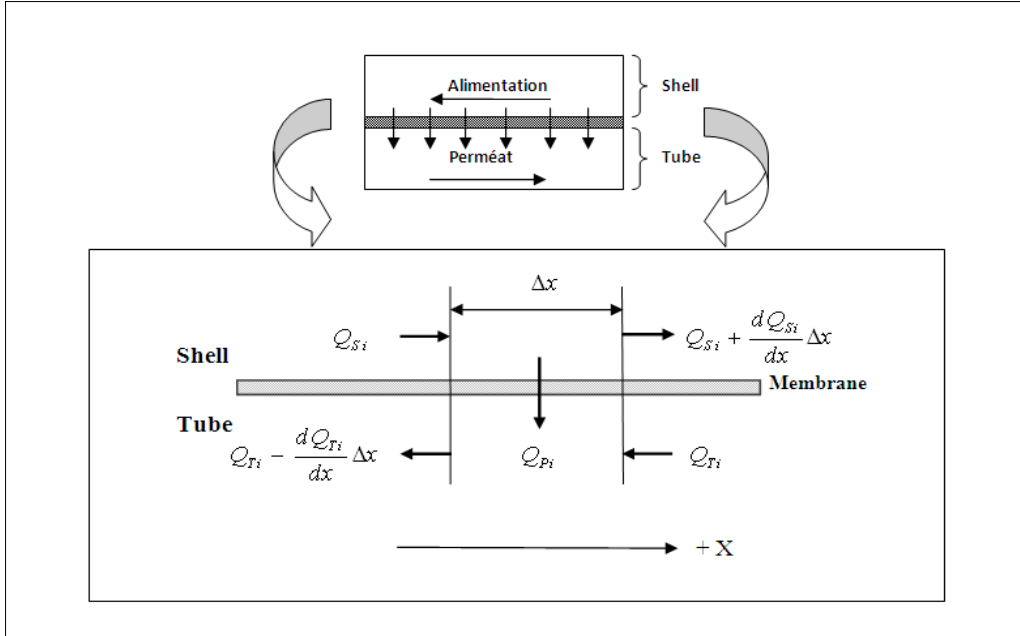


Figure III.3 : Le bilan de matière pour un élément de longueur Δx (écoulement à contre-courant).

L'équation de bilan de matière dans le côté calandre pour le constituant i s'écrit (Figure III.3):

$$Q_{S_i} = \left(Q_{S_i} + \frac{dQ_{S_i}}{dx} \Delta x \right) + Q_{P_i} \quad (\text{III. 54})$$

Cette équation est simplifiée comme suit :

$$\frac{dQ_{S_i}}{dx} = -\frac{Q_{P_i}}{\Delta x} \quad (\text{III. 55})$$

En remplaçant Q_{P_i} par son expression dans l'Equation (III. 55) on obtient :

$$\frac{dQ_{S_i}}{dx} = -\frac{p_i}{l} (\pi d_m) (\phi_{S_i} y_{S_i} P_S - \phi_{T_i} y_{T_i} P_T) \quad (\text{III. 56})$$

En remplaçant l'Equation (III. 47) et l'Equation (III. 48) dans l'Equation (III. 56) on trouve :

$$\frac{dQ_{S_i}}{dx} = -\frac{\rho_i}{l} \left(\frac{A}{L} \right) \left(\phi_{S_i} \frac{Q_{S_i}}{\sum_{i=1}^n Q_{S_i}} P_S - \phi_{T_i} \frac{Q_{T_i}}{\sum_{i=1}^n Q_{T_i}} P_T \right) \quad (\text{III. 57})$$

Le bilan de matière pour le gaz « i » du côté du tube peut être écrit comme suit (Figure III.3) :

$$Q_{T_i} + Q_{P_i} = \left(Q_{T_i} - \frac{dQ_{T_i}}{dx} \Delta x \right) \quad (\text{III. 58})$$

$$Q_{P_i} = -\frac{dQ_{T_i}}{dx} \Delta x \quad (\text{III. 59})$$

En remplaçant les équations (III. 43), (III. 47) et (III. 48) dans l'équation (III. 59) on obtient :

$$\frac{dQ_{T_i}}{dx} = -\frac{\rho_i}{l} \left(\frac{A}{L} \right) \left(\phi_{S_i} \frac{Q_{S_i}}{\sum_{i=1}^n Q_{S_i}} P_S - \phi_{T_i} \frac{Q_{T_i}}{\sum_{i=1}^n Q_{T_i}} P_T \right) \quad (\text{III. 60})$$

Les équations différentielles (III. 57) et (III. 60) décrivent l'évolution des compositions en fonction de la longueur du tube, pour l'écoulement à contre-courant.

Pour un mélange de n constituant, on obtient un système de 2n équations différentielles ordinaires ci-dessous :

$$\begin{cases} \frac{dQ_{S_i}}{dx} = -\frac{\rho_i}{l} \left(\frac{A}{L} \right) \left(\phi_{S_i} \frac{Q_{S_i}}{\sum_{i=1}^n Q_{S_i}} P_S - \phi_{T_i} \frac{Q_{T_i}}{\sum_{i=1}^n Q_{T_i}} P_T \right) \\ \frac{dQ_{T_i}}{dx} = -\frac{\rho_i}{l} \left(\frac{A}{L} \right) \left(\phi_{S_i} \frac{Q_{S_i}}{\sum_{i=1}^n Q_{S_i}} P_S - \phi_{T_i} \frac{Q_{T_i}}{\sum_{i=1}^n Q_{T_i}} P_T \right) \end{cases} \text{ pour } i = 1, \dots, n \quad (\text{III. 61})$$

La pression côté calandre est supposée constante et égale à la pression d'alimentation. La perte de charge côté tube est calculée en utilisant la forme différentielle de l'équation de Hagen-Poiseuille qui est adoptée par plusieurs auteurs [91–94].

Dans la section suivante, on présente le développement de l'équation de Hagen-Poiseuille qu'on va utiliser pour le calcul de la perte de charge côté tube.

III.3.3. Écoulement de Poiseuille

Supposons que l'écoulement permanent, d'un fluide newtonien incompressible, soit pleinement développé dans la totalité de la section d'une conduite cylindrique, comme c'est le cas dans la région B sur la Figure III.4. Dans cette région, les lignes de courant sont rectilignes et parallèles à l'axe x_1 de la canalisation.

Ainsi, P est constante en tout point d'une section droite. Par ailleurs, on peut noter que les conditions de l'écoulement impliquent les conditions cinématiques suivantes :

- la vitesse v est toujours parallèle à l'axe $x_1 \rightarrow v_2 = v_3 = 0$
- $v_1 = 0$ à la paroi.

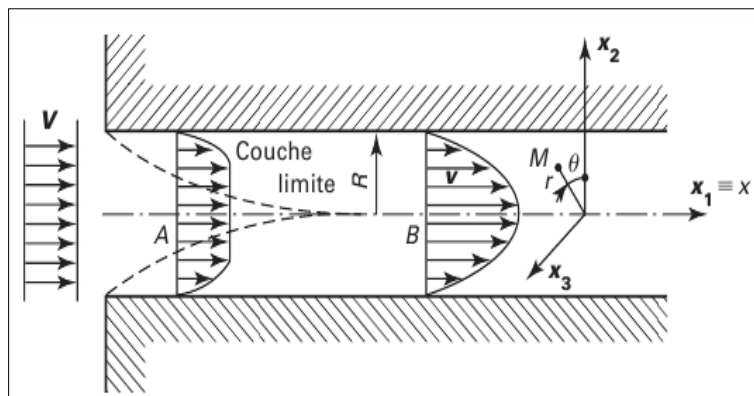


Figure III.4 : Développement de l'écoulement de Poiseuille dans une canalisation [95].

Dans ces conditions, l'équation de Navier-Stokes s'écrit [95–97] :

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{dt} = -\text{grad } P + \mu \nabla^2 \mathbf{v} \quad (\text{III. 62})$$

Où $\mu = \rho \nu$ est la viscosité dynamique du fluide.

En utilisant un repère de coordonnées cylindriques x, r, θ , et en notant que :

$$\frac{\partial}{\partial t} = 0, \quad \mathbf{v}_r = \mathbf{v}_\theta = 0, \quad \mathbf{v}_x = \mathbf{v}$$

Les projections de cette équation sont :

$$\mathbf{0} = \frac{-\partial \mathbf{P}}{\partial r} \quad (\text{III. 63})$$

$$\mathbf{0} = \frac{1}{r} \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \theta} \quad (\text{III. 64})$$

$$\mathbf{v} \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial x} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial x} + \mathbf{v} \left(\frac{\partial^2 \mathbf{v}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \mathbf{v}}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 \mathbf{v}}{\partial x^2} \right) \quad (\text{III. 65})$$

Les deux premières équations (III. 63) et (III. 64) conduisent à un résultat déjà connu. Il s'agit de la répartition hydrostatique des pressions.

$$\text{div } \mathbf{v} = \mathbf{0} \Rightarrow \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial x} = \mathbf{0} \quad (\text{III. 66})$$

On en déduit que v ne peut être fonction que de r et de θ . Cependant, par raison de symétrie v ne dépend pas de θ . Ainsi, on peut écrire :

$$\mathbf{v} = \mathbf{f}(r) \quad (\text{III. 67})$$

et la troisième composante de l'équation de Navier (III. 65) s'écrit simplement :

$$\frac{d\mathbf{P}}{dx} = \mu \left(\frac{d^2 \mathbf{v}}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\mathbf{v}}{dr} \right) \quad (\text{III. 68})$$

Comme, d'une part :

$$\mathbf{P} = \mathbf{f}(x)$$

On a :

$$\frac{d\mathbf{P}}{dx} = \mathbf{F}(x) \quad (\text{III. 69})$$

D'autre part :

$$\frac{d^2 \mathbf{v}}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\mathbf{v}}{dr} = \mathbf{G}(r) \quad (\text{III. 70})$$

L'égalité (III. 68) entre ces deux expressions nécessite donc que les fonctions F et G soient égales à une constante. On écrit :

$$\mathbf{F} = \mathbf{G} = -\mathbf{a}$$

Où \mathbf{a} est une constante est essentiellement positive.

Par intégration de l'équation (III. 69), on a :

$$\mathbf{P} = -\mathbf{a}\mathbf{x} + \mathbf{cst} \quad \text{(III. 71)}$$

ce qui signifie que la pression varie linéairement avec \mathbf{x} . L'intégration 2 fois de l'équation (III. 70) donne le profil de vitesse :

$$\frac{d^2\mathbf{v}}{d\mathbf{r}^2} + \frac{1}{\mathbf{r}} \frac{d\mathbf{v}}{d\mathbf{r}} = \frac{1}{\mathbf{r}} \frac{d}{d\mathbf{r}} \left(\mathbf{r} \frac{d\mathbf{v}}{d\mathbf{r}} \right) = -\frac{\mathbf{a}}{\mu}$$

$$\mathbf{r} \frac{d\mathbf{v}}{d\mathbf{r}} = -\frac{\mathbf{a}\mathbf{r}^2}{2\mu} + \mathbf{b}$$

$$\mathbf{v} = -\frac{\mathbf{a}\mathbf{r}^2}{4\mu} + \mathbf{b} \ln \mathbf{r} + \mathbf{c} \quad \text{(III. 72)}$$

Dans cette expression \mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{c} sont des constantes ; \mathbf{b} et \mathbf{c} sont déterminées par les conditions aux limites :

- pour $\mathbf{r} = 0$, $\ln \mathbf{r} = -\infty$, ce qui donnerait une vitesse infinie sur l'axe du cylindre. Ceci étant contraire au cas réel, il faut nécessairement que $\mathbf{b} = 0$;
- comme à la paroi, où $\mathbf{r} = \mathbf{R}$, la vitesse doit être nulle, on a :

$$\mathbf{c} = \frac{\mathbf{a}\mathbf{R}^2}{4\mu}$$

On remplace \mathbf{c} dans l'équation (III. 72) on obtient :

$$\mathbf{v} = \frac{\mathbf{a}}{4\mu} (\mathbf{R}^2 - \mathbf{r}^2) \quad \text{(III. 73)}$$

En fin, la vitesse \mathbf{v} s'exprime par la relation :

$$\mathbf{v} = -\frac{1}{4\mu} \frac{d\mathbf{P}}{d\mathbf{x}} (\mathbf{R}^2 - \mathbf{r}^2) \quad \text{(III. 74)}$$

Le fluide étant incompressible, le débit volumique est le même en toute section. Sa valeur est donnée par :

$$Q = \int_0^R v(r) d\Omega = \int_0^R v(r) 2\pi r dr = \frac{\pi R^4}{8\mu} \frac{dP}{dx} \quad (\text{III. 75})$$

Q : débit volumique

D'où

$$\frac{dP}{dx} = -\frac{8\mu}{\pi R^4} Q \quad (\text{III. 76})$$

On a :

$$Q_T = Q \times (P/RT) \quad (\text{III. 77})$$

P/RT : est la concentration molaire.

On remplace l'équation (III. 77) dans (III. 76) on trouve finalement :

$$\frac{dP}{dx} = -\frac{128 \mu RT Q_T}{\pi d^4 P}$$

D'où la forme différentielle de l'équation de Hagen-Poiseuille est donnée comme suit :

$$\frac{dP_T^2}{dx} = -\frac{256 \mu RT Q_T}{\pi d_i^4 N} \quad (\text{III. 78})$$

Avec : R est la constante des gaz parfaits, T est la température, Q_T débit molaire du perméat, d_i est le diamètre interne du tube, N le nombre de tubes.

En plus des équations de bilan développées ci-haut pour les deux modèles, s'ajoute l'équation (III. 78) de la perte de charge.

Les modèles mathématiques développés dans le cas de la circulation à contre-courant sont soumis au problème de valeurs aux limites. Pour résoudre ce problème, une technique a été développée en combinant la méthode d'ondelettes de Jacobi d'indice (0,2) avec la technique de découplage. Cette technique sera détaillée dans la partie suivante.

III.4. Description de la méthode de résolution

Dans cette section, on développe la méthode d'ondelettes de Jacobi d'indice (0,2) (qui sera décrite dans la section §III.4.1) sur une équation différentielle ordinaire linéaire et d'ordre 1, car on peut écrire n'importe quelle EDO non linéaire sous cette forme, en utilisant la technique de découplage et quasi-linéarisation (qui sera décrite dans la section §III.4.2).

Considérons l'équation différentielle linéaire du premier ordre :

$$\mathbf{u}'(x) = \mathbf{a}(x)\mathbf{u}(x) + \mathbf{f}(x), \quad \text{(III. 79)}$$

Avec la condition initiale :

$$\mathbf{u}(0) = \alpha \quad \text{(III. 80)}$$

Ou condition aux limites :

$$\mathbf{u}(1) = \beta \quad \text{(III. 81)}$$

En utilisant la technique de découplage et de quasi-linéarisation (DQLT) qui sera décrite dans la sous-section III.4.2, les équations (III. 61) et (III. 78) peuvent être écrit comme l'équation (III. 79).

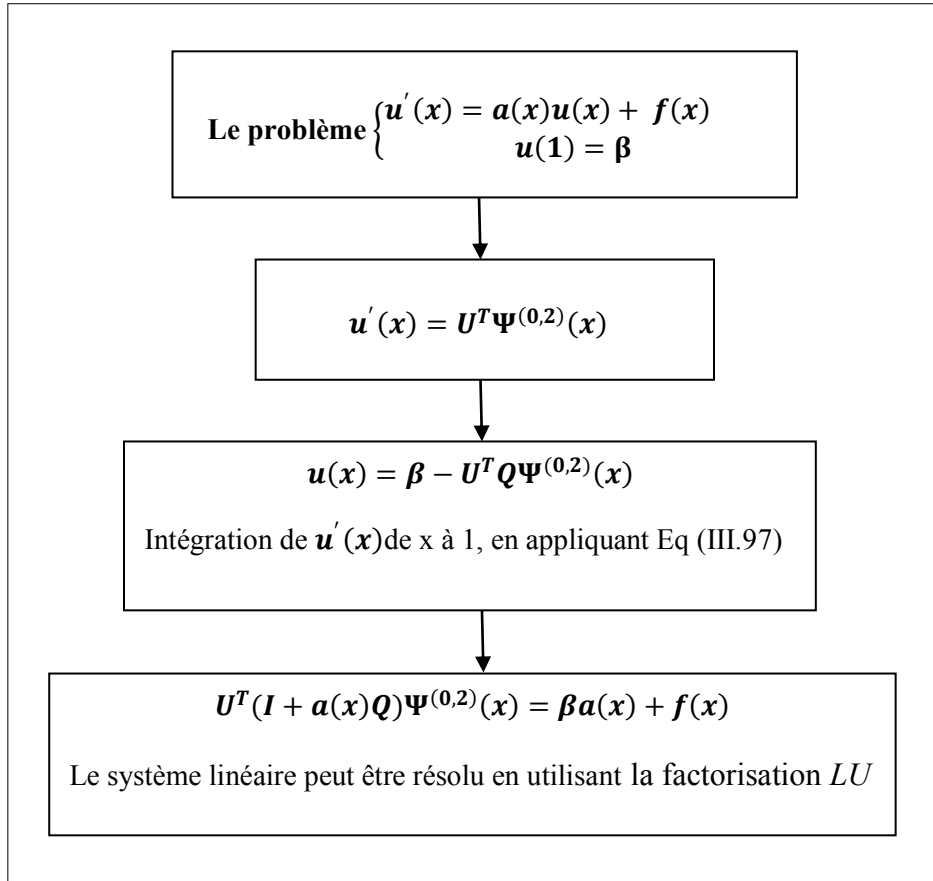


Figure III.5 : Schéma de principe de la méthode d'ondelettes de Jacobi d'indice (0,2).

Pour résoudre le problème ((III. 79) - (III. 81), on approche la dérivée de u en utilisant les polynômes de Jacobi (Figure III.5) l'équation (III. 91), on trouve :

$$u'(x) = U^T \Psi^{(0,2)}(x) \quad \text{(III. 82)}$$

Intégration de l'Equation (III. 82) de x à 1, en appliquant l'Equation (III. 97) donne :

$$u(x) = \beta - U^T Q \Psi^{(0,2)}(x) \quad \text{(III. 83)}$$

Substitution les équations (III. 82), (III. 83) dans l'équation (III. 79), donne le système algébrique suivant :

$$U^T(I + a(x)Q)\Psi^{(0,2)}(x) = \beta a(x) + f(x) \quad \text{(III. 84)}$$

Où I est la matrice d'identité de dimension $(2^j (M + 1)) \times (2^j (M + 1))$.

On procède de la même manière pour les équations problématiques (III. 79) - (III. 80), on trouve :

$$U^T(I - a(x)P)\Psi^{(0,2)}(x) = \alpha a(x) + f(x) \quad (\text{III. 85})$$

En discrétisant l'équation (III.84) en $2^j(M + 1)$ points de collocations, nous générons un système linéaire algébrique de $2^j(M + 1)$ équations qui peuvent être résolues en utilisant la factorisation LU . Par conséquent, le $u(x)$ donné dans l'équation (III. 83) peut être calculé.

III.4.1. Méthode d'ondelettes de Jacobi d'indice (0,2)

Dans la section suivante, on donne quelques propriétés sur les polynômes de Jacobi. Ensuite, on définit les ondelettes de Jacobi d'indice (0,2). Puis, on introduit la fonction d'approximation et on calcule les matrices opérationnelles.

III.4.1.1. Polynômes de Jacobi et leurs propriétés

Les polynômes de Jacobi associés aux paramètres réels ($\alpha > -1$, $\beta > -1$) sont définis sur l'intervalle $[-1, 1]$. Il peut être représenté par la formule récursive suivante [98] :

$$\begin{cases} J_0^{(\alpha,\beta)}(x) = 1 \\ J_1^{(\alpha,\beta)}(x) = (\alpha + 1) + (\alpha + \beta + 2) \left(\frac{x-1}{2} \right) \\ a_{m,0} J_m^{(\alpha,\beta)}(x) = (a_{m,1} x - a_{m,2}) J_{m-1}^{(\alpha,\beta)}(x) - a_{m,3} J_{m-2}^{(\alpha,\beta)}(x), \end{cases} \quad (\text{III. 86})$$

Où,

$$\begin{cases} a_{m,0} = 2m(\alpha + \beta + m)(\alpha + \beta + 2m - 2) \\ a_{m,1} = (\alpha + \beta + 2m - 1)(\alpha + \beta + 2m - 2)(\alpha + \beta + 2m) \\ a_{m,2} = (\alpha^2 + \beta^2)(\alpha + \beta + 2m - 1) \\ a_{m,3} = 2(\alpha + m - 1)(\beta + m - 1)(\alpha + \beta + 2m) \end{cases} \quad (\text{III. 87})$$

L'expression analytique de cette famille de polynômes est donnée par :

$$J_m^{(\alpha,\beta)}(x) = \frac{1}{2^m} \sum_{l=0}^m \binom{m+\alpha}{l} \binom{m+\alpha}{m-l} (x-1)^l (x+1)^{m-l}$$

Les cas bien connus des polynômes de Jacobi sont les polynômes ultrasphériques (ou polynômes de Gegenbauer) qui sont obtenus en fixant $\alpha = \beta$. Les polynômes de Legendre ($\alpha = \beta = 0$) et Chebyshev ($\alpha = \beta = -1/2$) ne sont que des cas particuliers du Gegenbauer.

Dans ce travail, nous nous intéressons aux polynômes de Jacobi avec $\alpha = 0$, $\beta = 2$. Ce choix de polynômes est motivé par leurs applications en ingénierie [99].

III.4.1.2. Les ondelettes de Jacobi (0,2)

Les ondelettes constituent une famille de fonctions construites à partir de la dilatation et de la translation d'un ensemble de fonctions (ondelettes mères).

On a la famille des ondelettes discrètes suivantes :

$$\psi_{j,n}(x) = |a_0|^{\frac{j+1}{2}} \psi(a_0^{j+1}x - \hat{n}b_0)$$

Où a et b sont des réels, avec a facteur de dilatation et b est le facteur de translation.

Dans ce travail, on a choisi $a_0 = 2$ et $b_0 = 1$, les polynômes de Jacobi d'indice (0,2) comme ondelettes mères c.à.d. $\psi_m = J_m^{(0,2)}$

$$\text{Et } \begin{cases} \hat{n} = 2n - 1 \\ |a_0|^{\frac{j+1}{2}} = 2^{\frac{j+1}{2}} \\ a_0^{j+1}x - \hat{n}b_0 = 2^{j+1}x - 2n + 1 \end{cases}$$

Avec $n \in \mathbb{N}^*$, $\hat{n} \in \mathbb{N}^*$, $j \in \mathbb{N}$

Pour obtenir une famille orthonormale, on multiplie $2^{\frac{j+1}{2}} J_m^{(0,2)}(2^{j+1}x - 2n + 1)$ par le coefficient de normalisation $\frac{1}{\|J_m^{(0,2)}\|} = \sqrt{\frac{2m+3}{8}}$.

Les ondelettes de Jacobi d'indice (0,2) sont définies sur l'intervalle $[0, 1]$ par :

$$\psi_{n,m}^{(0,2)}(x) = \begin{cases} 2^{\frac{j+1}{2}} \sqrt{\frac{2m+3}{8}} J_m^{(0,2)}(2^{j+1}x - 2n + 1), & \frac{n-1}{2^j} \leq x < \frac{n}{2^j} \\ 0, & \text{sinon,} \end{cases} \quad (\text{III. 88})$$

Où j est un entier positif, $n = 1, 2, \dots, 2^j$, avec 2^j représente le nombre des niveaux de la décomposition et, $m = 0, \dots, M$, désigne l'ordre des polynômes de Jacobi (0,2) (avec $M \in \mathbb{N}^*$ représente le nombre de points de collocation à chaque niveau).

Pour $n \in \{1, 2, \dots, 2j\}$ la famille $\{\psi_{n,m}^{(0,2)}\}_{m \in \mathbb{N}}$ forme une base orthonormale dans l'espace à poids $L^2_{\omega_n^{(0,2)}}\left(\frac{n-1}{2j}, \frac{n}{2j}\right)$,

$$\text{Avec } L^2_{\omega_n^{(0,2)}}\left(\frac{n-1}{2j}, \frac{n}{2j}\right) = \left\{ \Phi: \left(\frac{n-1}{2j}, \frac{n}{2j}\right) \rightarrow \mathbb{R} / \int_{\frac{n-1}{2j}}^{\frac{n}{2j}} \Phi^2(x) \omega_n^{(0,2)}(x) dx < +\infty \right\}$$

$$\text{Et } \omega_n^{(0,2)}(x) = \omega_n^{(0,2)}(2^{j+1}x - 2n + 1)$$

III.4.1.3. La fonction d'approximation

Puisque les polynômes de Jacobi forment une base pour $L^2_{\omega_n}\left(\frac{n-1}{2j}, \frac{n}{2j}\right)$, nous pouvons représenter $f_{\left[\frac{n-1}{2j}, \frac{n}{2j}\right]}$ comme :

$$f_{\left[\frac{n-1}{2j}, \frac{n}{2j}\right]}(x) = \sum_{m=0}^{+\infty} c_{n,m} \psi_{n,m}^{(0,2)}(x) \quad (\text{III. 89})$$

$$\text{Où } c_{n,m} = \int_{\frac{n-1}{2j}}^{\frac{n}{2j}} f(x) \psi_{n,m}^{(0,2)}(x) \omega_n^{(0,2)}(x) dx$$

On tronque la série (III. 89) on obtient :

$$f_{\left[\frac{n-1}{2j}, \frac{n}{2j}\right]}(x) \simeq \sum_{m=0}^M c_{n,m} \psi_{n,m}^{(0,2)}(x) \quad (\text{III. 90})$$

Pour tout x dans $[0, 1]$, on a :

$$f(x) = \sum_{n=1}^{2j} f_{\left[\frac{n-1}{2j}, \frac{n}{2j}\right]}(x) \approx \sum_{n=1}^{2j} \sum_{m=0}^M c_{n,m} \psi_{n,m}^{(0,2)}(x) = \mathbf{C}^T \boldsymbol{\Psi}^{(0,2)}(x) \quad (\text{III. 91})$$

Où,

$$\mathbf{C} = [c_{1,0}, \dots, c_{1,M}, \dots, c_{2j,0}, \dots, c_{2j,M}]^T \quad (\text{III. 92})$$

Et

$$\boldsymbol{\Psi}^{(0,2)}(x) = [\psi_{1,0}^{(0,2)}(x), \dots, \psi_{1,M}^{(0,2)}(x), \dots, \psi_{2j,0}^{(0,2)}(x), \dots, \psi_{2j,M}^{(0,2)}(x)]^T \quad (\text{III. 93})$$

III.4.1.4. Les matrices opérationnelles d'intégration

Dans cette section, nous introduisons les matrices opérationnelles d'intégration pour le vecteur $\Psi^{(0,2)}(x)$ défini dans équation (III. 93), en utilisant quelques propriétés des polynômes de Jacobi d'indice (0,2).

Soit $x \in [0,1]$, alors :

$$\int_0^x \Psi^{(0,2)}(\tau) d\tau \approx P\Psi^{(0,2)}(x) \quad (\text{III. 94})$$

Où P désigne la matrice opérationnelle d'intégration de dimension $2^j(M+1) \times 2^j(M+1)$ donnée par :

$$P = \frac{1}{2^{j-1}} \begin{bmatrix} L & F & \dots & F \\ 0 & L & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & F \\ 0 & \dots & 0 & L \end{bmatrix}$$

Avec F, L sont des matrices carrées d'ordre $(M+1) \times (M+1)$ données par :

$$\left\{ \begin{array}{l} L_{0,0} = \frac{3}{8} \\ L_{1,0} = \frac{-7\sqrt{15}}{40} \\ L_{p,p} = \frac{-1}{4} \frac{1}{(p+1)(p+2)} \quad \text{si } p = \overline{1, M} \\ L_{p,p-1} = \frac{-1}{4} \frac{p\sqrt{2p+1}\sqrt{2p+3}}{(p+1)(2p+1)(2p+3)} \quad \text{si } p = \overline{2, M-1} \\ L_{p,p+1} = \frac{1}{4} \frac{(p+3)\sqrt{2p+3}\sqrt{2p+5}}{(p+2)(2p+3)(2p+5)} \quad \text{si } p = \overline{0, M-1} \\ L_{p,0} = (-1)^p \frac{1}{6} \sqrt{3(2p+3)} \quad \text{si } p = \overline{2, M} \\ 0, \quad \text{sinon,} \end{array} \right. \quad (\text{III. 95})$$

et

$$\left\{ \begin{array}{l} F_{p,0} = (-1)^p \frac{1}{6} \sqrt{3(2p+3)} \quad \text{si } p = \overline{0, M} \\ 0 \quad \text{sinon,} \end{array} \right. \quad (\text{III. 96})$$

Soit $x \in [0, 1]$, alors

$$\int_x^1 \Psi^{(0,2)}(\tau) d\tau \approx Q\Psi^{(0,2)}(x) \quad (\text{III. 97})$$

Où Q désigne la matrice opérationnelle d'intégration de dimension $2^j (M + 1) \times 2^j (M + 1)$ donnée par :

$$Q = \frac{1}{2^{j-1}} \begin{bmatrix} F - L & 0 & \dots & 0 \\ F & F - L & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ F & \dots & F & F - L \end{bmatrix}$$

L et F sont définies par les formules (III. 95) et (III. 96).

III.4.2. Technique de découplage et de quasi-linéarisation

Cette technique consiste à construire la solution d'un système d'équations différentielles non linéaires d'une manière itérative, en réduisant un système non linéaire à une séquence de systèmes linéaires découplés [100–102].

Nous considérons le système d'équations différentielles non linéaires défini sur $[0,1]$ suivant :

$$\begin{cases} u_1'(x) = f_1(x, u_1, u_2, \dots, u_p) \\ u_2'(x) = f_2(x, u_1, u_2, \dots, u_p) \\ \vdots \\ u_p'(x) = f_p(x, u_1, u_2, \dots, u_p) \end{cases} \quad (\text{III. 98})$$

Avec diverses conditions aux valeurs limites.

Le second membre de chaque équation du système (III. 98) peut s'écrire de la forme :

$$f_i(x, u_1, u_2, \dots, u_p) = a_i(x, u_1, u_2, \dots, u_p)u_i(x) + g_i(x, u_1, u_2, \dots, u_p), \quad \text{pour } i = \overline{1, p}.$$

Ensuite, le schéma itératif est défini comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Compte tenu du profil initial pour chaque solution : } u_1^{(0)}, u_2^{(0)}, \dots, u_p^{(0)}. \\ (u_1'(x))^{(k+1)} = a_1(x, u_1^{(k)}, u_2^{(k)}, \dots, u_p^{(k)}) u_1^{(k+1)}(x) + g_1(x, u_1^{(k)}, u_2^{(k)}, \dots, u_p^{(k)}) \\ (u_2'(x))^{(k+1)} = a_2(x, u_1^{(k+1)}, u_2^{(k)}, \dots, u_p^{(k)}) u_2^{(k+1)}(x) + g_2(x, u_1^{(k+1)}, u_2^{(k)}, \dots, u_p^{(k)}) \\ \vdots \\ (u_p'(x))^{(k+1)} = a_p(x, u_1^{(k+1)}, u_2^{(k+1)}, \dots, u_{p-1}^{(k+1)}, u_p^{(k)}) u_p^{(k+1)}(x) + \\ \quad g_p(x, u_1^{(k+1)}, u_2^{(k+1)}, \dots, u_{p-1}^{(k+1)}, u_p^{(k)}), \end{array} \right. \quad (\text{III. 99})$$

Où $u_i^{(k+1)}$ et $u_i^{(k)}$ sont des solutions approchées à l'itération courante et précédente respectivement.

Nous voyons que la procédure de solution consiste à résoudre p-équations différentielles linéaires en appliquant la méthode d'ondelettes de Jacobi (0,2) pour chacune.

A l'itération $(k+1)$, nous calculons l'erreur de découplage par la formule suivante :

$$E_{DQLT}^{(k+1)} = \max \left(\left\| \mathbf{u}_1^{(k+1)} - \mathbf{u}_1^{(k)} \right\|_2, \left\| \mathbf{u}_2^{(k+1)} - \mathbf{u}_2^{(k)} \right\|_2, \dots, \left\| \mathbf{u}_p^{(k+1)} - \mathbf{u}_p^{(k)} \right\|_2 \right) \quad (\text{III. 100})$$

Où $\|\cdot\|_2$ représente la norme Euclidienne.

Les itérations se poursuivent jusqu'à ce que $E_{DQLT}^{(k+1)}$ soit suffisamment petit pour terminer la procédure. La procédure de résolution est résumée à la Figure III.6.

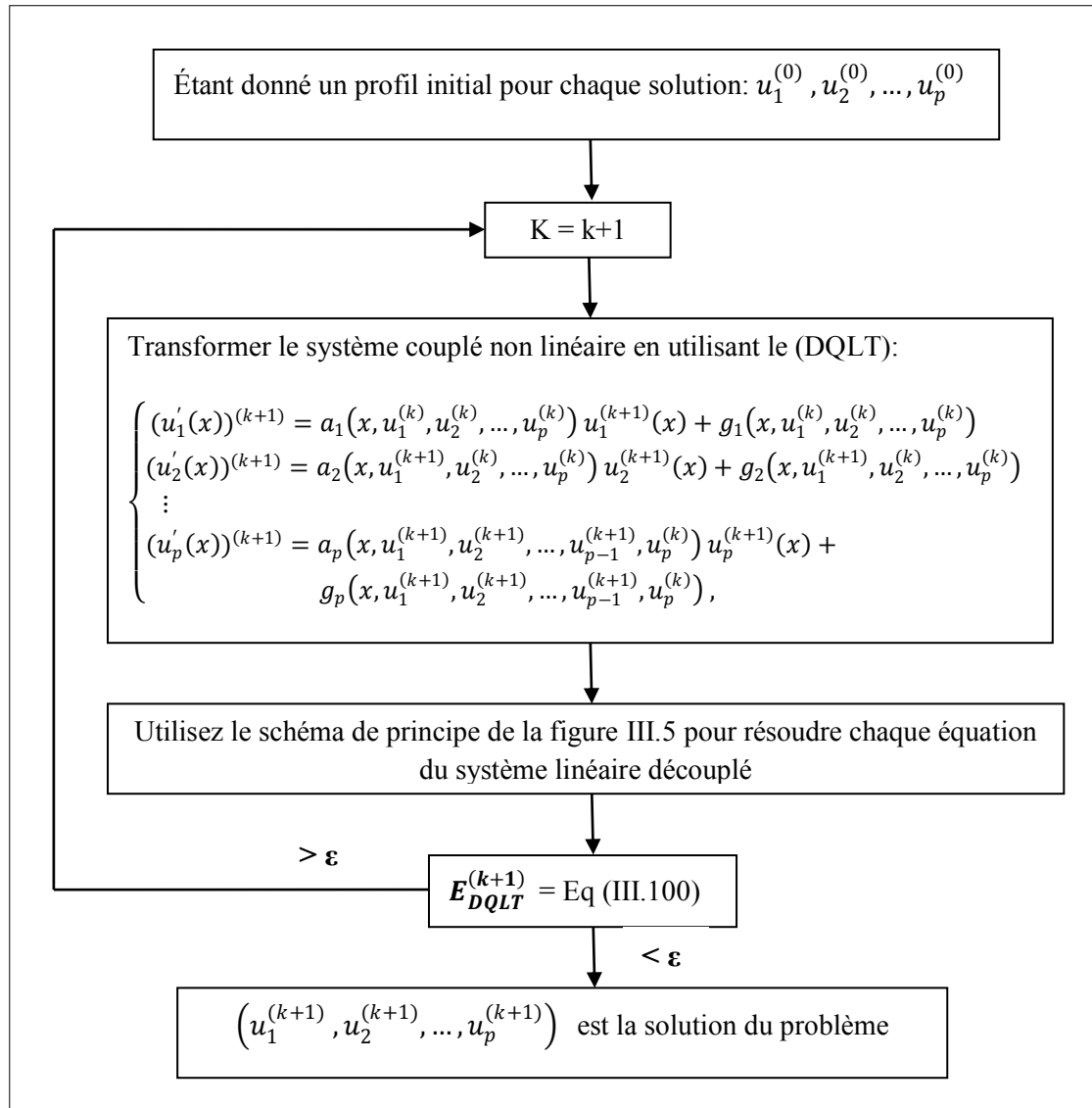


Figure III.6 : Méthode d'ondelettes de Jacobi combinée avec technique de découplage et de quasi-linéarisation.

III.5. Conclusion

L'application de la modélisation mathématique à la conception des processus membranaires est une question importante à considérer.

Cette partie de travail a rapporté en détail divers modèles mathématiques et méthodes de calcul pour le module à fibres creuses avec différentes configurations d'écoulement, les deux types d'écoulement étudiés : l'écoulement à co-courant et à contre-courant avec configuration d'alimentation côté calandre.

Un modèle détaillé de module membranaire à fibres creuses et une méthode robuste et fiable pour résoudre le modèle peuvent fournir des directives utiles pour obtenir des séparations souhaitables de mélanges gazeux à plusieurs composants.

Chapitre IV

Simulation du procédé de la séparation membranaire des gaz

Chapitre IV : Simulation du procédé de la séparation membranaire des gaz

IV.1. Introduction

La simulation des procédés est un outil utilisé pour la conception, le développement et l'optimisation des procédés industriels tels que les procédés des usines chimiques, les systèmes environnementaux, et d'autres procédés techniques similaires. Aujourd'hui, une grande variété de logiciels destinés à l'ingénierie des procédés est disponible. Parmi les logiciels de modélisation et de simulation de processus : FORTRAN, Aspen Technology Inc. (AspenTech), Simulation Sciences Inc. (SimSci), Hyprotech, MATLAB, etc.

Ce chapitre se concentrera sur la simulation de processus de la séparation de gaz dans des membranes à fibres creuses, dans un premier lieu on va vérifier les modèles mathématiques développés par des résultats obtenus par d'autres travaux dans la littérature, ensuite on s'intéresse à l'étude de l'effet du mode de circulation (co-courant ou contre-courant) sur les performances d'un perméateur à gaz dans les deux cas : gaz parfait et gaz réel. Comme exemple d'application des modèles mathématiques proposés de la technologie des membranes, on prend une section de traitement du gaz naturel de l'unité de liquéfaction du gaz naturel du complexe GNL1/Z. Une étude de l'influence de la variation de pression d'alimentation et la surface de la membrane sur le procédé de séparation membranaire sera présenté.

IV.2. Simulation

La résolution analytique ou numérique du modèle mathématique obtenu est appelée simulation. Le développement de l'informatique a permis de résoudre des problèmes mathématiques très complexes dans des délais de plus en plus réduits. Les résultats obtenus par la simulation dépendent fortement de l'exactitude du modèle mathématique et de la complexité de la résolution.

La résolution des modèles mathématiques obtenus développés dans ce travail a été réalisée en utilisant deux langages de programmation évolués : FORTRAN 90 et MATLAB.

Le **FORTRAN 90** est un compilateur. C'est une version du langage de programmation Fortran (FORMULA TRANSLATION), qui est très utilisée dans le domaine du calcul scientifique en raison du très grand nombre de programmes-source disponibles dans ce langage. Il a l'avantage d'être très efficace dans les calculs.

MATLAB est un interpréteur. C'est un système interactif de programmation scientifique, pour le calcul numérique et la visualisation graphique, basé sur la représentation matricielle des données, dont le nom est dérivé de MATrix LABoratory. Le temps de calcul est plus important. Cependant, il possède certaines fonctionnalités qui peuvent réduire la taille des programmes telles que les fonctions de graphisme et les tool Boxes. Les programmes développés pour la résolution des différents modèles mathématiques sont donnés dans les **annexes**.

IV.2.1. Validation des modèles mathématiques développés et de la technique de résolution

La première étape consiste à valider les modèles mathématiques proposés par des résultats obtenus par d'autres travaux. Cette tâche n'a pas été facile car il fallait disposer de tous les paramètres relatifs au type de la membrane et aux modules utilisés. Cependant, le travail développé par Binns et autres [103] présente plusieurs résultats pour des mélanges à plusieurs constituants. Dans cette étude les résultats expérimentaux de la récupération du CO₂ du gaz naturel [80] et de la séparation de l'air [74] ont été repris pour effectuer cette comparaison.

Pour l'étude des performances du perméateur, les variables connues sont : les conditions d'alimentation d'entrée (le débit d'alimentation, la composition, la température et la pression d'alimentation), la pression du perméat à la sortie de la fibre, la perméabilité (perméance) de la membrane et les informations du module membranaire (les diamètres intérieur et extérieur de fibre, la longueur). Les variables à observer sont : Coefficient de Partage (le rapport du débit du perméat au débit d'alimentation) et les concentrations des courants de perméat et de résidus.

IV.2.1.1. Exemple 1 : élimination du CO₂ du gaz naturel (séparation des gaz)

Le premier cas étudié est celui l'élimination du CO₂ à partir du gaz naturel. Une membrane à fibre creuse asymétrique en acétate de cellulose à haut flux a été utilisé [80]. Il s'agit d'un mélange à quatre constituants. Les spécifications de la membrane ainsi que les conditions opératoires sont comme suit :

Surface d'échange : $5,548 \times 10^6 \text{ m}^2$.

Pression d'alimentation : $P_S = 0,4 \text{ MPa}$

Pression du perméat : $P_T = 0,1 \text{ MPa}$

$Q_{\text{total}} = 29330,42 \text{ mol /s}$

Les débits d'alimentation et les permeances des constituants sont donnés dans le Tableau IV.1

Tableau IV.1 : Débits d'alimentation et permeances des constituants [80]

Composants	Débits d'alimentation (mol /s)	Permeances des constituants (mol /m²s MPa) ×10⁻⁴
C₂	3666,72	1,0235
C₃	1641,96	0,1994
CO₂	17563,87	133,99
CH₄	6457,87	3,722

Les résultats de la simulation sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV.2 : Comparaison des résultats obtenus.

Modèle	Perméat	Rétentat	Coefficient de Partage $\left(\frac{Q_P}{Q_{Feed}}\right)$ (%)
Modèle littérature	$Q_{Total} = 8482.14 \text{ mol/s}$ $y_{C_2} = 0.0040$ $y_{C_3} = 0.0003$ $y_{CO_2} = 0.9711$ $y_{CH_4} = 0.0245$	$Q_{Total} = 20848.21 \text{ mol/s}$ $y_{C_2} = 0.1743$ $y_{C_3} = 0.0786$ $y_{CO_2} = 0.4472$ $y_{CH_4} = 0.2998$	28.92%
Modèle 1	$Q_{Total} = 7615.38 \text{ mol/s}$ $y_{C_2} = 0.0049$ $y_{C_3} = 0.0004$ $y_{CO_2} = 0.9643$ $y_{CH_4} = 0.0303$	$Q_{Total} = 21715.04 \text{ mol/s}$ $y_{C_2} = 0.1671$ $y_{C_3} = 0.0755$ $y_{CO_2} = 0.4707$ $y_{CH_4} = 0.2868$	25.96%
Modèle 2 « co-courant »	$Q_{Total} = 8937.63 \text{ mol/s}$ $y_{C_2} = 0.0038$ $y_{C_3} = 0.0003$ $y_{CO_2} = 0.9720$ $y_{CH_4} = 0.0238$	$Q_{Total} = 20392.88 \text{ mol/s}$ $y_{C_2} = 0.1781$ $y_{C_3} = 0.0804$ $y_{CO_2} = 0.4353$ $y_{CH_4} = 0.3062$	30.47%
Modèle 2 « contre-courant »	$Q_{Total} = 8998.09 \text{ mol/s}$ $y_{C_2} = 0.0038$ $y_{C_3} = 0.0003$ $y_{CO_2} = 0.9724$ $y_{CH_4} = 0.0235$	$Q_{Total} = 20332.33 \text{ mol/s}$ $y_{C_2} = 0.1787$ $y_{C_3} = 0.0806$ $y_{CO_2} = 0.4345$ $y_{CH_4} = 0.3072$	30.68%

Il est à noter que le modèle développé par Binns et autres [103] suppose un gaz parfait et le mode de circulation utilisé est le contre-courant. On constate que les résultats obtenus par les modèles développés dans cette étude sont très proches de ceux de la littérature [103]. Les écarts relatifs entre ces résultats sont acceptables dans le cas du modèle à co-courant et à contre-courant. Cependant, une différence est constatée entre les valeurs obtenues par le modèle 1 et ceux de la littérature.

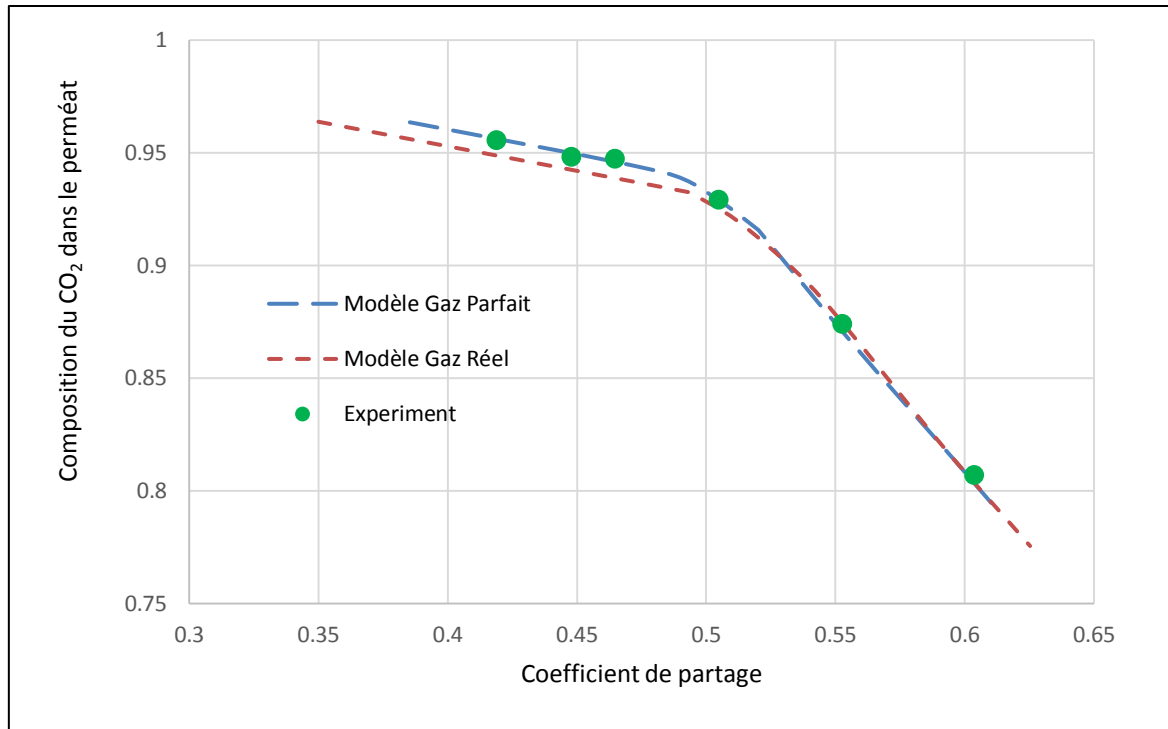


Figure IV. 1 : Variation de la composition du CO₂ dans le perméat en fonction du coefficient de partage.

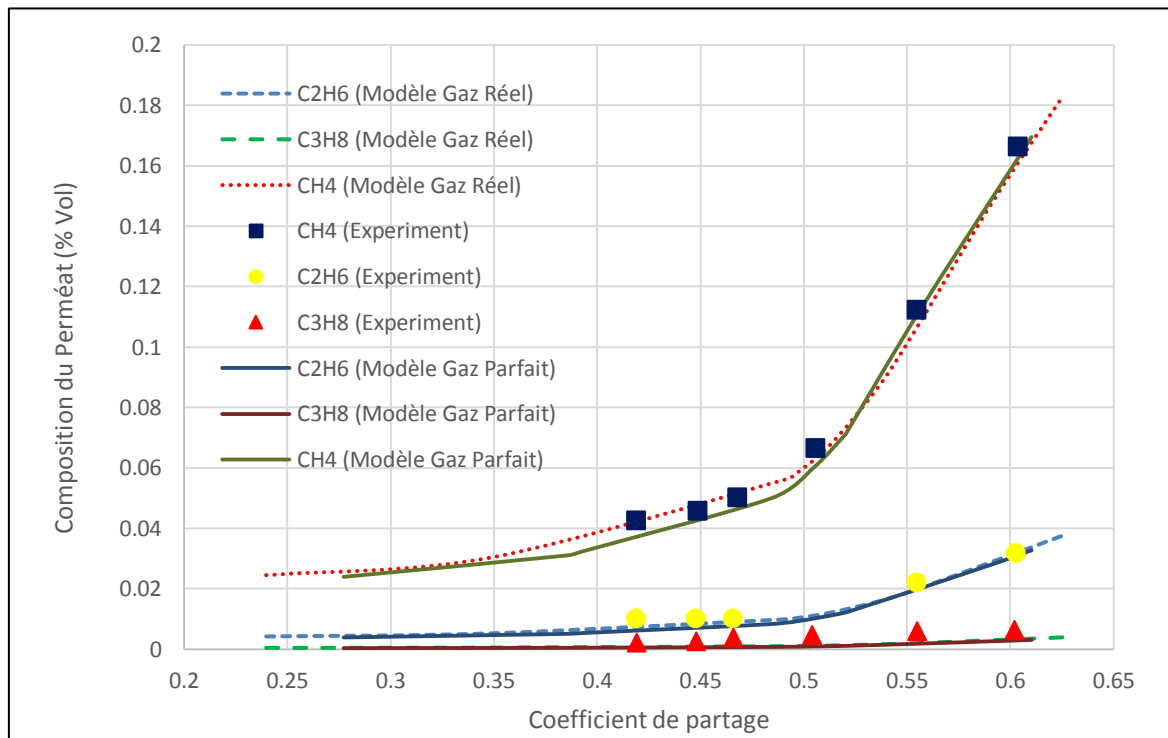


Figure IV. 2 : Variation de la composition du perméat en fonction du coefficient de partage.

Les résultats représentés sur les figures (Figure IV.1 et Figure IV.2) sont obtenus à partir de la simulation avec un modèle à contre-courant. L'étude de la variation de la composition du perméat en fonction du coefficient de partage a permis aussi de confirmer l'adéquation des résultats obtenus par les modèles développés dans cette étude et ceux de la littérature.

IV.2.1.2. Exemple 2 : la séparation de l'air

Pour la deuxième validation des modèles mathématiques proposés dans ce travail, nous avons repris les résultats des expériences réalisées par Feng et autres [74] et qui consistent à séparer l'oxygène de l'air. Dans ce travail, les deux modes de circulation qui ont été étudiés sont : co-courant et contre-courant.

Les spécifications de la membrane ainsi que les conditions opératoires sont comme suit :

Pression d'alimentation : $P_S = 0,690$ MPa

Pression du perméat : $P_T = 0,100$ MPa

Surface d'échange : 462 m².

Les compositions du mélange et les permeances des constituants sont donnés dans le Tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Compositions du mélange et permeances des constituants [74].

Composants	Compositions du mélange (%) en volume	Permeances des constituants (mol /m ² s MPa) ×10 ⁻³
N ₂	79,5	0,6022
O ₂	20,5	3,1117

La Figure IV.3 et la Figure IV.4 illustrent respectivement la composition de N₂ dans le rétentat en fonction du coefficient de partage et le taux de récupération de N₂ par rapport à la composition de N₂ dans le rétentat.

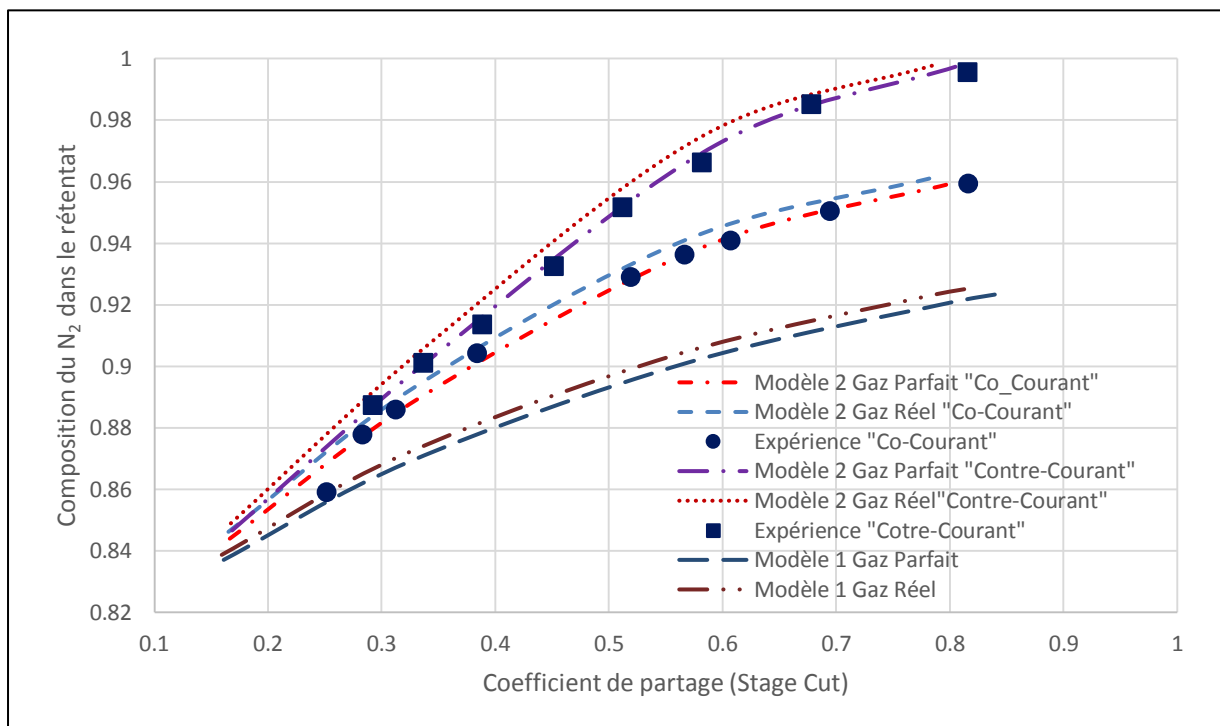


Figure IV. 3 : Composition de N₂ dans le rétentat en fonction du coefficient de partage.

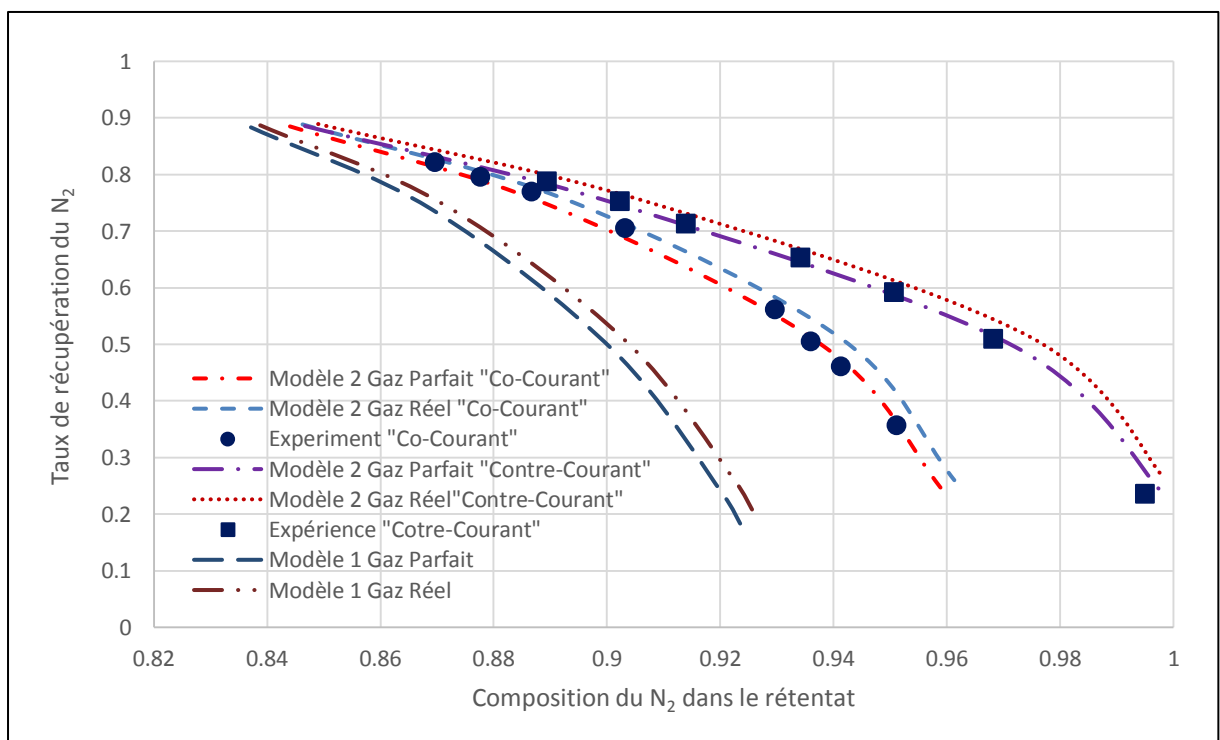


Figure IV. 4 : Taux de récupération de N₂ par rapport à la composition de N₂ dans le rétentat.

Selon les figures (Figure IV.3 et Figure IV.4), une bonne adéquation est observée entre les résultats obtenus par simulation avec le deuxième modèle mathématique développé dans cette étude et ceux obtenus par des expériences [74] dans les deux cas : circulation à contre-courant et à co-courant. Cependant, les résultats de simulation obtenus avec le premier modèle mathématique sont quelque peu différents. L'écart devient plus grand avec l'augmentation du coefficient de partage. Dans ce cas aussi la méthode de résolution proposée ci-dessus a permis d'obtenir des résultats avec une grande précision pour les différentes valeurs testées.

Les résultats obtenus montrent également une différence entre le cas d'un gaz parfait et le cas d'un gaz réel. Cette différence ne change pratiquement pas en fonction du coefficient de partage.

IV.2.2. Étude de cas : Simulation de l'unité de traitement de gaz naturel du complexe GNL1/Z

Dans la suite de ce travail, nous nous intéressons à l'étude de l'effet du mode de circulation (co-courant ou contre-courant) sur les performances d'un perméateur à gaz dans les deux cas : gaz parfait et gaz réel.

Pour cela, nous avons pris le cas de l'unité de traitement de gaz naturel du complexe GNL1/Z de Bethioua - Algérie. Il est à rappeler que cette unité utilise actuellement un procédé conventionnel : absorption avec de la solution MEA pour l'élimination de l'anhydride carbonique (CO_2) du gaz naturel (section Décarbonatation) où la concentration du CO_2 est réduite à moins de 90 ppm dans le gaz.

Le débit total d'alimentation : $Q_{\text{Total}} = 3107,05 \text{ mol/s}$. [104]

Pour le traitement de cette charge, nous proposons d'utiliser une membrane en acétate de cellulose avec les spécifications [4, 10] et les conditions de fonctionnement [104] suivantes :

Sélectivité CO_2/CH_4 : $\alpha = 20$

Surface de membrane = $118067,9 \text{ m}^2$

Pression d'alimentation : $P_S = 4,0 \text{ MPa}$

Pression de perméat : $P_T = 0,1 \text{ MPa}$

Température d'alimentation : $T = 38^\circ\text{C}$

Les débits d'alimentation et les permeances des constituants sont donnés dans le Tableau IV.4

Tableau IV.4 : Débits d'alimentation et permeances des constituants.

Composants	Débits d'alimentation (mol /s)	Permeances des constituants (mol /m ² s MPa) ×10 ⁻³
He	5,90	2,168
N ₂	180,2	1,48
CO ₂	6,53	29,6
CH ₄	2578,85	1,48
C ⁺	335,56	0,592

Les configurations analysées dans cette étude sont représentées dans la figure IV.5 suivante :

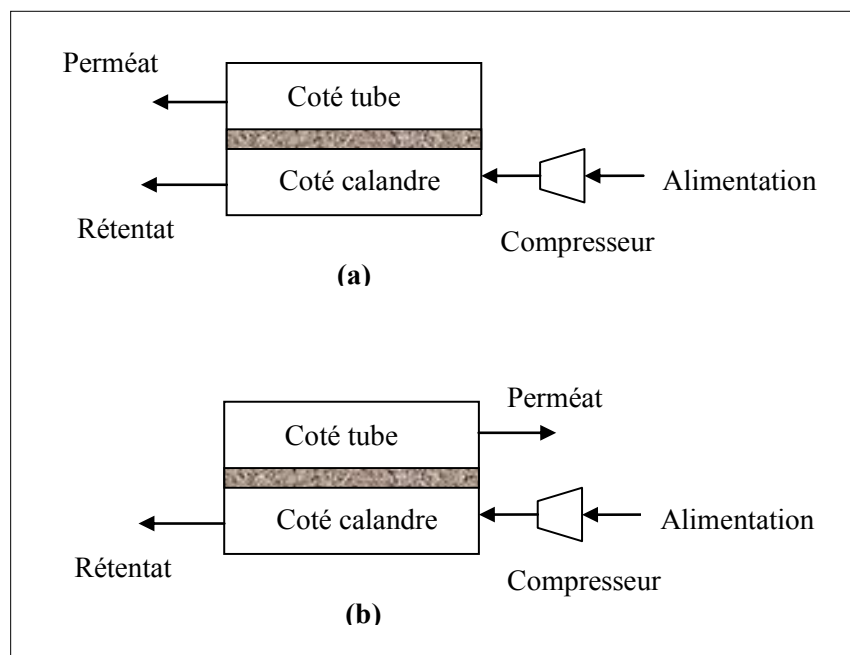


Figure IV. 5 : Schéma d'un système de perméation à un seul étage : (a) écoulement à co-courant, (b) écoulement contre-courant.

On prend $n = 5$ composés, donc la solution numérique du modèle est obtenue en résolvant le système à **11** équations différentielles ordinaires et non linéaire, avec les conditions aux limites :

Co-courant :

$$\begin{cases} Q_{S He}(0) = 5,90 \text{ mol/s} \\ Q_{S N_2}(0) = 180,21 \text{ mol/s} \\ Q_{S CO_2}(0) = 6,53 \text{ mol/s} \\ Q_{S CH_4}(0) = 2578,85 \text{ mol/s} \\ Q_{S C^+}(0) = 335,56 \text{ mol/s} \end{cases}$$

$$Q_{THe}(0) = Q_{TN_2}(0) = Q_{TCO_2}(0) = Q_{TCH_4}(0) = Q_{TC^+}(0) = 0,$$

Contre-courant :

$$\begin{cases} Q_{S He}(0) = 5,90 \text{ mol/s} \\ Q_{S N_2}(0) = 180,21 \text{ mol/s} \\ Q_{S CO_2}(0) = 6,53 \text{ mol/s} \\ Q_{S CH_4}(0) = 2578,85 \text{ mol/s} \\ Q_{S C^+}(0) = 335,56 \text{ mol/s} \end{cases}$$

$$Q_{THe}(1) = Q_{TN_2}(1) = Q_{TCO_2}(1) = Q_{TCH_4}(1) = Q_{TC^+}(1) = 0,$$

IV.2.2.1. Exemple de calcul de coefficient de fugacité

Dans le cas de gaz parfait les coefficients de fugacité sont égaux à **1**, pour le gaz réel les coefficients de fugacité sont différents de **1** donc il faut les calculer, Dans la section suivante, on donne un exemple de calcul de coefficient de fugacité.

Pour calculer les coefficients de fugacité on commence d'abord par le calcul de second coefficient du Viriel B à partir de l'équation (III. 31) on utilisant les pseudo-paramètres (Tableau IV.5).

Tableau IV.5 : Constantes critiques et facteurs acentriques des différents constituants.

Substance	Constantes critiques				facteurs acentriques
	T _c (K)	P _c (atm)	V _c (cm ³ /mol)	Z _c	ω
N ₂	126.2	33.5	90.1	0.291	0.04
He	5.3	2.26	57.8	0.3	-
CO ₂	304.2	72.9	94	0.275	0.225
C ₁	191.1	45.8	99	0.289	0.013
C ⁺ (moy de C ₂ - C ₆ ⁺)	421.1	37.1	264.7	0.274	0.201

Calcul de B,

Exemple : Pour j=1, k=1 (1 → N₂) l'équation (III. 31) s'écrit :

$$\frac{\mathbf{B}_{N_2N_2} P_{CN_2N_2}}{RT_{CN_2N_2}} = \mathbf{B}^{(0)} + \omega_{N_2N_2} \mathbf{B}^{(1)}$$

Avec

$$T_{CN_2N_2} = (T_{CN_2} T_{CN_2})^{\frac{1}{2}} = (126.2 + 126.2)^{1/2} = 126.2 \text{ K}$$

$$\omega_{N_2N_2} = \frac{\omega_{N_2} + \omega_{N_2}}{2} = \frac{0.04 + 0.04}{2} = 0.04$$

$$Z_{CN_2N_2} = \frac{Z_{CN_2} + Z_{CN_2}}{2} = \frac{0.291 + 0.291}{2} = 0.291$$

$$V_{CN_2N_2} = \left(\frac{V_{CN_2}^{\frac{1}{3}} + V_{CN_2}^{\frac{1}{3}}}{2} \right)^3 = \left(\frac{(90.1)^{\frac{1}{3}} + (90.1)^{\frac{1}{3}}}{2} \right)^3 = 90.1 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

$$P_{CN_2N_2} = \frac{Z_{CN_2N_2} RT_{CN_2N_2}}{V_{CN_2N_2}} = \frac{0.291 * 0.082 * 10^3 * 10^{-1} * 126.2}{90.1} = 3.35 \text{ MPa}$$

$$= 33.5 \text{ atm}$$

$$T_{rN_2N_2} = \frac{T}{T_{cN_2N_2}} = \frac{311}{126.2} = 2.46$$

$$B^{(0)} = 0.1445 - \frac{0.330}{2.46} - \frac{0.1385}{(2.46)^2} - \frac{0.0121}{(2.46)^3} - \frac{0.000607}{(2.46)^8} = -0.0133631702$$

$$= -0.0134$$

$$B^{(1)} = 0.0637 + \frac{0.331}{(2.46)^2} - \frac{0.423}{(2.46)^3} - \frac{0.008}{(2.46)^8} = 0.0899761391 = 0.09$$

D'où

$$B_{N_2N_2} = \frac{(B^0 + \omega_{N_2N_2} B^1) R T_{cN_2N_2}}{P_{cN_2N_2}} = \frac{(-0.0134 + 0.04 * 0.09) * 0.082 * 126.2}{33.5}$$

$$B_{N_2N_2} = -0.00303 \frac{L}{mol} = -3.03 \frac{cm^3}{mol} = -3.03 * 10^{-6} \frac{m^3}{mol}$$

On calcule toutes les valeurs de B pour j et k varie de 1 à 5, on trouve les valeurs de B en (m³/mol) :

$$B_{N_2/N_2} = -3.03e-6$$

$$B_{He/He} = 26.7e-6$$

$$B_{CO_2/CO_2} = -112.6e-6$$

$$B_{CH_4/CH_4} = -38.2e-6$$

$$B_{C+/C+} = -662e-6$$

$$B_{He/N_2} = 28.9 e-6$$

$$B_{CO_2/N_2} = -33.5 e-6$$

$$B_{He/CO_2} = 27.8 e-6$$

$$B_{CH_4/N_2} = -17.6 e-6$$

$$B_{He/CH_4} = 28.3 e-6$$

$$B_{C+/N_2} = -98.6 e-6$$

$$B_{He/C+} = 46.5 e-6$$

$$B_{CO_2/CH_4} = -63.5 e-6$$

$$B_{CO_2/C+} = -283.8 e-6$$

$$B_{CH_4/C+} = -165.9 e-6$$

B, δ , ont les propriétés suivantes : $B_{jk} = B_{kj}$, $\delta_{jk} = \delta_{kj}$ et $\delta_{jj} = \delta_{kk} = 0$,

Ces valeurs de B sont utilisées pour déterminer les valeurs de δ à partir de l'équation (III. 20).

Exemple :

$$\delta_{\text{He}/\text{N}_2} = \delta_{\text{N}_2/\text{He}} = 2B_{\text{He}/\text{N}_2} - B_{\text{He}/\text{He}} - B_{\text{N}_2/\text{N}_2}$$

$$\delta_{\text{He}/\text{N}_2} = \delta_{\text{N}_2/\text{He}} = 2(0.0289) - 0.0267 - (-0.00303)$$

$$\delta_{\text{He}/\text{N}_2} = \delta_{\text{N}_2/\text{He}} = 0.0341 \frac{\text{L}}{\text{mol}} = 34.1 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} = 34.1 * 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

On trouve les valeurs de δ en m^3/mol :

$$\delta_{\text{HeN}_2} = 34.1\text{e-6}$$

$$\delta_{\text{N}_2\text{He}} = 34.1\text{e-6}$$

$$\delta_{\text{CO}_2\text{N}_2} = 48.6\text{e-6}$$

$$\delta_{\text{N}_2\text{CO}_2} = 48.6\text{e-6}$$

$$\delta_{\text{HeCO}_2} = 141.5\text{e-6}$$

$$\delta_{\text{CO}_2\text{He}} = 141.5\text{e-6}$$

$$\delta_{\text{CH}_4\text{N}_2} = 6\text{e-6}$$

$$\delta_{\text{N}_2\text{CH}_4} = 6\text{e-6}$$

$$\delta_{\text{HeCH}_4} = 68.1\text{e-6}$$

$$\delta_{\text{CH}_4\text{He}} = 68.1\text{e-6}$$

$$\delta_{\text{C}^+\text{N}_2} = 467.8\text{e-6}$$

$$\delta_{\text{N}_2\text{C}^+} = 467.8\text{e-6}$$

$$\delta_{\text{HeC}^+} = 728.3\text{e-6}$$

$$\delta_{\text{C}^+\text{He}} = 728.3\text{e-6}$$

$$\delta_{\text{CO}_2\text{CH}_4} = 23.8\text{e-6}$$

$$\delta_{\text{CH}_4\text{CO}_2} = 23.8\text{e-6}$$

$$\delta_{\text{CO}_2\text{C}^+} = 207\text{e-6}$$

$$\delta_{\text{C}^+\text{CO}_2} = 207\text{e-6}$$

$$\delta_{\text{CH}_4\text{C}^+} = 368.4\text{e-6}$$

$$\delta_{\text{C}^+\text{CH}_4} = 368.4\text{e-6}$$

Les valeurs de B et δ sont utilisées pour calculer les coefficients de fugacité à partir de l'équation (III. 26).

IV.2.2.2. Résultats et discussions

Les deux principaux paramètres à suivre sont le taux de récupération du méthane (TR) défini par le rapport de la quantité du méthane dans le rétentat sur celle de l'alimentation, et le degré de pureté exprimée en composition de CO₂ dans le rétentat (Y_{CO2}).

Tableau IV.6 : Résultats de simulation obtenus pour le modèle d'écoulement à co-courant et à contre-courant, cas d'un gaz parfait et gaz réel.

Modèle	Perméat	Rétentat	Y _{CO2} (%) TR (%)
Cas de gaz parfait			
Modèle 2 « co-courant »	$Q_{Total} = 639.742 \text{ mol/s}$ $Q_{He} = 1.756 \text{ mol/s}$ $Q_{N_2} = 39.212 \text{ mol/s}$ $Q_{CO_2} = 5.786 \text{ mol/s}$ $Q_{CH_4} = 561.123 \text{ mol/s}$ $Q_{C^+} = 31.864 \text{ mol/s}$	$Q_{Total} = 2467.308 \text{ mol/s}$ $Q_{He} = 4.143 \text{ mol/s}$ $Q_{N_2} = 140.998 \text{ mol/s}$ $Q_{CO_2} = 0.744 \text{ mol/s}$ $Q_{CH_4} = 2017.727 \text{ mol/s}$ $Q_{C^+} = 303.696 \text{ mol/s}$	Y _{CO2} = 0.03 TR = 78.24
Modèle 2 « contre-courant »	$Q_{Total} = 640.354 \text{ mol/s}$ $Q_{He} = 1.759 \text{ mol/s}$ $Q_{N_2} = 39.212 \text{ mol/s}$ $Q_{CO_2} = 6.399 \text{ mol/s}$ $Q_{CH_4} = 561.138 \text{ mol/s}$ $Q_{C^+} = 31.844 \text{ mol/s}$	$Q_{Total} = 2466.686 \text{ mol/s}$ $Q_{He} = 4.140 \text{ mol/s}$ $Q_{N_2} = 140.998 \text{ mol/s}$ $Q_{CO_2} = 0.121 \text{ mol/s}$ $Q_{CH_4} = 2017.712 \text{ mol/s}$ $Q_{C^+} = 303.715 \text{ mol/s}$	Y _{CO2} = 0.005 TR = 78.24
Cas de gaz réel			
Modèle 2 « co-courant »	$Q_{Total} = 596.002 \text{ mol/s}$ $Q_{He} = 2.062 \text{ mol/s}$ $Q_{N_2} = 39.805 \text{ mol/s}$ $Q_{CO_2} = 5.562 \text{ mol/s}$ $Q_{CH_4} = 530.501 \text{ mol/s}$ $Q_{C^+} = 18.072 \text{ mol/s}$	$Q_{Total} = 2511.048 \text{ mol/s}$ $Q_{He} = 3.838 \text{ mol/s}$ $Q_{N_2} = 140.405 \text{ mol/s}$ $Q_{CO_2} = 0.968 \text{ mol/s}$ $Q_{CH_4} = 2048.349 \text{ mol/s}$ $Q_{C^+} = 317.488 \text{ mol/s}$	Y _{CO2} = 0.039 TR = 79.43
Modèle 2 « contre-courant »	$Q_{Total} = 596.692 \text{ mol/s}$ $Q_{He} = 2.063 \text{ mol/s}$ $Q_{N_2} = 39.813 \text{ mol/s}$ $Q_{CO_2} = 6.262 \text{ mol/s}$ $Q_{CH_4} = 530.494 \text{ mol/s}$ $Q_{C^+} = 18.060 \text{ mol/s}$	$Q_{Total} = 2510.349 \text{ mol/s}$ $Q_{He} = 3.837 \text{ mol/s}$ $Q_{N_2} = 140.397 \text{ mol/s}$ $Q_{CO_2} = 0.258 \text{ mol/s}$ $Q_{CH_4} = 2048.356 \text{ mol/s}$ $Q_{C^+} = 317.500 \text{ mol/s}$	Y _{CO2} = 0.010 TR = 79.43

Les résultats de la simulation montrent que les taux de récupération du méthane sont pratiquement les mêmes pour le schéma d'écoulement à co-courant et à contre-courant. Cependant, le taux de pureté est plus intéressant dans le cas du mode de circulation à contre-courant. Le taux de pureté représente la fraction molaire de CO₂ du côté rétentat. La valeur obtenue dans le cas d'un schéma d'écoulement à contre-courant (0,01%) est très proche de celui obtenu actuellement par absorption avec MEA (0,009%) dans l'usine d'Arzew en Algérie. Ces résultats montrent que les valeurs de taux de pureté requises pour le procédé de liquéfaction du gaz naturel peuvent être obtenues par un procédé à membrane. Les différences entre les résultats obtenus pour les deux cas gaz parfait et gaz réel sont dues au fait que les débits de perméation sont directement liés à la différence des pressions partielles. En cas de gaz parfait, les coefficients de fugacité sont égaux à l'unité ($\phi_{S_i} = \phi_{T_i} = 1$), et sont compris entre 0 et 1 pour le gaz réel. Les débits de perméation dans le cas d'un gaz parfait sont supérieurs à celui du gaz réel, que ce soit pour le schéma d'écoulement à co-courant ou à contre-courant.

Pour comprendre ce qui se passe dans les deux modes de circulation (co-courant et contre-courant), il est nécessaire d'étudier l'évolution de la force motrice le long de la longueur sans dimension de la membrane.

Selon l'Equation (II. 26), le flux de diffusion est proportionnel à la différence des pressions partielles côté alimentation et côté perméat et s'exprime comme suit :

$$\Delta P_i = y_{S_i} \phi_{S_i} P_S - y_{T_i} \phi_{T_i} P_T$$

Par la suite, nous allons nous intéresser à la force motrice du CO₂ qui est la différence de pression partielle du CO₂ entre l'alimentation et le perméat.

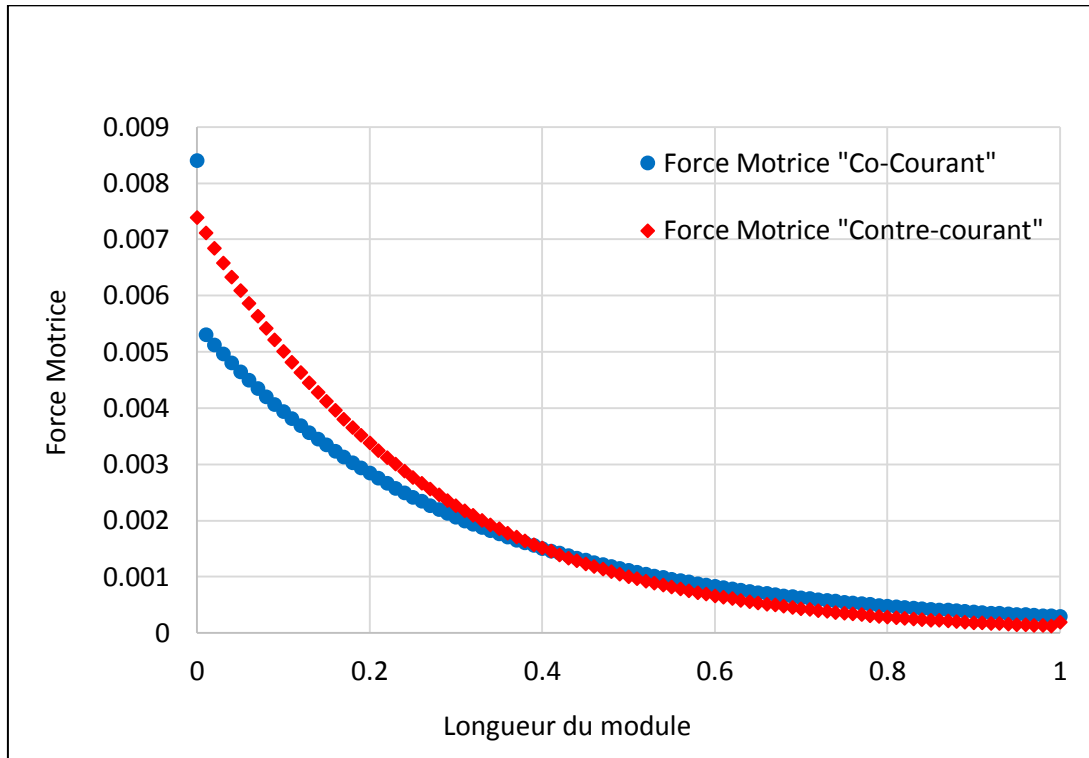


Figure IV. 6 : Evolution de la force motrice du CO₂ le long de la membrane.

La Figure IV.6 montre que, dans le cas du mode de circulation à contre-courant, la force motrice est nettement plus importante sur le premier tiers de la longueur de la membrane. C'est dans cette zone que le flux de perméation est le plus grand. Ensuite, au milieu du module les forces motrices sont pratiquement les mêmes pour les deux modes de circulation. À la fin du module, la force motrice pour le module fonctionnant à co-courant est légèrement plus grande.

La force motrice du CO₂ est directement liée à sa composition des deux côtés de la membrane. La prochaine étape de cette analyse consistera à étudier la variation des fractions molaires de CO₂ dans les côtés Shell (alimentation) et tube (perméat) dans les deux cas de configuration d'écoulement à co-courant et à contre-courant (Figure IV.7 et Figure IV.8).

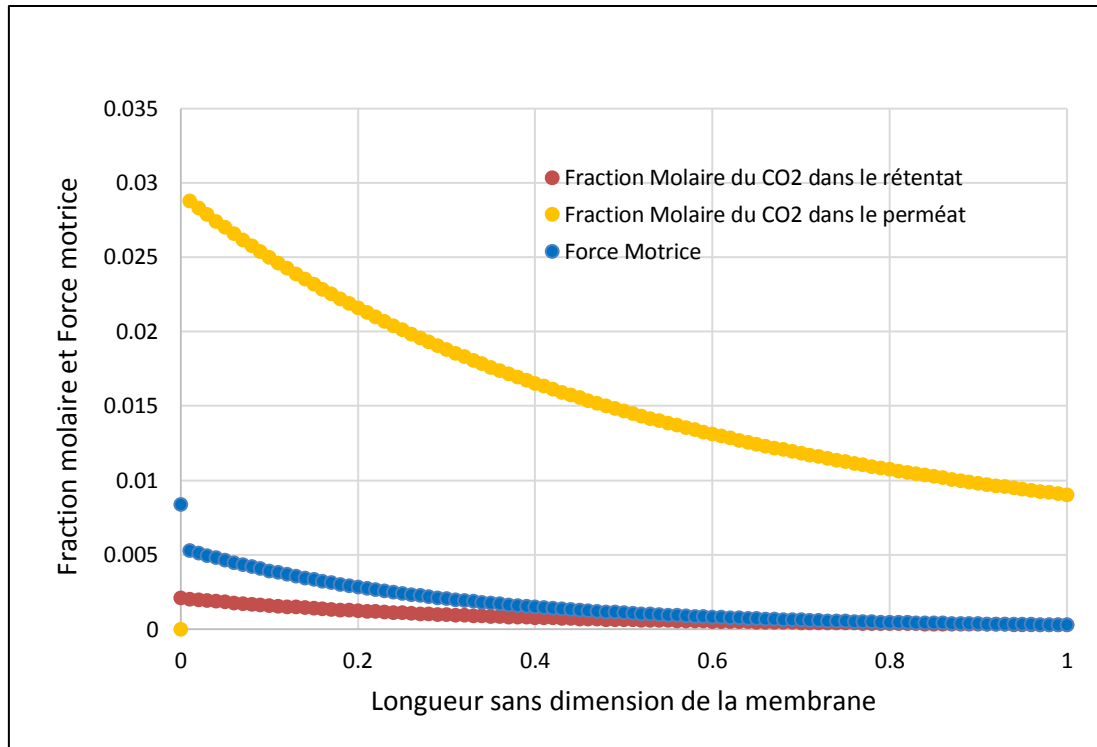


Figure IV. 7 : Profils de force motrice et de composition du CO₂ dans les côtés du perméat et du rétentat (co-courant).

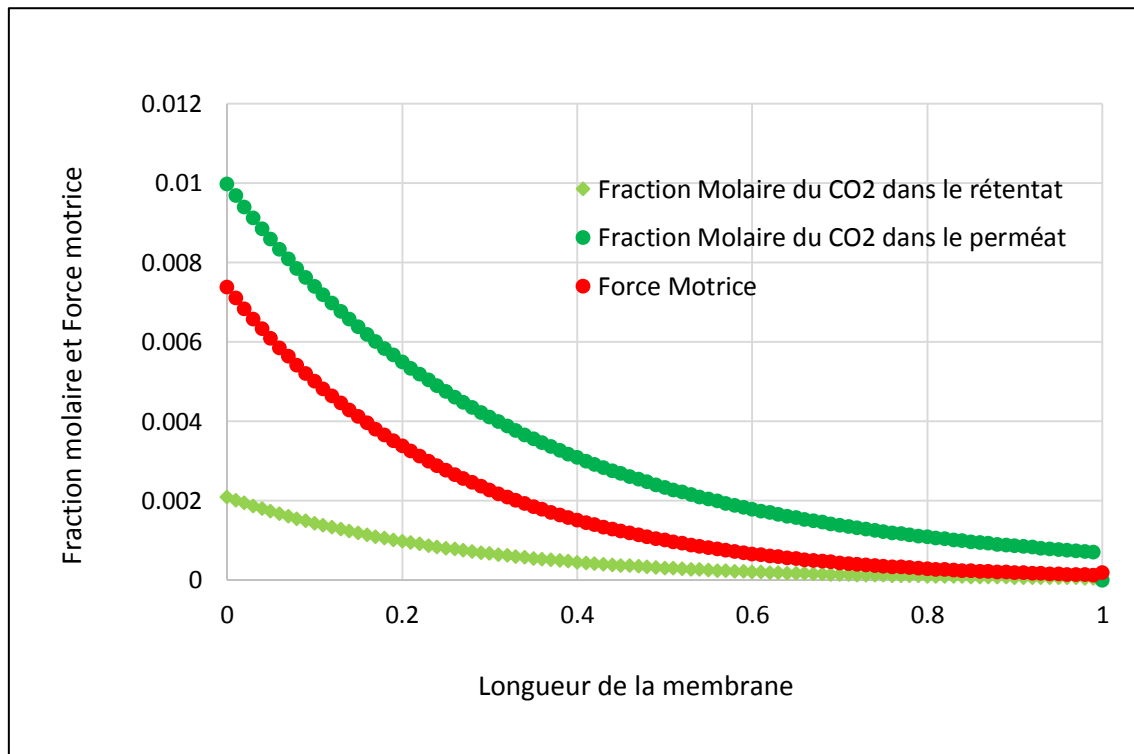


Figure IV. 8 : Profils de force motrice et de composition de CO₂ dans les côtés du perméat et du rétentat (contre-courant).

Dans le cas du mode de circulation à co-courant, la fraction molaire du CO₂ a un profil décroissant : elle est maximale à l'entrée et décroît jusqu'à la sortie du module à membrane.

Dans le cas du mode de circulation à contre-courant, la fraction molaire du CO₂ a un profil croissant : elle est minimale à l'extrémité fermé du module ($x=L$) et maximale à la sortie ($x=0$).

Selon les résultats de la simulation, dans le cas d'un schéma d'écoulement à co-courant, la fraction molaire de CO₂ côté calandre (alimentation) à l'entrée du module membranaire est très élevée et sa composition côté tube (perméat) est égale à zéro. Cette différence de concentration entraîne un flux de perméat important. La fraction molaire du CO₂ dans le perméat augmente ce qui entraîne une diminution de la différence des fractions molaires entre les deux côtés tube et calandre (perméat et rétentat) et une réduction de la force motrice. Ainsi, le flux de perméation est maximal à l'extrémité fermée du tube ($x = 0$) et minimal à la sortie ($x = L$).

Dans le cas d'un schéma d'écoulement à contre-courant, le flux molaire de perméat est minimal à l'extrémité fermée du tube ($x = L$) où l'alimentation est très faible en CO₂ et atteint une valeur maximale à la sortie du tube ($x = 0$) où la fraction molaire de CO₂ du côté alimentation est la plus importante.

IV.2.2.3. Effet de la pression

Pour étudier l'effet de la pression, nous avons défini deux paramètres : le taux de pureté (composition du CO₂ dans le rétentat) et le taux de récupération du CH₄ (le rapport de la quantité du méthane dans le rétentat sur celle de l'alimentation).

D'une manière générale, la pression a un effet direct sur la composition du perméat et par conséquent sur la composition du rétentat. En effet, le flux du perméat augmente avec l'augmentation de pression de service d'où la diminution de la composition du CO₂ dans le rétentat.

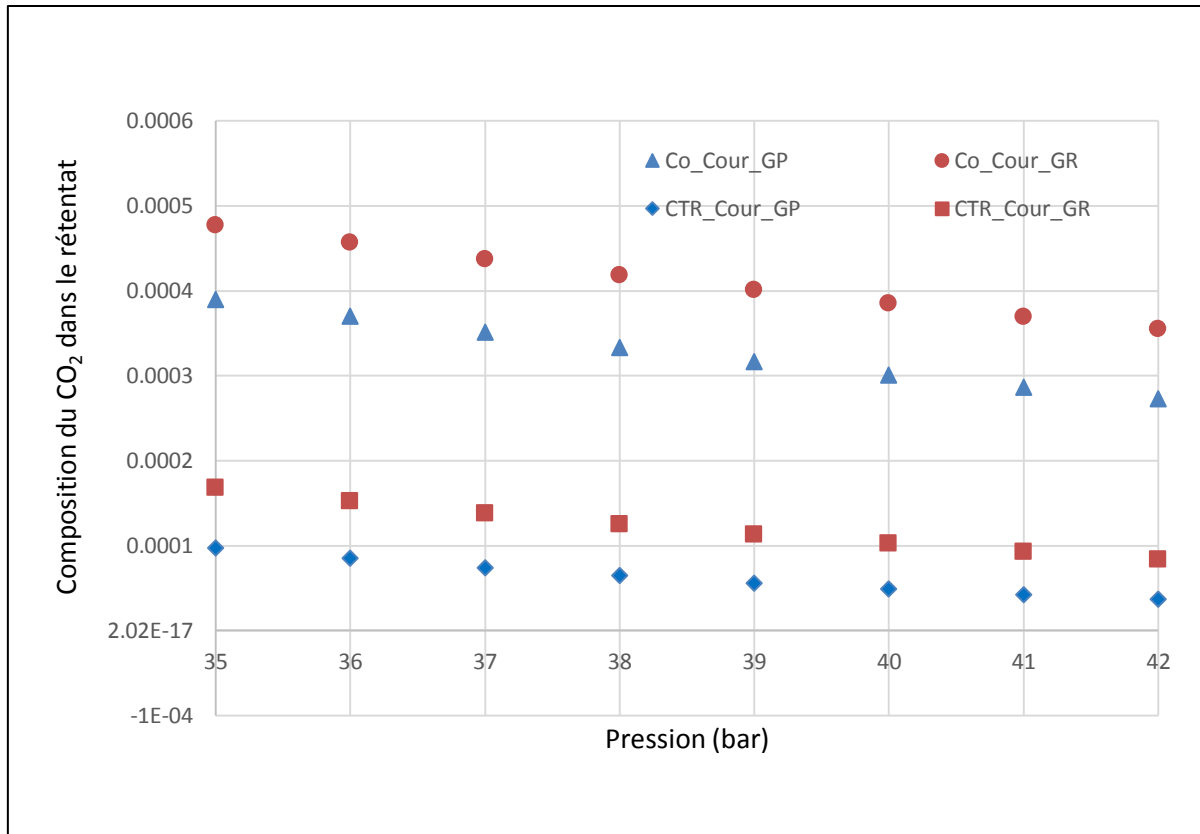


Figure IV. 9 : Effet de la pression sur la composition du rétentat.

Dans le cas d'un gaz réel, on constate que les fractions molaires sont plus élevées que celles obtenues pour un gaz parfait, ce qui signifie que des taux de pureté sont moins importants. Ceci s'explique par le fait que les coefficients de fugacité dans le cas d'un gaz réel sont inférieurs à l'unité (cas des gaz parfaits). Ceci entraîne une diminution des flux du perméat.

Ces résultats, une fois de plus, montrent que le mode de circulation à contre-courant est plus intéressant : les fractions molaires du CO_2 dans le rétentat dans le cas du mode de circulation à contre-courant sont plus faibles ce qui signifie des taux de pureté élevés.

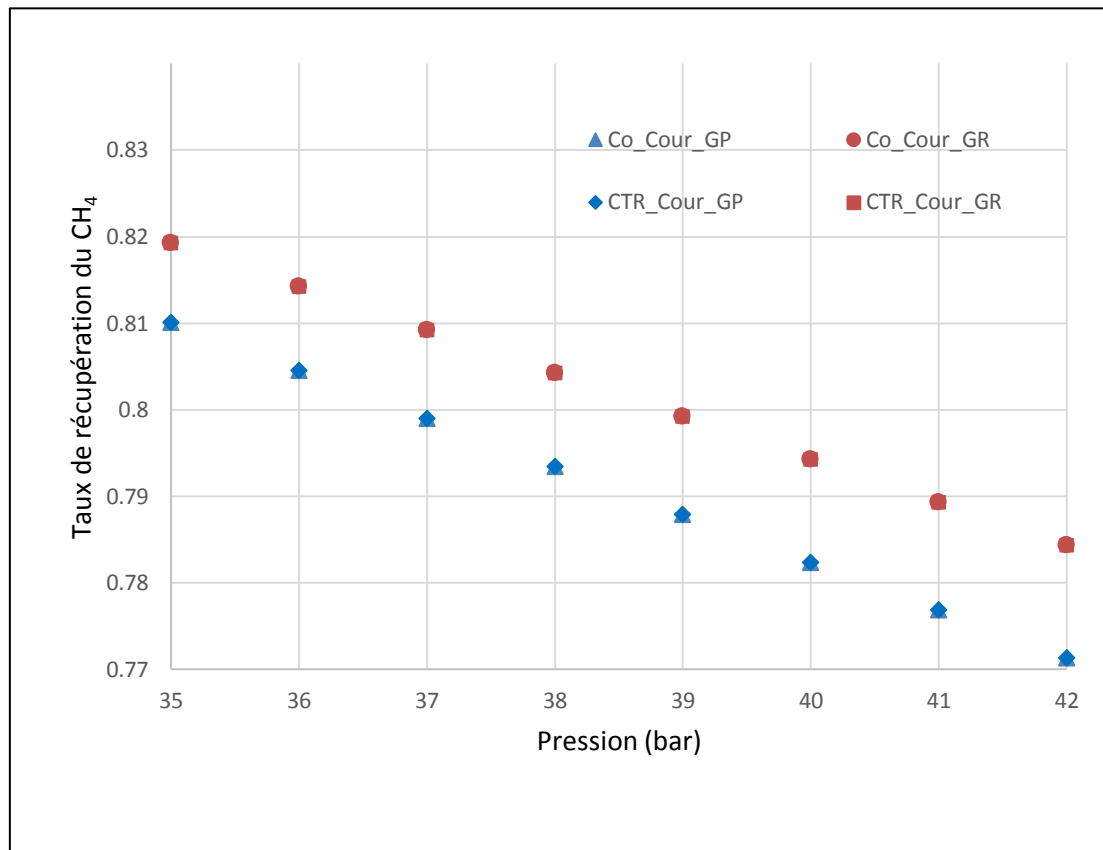


Figure IV. 10 : Effet de la pression sur le taux de récupération du CH₄.

La Figure IV.10 montre que la pression a un effet indirect sur le taux de récupération : plus la pression de l'alimentation est importante plus le taux de récupération du CH₄ est faible. Cependant, on constate que le mode de circulation n'influe pas sur le taux de récupération. Ce résultat est d'une grande importance car il met en évidence l'intérêt du mode de circulation à contre-courant par la circulation à co-courant.

IV.2.2.4. Effet de la surface d'échange

De la même manière que dans l'analyse précédente, l'étude de l'effet de surface d'échange de la membrane se fait selon le taux de pureté et le taux de récupération du CH₄.

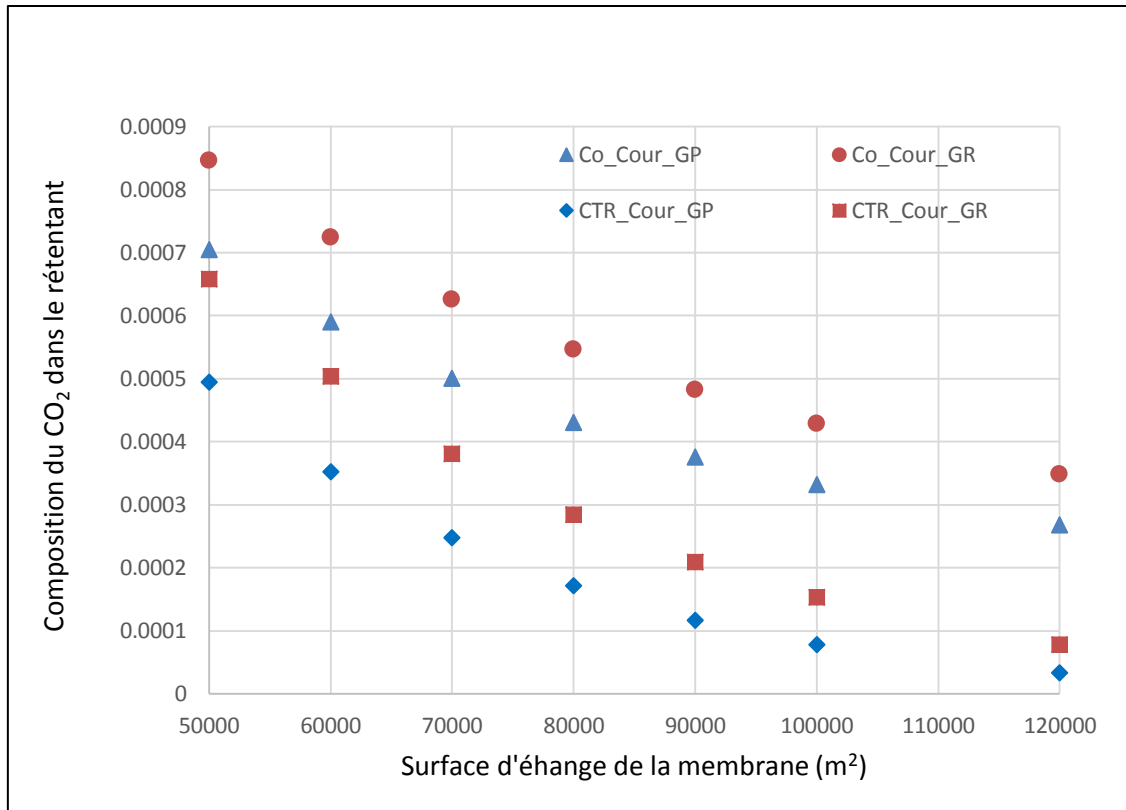


Figure IV. 11 : Effet de la surface d'échange sur la composition du rétentat.

La surface d'échange de la membrane, comme la pression de service, agit directement sur les flux du perméat et du rétentat. L'augmentation de la surface d'échange conduit à l'augmentation du perméat et la diminution du rétentat. Cet effet est mis en évidence d'une manière claire sur la figure IV.11. Cependant, on constate que l'écart observé entre le cas des gaz parfaits et les gaz réels diminue avec l'augmentation de la surface d'échange. Ceci s'explique par le fait que la surface d'échange n'a pas d'effet sur les coefficients de fugacité. Ainsi l'effet de l'augmentation la surface d'échange est prépondérante.

Ces résultats, une fois de plus, montrent que le mode de circulation à contre-courant est plus intéressant : les fractions molaires du CO₂ dans le rétentat dans le cas du mode de circulation à contre-courant sont plus faibles ce qui signifie des taux de pureté élevés.

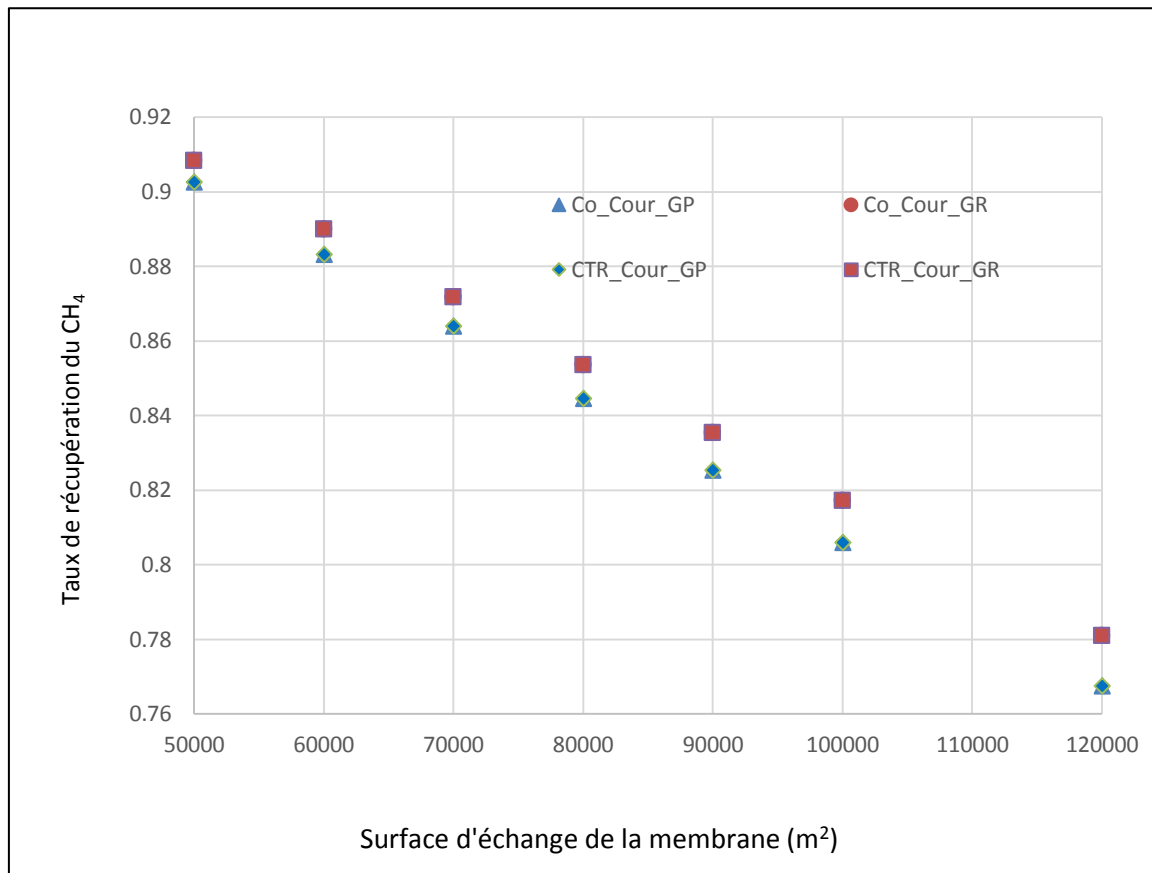


Figure IV. 12 : Effet de surface d'échange sur le taux de récupération du CH₄.

La Figure IV.12 montre que l'augmentation de la surface d'échange conduit à la diminution du taux de récupération. Par contre, on constate que, dans ce cas aussi, le mode de circulation n'influe pas sur le taux de récupération.

IV.3. Conclusion

Ce chapitre présente la résolution des modèles mathématiques développés. Les résultats obtenus par les modèles proposés dans cette étude sont très proches de ceux de la littérature ce qui montre l'adéquation de modèles proposés. Dans ce cas aussi la méthode de résolution proposée dans cette étude a permis d'obtenir des résultats avec une grande précision pour les différentes valeurs testées.

Les simulations qui ont été réalisées ont aussi montré que le deuxième modèle donne des résultats meilleurs que ceux du premier. En effet, le second modèle mathématique décrit avec plus de détails ce qui se passe à l'intérieur du module de séparation.

Les résultats obtenus, de l'étude de l'effet du mode de circulation de l'alimentation et du perméat à l'intérieur de module membranaire de séparation montrent que l'écoulement à contre-courant est le plus efficace par rapport au co-courant. Cette comparaison a été réalisée en prenant en considération deux paramètres : le taux de récupération le degré de pureté.

L'étude de l'influence de la pression d'alimentation et la surface d'échange de la membrane montrent que l'augmentation de la pression et de la surface d'échange conduit à l'augmentation du perméat et la diminution du rétentat.

Les résultats obtenus montrent également une différence entre le cas d'un gaz parfait et le cas d'un gaz réel.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif de développer des modèles mathématiques pour prédire les performances d'un module membranaire de séparation de gaz dans les modes de circulation à co-courant et à contre-courant. Deux modèles mathématiques sont proposés, le premier ne tient pas compte la direction du flux d'alimentation et de perméat dans le module membranaire, il est basé sur un ensemble d'équations non-linéaires. Le second prend en compte le sens de la circulation d'alimentation et du perméat, il est traduit par un système d'équations différentielles non linéaires.

Le système d'équations différentielles obtenues dans le cas du mode de circulation à contre-courant est assujetti au problème de valeurs aux limites. La méthode proposée pour résoudre ce problème est une combinaison de la méthode d'ondelettes de Jacobi (0,2) et une technique itérative du découplage et de quasi-linéarisation. Cette technique est à la fois efficace et robuste. Elle est aussi d'une très grande précision. Les modèles mathématiques développés sont validés avec des données expérimentales et des résultats de simulation de la littérature. Les résultats de la simulation montrent un bon accord avec les données publiées.

Le deuxième modèle mathématique est plus adéquat pour décrire le procédé de séparation membranaire à fibre creuse. Il est ensuite utilisé pour la simulation d'une unité de traitement de gaz naturel par membrane. Le cas du gaz naturel liquéfié d'Arzew en Algérie est considéré comme une étude de cas.

Les deux paramètres importants à suivre pour étudier les performances de cette unité sont taux de pureté et le taux de récupération. Les résultats obtenus montrent clairement l'efficacité du mode de circulation à contre-courant par rapport au co-courant. Pour les mêmes taux de récupération, on obtient des taux de pureté nettement meilleurs dans le cas du mode de circulation à contre-courant.

Les résultats obtenus montrent que les valeurs de taux de pureté requises pour le procédé de liquéfaction du gaz naturel peuvent être obtenues par procédé à membrane, il s'agit d'obtenir un gaz à 0.01% de CO₂ à partir d'un gaz en renfermant 0.21%.

Pour augmenter encore l'analyse de l'effet du mode de circulation, l'étude s'est ensuite concentrée sur les profils de la force motrice et les compositions de CO₂ dans le rétentat et le perméat le long du module de séparation. Le gradient de fraction molaire de CO₂ dans le cas d'un schéma d'écoulement à contre-courant est plus important, ce qui conduit à une séparation plus efficace.

L'étude de l'influence de la pression d'alimentation et la surface d'échange de la membrane, une fois de plus, montrent que le mode de circulation à contre-courant est plus efficace.

Les résultats obtenus montrent également une différence entre le cas d'un gaz parfait et le cas d'un gaz réel.

Ce travail n'est que le début d'une étude de recherche sur la possibilité de l'utilisation des méthodes de séparation de gaz par membrane dans le domaine industriel qui est le traitement de gaz naturel. La première étape étant le développement de modèles mathématiques permettant de décrire aussi fidèlement que possible le fonctionnement d'un module membranaire pour la séparation de mélange gazeux. La deuxième étape, qui fera l'objet de futurs travaux de thèse, aura pour objectif de proposer différentes configurations selon des géométries diverses (en série, en parallèle, en cascades,...) d'une série de plusieurs modules membranaires pour l'amélioration des paramètres de fonctionnement.

Références Bibliographiques

1. BP. BP Statistical Review of World Energy . 2017;c June.
2. BP. BP Statistical Review of World Energy. June 2018 pp. 1-56, 2018.
3. Aissaoui A. Algerian Gas: Troubling Trends, Troubled Policies. Oxford Inst Energy Stud. 2016; May. <https://www.oxfordenergy.org/wpcms/wp-content/uploads/2016/05/Algerian-Gas-Troubling-Trends-Troubled-Policies-NG-108.pdf>.
4. Bernardo P, Drioli E, Golemme G. Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art. 2009;48:4638–63.
5. Baker RW. Future Directions of Membrane Gas Separation Technology Richard. Membr Technol Res Inc., 2002;41. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie0108088>.
6. Baker RW. Membrane Technology and Applications. 2004.
7. Baker RW, Lokhandwala K. Natural gas processing with membranes: An overview. Ind Eng Chem Res. 2008;47:2109–21.
8. Strathmann H. Membranes and Membrane Separation Processes. Ullmann's Encycl Ind Chem. 2000.
9. George G, Bhorina N, Alhallaq S, Abdala A, Mittal V. Polymer membranes for acid gas removal from natural gas. Sep Purif Technol. 2016;158:333–56. doi:10.1016/j.seppur.2015.12.033.
10. Bernardo P, Drioli E. Membrane gas separation progresses for process intensification strategy in the petrochemical industry. Pet Chem. 2010;50:271–82.
11. Mulder M. Basic Principles of Membrane Technology. 1996.
12. K. Mohanty MKP. Membrane technologies and applications. 2012.
13. Lee AL, Feldkirchner HL, Stern SA, Houde AY, Gamez JP, Meyer HS. Field tests of membrane modules for the separation of carbon dioxide from low-quality natural gas. Gas Sep Purif. 1995;9:35–43.

14. Tessendorf S, Gani R, Michelsen ML. Aspects of modeling, design and operation of membrane-based separation processes for gaseous mixtures. *Comput Chem Eng.* 1996;20 SUPPL.1:653–8.
15. Kaldis SP, Kapantaidakis GC, Sakellaropoulos GP. Simulation of multicomponent gas separation in a hollow fiber membrane by orthogonal collocation - Hydrogen recovery from refinery gases. *J Memb Sci.* 2000;173:61–71.
16. Hussain A, Hägg MB. A feasibility study of CO₂ capture from flue gas by a facilitated transport membrane. *J Memb Sci.* 2010;359:140–8.
17. Ahmad F, Lau KK, Shariff AM, Murshid G. Process simulation and optimal design of membrane separation system for CO₂ capture from natural gas. *Comput Chem Eng.* 2012;36:119–28.
18. S. Loeb SS. Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane. *Am Chem Soc Washington, DC.* 1963;Conversion Series Number 28:117–132.
19. KOLFF WJ, BERK HTJ, WELLE NM, van der LEY AJW, van DIJK EC, van NOORDWIJK J. The Artificial Kidney: a dialyser with a great area. *Acta Med Scand.* 1944;117:121–34.
20. Henis JMS, Trinodi MK. A novel approach to gas separations using composite hollow fiber membranes. *Sep Sci Technol.* 1980;15:1059–68.
21. Soni V, Abildskov J, Jonsson G, Gani R. A general model for membrane-based separation processes. *Comput Chem Eng.* 2009;33:644–59.
22. Koros WJ. Gas separation membranes: Needs for combined materials science and processing approaches. *Macromol Symp.* 2002;188:13–22.
23. Mallevialle J., Odendaal P. E. WMR. *Water Treatment Membrane Processes.* McGraw-Hill. 1996.
24. Ahuja S. CHROMATOGRAPHY AND SEPARATION SCIENCE : “2 Simple separation methods” in *Separation Science and Technology.* 2003.
<http://library1.nida.ac.th/termpaper6/sd/2554/19755.pdf>
25. Cui ZF, Jiang Y, Field RW. Fundamentals of Pressure-Driven Membrane Separation Processes. *Membr Technol.* 2010;:1–18.

- 26.** Charcosset C. “1 - Principles on membrane and membrane processes” : in Membrane Processes in Biotechnology and Pharmaceutics. 2012.
- 27.** Judd S. “Chapter 2 - Fundamentals” in The MBR Book (Second Edition). 2011.
www.elsevier.com.
- 28.** Baker RW, Low BT. Gas separation membrane materials: A perspective. *Macromolecules*. 2014;47:6999–7013.
- 29.** Bacchin P. Principes de base des Technologies à Membranes : Principe de base de la filtration membranaire. 2ème Ec d’Eté Fr Maghrébine“ *Sci Technol à Membr*. 2008.
<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00201760>.
- 30.** J J. Pellegrino SKS. Membrane Technology Fundamentals for Bioremediation. Technomic Publishing Co., Lancaster, PA; 1997.
- 31.** Scholz M, Wessling M, Balster J. Chapter 5. Design of Membrane Modules for Gas Separations. In: Drioli E (ed) Membrane engineering for the treatment of gases : gas-separation problems with membranes. RSC Publ. 2011;1:125–49.
- 32.** Kundu PK. Process Analysis of Asymmetric Hollow Fiber Permeators, Unsteady State Permeation and Membrane-Amine Hybrid Systems for Gas Separations. 2013.
- 33.** Baker R. Future directions of membrane gas-separation technology. *Membr Technol*. 2001;2001:5–10.
- 34.** Lawrence K. Wang, Jiaping Paul Chen, Yung-Tse Hung NKS. Membrane and Desalination Technologies. 2011.
- 35.** Chowdhury MHM. Simulation, Design and Optimization of Membrane Gas Separation, Chemical Absorption and Hybrid Processes for CO₂ Capture. 2011.
https://uwspace.uwaterloo.ca/bitstream/handle/10012/6430/Chowdhury_Mohammad.pdf?sequence=1&isAllowed=y.
- 36.** Koros WJ. Evolving beyond the thermal age of separation processes: Membranes can lead the way. *AIChE J*. 2004;50:2326–34.
- 37.** Alexander Stern S. Polymers for gas separations: the next decade. *J Memb Sci*. 1994;94:1–65.

38. Chen JC. Evaluation of Polymeric Membranes for Gas Separation Processes: Poly(ether-b-amide) (PEBAX -2533) Block Copolymer. 2002;:1–112.
39. Pandey P, Chauhan RS. Membranes for gas separation. *Prog Polym Sci.* 2001;26:853–93.
40. Ho, W.S.W KKS. Membrane handbook. Van Nostrand Reinhold; 1992.
41. Koros WJ, Fleming GK. Membrane-based gas separation. *Membr Technol.* 1993;83:1–80.
42. Brun J-P. Procédés de séparation par membranes : transport, techniques membranaires, applications. 1988.
43. D.R. Paul YY. Polymeric Gas Separation Membranes. 1994.
44. J. G. Wijmans RWB. The solution-diffusion model : a review. *J Memb Sci.* 1995;107:1–21.
45. Avrillon R, Deschamps A, Driancourt A, Mileo JC, Robert E. Les techniques de séparation de gaz par membranes. *Rev l'Institut Français du Pétrole.* 1990.
46. Crank J. The Mathematics of Diffusion. Clarendon Press Print Gt BRITAIN BY J W ARROWSMITH LTD, BRISTOL, Engl. 1975;Clarendon SECOND EDITION:414.
47. J. Crank GSP. Book Review “Diffusion in polymers.” *J Appl Polym Sci Acad Press.* 1968;14:452.
48. Matteucci S, Yampolskii Y, Freeman BD, Pinnau I. Transport of Gases and Vapors in Glassy and Rubbery Polymers. 2006.
49. Meriläinen A, Seppälä A, Kauranen P. Minimizing specific energy consumption of oxygen enrichment in polymeric hollow fiber membrane modules. *Appl Energy.* 2012;94:285–94.
50. Figoli A, Sager WFC, Mulder MHV. Facilitated oxygen transport in liquid membranes: Review and new concepts. *J Memb Sci.* 2001;181:97–110.
51. Meisen A, Shuai X. Research and development issues in CO₂ capture. *Energy Convers Manag.* 1997;38 SUPPL. 1:37–42.
52. Eimer D. Chapter 4 : POST-COMBUSTION CO₂ SEPARATION TECHNOLOGY SUMMARY. 2005;1:91–7.

53. Bounaceur R, Lape N, Roizard D, Vallieres C, Favre E. Membrane processes for post-combustion carbon dioxide capture: A parametric study. *Energy*. 2006;31:2556–70.
54. Favre E. Carbon dioxide recovery from post-combustion processes: Can gas permeation membranes compete with absorption? *J Memb Sci*. 2007;294:50–9.
55. Hao J, Rice PA, Stern SA. Upgrading low-quality natural gas with H₂S- and CO₂-selective polymer membranes. Part I. Process design, economics, and sensitivity study of membrane stages with recycle streams. *J Memb Sci*. 2002;209:177–206.
56. Scholes CA, Kentish SE, Stevens GW. Carbon Dioxide Separation through Polymeric Membrane Systems for Flue Gas Applications. *Recent Patents Chem Eng*. 2008;1:52–66.
57. Staudt-Bickel C, Koros WJ. Olefin/paraffin gas separations with 6FDA-based polyimide membranes. *J Memb Sci*. 2000;170:205–14.
58. Krol JJ, Boerrigter M, Koops GH. Polyimide hollow fiber gas separation membranes: Preparation and the suppression of plasticization in propane/propylene environments. *J Memb Sci*. 2001;184:275–86.
59. Pinnau, I., L.G. Toy CC. Olefin separation membrane and process. *US Pat*. 1997;5,670,051.
60. Pinnau I, Toy LG. Solid polymer electrolyte composite membranes for olefin/paraffin separation. *J Memb Sci*. 2001;184:39–48.
61. Hun Park H, Won J, Oh SG, Kang YS. Effect of nonionic n-octyl β -D-glucopyranoside surfactant on the stability improvement of silver polymer electrolyte membranes for olefin/paraffin separation. *J Memb Sci*. 2003;217:285–93.
62. Liu L, Feng X, Chakma A. Unusual behavior of poly(ethylene oxide)/AgBF₄ polymer electrolyte membranes for olefin-paraffin separation. *Sep Purif Technol*. 2004;38:255–63.
63. Drioli E, Romano M. Progress and new perspectives on integrated membrane operations for sustainable industrial growth. *Ind Eng Chem Res*. 2001;40:1277–300.
64. Membrane RWB. Membrane technologies and applications. 2000.
65. Luque S, Benito JM, Coca J. The importance of specification sheets for pressure-driven membrane processes. *Filtr Sep*. 2004;41:24–8.

66. Chenar MP, Soltanieh M, Matsuura T, Tabe-Mohammadi A, Feng C. Gas permeation properties of commercial polyphenylene oxide and Cardo-type polyimide hollow fiber membranes. *Sep Purif Technol.* 2006;51:359–66.
67. Spillman RW. Economics of gas separation membranes. *Chem Eng Prog.* 1989;85:41–62.
68. Weller S, Steiner WA. Engineering aspects of separation of gases. Separation of gases by fractional permeation through membranes. *Chem Eng Prog.* 1950;46:585.
69. Naylor RW, Backer P. " Enrichment calculations in gaseous diffusion: large separation factor ". *AIChE J.* 1955;1:95–9.
70. Walawender WP, Stern SA. Analysis Of Membrane Separation Parameters. II. Counter-current And Cocurrent Flow in A Single Permeation Stage. *Sep Sci.* 1972;7:553–84.
71. Blaisdell CT, Kammermeyer K. Counter-current and co-current gas separation. *Chem Eng Sci.* 1973;28:1249–55.
72. Pan CY, Habgood HW. An Analysis of the Single-Stage Gaseous Permeation Process. *Ind Eng Chem Fundam.* 1974;13:323–31.
73. Pan CY. Gas separation by permeators with high-flux asymmetric membranes. *AIChE J.* 1983;29:545–52.
74. Feng X, Ivory J, Rajan VSV. Air separation by integrally asymmetric hollow-fiber membranes. *AIChE J.* 1999;45:2142–52.
75. McCandless FP. ITERATIVE SOLUTION OF MULTICOMPONENT PERMEATOR MODEL EQUATIONS. *Membr Sci.* 1990;48:115–22.
76. Shindo Y, Hakuta T, Yoshitome H. Calculation Methods for Multicomponent Gas Separation by Permeation. *Sep Sci Technol.* 1985;20:445–59.
77. Li K, Acharya DR, Hughes R. Mathematical modelling of multicomponent membrane permeators. *J Memb Sci.* 1990;52:205–19.
78. Coker DT, Freeman BD, Fleming GK. Modeling multicomponent gas separation using hollow-fiber membrane contactors. *AIChE J.* 1998;44:1289–302.

- 79.** Coker DT, Allen T, Freeman BD, Fleming GK. Nonisothermal model for gas separation hollow-fiber membranes. *AIChE J.* 1999;45:1451–68.
- 80.** Pan CY. Gas separation by high-flux, asymmetric hollow-fiber membrane. *AIChE J.* 1986;32:2020–7.
- 81.** Tessendorf S, Gani R, Michelsen ML. Modeling, simulation and optimization of membrane-based gas separation systems. *Chem Eng Sci.* 1999;54:943–55.
- 82.** Lim SP, Tan X, Li K. Gas/vapour separation using membranes: Effect of pressure drop in lumen of hollow fibres. *Chem Eng Sci.* 2000;55:2641–52.
- 83.** Marriott JI, Sørensen E, Bogle IDL. Detailed mathematical modelling of membrane modules. *Comput Chem Eng.* 2001;25:693–700.
- 84.** Marriott J, Sørensen E. A general approach to modelling membrane modules. *Chem Eng Sci.* 58:4975–90.
- 85.** Gmehling J, Kleiber M, Kolbe B, Rarey J. *Chemical Thermodynamics for Process Simulation.* 2012.
- 86.** Tassios D. *Applied Chemical Engineering Thermodynamics.* 1993.
- 87.** Abbott, Michael M, Van Ness HC. *Théorie et applications de la thermodynamique.* 1985.
- 88.** Tsonopoulos C. An Empirical Correlation of Second Virial Coefficients. *AIChE J.* 1974;20:263–272.
- 89.** Pitzer KS, Curl RF. The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. III. Empirical Equation for the Second Virial Coefficient. *J Am Chem Soc.* 1957;79:2369–70.
- 90.** Prausnitz JM. Molecular Thermodynamics of Fluid -Phase Equilibria. *Fluid Phase Equilibria.* 1969;35:886.
- 91.** Anlonson CR, Gardner RJ, King CF, Ko DY. Analysis of Gas Separation by Permeation in Hollow Fibers. *Ind Eng Chem Process Des Dev.* 1977;16 (:463–9.
- 92.** Chern RT, Koros WJ, Fedklw PS. Simulation of a Hollow-Fiber Gas Separator: The Effects of Process and Design Variables. *Ind Eng Chem Process Des Dev.* 1985;24:1015–22.

- 93.** Pan C -Y, Habgood HW. Gas separation by permeation Part II: Effect of permeate pressure drop and choice of permeate pressure. *Can J Chem Eng.* 1978;56:210–7.
- 94.** Pettersen T, Lien KM. A new robust design model for gas separating membrane modules, based on analogy with counter-current heat exchangers. *Comput Chem Eng.* 1994;18:427–39.
- 95.** Lallemand A. Écoulement des fluides - Dynamique des fluides réels. *Tech l'Ingénieur.* 2015;;1–24.
- 96.** André LALLEMAND. Écoulement Des Fluides Équations de Bilans. *Tech l'Ingénieur.* 2009; BE 8 153:1–18.
- 97.** Sakir Amiroudine J-LB. *Mécanique des Fluides.* 2011.
- 98.** Abramovitz, M. , Stegun I. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables.* 1972;;470.
- 99.** Jean-Louis C, Silvano B. A spectral method based on (0,2)Jacobi polynomials. Application to Poisson problems in a sphere. 2009. <http://arxiv.org/abs/0910.5088>.
- 100.** Belhamiti O. A new approach to solve a set of nonlinear split boundary value problems. *Commun Nonlinear Sci Numer Simul.* 2012;17:555–65. doi:10.1016/j.cnsns.2011.06.004.
- 101.** Bellman, R.E. , Kalaba RE. *Quasilinearization and Nonlinear Boundary- Value - Problems.* RAND Corporation, AMERICAN ELSEVIER PUBLISHING, INC. 1965;;218.
- 102.** Maghnia HM, Belhamiti O. New (0,2) Jacobi multi-wavelets adaptive method for numerical simulation of gas separations using hollow fiber membranes. *Math Appl Nonlinear Anal.* 2015;22:61–81.
- 103.** Binns M, Lee S, Yeo YK, Lee JH, Moon JH, Yeo J gu, et al. Strategies for the simulation of multi-component hollow fibre multi-stage membrane gas separation systems. *J Memb Sci.* 2016;497:458–71. doi:10.1016/j.memsci.2015.08.023.
- 104.** Manuel Opérateur du procédé de liquéfaction du complexe GNL1/Z, 1994.

Annexes

Programmes Informatiques

```
%programme de permeation gazeuse avec une perte de charge negligeeable
%METHODE RUNGE KUTTA ordre 4
clear all;

% Conditions Initiales

global perN2 perHe perCO2 perCH4 perC PA PP X a e

QAN2(1)= 4.0;
QAHe(1)= 3.0;
QACO2(1)= 1.0;
QACH4(1)= 8.0;
QAC(1)= 4.0;

QPN2(1)= 1.0e-50;
QPhE(1)= 1.0e-50;
QPCO2(1)= 1.0e-50;
QPCH4(1)= 1.0e-50;
QPC(1)= 1.0e-50;

PA=8.;
PP=1.;

perN2=0.001;
perHe=0.002;
perCO2=0.002;
perCH4=0.003;
perC=0.002;

X=1.;
a=2.;
e=0.01;

xmin=0;
xmax=X;
h=0.1;
```

```

n=(xmax-xmin)/h;

%          f1=@(QAN2,QAHe,QACO2,QACH4,QAC,QPN2,QPHe,QPCO2,QPCH4,QPC) -
perN2*((a/(X*e))*((QAN2/QA)*PA)-((QPN2/QP)*PP));
%          f2=@(QAN2,QAHe,QACO2,QACH4,QAC,QPN2,QPHe,QPCO2,QPCH4,QPC) -
perHe*((a/(X*e))*((QAHe/QA)*PA)-((QPHe/QP)*PP));
%          f3=@(QAN2,QAHe,QACO2,QACH4,QAC,QPN2,QPHe,QPCO2,QPCH4,QPC) -
perCO2*((a/(X*e))*((QACO2/QA)*PA)-((QPCO2/QP)*PP));
%          f4=@(QAN2,QAHe,QACO2,QACH4,QAC,QPN2,QPHe,QPCO2,QPCH4,QPC) -
perCH4*((a/(X*e))*((QACH4/QA)*PA)-((QPCH4/QP)*PP));
%          f5=@(QAN2,QAHe,QACO2,QACH4,QAC,QPN2,QPHe,QPCO2,QPCH4,QPC) -
perC*((a/(X*e))*((QAC/QA)*PA)-((QPC/QP)*PP));
%
%          f6=@(QAN2,QAHe,QACO2,QACH4,QAC,QPN2,QPHe,QPCO2,QPCH4,QPC)
perN2*((a/(X*e))*((QAN2/QA)*PA)-((QPN2/QP)*PP));
%          f7=@(QAN2,QAHe,QACO2,QACH4,QAC,QPN2,QPHe,QPCO2,QPCH4,QPC)
perHe*((a/(X*e))*((QAHe/QA)*PA)-((QPHe/QP)*PP));
%          f8=@(QAN2,QAHe,QACO2,QACH4,QAC,QPN2,QPHe,QPCO2,QPCH4,QPC)
perCO2*((a/(X*e))*((QACO2/QA)*PA)-((QPCO2/QP)*PP));
%          f9=@(QAN2,QAHe,QACO2,QACH4,QAC,QPN2,QPHe,QPCO2,QPCH4,QPC)
perCH4*((a/(X*e))*((QACH4/QA)*PA)-((QPCH4/QP)*PP));
%          f10=@(QAN2,QAHe,QACO2,QACH4,QAC,QPN2,QPHe,QPCO2,QPCH4,QPC)
perC*((a/(X*e))*((QAC/QA)*PA)-((QPC/QP)*PP));

x=[xmin zeros(1,n)]; % initialisation
QAN2=[QAN2(1) zeros(1,n)];
QAHe=[QAHe(1) zeros(1,n)];
QACO2=[QACO2(1) zeros(1,n)];
QACH4=[QACH4(1) zeros(1,n)];
QAC=[QAC(1) zeros(1,n)];

QPN2=[QPN2(1) zeros(1,n)];
QPHe=[QPHe(1) zeros(1,n)];
QPCO2=[QPCO2(1) zeros(1,n)];
QPCH4=[QPCH4(1) zeros(1,n)];
QPC=[QPC(1) zeros(1,n)];

for i=1:n
x(i+1)=x(i)+h;

```

$k(1,1)=h*f1(QAN2(i),QAHe(i),QACO2(i),QACH4(i),QAC(i),QPN2(i),QPHe(i),QPCO2(i),QPCH4(i),QPC(i));$

$k(2,1)=h*f2(QAN2(i),QAHe(i),QACO2(i),QACH4(i),QAC(i),QPN2(i),QPHe(i),QPCO2(i),QPCH4(i),QPC(i));$

$k(3,1)=h*f3(QAN2(i),QAHe(i),QACO2(i),QACH4(i),QAC(i),QPN2(i),QPHe(i),QPCO2(i),QPCH4(i),QPC(i));$

$k(4,1)=h*f4(QAN2(i),QAHe(i),QACO2(i),QACH4(i),QAC(i),QPN2(i),QPHe(i),QPCO2(i),QPCH4(i),QPC(i));$

$k(5,1)=h*f5(QAN2(i),QAHe(i),QACO2(i),QACH4(i),QAC(i),QPN2(i),QPHe(i),QPCO2(i),QPCH4(i),QPC(i));$

$k(6,1)=h*f6(QAN2(i),QAHe(i),QACO2(i),QACH4(i),QAC(i),QPN2(i),QPHe(i),QPCO2(i),QPCH4(i),QPC(i));$

$k(7,1)=h*f7(QAN2(i),QAHe(i),QACO2(i),QACH4(i),QAC(i),QPN2(i),QPHe(i),QPCO2(i),QPCH4(i),QPC(i));$

$k(8,1)=h*f8(QAN2(i),QAHe(i),QACO2(i),QACH4(i),QAC(i),QPN2(i),QPHe(i),QPCO2(i),QPCH4(i),QPC(i));$

$k(9,1)=h*f9(QAN2(i),QAHe(i),QACO2(i),QACH4(i),QAC(i),QPN2(i),QPHe(i),QPCO2(i),QPCH4(i),QPC(i));$

$k(10,1)=h*f10(QAN2(i),QAHe(i),QACO2(i),QACH4(i),QAC(i),QPN2(i),QPHe(i),QPCO2(i),QPCH4(i),QPC(i));$

$k(1,2)=h*f1(QAN2(i)+k(1,1)/2,QAHe(i)+k(2,1)/2,QACO2(i)+k(3,1)/2,QACH4(i)+k(4,1)/2,QAC(i)+k(5,1)/2,QPN2(i)+k(6,1)/2,QPHe(i)+k(7,1)/2,QPCO2(i)+k(8,1)/2,QPCH4(i)+k(9,1)/2,QPC(i)+k(10,1)/2);$

$k(2,2)=h*f2(QAN2(i)+k(1,1)/2,QAHe(i)+k(2,1)/2,QACO2(i)+k(3,1)/2,QACH4(i)+k(4,1)/2,QAC(i)+k(5,1)/2,QPN2(i)+k(6,1)/2,QPHe(i)+k(7,1)/2,QPCO2(i)+k(8,1)/2,QPCH4(i)+k(9,1)/2,QPC(i)+k(10,1)/2);$

$k(3,2)=h*f3(QAN2(i)+k(1,1)/2,QAHe(i)+k(2,1)/2,QACO2(i)+k(3,1)/2,QACH4(i)+k(4,1)/2,QAC(i)+k(5,1)/2,QPN2(i)+k(6,1)/2,QPHe(i)+k(7,1)/2,QPCO2(i)+k(8,1)/2,QPCH4(i)+k(9,1)/2,QPC(i)+k(10,1)/2);$

$$k(4,2)=h*f4(QAN2(i)+k(1,1)/2,QAHe(i)+k(2,1)/2,QACO2(i)+k(3,1)/2,QACH4(i)+k(4,1)/2,QAC(i)+k(5,1)/2,QPN2(i)+k(6,1)/2,QPHe(i)+k(7,1)/2,QPCO2(i)+k(8,1)/2,QPCH4(i)+k(9,1)/2,QPC(i)+k(10,1)/2);$$

$$k(5,2)=h*f5(QAN2(i)+k(1,1)/2,QAHe(i)+k(2,1)/2,QACO2(i)+k(3,1)/2,QACH4(i)+k(4,1)/2,QAC(i)+k(5,1)/2,QPN2(i)+k(6,1)/2,QPHe(i)+k(7,1)/2,QPCO2(i)+k(8,1)/2,QPCH4(i)+k(9,1)/2,QPC(i)+k(10,1)/2);$$

$$k(6,2)=h*f6(QAN2(i)+k(1,1)/2,QAHe(i)+k(2,1)/2,QACO2(i)+k(3,1)/2,QACH4(i)+k(4,1)/2,QAC(i)+k(5,1)/2,QPN2(i)+k(6,1)/2,QPHe(i)+k(7,1)/2,QPCO2(i)+k(8,1)/2,QPCH4(i)+k(9,1)/2,QPC(i)+k(10,1)/2);$$

$$k(7,2)=h*f7(QAN2(i)+k(1,1)/2,QAHe(i)+k(2,1)/2,QACO2(i)+k(3,1)/2,QACH4(i)+k(4,1)/2,QAC(i)+k(5,1)/2,QPN2(i)+k(6,1)/2,QPHe(i)+k(7,1)/2,QPCO2(i)+k(8,1)/2,QPCH4(i)+k(9,1)/2,QPC(i)+k(10,1)/2);$$

$$k(8,2)=h*f8(QAN2(i)+k(1,1)/2,QAHe(i)+k(2,1)/2,QACO2(i)+k(3,1)/2,QACH4(i)+k(4,1)/2,QAC(i)+k(5,1)/2,QPN2(i)+k(6,1)/2,QPHe(i)+k(7,1)/2,QPCO2(i)+k(8,1)/2,QPCH4(i)+k(9,1)/2,QPC(i)+k(10,1)/2);$$

$$k(9,2)=h*f9(QAN2(i)+k(1,1)/2,QAHe(i)+k(2,1)/2,QACO2(i)+k(3,1)/2,QACH4(i)+k(4,1)/2,QAC(i)+k(5,1)/2,QPN2(i)+k(6,1)/2,QPHe(i)+k(7,1)/2,QPCO2(i)+k(8,1)/2,QPCH4(i)+k(9,1)/2,QPC(i)+k(10,1)/2);$$

$$k(10,2)=h*f10(QAN2(i)+k(1,1)/2,QAHe(i)+k(2,1)/2,QACO2(i)+k(3,1)/2,QACH4(i)+k(4,1)/2,QAC(i)+k(5,1)/2,QPN2(i)+k(6,1)/2,QPHe(i)+k(7,1)/2,QPCO2(i)+k(8,1)/2,QPCH4(i)+k(9,1)/2,QPC(i)+k(10,1)/2);$$

$$k(1,3)=h*f1(QAN2(i)+k(1,2)/2,QAHe(i)+k(2,2)/2,QACO2(i)+k(3,2)/2,QACH4(i)+k(4,2)/2,QAC(i)+k(5,2)/2,QPN2(i)+k(6,2)/2,QPHe(i)+k(7,2)/2,QPCO2(i)+k(8,2)/2,QPCH4(i)+k(9,2)/2,QPC(i)+k(10,2)/2);$$

$$k(2,3)=h*f2(QAN2(i)+k(1,2)/2,QAHe(i)+k(2,2)/2,QACO2(i)+k(3,2)/2,QACH4(i)+k(4,2)/2,QAC(i)+k(5,2)/2,QPN2(i)+k(6,2)/2,QPHe(i)+k(7,2)/2,QPCO2(i)+k(8,2)/2,QPCH4(i)+k(9,2)/2,QPC(i)+k(10,2)/2);$$

$$k(3,3)=h*f3(QAN2(i)+k(1,2)/2,QAHe(i)+k(2,2)/2,QACO2(i)+k(3,2)/2,QACH4(i)+k(4,2)/2,QAC(i)+k(5,2)/2,QPN2(i)+k(6,2)/2,QPHe(i)+k(7,2)/2,QPCO2(i)+k(8,2)/2,QPCH4(i)+k(9,2)/2,QPC(i)+k(10,2)/2);$$

$$k(4,3) = h * f4(QAN2(i) + k(1,2)/2, QAHe(i) + k(2,2)/2, QACO2(i) + k(3,2)/2, QACH4(i) + k(4,2)/2, QAC(i) + k(5,2)/2, QPN2(i) + k(6,2)/2, QPHe(i) + k(7,2)/2, QPCO2(i) + k(8,2)/2, QPCH4(i) + k(9,2)/2, QPC(i) + k(10,2)/2);$$

$$k(5,3) = h * f5(QAN2(i) + k(1,2)/2, QAHe(i) + k(2,2)/2, QACO2(i) + k(3,2)/2, QACH4(i) + k(4,2)/2, QAC(i) + k(5,2)/2, QPN2(i) + k(6,2)/2, QPHe(i) + k(7,2)/2, QPCO2(i) + k(8,2)/2, QPCH4(i) + k(9,2)/2, QPC(i) + k(10,2)/2);$$

$$k(6,3) = h * f6(QAN2(i) + k(1,2)/2, QAHe(i) + k(2,2)/2, QACO2(i) + k(3,2)/2, QACH4(i) + k(4,2)/2, QAC(i) + k(5,2)/2, QPN2(i) + k(6,2)/2, QPHe(i) + k(7,2)/2, QPCO2(i) + k(8,2)/2, QPCH4(i) + k(9,2)/2, QPC(i) + k(10,2)/2);$$

$$k(7,3) = h * f7(QAN2(i) + k(1,2)/2, QAHe(i) + k(2,2)/2, QACO2(i) + k(3,2)/2, QACH4(i) + k(4,2)/2, QAC(i) + k(5,2)/2, QPN2(i) + k(6,2)/2, QPHe(i) + k(7,2)/2, QPCO2(i) + k(8,2)/2, QPCH4(i) + k(9,2)/2, QPC(i) + k(10,2)/2);$$

$$k(8,3) = h * f8(QAN2(i) + k(1,2)/2, QAHe(i) + k(2,2)/2, QACO2(i) + k(3,2)/2, QACH4(i) + k(4,2)/2, QAC(i) + k(5,2)/2, QPN2(i) + k(6,2)/2, QPHe(i) + k(7,2)/2, QPCO2(i) + k(8,2)/2, QPCH4(i) + k(9,2)/2, QPC(i) + k(10,2)/2);$$

$$k(9,3) = h * f9(QAN2(i) + k(1,2)/2, QAHe(i) + k(2,2)/2, QACO2(i) + k(3,2)/2, QACH4(i) + k(4,2)/2, QAC(i) + k(5,2)/2, QPN2(i) + k(6,2)/2, QPHe(i) + k(7,2)/2, QPCO2(i) + k(8,2)/2, QPCH4(i) + k(9,2)/2, QPC(i) + k(10,2)/2);$$

$$k(10,3) = h * f10(QAN2(i) + k(1,2)/2, QAHe(i) + k(2,2)/2, QACO2(i) + k(3,2)/2, QACH4(i) + k(4,2)/2, QAC(i) + k(5,2)/2, QPN2(i) + k(6,2)/2, QPHe(i) + k(7,2)/2, QPCO2(i) + k(8,2)/2, QPCH4(i) + k(9,2)/2, QPC(i) + k(10,2)/2);$$

$$k(1,4) = h * f1(QAN2(i) + k(1,3), QAHe(i) + k(2,3), QACO2(i) + k(3,3), QACH4(i) + k(4,3), QAC(i) + k(5,3), QPN2(i) + k(6,3), QPHe(i) + k(7,3), QPCO2(i) + k(8,3), QPCH4(i) + k(9,3), QPC(i) + k(10,3));$$

$$k(2,4) = h * f2(QAN2(i) + k(1,3), QAHe(i) + k(2,3), QACO2(i) + k(3,3), QACH4(i) + k(4,3), QAC(i) + k(5,3), QPN2(i) + k(6,3), QPHe(i) + k(7,3), QPCO2(i) + k(8,3), QPCH4(i) + k(9,3), QPC(i) + k(10,3));$$

$$k(3,4) = h * f3(QAN2(i) + k(1,3), QAHe(i) + k(2,3), QACO2(i) + k(3,3), QACH4(i) + k(4,3), QAC(i) + k(5,3), QPN2(i) + k(6,3), QPHe(i) + k(7,3), QPCO2(i) + k(8,3), QPCH4(i) + k(9,3), QPC(i) + k(10,3));$$

```
k(4,4)=h*f4(QAN2(i)+k(1,3),QAHe(i)+k(2,3),QACO2(i)+k(3,3),QACH4(i)+k(4,3),QAC(i)+k(5,3),QPN2(i)+k(6,3),QPHe(i)+k(7,3),QPCO2(i)+k(8,3),QPCH4(i)+k(9,3),QPC(i)+k(10,3));
```

```
k(5,4)=h*f5(QAN2(i)+k(1,3),QAHe(i)+k(2,3),QACO2(i)+k(3,3),QACH4(i)+k(4,3),QAC(i)+k(5,3),QPN2(i)+k(6,3),QPHe(i)+k(7,3),QPCO2(i)+k(8,3),QPCH4(i)+k(9,3),QPC(i)+k(10,3));
```

```
k(6,4)=h*f6(QAN2(i)+k(1,3),QAHe(i)+k(2,3),QACO2(i)+k(3,3),QACH4(i)+k(4,3),QAC(i)+k(5,3),QPN2(i)+k(6,3),QPHe(i)+k(7,3),QPCO2(i)+k(8,3),QPCH4(i)+k(9,3),QPC(i)+k(10,3));
```

```
k(7,4)=h*f7(QAN2(i)+k(1,3),QAHe(i)+k(2,3),QACO2(i)+k(3,3),QACH4(i)+k(4,3),QAC(i)+k(5,3),QPN2(i)+k(6,3),QPHe(i)+k(7,3),QPCO2(i)+k(8,3),QPCH4(i)+k(9,3),QPC(i)+k(10,3));
```

```
k(8,4)=h*f8(QAN2(i)+k(1,3),QAHe(i)+k(2,3),QACO2(i)+k(3,3),QACH4(i)+k(4,3),QAC(i)+k(5,3),QPN2(i)+k(6,3),QPHe(i)+k(7,3),QPCO2(i)+k(8,3),QPCH4(i)+k(9,3),QPC(i)+k(10,3));
```

```
k(9,4)=h*f9(QAN2(i)+k(1,3),QAHe(i)+k(2,3),QACO2(i)+k(3,3),QACH4(i)+k(4,3),QAC(i)+k(5,3),QPN2(i)+k(6,3),QPHe(i)+k(7,3),QPCO2(i)+k(8,3),QPCH4(i)+k(9,3),QPC(i)+k(10,3));
```

```
k(10,4)=h*f10(QAN2(i)+k(1,3),QAHe(i)+k(2,3),QACO2(i)+k(3,3),QACH4(i)+k(4,3),QAC(i)+k(5,3),QPN2(i)+k(6,3),QPHe(i)+k(7,3),QPCO2(i)+k(8,3),QPCH4(i)+k(9,3),QPC(i)+k(10,3));
```

```
QAN2(i+1)=QAN2(i)+(k(1,1)+2*k(1,2)+2*k(1,3)+k(1,4))/6;
QAHe(i+1)=QAHe(i)+(k(2,1)+2*k(2,2)+2*k(2,3)+k(2,4))/6;
QACO2(i+1)=QACO2(i)+(k(3,1)+2*k(3,2)+2*k(3,3)+k(3,4))/6;
QACH4(i+1)=QACH4(i)+(k(4,1)+2*k(4,2)+2*k(4,3)+k(4,4))/6;
QAC(i+1)=QAC(i)+(k(5,1)+2*k(5,2)+2*k(5,3)+k(5,4))/6;
QPN2(i+1)=QPN2(i)+(k(6,1)+2*k(6,2)+2*k(6,3)+k(6,4))/6;
QPHe(i+1)=QPHe(i)+(k(7,1)+2*k(7,2)+2*k(7,3)+k(7,4))/6;
QPCO2(i+1)=QPCO2(i)+(k(8,1)+2*k(8,2)+2*k(8,3)+k(8,4))/6;
QPCH4(i+1)=QPCH4(i)+(k(9,1)+2*k(9,2)+2*k(9,3)+k(9,4))/6;
QPC(i+1)=QPC(i)+(k(10,1)+2*k(10,2)+2*k(10,3)+k(10,4))/6;
```

```
% Test
```

```
Val1 = (k(2,1)+2*k(2,2)+2*k(2,3)+k(2,4))/6
Val2 = (k(7,1)+2*k(7,2)+2*k(7,3)+k(7,4))/6
```

```
difffff = (QAHe(1)-(QAHe(i+1) + QPHe(i+1)))  
end
```

```
%vérification du bilan de matière
```

```
Diff_N2 = (QAN2(1)-(QAN2(n+1) + QPN2(n+1)))  
Diff_He = (QAHe(1)-(QAHe(n+1) + QPHe(n+1)))  
Diff_CH4 = (QACH4(1)-(QACH4(n+1) + QPCH4(n+1)))  
Diff_CO2 = (QACO2(1)-(QACO2(n+1) + QPCO2(n+1)))  
Diff_AC = (QAC(1)-(QAC(n+1) + QPC(n+1)))
```

```

%Calcul des Coefficients de Fugacité
clear all
NC = 3;% NC : Nombre de Constituants
T = 235.9;% T :
P = 1380e+03;% P :
R = 8.3144621;% R :
% TC(i) :
Tc(1) = 308.3;
Tc(2) = 305.4;
Tc(3) = 282.4;
% PC(i) :
Pc(1) = 6.14E+06 ;
Pc(2) = 4.88E+06 ;
Pc(3) = 5.04E+06 ;
% W(i) :
W(1) = 0.184;
W(2) = 0.098;
W(3) = 0.085;

x(1) = 0.202;
x(2) = 0.26;
x(3) = 0.538;

for i=1:NC
    Tr(i) = T/Tc(i); % Tr(i) :
    K(i) = 0.37464 + 1.54226*W(i) - 0.26992* W(i)^2;
    a(i) = 0.45724 * (R*Tc(i))^2*(1+K(i)*(1-(Tr(i)^0.5)))^2/Pc(i);
    b(i) = 0.07780 * R * Tc(i)/Pc(i);
end
for i = 1:NC
    for j= 1:NC
        Coef_k(i,j) = 1-(2*(Tc(i)*Tc(j))^0.5)/(Tc(i)+Tc(j));
    end
end

Coef_a = 0.0;
Coef_b = 0.0;

for i = 1:NC
    for j = 1:NC

```

```

        aij(i,j) = (1-Coef_k(i,j))*(a(i)*a(j))^0.5
    end
    Coef_b = Coef_b + x(i)*b(i);
end
Coef_a = (aij*x')'*x';

A = Coef_a*P/((R*T)^2);
B = Coef_b*P/(R*T);
Pol(1) = 1;
Pol(2) = -1 + B;
Pol(3) = A - 3*B^2 - 2*B;
Pol(4) = -(A*B - B^2 - B^3);
Coef_Comp = roots(Pol);
Z_V = max(Coef_Comp)
%% Calcul des Coefficients de fugacités
for i = 1:NC
    somme = 0.0
    for j= 1:NC
        somme = somme + x(j)*aij(i,j)
    end
    Terme_1 = b(i)*(Z_V - 1.)/Coef_b
    Terme_2 = log(Z_V - B)
    Terme_3 = A/(2.*(2.^0.5)*B)
    Terme_4 = 2*somme/Coef_a - b(i)/Coef_b
    Terme_5 = Z_V + (1 + 2.^0.5*B)
    Terme_6 = Z_V + (1 - 2.^0.5*B)
    Phi(i) = exp(Terme_1 - (Terme_2) - Terme_3 * Terme_4 *
log(Terme_5/Terme_6))
    pause
end

```

```

%programme de permeation gazeuse avec une perte de charge negligeeable
%ecoulement co-courant gaz reel Avec calcul des coefficients par
% le sous-programme Coef_Fug_Fun
%METHODE RUNGE KUTTA ordre 4
clear all;
% global perN2 perHe perCO2 perCH4 perC PA PP X a
global perN2 perHe perCO2 perCH4 perC PA PP X a CFAN2 CFAHe CFACO2
CFACH4 CFAC CFPN2 CFPHe CFPCO2 CFPCH4 CFPC

% Conditions Initiales

QAN2(1)= 180.21;
QAHe(1)= 5.9;
QACO2(1)= 6.52;
QACH4(1)= 2578.85;
QAC(1)= 335.56;

QPN2(1)= 1.0e-50;
QPHe(1)= 1.0e-50;
QPCO2(1)= 1.0e-50;
QPCH4(1)= 1.0e-50;
QPC(1)= 1.0e-50;

PA=4.0; % (MPa)
PP=0.1; % (MPa)

R= 0.082e-4; % m3*MP/K*mol
T = 311; % K

% Permeance (mol/m2*s*MPa) (selectivity CO2/CH4 = 20)
perN2 = 1.48e-3;
perHe = 2.168e-3;
perCO2 = 29.6e-3;
perCH4 = 1.48e-3;
perC = 0.592e-3;

X=1.; % (m)
a=118067.9; % (m2) %194343.71
% e=165e-6; % (m)

```

```

xmin=0.0;
xmax=X;
h=0.01;           % pas de calcul

n=(xmax-xmin)/h;
x=[xmin  zeros(1,n)];           % init x vect colonnes
QAN2=[QAN2(1)  zeros(1,n)];
QAHe=[QAHe(1)  zeros(1,n)];
QACO2=[QACO2(1)  zeros(1,n)];
QACH4=[QACH4(1)  zeros(1,n)];
QAC=[QAC(1)  zeros(1,n)];

QPN2=[QPN2(1)  zeros(1,n)];
QPHe=[QPHe(1)  zeros(1,n)];
QPCO2=[QPCO2(1)  zeros(1,n)];
QPCH4=[QPCH4(1)  zeros(1,n)];
QPC=[QPC(1)  zeros(1,n)];

for i=1:n

    x(i+1)=x(i)+h;

    QS(1) = QAN2(i);
    QS(2) = QAHe(i);
    QS(3) = QACO2(i);
    QS(4) = QACH4(i);
    QS(5) = QAC(i);
    phA = Coef_Fug_Fun(QS,PA);

    CFAN2 = phA(1);
    CFAHe = phA(2);
    CFACO2 = phA(3);
    CFACH4 = phA(4);
    CFAC = phA(5);

    QT(1) = QPN2(i);
    QT(2) = QPHe(i);
    QT(3) = QPCO2(i);
    QT(4) = QPCH4(i);
    QT(5) = QPC(i);

```

```

phP = Coef_Fug_Fun(QT,PP);

CFPN2 = phP(1);
CFPHe = phP(2);
CFPCO2 = phP(3);
CFPCH4 = phP(4);
CFPC = phP(5);

k(1,1)=h*fg1(QAN2(i),QAHe(i),QACO2(i),QACH4(i),QAC(i),QPN2(i),QPHe(i),QPCO2(i),QPCH4(i),QPC(i));

k(2,1)=h*fg2(QAN2(i),QAHe(i),QACO2(i),QACH4(i),QAC(i),QPN2(i),QPHe(i),QPCO2(i),QPCH4(i),QPC(i));

k(3,1)=h*fg3(QAN2(i),QAHe(i),QACO2(i),QACH4(i),QAC(i),QPN2(i),QPHe(i),QPCO2(i),QPCH4(i),QPC(i));

k(4,1)=h*fg4(QAN2(i),QAHe(i),QACO2(i),QACH4(i),QAC(i),QPN2(i),QPHe(i),QPCO2(i),QPCH4(i),QPC(i));

k(5,1)=h*fg5(QAN2(i),QAHe(i),QACO2(i),QACH4(i),QAC(i),QPN2(i),QPHe(i),QPCO2(i),QPCH4(i),QPC(i));

k(6,1)=h*fg6(QAN2(i),QAHe(i),QACO2(i),QACH4(i),QAC(i),QPN2(i),QPHe(i),QPCO2(i),QPCH4(i),QPC(i));

k(7,1)=h*fg7(QAN2(i),QAHe(i),QACO2(i),QACH4(i),QAC(i),QPN2(i),QPHe(i),QPCO2(i),QPCH4(i),QPC(i));

k(8,1)=h*fg8(QAN2(i),QAHe(i),QACO2(i),QACH4(i),QAC(i),QPN2(i),QPHe(i),QPCO2(i),QPCH4(i),QPC(i));

k(9,1)=h*fg9(QAN2(i),QAHe(i),QACO2(i),QACH4(i),QAC(i),QPN2(i),QPHe(i),QPCO2(i),QPCH4(i),QPC(i));

k(10,1)=h*fg10(QAN2(i),QAHe(i),QACO2(i),QACH4(i),QAC(i),QPN2(i),QPHe(i),QPCO2(i),QPCH4(i),QPC(i));

```

$$k(1,2)=h*fg1(QAN2(i)+k(1,1)/2,QAHe(i)+k(2,1)/2,QACO2(i)+k(3,1)/2,QACH4(i)+k(4,1)/2,QAC(i)+k(5,1)/2,QPN2(i)+k(6,1)/2,QPHe(i)+k(7,1)/2,QPCO2(i)+k(8,1)/2,QPCH4(i)+k(9,1)/2,QPC(i)+k(10,1)/2);$$

$$k(2,2)=h*fg2(QAN2(i)+k(1,1)/2,QAHe(i)+k(2,1)/2,QACO2(i)+k(3,1)/2,QACH4(i)+k(4,1)/2,QAC(i)+k(5,1)/2,QPN2(i)+k(6,1)/2,QPHe(i)+k(7,1)/2,QPCO2(i)+k(8,1)/2,QPCH4(i)+k(9,1)/2,QPC(i)+k(10,1)/2);$$

$$k(3,2)=h*fg3(QAN2(i)+k(1,1)/2,QAHe(i)+k(2,1)/2,QACO2(i)+k(3,1)/2,QACH4(i)+k(4,1)/2,QAC(i)+k(5,1)/2,QPN2(i)+k(6,1)/2,QPHe(i)+k(7,1)/2,QPCO2(i)+k(8,1)/2,QPCH4(i)+k(9,1)/2,QPC(i)+k(10,1)/2);$$

$$k(4,2)=h*fg4(QAN2(i)+k(1,1)/2,QAHe(i)+k(2,1)/2,QACO2(i)+k(3,1)/2,QACH4(i)+k(4,1)/2,QAC(i)+k(5,1)/2,QPN2(i)+k(6,1)/2,QPHe(i)+k(7,1)/2,QPCO2(i)+k(8,1)/2,QPCH4(i)+k(9,1)/2,QPC(i)+k(10,1)/2);$$

$$k(5,2)=h*fg5(QAN2(i)+k(1,1)/2,QAHe(i)+k(2,1)/2,QACO2(i)+k(3,1)/2,QACH4(i)+k(4,1)/2,QAC(i)+k(5,1)/2,QPN2(i)+k(6,1)/2,QPHe(i)+k(7,1)/2,QPCO2(i)+k(8,1)/2,QPCH4(i)+k(9,1)/2,QPC(i)+k(10,1)/2);$$

$$k(6,2)=h*fg6(QAN2(i)+k(1,1)/2,QAHe(i)+k(2,1)/2,QACO2(i)+k(3,1)/2,QACH4(i)+k(4,1)/2,QAC(i)+k(5,1)/2,QPN2(i)+k(6,1)/2,QPHe(i)+k(7,1)/2,QPCO2(i)+k(8,1)/2,QPCH4(i)+k(9,1)/2,QPC(i)+k(10,1)/2);$$

$$k(7,2)=h*fg7(QAN2(i)+k(1,1)/2,QAHe(i)+k(2,1)/2,QACO2(i)+k(3,1)/2,QACH4(i)+k(4,1)/2,QAC(i)+k(5,1)/2,QPN2(i)+k(6,1)/2,QPHe(i)+k(7,1)/2,QPCO2(i)+k(8,1)/2,QPCH4(i)+k(9,1)/2,QPC(i)+k(10,1)/2);$$

$$k(8,2)=h*fg8(QAN2(i)+k(1,1)/2,QAHe(i)+k(2,1)/2,QACO2(i)+k(3,1)/2,QACH4(i)+k(4,1)/2,QAC(i)+k(5,1)/2,QPN2(i)+k(6,1)/2,QPHe(i)+k(7,1)/2,QPCO2(i)+k(8,1)/2,QPCH4(i)+k(9,1)/2,QPC(i)+k(10,1)/2);$$

$$k(9,2)=h*fg9(QAN2(i)+k(1,1)/2,QAHe(i)+k(2,1)/2,QACO2(i)+k(3,1)/2,QACH4(i)+k(4,1)/2,QAC(i)+k(5,1)/2,QPN2(i)+k(6,1)/2,QPHe(i)+k(7,1)/2,QPCO2(i)+k(8,1)/2,QPCH4(i)+k(9,1)/2,QPC(i)+k(10,1)/2);$$

$$k(10,2)=h*fg10(QAN2(i)+k(1,1)/2,QAHe(i)+k(2,1)/2,QACO2(i)+k(3,1)/2,QACH4(i)+k(4,1)/2,QAC(i)+k(5,1)/2,QPN2(i)+k(6,1)/2,QPHe(i)+k(7,1)/2,QPCO2(i)+k(8,1)/2,QPCH4(i)+k(9,1)/2,QPC(i)+k(10,1)/2);$$


```

QAN2 (i+1)=QAN2 (i)+(k (1,1)+2*k (1,2)+2*k (1,3)+k (1,4) )/6;
QAHe (i+1)=QAHe (i)+(k (2,1)+2*k (2,2)+2*k (2,3)+k (2,4) )/6;
QACO2 (i+1)=QACO2 (i)+(k (3,1)+2*k (3,2)+2*k (3,3)+k (3,4) )/6;
QACH4 (i+1)=QACH4 (i)+(k (4,1)+2*k (4,2)+2*k (4,3)+k (4,4) )/6;
QAC (i+1)=QAC (i)+(k (5,1)+2*k (5,2)+2*k (5,3)+k (5,4) )/6;
QPN2 (i+1)=QPN2 (i)+(k (6,1)+2*k (6,2)+2*k (6,3)+k (6,4) )/6;
QPHe (i+1)=QPHe (i)+(k (7,1)+2*k (7,2)+2*k (7,3)+k (7,4) )/6;
QPCO2 (i+1)=QPCO2 (i)+(k (8,1)+2*k (8,2)+2*k (8,3)+k (8,4) )/6;
QPCH4 (i+1)=QPCH4 (i)+(k (9,1)+2*k (9,2)+2*k (9,3)+k (9,4) )/6;
QPC (i+1)=QPC (i)+(k (10,1)+2*k (10,2)+2*k (10,3)+k (10,4) )/6;

YAN2 (i+1) =
QAN2 (i+1) / (QAN2 (i+1)+QAHe (i+1)+QACO2 (i+1)+QACH4 (i+1)+QAC (i+1) );
YAHe (i+1) =
QAHe (i+1) / (QAN2 (i+1)+QAHe (i+1)+QACO2 (i+1)+QACH4 (i+1)+QAC (i+1) );
YACO2 (i+1) =
QACO2 (i+1) / (QAN2 (i+1)+QAHe (i+1)+QACO2 (i+1)+QACH4 (i+1)+QAC (i+1) );
YACH4 (i+1) =
QACH4 (i+1) / (QAN2 (i+1)+QAHe (i+1)+QACO2 (i+1)+QACH4 (i+1)+QAC (i+1) );
YAC (i+1) = QAC (i+1) / (QAN2 (i+1)+QAHe (i+1)+QACO2 (i+1)+QACH4 (i+1)+QAC (i+1) );

YPN2 (i+1) =
QPN2 (i+1) / (QPN2 (i+1)+QPHe (i+1)+QPCO2 (i+1)+QPCH4 (i+1)+QPC (i+1) );
YPHe (i+1) =
QPHe (i+1) / (QPN2 (i+1)+QPHe (i+1)+QPCO2 (i+1)+QPCH4 (i+1)+QPC (i+1) );
YPCO2 (i+1) =
QPCO2 (i+1) / (QPN2 (i+1)+QPHe (i+1)+QPCO2 (i+1)+QPCH4 (i+1)+QPC (i+1) );
YPCH4 (i+1) =
QPCH4 (i+1) / (QPN2 (i+1)+QPHe (i+1)+QPCO2 (i+1)+QPCH4 (i+1)+QPC (i+1) );
YPC (i+1) = QPC (i+1) / (QPN2 (i+1)+QPHe (i+1)+QPCO2 (i+1)+QPCH4 (i+1)+QPC (i+1) );

end

%vérification du bilan de matière
Diff_N2 = (QAN2 (1)-(QAN2 (n+1) + QPN2 (n+1)));
Diff_He = (QAHe (1)-(QAHe (n+1) + QPHe (n+1)));
Diff_CH4 = (QACH4 (1)-(QACH4 (n+1) + QPCH4 (n+1)));
Diff_CO2 = (QACO2 (1)-(QACO2 (n+1) + QPCO2 (n+1)));
Diff_AC = (QAC (1)-(QAC (n+1) + QPC (n+1)));

```

```
figure(1); plot(x,QACO2,'r')
xlabel('longueur du tube (m)')
ylabel('débit QACO2 (mol/s)')
title('débit CO2 dans la calandre')
```

```
figure(2); plot(x,QPCO2,'g')
xlabel('longueur du tube (m)')
ylabel('débit QPCO2 (mol/s)')
title('débit CO2 dans le tube')
```

```
figure(3); plot(x,YACO2);
xlabel('longueur du tube (m)')
ylabel('composition YACO2')
title('composition dans la calandre Y_{ACO2}')
```

```
figure(4); plot(x,YPCO2);
xlabel('longueur du tube (m)')
ylabel('composition YPCO2')
title('composition dans le tube Y_{PCO2}')
```