

Etude analytique des distributions de température et de concentration à l'intérieur d'un grain sphérique d'adsorbant solide soumis à un échelon de pression de vapeur adsorbable

L. M. SUN, F. MEUNIER et B. MISCHLER†

Laboratoire de Thermodynamique des Fluides, (associé au C.N.R.S. U.A. 874),
Bat 502ter Campus d'Orsay, Université Pierre et Marie Curie, 91405 Orsay Cédex, France

(Reçu le 24 Juin et sous forme modifiée le 26 Novembre 1985)

Résumé—On résout analytiquement—dans un cas simplifié—le système d'équations couplées (transferts simultanés de masse et de chaleur) donnant les distributions de température, concentration et pression à l'intérieur d'un grain sphérique d'adsorbant solide soumis à un échelon de pression de vapeur adsorbable en tenant compte des effets thermiques liés à l'adsorption.

Cet échelon de pression provoque—à l'intérieur du grain—d'importantes inhomogénéités de concentration et de pression et de très faibles inhomogénéités de température. Ces résultats sont voisins de ceux obtenus par Lee et Ruthven [7] qui n'ont considéré que l'équation de diffusion de la masse à l'intérieur du grain et ont supposé le grain homogène en température.

Le couplage thermique entre le grain et la vapeur a des conséquences importantes sur la réponse du grain à l'échelon de pression.

INTRODUCTION

LE PROBLÈME du transfert de masse dans des adsorbants solides a été largement étudié dans le cas de la diffusion isotherme [1] (ce qui revient à supposer que les effets thermiques associés au phénomène d'adsorption ne sont pas transmis à l'adsorbant mais sont transmis à l'environnement: les conditions expérimentales à remplir pour parvenir à cette condition sont de travailler à très faible puissance, c'est ainsi que des expériences de micro-calorimétrie utilisent des puissances de l'ordre du milli-watt par kg d'adsorbant).

Les phénomènes d'adsorption et/ou de désorption étant assez fortement exo-(endo-)thermiques, la cinétique d'adsorption (ou de désorption) peut dépendre fortement du couplage thermique entre l'adsorbant et le milieu extérieur si la puissance utilisée est telle qu'elle introduit des gradients thermiques.

L'étude des problèmes de transfert dans des adsorbants solides dans des conditions non isothermes revêt d'autant plus d'importance que l'utilisation d'adsorbants solides dans des cycles thermodynamiques utilisant des puissances thermiques élevées est envisagée. De tels cycles sont proposés pour des applications solaires [2] (réfrigération), mais également pour la réalisation de groupes frigorifiques, de pompes à chaleur [3] ou de thermotransformateurs [4]. Les puissances mises en jeu dans de tels systèmes peuvent atteindre 1 kW par kg d'adsorbant soit un million de

fois plus que les puissances utilisées dans des expériences de micro-calorimétrie: conditions dans lesquelles l'hypothèse d'isothermicité ne sera plus valable.

Avant de présenter notre contribution dans ce domaine, nous allons présenter rapidement les travaux qui nous paraissent les plus significatifs.

Parmi les études sur la diffusion non isotherme dans la zéolithe, citons celle de Roussy [5] qui a étudié la cinétique de désorption lorsque la température de l'adsorbant varie linéairement avec le temps (ce qui correspond à des conditions expérimentales dans lesquelles on dispose d'une alimentation de puissance programmée en température).

Plus récemment, certains auteurs ont étudié la diffusion de masse à l'intérieur de la zéolithe en tenant compte de l'effet thermique de l'adsorption: c'est le cas de Chihara *et al.* [6] et de Lee et Ruthven [7]. Lee et Ruthven, dans leur étude ont supposé que la température du grain était uniforme pendant le phénomène d'ads-(des-)orption, ils traitent l'équation de diffusion de la masse dans le grain sans traiter la diffusion de la chaleur. Ils calculent une distribution de concentration en fonction du temps et de l'espace, la variation de température en fonction du temps est alors obtenue à partir de l'équation de bilan de chaleur en supposant que l'équation d'état est satisfaite.

Parallèlement au travail présenté ici, Kanoit [8] a entrepris une étude (expérimentale et théorique) de l'adsorption non isotherme de vapeur d'eau sur des grains isolés de zéolithe 4A.

Guilleminot *et al.* [9] traitent le cas du transfert isobare dans un réacteur, ils négligent la résistance à

† Département de Mathématiques, Bat. 425, Université Paris-Sud, 91405 Orsay Cédex, France.

NOTATIONS

Indices

0	état initial
∞	état final
a	phase adsorbée
s	surface
v	phase vapeur.

Paramètres

a_m	composante isotherme du coefficient de diffusion de masse (L^2T^{-1})
a_q	diffusivité thermique (L^2T^{-1})
a_T	composante non-isotherme du coefficient de diffusion de masse ($= \delta a_m$) ($L^2T^{-1}K^{-1}$)
c_s	capacité thermique de l'adsorbant ($L^2T^{-2}K^{-1}$)
D	coefficient de diffusion (T)
h	coefficient d'échange de chaleur ($MT^{-3}K^{-1}$)
J_m	densité de flux massique ($ML^{-2}T^{-1}$)
J_q	densité de flux de chaleur (MT^{-3})
I_i	terme-source traduisant la création de la phase i (i = a, v) (T^{-1})
m	teneur en eau adsorbée (1)
p	pression ($ML^{-1}T^{-2}$)
q_{st}	chaleur latente d'adsorption (L^2T^{-2})
r	coordonnée radiale (L)
R	constante de gaz pour la vapeur d'eau ($L^2T^{-2}K^{-1}$)

r_0	rayon de la sphère (L)
t	temps (T)
T	température (K).

Symbols grecs

δ	coefficient de thermomigration (K^{-1})
ε	taux de changement de phase (1)
η	coordonnée radiale normalisée (1)
θ	température normalisée $\left(\frac{T-T_0}{T_\infty-T_0}\right)$ (1)
λ	conductivité thermique ($MLT^{-3}K^{-1}$)
ρ_s	densité de l'adsorbant (ML^{-3})
ω	teneur en eau normalisée $\left(\frac{m-m_0}{m_\infty-m_0}\right)$ (1).

Nombres sans dimension

B_{iq}	Biot (hr_0/λ)
Fo	Fourier ($a_q t/r_0^2$)
Ko	Kossovitch $\left(\frac{q_{st}(m_\infty-m_0)}{c_s(T_\infty-T_0)}\right)$
Lu	Luikov (a_m/a_q)
Pn	Posnov $\left(\frac{\delta(T_\infty-T_0)}{(m_\infty-m_0)}\right)$.

la diffusion de masse et prennent en considération uniquement l'équation de diffusion de la chaleur, la distribution de température dans le temps et l'espace est calculée avec une pression uniforme, les variations des concentrations en fonction du temps sont obtenues à partir des bilans de chaleur en supposant que l'équation d'état est satisfaite en tout point et à tout instant. Les résultats de cette étude numérique sont appliqués au cas d'un réacteur aileté intéérieurement contenant un lit fixe de charbon actif réagissant avec du méthanol : un excellent accord avec les expériences est obtenu pour de faibles puissances thermiques correspondant au cas d'un capteur solaire.

Par ailleurs, de nombreux travaux ont été effectués pour étudier le séchage de milieux poreux. Philip et de Vries [10] ont introduit le couplage entre transfert de masse et de chaleur (thermo-migration) au cours du séchage de milieux poreux. De Vries [11] a ensuite présenté le système général d'équations aux dérivées partielles régissant les transferts couplés dans un milieu poreux (il distingue les transferts en phase condensée et en phase vapeur). Parallèlement à ce travail de De Vries, Luikov [12] a proposé le même système

d'équations aux dérivées partielles et a, de plus, introduit un coefficient, appelé taux de changement de phase ; ce coefficient permet de réduire le système général de trois équations aux dérivées partielles en un système de deux équations. Cette démarche a été suivie par différents auteurs qui ont cherché des solutions analytiques exactes aux équations de Luikov. C'est ainsi que Mikhailov [13] a étudié l'influence des paramètres sans dimension sur les distributions de température et d'humidité dans une couche poreuse en contact avec une plaque chaude. Parallèlement à ces études analytiques, des études numériques dans lesquelles les coefficients des équations de Luikov peuvent varier (ce qui n'est pas possible avec les études analytiques) ont été effectuées, c'est ainsi qu'Eckert et Faghri [14] ont utilisé une méthode numérique aux différences finies pour étudier la migration d'humidité causée par des différences de température dans un milieu poreux non saturé. Expérimentalement, Bories *et al.* [15] ont étudié ces mêmes distributions dans un milieu poreux homogène non saturé soumis à des gradients de température.

Dans la présente étude théorique (qui repose sur

l'étude de solutions analytiques), nous allons, pour notre part, nous intéresser aux transferts couplés de masse et de chaleur (en tenant compte de l'équation de diffusion de la chaleur aussi bien que de l'équation de diffusion de masse et de l'équation d'état) à l'intérieur d'un grain de zéolithe sans entrer dans le détail des transferts à l'intérieur des pores.

Les questions que nous nous posons en commençant ce travail et auxquelles nous apportons une réponse sont les suivantes :

(1) Quelles sont les importances respectives des inhomogénéités de masse et de température dans un grain d'adsorbant solide soumis à une auto évaporation ou une auto condensation correspondant à une puissance thermique élevée (de l'ordre de 1 kW par kg d'adsorbant solide)?

(2) Quelle erreur commet-on si l'on ne tient compte que des limitations dues au transfert de masse en supposant que le grain est homogène en température (cf. le travail de Lee [7])?

(3) Quelle est la sensibilité du résultat à la nature du phénomène de transfert intra granulaire : diffusion en phase vapeur ou en phase adsorbée?

(4) Enfin dernière question mais non la moindre pour la suite de notre travail : si l'on veut étudier les transferts dans un lit fixe en tenant compte des inhomogénéités à l'intérieur des grains, doit on

—considérer les deux équations de transfert de masse et de chaleur à l'intérieur des grains (ou peut-on n'en considérer qu'une et si oui laquelle)?

—traiter le lit comme un ensemble de grains isothermes (ou isomasses) reliés entre eux par des résistances de contact?

Avant de présenter notre modèle, nous allons faire quelques rappels sur la structure de la zéolithe, ces rappels vont en effet nous servir à justifier nos hypothèses ultérieures.

1. RAPPELS SUR LA STRUCTURE DE LA ZÉOLITHE [16]

La zéolithe est un aluminosilicate résultant de l'assemblage de tétraèdres de SiO_4 et de AlO_4 .

L'assemblage de ces tétraèdres dans lesquels s'intercalent des cations (Na^+ , Ca^{2+} , ...) donne naissance à une structure périodique. Les réseaux périodiques qu'il est possible de construire de cette façon sont très nombreux, d'après Breck plus de 35 différents réseaux ont ainsi été répertoriés.

La structure micro-poreuse de la zéolithe est due à l'existence de pores reliés entre eux par des canaux. Le diamètre des pores dépend de la nature de la zéolithe (dans le cas de la zéolithe X, on a des pores d'environ 13 Å de diamètre reliés par des canaux d'environ 7,4 Å d'ouverture et une autre catégorie de pores β plus petits reliés par des canaux de 2,2 Å d'ouverture). A titre de comparaison, rappelons que le diamètre cinétique de la molécule d'eau est de 2,65 Å, ce qui rend les cavités β inaccessibles aux molécules de nombreux adsorbats.

Le problème du transfert de masse à l'intérieur d'un grain de zéolithe est donc celui de la diffusion à l'intérieur de ces pores et de ces canaux.

Sans entrer dans le détail des interactions à l'intérieur du grain, nous retenons l'idée que le transfert de masse dans le grain s'effectue à partir de gradients de pressions entre différentes parties d'un même grain. Le grain de zéolithe—de taille millimétrique—fourni par les fabricants (sous forme sphérique ou extrudée) est constitué de cristaux de zéolithe (de quelques dizaines de μm) agglomérés à l'aide d'un liant. Dans ces grains, la porosité est bidispersée puisque coexistent les micropores décrits plus haut et les macropores (de diamètre compris entre 1 et 10 μm). Ces macropores ne contribuent pas à l'adsorption dans le domaine de pression dans lequel nous nous plaçons dans cette étude (ils contribuent uniquement à la condensation capillaire au voisinage de la pression de vapeur saturante); en revanche, ils jouent un rôle dans la diffusion de masse à l'intérieur du grain. Si l'on applique notre modèle au cas d'un grain sphérique de taille millimétrique, le coefficient de diffusion qu'il faudra faire intervenir sera un coefficient de diffusion effectif global, ce coefficient ne pourra donc pas distinguer les deux types de pores.

2. LE MODÈLE

Nous considérons un cas dans lequel la pression est exclusivement la pression de vapeur du fluide adsorbable: la concentration en phase vapeur est donc donnée par la pression totale (et non par une pression partielle comme dans le cas général).

2.1. Les équations des bilans de masse et de chaleur

Les équations générales régissant les transferts de masse et de chaleur dans un corps micro poreux (en présence d'une phase adsorbée, notée a, et d'une phase vapeur, notée v) s'écrivent [11, 12]:

$$\rho_s \partial m_v / \partial t = -\text{div}(J_{mv}) + I_v \rho_s \quad (1)$$

$$\rho_s \partial m_a / \partial t = -\text{div}(J_{ma}) + I_a \rho_s \quad (2)$$

$$\rho_s c_s \partial T / \partial t = -\text{div}(J_q) + \rho_s (I_a h_a + I_v h_v), \quad (3)$$

où les grandeurs (m , T) utilisées représentent les moyennes des grandeurs microscopiques prises sur le macro-point.

m_a et m_v sont les masses de l'adsorbant sous forme adsorbée et vapeur

$$m = m_a + m_v, \quad (4)$$

J_m (J_{ma} et J_{mv} pour les phases adsorbées et vapeur) et J_q sont les densités de flux de masse et de chaleur.

$$J_m = J_{ma} + J_{mv}, \quad (5)$$

I_a et I_v sont les sources de masse en phase adsorbée et vapeur respectivement.

$$I_a + I_v = 0 \quad (6)$$

puisque le puits de vapeur est la source de phase

adsorbée et vice versa, d'autre part :

$$I_a h_a + I_v h_v = I_a (h_a - h_v) = I_a q_{st}. \quad (7)$$

Ce système de trois équations aux dérivées partielles peut être réduit en un système de deux équations en additionnant les équations (1) et (2). En effectuant cette réduction, on perd l'information sur les différents flux en phases adsorbée et vapeur. On obtient :

$$\rho_s \partial m / \partial t = -\text{div}(J_m) \quad (8)$$

$$\rho_s c_s \partial T / \partial t = -\text{div}(J_q) + I_a q_{st} \rho_s. \quad (9)$$

Pour résoudre ce système d'équations, nous devons connaître le terme de source de phase adsorbée (I_a) ainsi que la chaleur isostérique d'adsorption (q_{st}).

2.2. Le terme de source : I_a

Une première hypothèse [11, 12] consiste à négliger la masse de la vapeur par rapport à la masse de la phase adsorbée :

$$m_v = 0. \quad (10)$$

Cette hypothèse s'appuie sur l'observation du très grand rapport entre la masse volumique du liquide et de la vapeur: environ 10^5 (dans le cas de l'eau, on a $0,009 \text{ kg/m}^3$ pour la masse volumique de la vapeur sous une pression de 10 mb et 1000 kg/m^3 pour l'eau liquide).

Tenant compte de (1), on obtient :

$$I_v = -I_a = \frac{1}{\rho_s} \text{div} J_{mv}. \quad (11)$$

Cette dernière équation permet de donner une interprétation imagée du modèle : dans le volume élémentaire, la source de phase adsorbée est égale aux flux de vapeur au travers de la surface.

La démarche générale consiste à utiliser l'équation (11) pour déterminer le terme de source à partir de la densité de flux de vapeur, mais dans ce cas, deux coefficients de diffusion interviennent : le coefficient global de diffusion [équation (8)], et le coefficient de diffusion en phase vapeur pour déterminer le terme de source. Pour éviter d'introduire ces deux coefficients de diffusion, Luikov a relié le terme source au terme $\partial m / \partial t$ en introduisant le coefficient :

$$\varepsilon = I_a / (\partial m / \partial t), \quad (13)$$

comme étant la fraction du changement de masse due au changement de phase. Nous avons alors :

$$\text{div} J_m = \varepsilon \rho_s \partial m / \partial t$$

et

$$\text{div} J_m = (1 - \varepsilon) \rho_s \partial m / \partial t. \quad (14)$$

C'est pourquoi, nous préférons appeler ε "le taux de diffusion en phase vapeur" alors que $(1 - \varepsilon)$ représente le taux de diffusion en phase adsorbée.

ε est un coefficient qui varie au cours de l'évolution de l'adsorbant. Cette évolution peut être prise rigoureusement en considération [17], néanmoins les

résultats (obtenus en supposant ε que est constant) que nous présentons dans la suite n'étant que très peu sensibles à la valeur de ε , la simplification apportée par Luikov nous apparaît comme pertinente dans le cas traité ici. Cependant, si l'on tenait compte de variations du coefficient de diffusion avec ε , les résultats pourraient être nettement différents.

Notre seconde hypothèse consistera donc à supposer, après Luikov, que ε est constant.

Cas particuliers :

$$\varepsilon = 0.$$

Dans ce cas, $\text{div} J_m = \rho_s \partial m / \partial t$ et $\text{div} J_m = 0$: toute la diffusion se produit en phase adsorbée.

Si $\varepsilon = 0$, le transfert de masse à l'intérieur du grain s'effectue uniquement en phase adsorbée. Le changement de phase s'effectue intégralement à la surface du grain.

$$\varepsilon = 1.$$

Dans ce cas $\text{div} J_m = 0$ et $\text{div} J_m = \rho_s \partial m / \partial t$: toute la diffusion s'effectue en phase vapeur.

Si $\varepsilon = 1$, le transfert de masse à l'intérieur du grain s'effectue uniquement en phase vapeur, le changement de phase s'effectue de façon distribuée dans tout le volume du grain.

$$0 < \varepsilon < 1.$$

Dans ce cas, $\text{div} J_m = (1 - \varepsilon) \rho_s \partial m / \partial t$ et $\text{div} J_m = \varepsilon \rho_s \partial m / \partial t$, une partie de la diffusion s'effectue en phase adsorbée ($1 - \varepsilon$), alors qu'une autre partie (ε) s'effectue en phase vapeur.

Ces trois cas correspondent à des situations physiques très différentes, nous nous proposons dans cet article d'analyser les effets physiques différents que l'on peut attendre suivant que le changement de phase s'effectue à la surface du grain ou à l'intérieur du grain.

A ce système de deux équations (8) et (9), nous devons ajouter l'équation d'état de l'adsorbant solide reliant les trois grandeurs (T, p, m)

$$\log p = a(m) + b(m)/T \quad (15)$$

en utilisant la relation de Clapeyron, on obtient l'expression de la chaleur isostérique d'adsorption :

$$q_{st} = -Rb(m). \quad (16)$$

2.3. Les forces

La force responsable du flux de masse est le gradient de pression (nous considérons ici un cas où il n'y a pas d'air en phase vapeur, il n'y a pas lieu de faire intervenir des gradients de concentration) et la force responsable du transfert de chaleur est le gradient de température (nous négligeons donc les transferts convectifs).

Nous avons donc pour les forces les deux équations suivantes :

$$J_m = -D \text{grad } p \quad (17)$$

$$J_q = -\lambda \text{grad } T. \quad (18) \quad \text{avons :}$$

Dans ces équations, D est un coefficient de diffusion de masse globale alors que λ est le coefficient de conductivité thermique globale à l'intérieur du grain.

Le système d'équations (8) et (9) s'écrit maintenant :

$$\frac{\partial m}{\partial t} = \text{div} \{a_m(\nabla m + \delta \nabla T)\}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \text{div} (a_q \nabla T) + \frac{\varepsilon q_{st}}{c_s} \frac{\partial m}{\partial t}$$

avec

$$a_m = \frac{D}{\rho_s} \left(\frac{\partial P}{\partial m} \right)_T; \quad \delta = \frac{(\partial P / \partial T)_m}{(\partial P / \partial m)_T}.$$

3. LA SOLUTION ANALYTIQUE DANS UN CAS SIMPLIFIÉ

La recherche d'une solution analytique nous impose de supposer que les coefficients dans le système d'équations aux dérivées partielles sont constants. Or, il est connu que les coefficients de diffusion de masse en phase condensée varient avec la concentration et la température. Par conséquent, une solution analytique à coefficient global de diffusion de masse constant ne peut être qu'un outil d'investigation préliminaire.

Dans la suite, nous allons utiliser des grandeurs normalisées (introduites dans la nomenclature) dans un système de coordonnées sphériques.

Considérons un grain sphérique qui subit un échelon de pression au temps initial. Le système d'équations différentielles caractérisant le processus des transferts est le suivant :

$$\frac{\partial \omega}{\partial Fo} = \frac{Lu}{\eta^2} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta^2 \frac{\partial \omega}{\partial \eta} \right) + \frac{LuPn}{\eta^2} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta^2 \frac{\partial \theta}{\partial \eta} \right) \quad (19)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial Fo} = \frac{1}{\eta^2} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta^2 \frac{\partial \theta}{\partial \eta} \right) + \varepsilon Ko \frac{\partial \omega}{\partial Fo} \quad (20)$$

avec les conditions initiales :

$$\omega(\eta, Fo) = 0 \quad (21)$$

pour $Fo < 0$.

$$\theta(\eta, Fo) = 0 \quad (22)$$

Les conditions aux limites sont :

—la continuité au centre :

$$\frac{\partial \omega}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0} = 0 \quad (23)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0} = 0, \quad (24)$$

—la contrainte de pression à la surface :

$$P(r_0, t) = P_1 \quad \text{pour } t \geq 0. \quad (25)$$

L'équation d'état étant satisfaite à la surface, nous

$$P_s = P(T_s, m_s).$$

Pour un petit échelon de pression, nous pouvons écrire :

$$P_s = P_0 + \left(\frac{\partial P}{\partial m} \right)_T (m_s - m_0) + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_m (T_s - T_0) = P_1 \quad (26)$$

ou

$$\omega \Big|_{\eta=1} + Pl \theta \Big|_{\eta=1} = Su \quad (27)$$

avec

$$Pl = \frac{(\partial P / \partial T)_m (T_\infty - T_0)}{(\partial P / \partial m)_T (m_\infty - m_0)}$$

$$Su = \frac{P_1 - P_0}{(\partial P / \partial m)_T (m_\infty - m_0)}$$

—le bilan de chaleur à la surface :

$$\left\{ 1 - LuPnKo(1 - \varepsilon) \right\} \frac{\partial \theta}{\partial \eta} \Big|_{\eta=1} - (1 - \varepsilon) LuKo \frac{\partial \omega}{\partial \eta} \Big|_{\eta=1} + B_{iq} \theta \Big|_{\eta=1} = 0. \quad (28)$$

Les équations (13)–(23) forment un système d'équations complet qui peut être résolu par la méthode de la transformation de Laplace.

La transformée de Laplace de la solution est la suivante :

$$\tilde{\omega} = \frac{Su}{\eta s Q(s)} [A_1 P_1(s) sh(b_1 \eta \sqrt{s}) - A_2 P_2(s) sh(b_2 \eta \sqrt{s})] \quad (29)$$

$$\tilde{\theta} = \frac{Su}{s Q(s)} [P_1(s) sh(b_1 \eta \sqrt{s}) - P_2(s) sh(b_2 \eta \sqrt{s})] \quad (30)$$

avec :

$$b_{1,2}^2 = \frac{1}{2Lu} \left\{ 1 + Lu + \varepsilon LuPnKo \pm \sqrt{(1 + Lu + \varepsilon LuPnKo)^2 - 4Lu} \right\}$$

$$A_1 = \frac{1 - b_1^2}{\varepsilon Ko} \quad A_2 = \frac{1 - b_2^2}{\varepsilon Ko}$$

$$E_1 = -1 + LuPnKo(1 - \varepsilon) + A_1(1 - \varepsilon) LuKo + B_{iq}$$

$$E_2 = -1 + LuPnKo(1 - \varepsilon) + A_2(1 - \varepsilon) LuKo + B_{iq}$$

$$F_1 = b_1(B_{iq} - E_1) \quad F_2 = b_2(B_{iq} - E_2)$$

$$Z_1 = F_2(A_1 + P_1) \quad Z_2 = F_1(A_2 + P_1)$$

$$G = (A_1 + P_1)E_2 - (A_2 + P_1)E_1$$

$$P_1(s) = E_2 sh(b_2 \sqrt{s}) + F_2 \sqrt{s} ch(b_2 \sqrt{s})$$

$$P_2(s) = E_1 sh(b_1 \sqrt{s}) + F_1 \sqrt{s} ch(b_1 \sqrt{s})$$

$$Q(s) = G sh(b_1 \sqrt{s}) sh(b_2 \sqrt{s}) + Z_1 \sqrt{s} sh(b_1 \sqrt{s}) ch(b_2 \sqrt{s}) - Z_2 \sqrt{s} ch(b_1 \sqrt{s}) sh(b_2 \sqrt{s}).$$

Les deux équations (24) et (25) ont un pôle simple à $S = 0$ et une série de pôles S_n donnés par l'équation suivante :

$$G \sin(b_1 p_n) \sin(b_2 p_n) + Z_1 p_n \sin(b_1 p_n) \cos(b_2 p_n) - Z_2 p_n \cos(b_1 p_n) \sin(b_2 p_n) = 0, \quad (31)$$

où

$$p_n^2 = -s_n.$$

L'inversion par la méthode des résidus nous donne la solution finale en fonction du temps réel :

$$\omega = \omega_\infty + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2Su \exp(-p_n^2 Fo)}{\eta p_n Q(p_n)} [A_1 P_2(p_n) \sin(b_1 \eta p_n) - A_2 P_1(p_n) \sin(b_2 \eta p_n)] \quad (32)$$

$$\theta = \theta_\infty + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2Su \exp(-p_n^2 Fo)}{\eta p_n Q(p_n)} [P_2(p_n) \sin(b_1 \eta p_n) - P_1(p_n) \sin(b_2 \eta p_n)] \quad (33)$$

$$P_1(p_n) = E_1 \sin(b_1 p_n) + F_1 p_n \cos(b_1 p_n)$$

$$P_2(p_n) = E_2 \sin(b_2 p_n) + F_2 p_n \cos(b_2 p_n)$$

$$Q(p_n) = (Gb_1 - Z_2) \cos(b_1 p_n) \sin(b_2 p_n) + (Gb_2 + Z_1) \sin(b_1 p_n) \cos(b_2 p_n) + p_n(Z_1 b_1 - Z_2 b_2) \cos(b_1 p_n) \cos(b_2 p_n) - p_n(Z_1 b_2 - Z_2 b_1) \sin(b_1 p_n) \sin(b_2 p_n)$$

et

$$\omega_\infty = \begin{cases} Su & h \neq 0 \\ \frac{Su}{1 + PlKo} & h = 1 \end{cases}$$

$$\theta_\infty = \begin{cases} 0 & h \neq 0 \\ \frac{SuKo}{1 + PlKo} & h = 1 \end{cases}$$

Les moyennes volumiques de ω et θ sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \bar{\omega} &= \frac{\int_0^1 4\pi\eta^2 \omega(\eta) d\eta}{4/3\pi} \\ &= \omega_\infty + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6Su \exp(-p_n^2 Fo)}{p_n Q(p_n)} \\ &\quad \times \left\{ A_1 P_2(p_n) \left[-\frac{\cos(b_1 p_n)}{b_1 p_n} + \frac{\sin(b_1 p_n)}{(b_1 p_n)^2} \right] \right. \\ &\quad \left. - A_2 P_1(p_n) \left[-\frac{\cos(b_2 p_n)}{b_2 p_n} + \frac{\sin(b_2 p_n)}{(b_2 p_n)^2} \right] \right\} \quad (34) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{\theta} &= \theta_\infty + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6Su \exp(-p_n^2 Fo)}{p_n Q(p_n)} \\ &\quad \times \left\{ P_2(p_n) \left[-\frac{\cos(b_1 p_n)}{b_1 p_n} + \frac{\sin(b_1 p_n)}{(b_1 p_n)^2} \right] \right. \\ &\quad \left. - P_1(p_n) \left[-\frac{\cos(b_2 p_n)}{b_2 p_n} + \frac{\sin(b_2 p_n)}{(b_2 p_n)^2} \right] \right\} \quad (35) \end{aligned}$$

4. LE MODÈLE DE LEE [7]

Dans le modèle de Lee, on suppose que la distribution de température dans le grain est toujours homogène dans le temps. Les termes dus au gradient de température sont donc exclus. Le système différentiel est réduit à l'équation de diffusion de la masse :

$$\frac{\partial \omega}{\partial Fo} = \frac{1}{\eta^2} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta^2 \frac{\partial \omega}{\partial \eta} \right) \quad (36)$$

$$\omega(1, Fo) = \omega_s(T) \quad (37)$$

$$\left. \frac{\partial \omega}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} = 0 \quad (38)$$

avec

$$Fo = \frac{a_m t}{r_0^2}.$$

La transformée de Laplace de la solution s'écrit :

$$\tilde{\omega} = \frac{\tilde{\omega}_s sh\eta\sqrt{s}}{\eta sh(\sqrt{s})} \quad (39)$$

La moyenne volumique est égale à :

$$\bar{\omega} = 3 \int_0^1 \tilde{\omega} \eta^2 d\eta = \frac{3\tilde{\omega}_s}{s} (\sqrt{s}cth\sqrt{s} - 1). \quad (40)$$

A la surface, on a toujours :

$$P_0 + \left(\frac{\partial P}{\partial m} \right)_T (m_s - m_0) + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_m (T - T_0) = P_1 \quad (41)$$

$$\omega_s = Su - \frac{(\partial P / \partial T)_m (T - T_0)}{(\partial P / \partial m)_T (m_\infty - m_0)} \quad (42)$$

Le bilan global de chaleur donne :

$$\rho_s q_{st} \frac{d\bar{\omega}}{dFo} = \frac{\rho_s c_s}{m_\infty - m_0} \frac{dT}{dFo} + \frac{3h}{r_0(m_\infty - m_0)} \frac{T - T_0}{a_m/r_0^2} \quad (43)$$

$$\beta \frac{d\bar{\omega}}{dFo} + \frac{d\omega_s}{dFo} = \alpha (Su - \omega_s) \quad (44)$$

avec

$$\beta = \frac{q_{st}}{c_s} \frac{(\partial P / \partial T)_m}{(\partial P / \partial m)_T} \quad \alpha = \frac{3hr_0}{\rho_s c_s a_m}.$$

La transformée de Laplace donne :

$$\beta s \tilde{\omega} + (s + \alpha) \tilde{\omega}_s = Su(1 + \alpha/s). \quad (45)$$

On obtient :

$$\tilde{\omega}_s = \frac{Su(s + \alpha) sh\sqrt{s}}{s \{ 3\beta(\sqrt{s}ch\sqrt{s} - sh\sqrt{s}) + (s + \alpha)sh\sqrt{s} \}} \quad (46)$$

$$\tilde{\omega} = \frac{3Su(s + \alpha)(\sqrt{s}ch\sqrt{s} - sh\sqrt{s})}{s^2 \{ 3\beta(\sqrt{s}ch\sqrt{s} - sh\sqrt{s}) + (s + \alpha)sh\sqrt{s} \}} \quad (47)$$

La solution finale est alors :

$$\omega_s = Su - Su \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\alpha/q_n^2 - 1) \exp(-q_n^2 Fo)}{1 + 0,5[(q_n^2 - \alpha + 3\beta)(1 - \alpha/q_n^2)/3\beta + 3\beta]} \quad (48)$$

$$\bar{\omega} = Su - Su \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - \alpha/q_n^2) \exp(-q_n^2 Fo)}{\{\beta + 0,5[(q_n^2 - \alpha + 3\beta)(1 - \alpha/q_n^2)/3\beta + 3\beta]\}} \quad (49)$$

où les q_n sont les racines de l'équation suivante :

$$3\beta(q_n \operatorname{ctg} q_n - 1) = q_n^2 - \alpha. \quad (50)$$

La température du grain est donnée par :

$$T = T_0 + \frac{(\partial P/\partial m)_T}{(\partial P/\partial T)_m} (m_{\infty} - m_0) (Su - \omega_s). \quad (51)$$

5. DISCUSSION DES RÉSULTATS

Nous allons commencer par commenter les résultats que nous avons obtenus dans l'étude de la réponse d'un grain sphérique à un échelon de pression dans des conditions adiabatiques. Ensuite, nous analyserons les résultats obtenus dans le cas du grain échangeant de la chaleur avec la vapeur par l'intermédiaire d'un coefficient d'échange.

5.1. Réponse d'un grain à un échelon de pression dans des conditions adiabatiques

Sur les Figs. 1-3, nous présentons les évolutions de la masse, la température et la pression en cinq points à l'intérieur du grain situés à des distances différentes du centre de ce grain.

Les résultats présentés le sont dans le cas d'un échelon de pression de 1 kPa provoquant une condensation dans le grain ; tout au long de ce paragraphe, nous parlerons donc de condensation ; si l'échelon de pression était inversé, il faudrait parler d'évaporation au lieu de condensation.

Nous notons à l'intérieur du grain :

- des gradients de pression importants qui sont responsables du transfert de masse,
- des gradients de masse importants (voir plus bas),
- des gradients de température qui, en revanche, sont faibles.

Sur la Fig. 5, nous présentons la puissance thermique transmise au grain au cours de cette adsorption : notre modèle donne une puissance infinie au temps initial et une constante de temps correspondant à un nombre de Fourier de l'ordre de 0,4 pour la décroissance de cette puissance. Ce temps caractéristique est beaucoup plus petit que le temps caractéristique pour l'homogénéisation de la concentration à l'intérieur du grain mais est en revanche du même ordre de grandeur que le temps caractéristique de l'homogénéisation en température.

Ces résultats corroborent l'hypothèse avancée par Lee, à savoir que le grain est uniforme en température.

Cependant, si l'on s'intéresse aux réponses du grain aux temps très courts, on note des inhomogénéités de température non négligeables à des temps correspondant à des nombres de Fourier inférieurs à 1.

Par ailleurs, nous notons un effet important qualitativement sur la distribution de température à l'intérieur du grain (bien que l'amplitude en soit faible) :

Dès que l'on provoque l'échelon de pression, une condensation importante s'effectue en surface ($M = 5,5$ sur la Fig. 1), cette condensation en surface provoque un échauffement de cette surface, mais cet

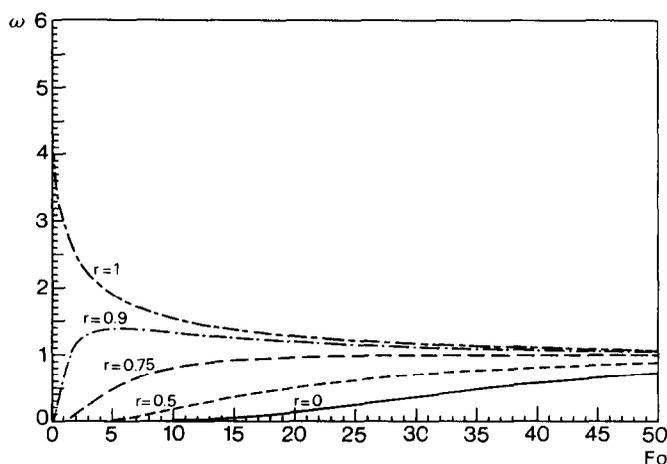


FIG. 1. Valeurs de la teneur en eau normalisée pour cinq points à l'intérieur d'un grain sphérique de zéolithe en du nombre de Fourier. Calculs effectués dans le cas adiabatique pour un grain de $10 \mu\text{m}$ de rayon avec les valeurs suivantes des coefficients :

$$D = 2,22 \times 10^{-12}; \quad a_q = 2,222 \times 10^{-7}; \quad a_m = 6 \times 10^{-10}; \quad \delta = 0,0018; \quad q_{st} = 3 \times 10^6; \quad \varepsilon = 0; \quad \lambda = 0,16.$$

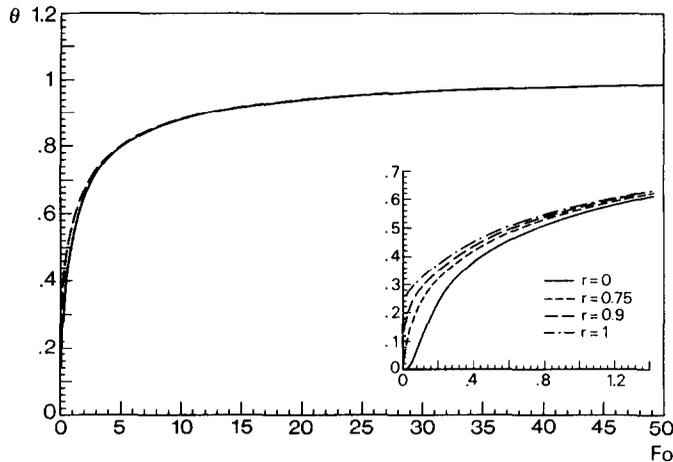


FIG. 2. Valeurs de la température normalisée pour cinq points à l'intérieur d'un grain sphérique de zéolithe (mêmes conditions que sur la Fig. 1).

échauffement se propage très rapidement à l'intérieur du grain. Le résultat de cet effet est que la masse condensée à la surface lorsque l'on crée l'échelon de pression est supérieure à sa valeur à l'équilibre (la surface répond en effet instantanément à l'échelon de pression et l'on obtient le point 2 dans le diagramme $(\log p, -1/T)$ (Fig. 4). Nous avons ensuite un transfert de masse depuis la surface vers l'intérieur du grain.

Ce transfert de masse entre la surface et l'intérieur du grain peut s'effectuer :

—soit par ré-évaporation (cas $\varepsilon = 1$), cette évaporation produit alors une extraction de chaleur dans la couche superficielle. Comme, par ailleurs la température de surface augmente avec le temps (Fig. 2) cette extraction doit être compensée par un apport de chaleur en quantité supérieure à cette extraction. Si

les conditions d'échange entre le grain et son environnement sont des conditions adiabatiques, cet apport de chaleur ne peut provenir que de l'intérieur du grain. On observe alors une température décroissante depuis la surface du grain.

Pour $Fo = 0,66$, le maximum de température est situé à $r = 0,94$. Il faut noter que l'abaissement de température résultant de cet effet est faible (environ 1%).

Dans le diagramme $(\log p, -1/T)$ présenté sur la Fig. 4, les trajectoires décrites par les points situés entre le centre et la surface du grain sont, dans ce cas, des courbes comprises dans un triangulaire limité d'une part par l'isostère correspondant à la masse initiale, d'autre part par l'isotherme correspondant à la température initiale et enfin par l'isobare cor-

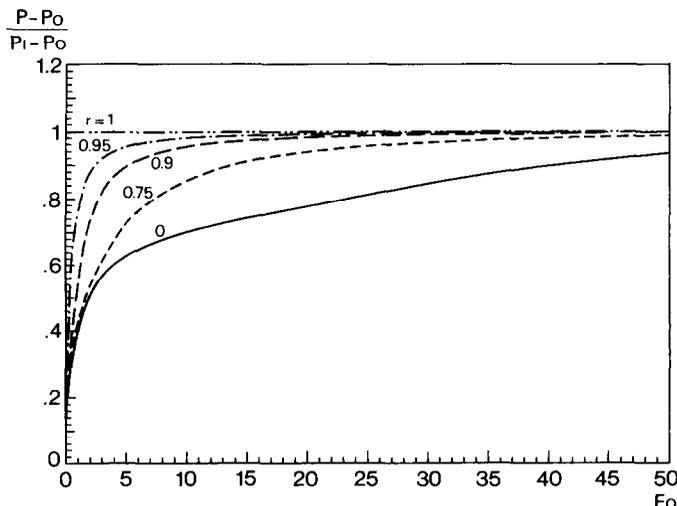


FIG. 3. Valeurs de la pression normalisée pour cinq points à l'intérieur d'un grain sphérique de zéolithe (mêmes conditions que sur la Fig. 1).

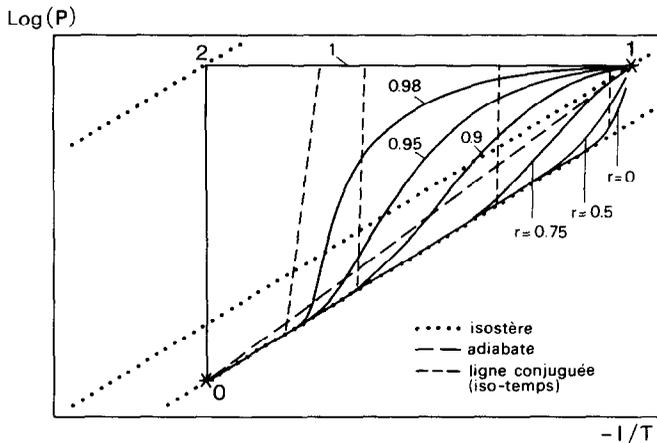


FIG. 4. Trajectoires thermodynamiques pour sept points à l'intérieur d'un grain sphérique de zéolithe. Le point 0 correspond à l'état initial. Le point 1 correspond à l'état final.

respondant à la pression finale. Toutes ces trajectoires ont deux points communs: le point correspondant à l'état initial (noté 0) et le point correspondant à l'état final (noté 1). Ces deux points se trouvent sur une adiabat (ligne opératoire, représentée en traits discontinus sur la Fig. 4) qui est décrite par les grandeurs moyennes (p, T) du grain.

—soit par diffusion en phase adsorbée ($\epsilon = 0$). A cette diffusion n'est alors associée aucun effet thermique et le maximum de température est situé à la surface du grain.

Dans ce dernier cas, la vapeur se condense en permanence à la surface et provoque un échauffement permanent de cette surface: l'intérieur du grain est chauffé uniquement par la conductivité entre la surface et l'intérieur du grain.

Pour les valeurs des coefficients de transferts dont nous disposons pour la zéolithe, les deux processus de transfert de masse évoqués plus haut ($\epsilon = 0$ et $\epsilon = 1$) conduisent à des résultats très voisins.

—soit par un effet combiné d'évaporation et diffusion en phase adsorbée ($0 < \epsilon < 1$).

Toutes les solutions intermédiaires par rapport aux deux cas présentés plus haut sont alors possibles.

5.2. Influence du coefficient d'échange entre le grain et la vapeur

Considérons maintenant le cas dans lequel le grain échange de la chaleur avec l'environnement par l'intermédiaire de la vapeur. Supposons qu'il existe un coefficient d'échange— h —entre le grain et la vapeur et que cette vapeur soit maintenue à température con-

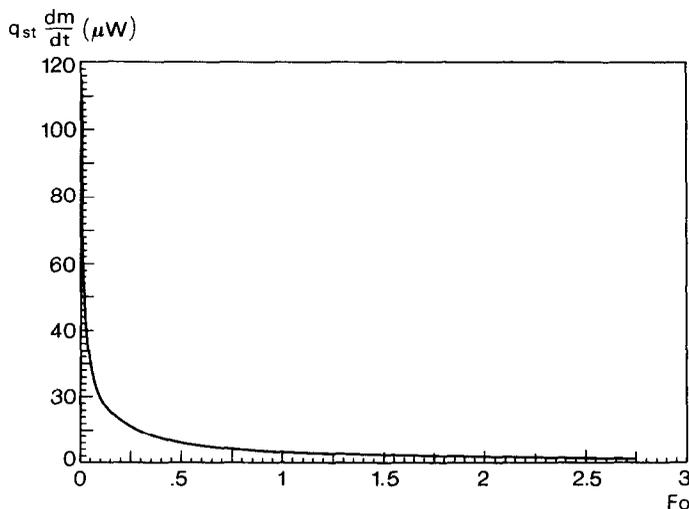


FIG. 5. Puissance thermique correspondante à l'adsorption dans un grain de zéolithe de 10 μm de diamètre en fonction du nombre de Fourier (mêmes conditions que sur la Fig. 1).

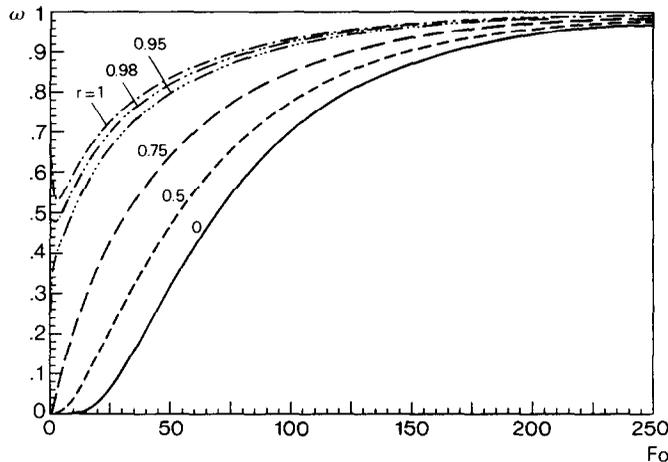


FIG. 6. Valeurs de la teneur en eau pour cinq points à l'intérieur d'un grain sphérique de zéolithe en fonction du nombre de Fourier. Calculs effectués dans le cas d'un échange thermique entre le grain et la vapeur (maintenue à température constante) via un coefficient d'échange $h = 10 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$. Les autres coefficients sont identiques à ceux de la Fig. 1.

stante (par exemple par l'intermédiaire d'un balayage).†

Le grain va évoluer entre un état initial et un état final qui seront à même température T_0 mais, dans les états intermédiaires, la température à l'intérieur du grain, sera différente de cette température T_0 .

Nous obtenons, dans ce cas, des résultats qualitativement très différents de ceux obtenus dans le cas adiabatique.

Un exemple des résultats obtenus est présenté sur les figures 6 et 7 (résultats des calculs obtenus en prenant $h = 10 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$, correspondant à un nombre de Biot de $6,25 \times 10^{-4}$).

—La masse adsorbée, au cours de l'échelon de pression, est beaucoup plus importante que dans le cas adiabatique (facteur 5,5).

—Tant que Fo est inférieur à 2, le comportement est identique à celui observé dans le cas adiabatique : importante adsorption en surface à l'instant initial qui diminue ensuite. Mais, dès que Fo est supérieur à 3, la concentration en surface augmente, cette augmentation est due au refroidissement de la surface provoqué par l'échange avec les vapeurs.

—La température dans le grain est quasi homogène comme dans le cas adiabatique, mais elle passe par un maximum très prononcé pour $Fo = 3$ (Fig. 7) : la valeur de ce maximum (ainsi que la valeur du temps auquel il advient) dépend du coefficient d'échange et sera dans tous les cas inférieure à la température finale correspondant au cas adiabatique. Lorsque le

coefficient d'échange augmente, la température maximale atteinte diminue et le temps auquel il se produit diminue également.

—Les trajectoires ($\log p$, $-1/T$), dans le diagramme, sont très différentes de celles obtenues dans le cas adiabatique.

6. CONCLUSION

Dans cet article, nous avons présenté une étude analytique donnant les distributions de températures et de teneurs en eau dans un grain sphérique de zéolithe soumis à un échelon de pression. Les résultats présentés ont été obtenus à partir de l'étude des solutions analytiques du système d'équations de Luikov à coefficients constants. L'étude numérique des solutions analytiques posant des problèmes mathématiques de convergence, nous avons parallèlement développé une étude numérique (en utilisant une méthode de différences finies adaptée pour traiter un problème parabolique) pour nous assurer que les résultats obtenus par les deux méthodes étaient identiques.

Nous avons montré qu'avec les valeurs des coefficients dont on dispose pour la zéolithe (coefficient de Luikov de 0,003 et coefficient de thermomigration de 0,0018), les inhomogénéités de pression et de masse induites à l'intérieur d'un grain sphérique soumis à un échelon de pression sont beaucoup plus importantes que les inhomogénéités de température.

Nous avons étudié ces distributions dans deux cas : —cas adiabatique correspondant au cas physique d'un grain, situé dans un volume fermé, sans échange thermique avec la vapeur.

† Ce modèle ne rend pas compte des transferts de masse et de chaleur dans une colonne de chromatographie [18] ni du cas du séchage de grains de zéolithe sous air (comme l'ont étudié Schadt et Mersmann [19]) ni du séchage de grains de charbon actif en présence d'azote comme vapeur inerte [20].

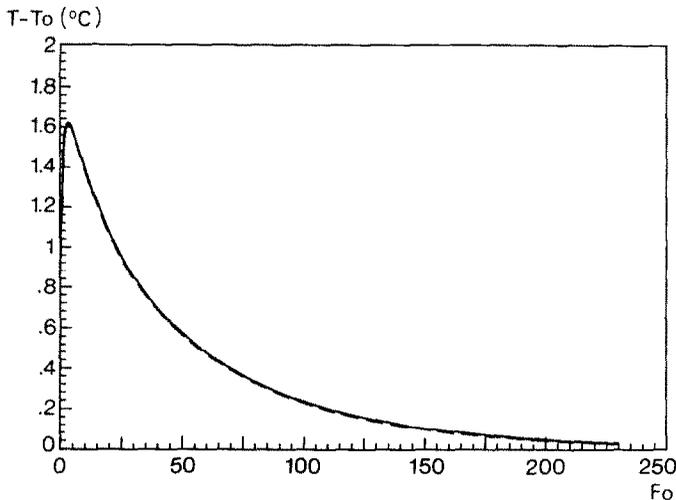


Fig. 7. Valeurs de la température pour cinq points à l'intérieur d'un grain sphérique de zéolithe (mêmes conditions que sur la Fig. 6).

—cas d'un grain échangeant de la chaleur avec son environnement par l'intermédiaire de l'échange thermique avec la vapeur. Ce cas correspond au cas physique d'un grain placé dans un courant de balayage de vapeur à température constante.

Les résultats obtenus dans ces deux cas sont très différents et les différences observées nous permettent de bien mettre en évidence les phénomènes physiques et thermiques mis en jeu.

La condensation s'effectue dans un premier temps dans les couches superficielles du grain. Ceci permet un "piégeage" important quasi instantané à la surface; dans l'évolution ultérieure, le grain n'échange que très peu en masse avec l'extérieur dans le cas adiabatique; en revanche dans le cas d'un grain balayé par un flux de vapeur à température constante, l'adsorption se poursuit pendant longtemps ($Fo = 240$ correspondant à $h = 10 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$) à un rythme faible.

Les effets d'homogénéisation à l'intérieur du grain sont importants dans les deux cas étudiés mais nettement différents.

La réponse du grain aux temps petits (Fo inférieur à 3) est la même dans les deux cas (la puissance thermique associée à l'adsorption initiale est beaucoup plus grande que la puissance échangée avec la vapeur donc l'échange thermique avec l'environnement n'influe que très peu sur les résultats). Les effets d'inhomogénéité observés dans le cas adiabatique se retrouvent dans le cas du grain échangeant de la chaleur avec la vapeur tant que la puissance d'adsorption est beaucoup plus importante que la puissance échangée avec la vapeur. En revanche, lorsque la puissance d'adsorption diminue, l'influence du refroidissement du grain par l'intermédiaire de l'échange de chaleur avec la vapeur se fait sentir et on observe des effets d'inhomogénéité très importants associés à ce refroidissement dans le cas non adiabatique.

Nos résultats sur l'étude du cas adiabatique nous amènent à tirer une conclusion très importante: lorsqu'un grain est en équilibre avec la vapeur (pression et température) et n'échange pas de chaleur avec l'environnement (ce qui correspond au cas adiabatique que nous avons traité plus haut), les échanges avec l'extérieur (limités aux seuls échanges de masse) s'effectuent dans un temps très court ($Fo \sim 1$) alors que les inhomogénéités à l'intérieur du grain existent pendant beaucoup plus longtemps (Fo de quelques centaines).

Cette constatation est très importante car elle nous permet d'affirmer que ces inhomogénéités à des temps supérieurs à $Fo = 2$ sont inaccessibles à l'observation à l'échelle du réacteur puisqu'il n'y a alors plus d'échanges entre le grain et l'extérieur: échange de masse négligeable et échange de chaleur nul (condition d'adiabaticité). Ces effets d'homogénéisation seront en revanche observables si l'on est capable d'avoir accès aux grandeurs thermodynamiques à l'intérieur d'un grain ou, éventuellement, si l'on étudie très finement la réponse dans un réacteur à des temps petits (Fo inférieur à quelques unités) ou enfin si l'on étudie la réponse d'un grain soumis à un créneau de pression au lieu d'un échelon de pression [21].

Dans le cas d'un réacteur constitué d'un ensemble de grains, on peut certainement—avec une bonne approximation—négliger ces inhomogénéités à l'intérieur du grain si l'on ne s'intéresse pas aux réponses à des temps petits— Fo de l'ordre de 1—(c'est ce traitement qui est proposé par J. J. Guilleminot *et al.* [9]).

Cette conclusion ne serait plus valable si l'échange de chaleur avec l'environnement était important (cas du traitement de l'air par exemple au cours duquel on balaye le solide par un flux d'air humide, l'échange de chaleur étant assuré par le gaz du balayage).

Une étude de sensibilité nous montre que si nous

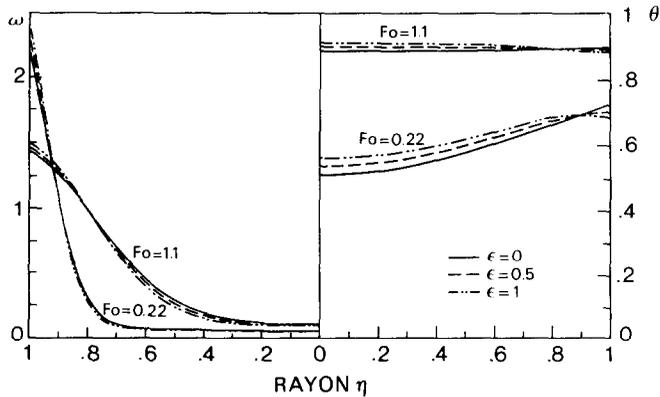


FIG. 8. Variations (en fonction de la distance de la teneur en eau et de la température à l'intérieur du grain pour trois valeurs de ϵ (le coefficient D est multiplié par 10 par rapport à sa valeur dans la Fig. 1, les autres paramètres ne sont pas modifiés).

multiplions le coefficient D par 10, l'inhomogénéité en température reste très faible (sur la Fig. 8, nous présentons les distributions de température et de masse obtenus dans ce cas): l'incertitude que nous avons sur le coefficient D étant plus faible, nous pensons que les résultats que nous présentons (malgré l'incertitude sur les valeurs exactes des coefficients) sont qualitativement représentatifs.

En prenant les mêmes valeurs de coefficients de diffusion de masse en phase adsorbée et en phase vapeur, nous obtenons des résultats sensiblement identiques que la diffusion à l'intérieur du grain ait lieu en phase adsorbée ou en phase vapeur: la seule différence notable provient de la position du maximum de température à l'intérieur du grain qui est situé en surface si la diffusion a lieu en phase adsorbée alors qu'il est situé à l'intérieur du grain si la diffusion a lieu en phase vapeur. Ce résultat pourrait être modifié si les valeurs des coefficients de diffusion

de masse en phase vapeur et en phase adsorbée étaient très différents (ce qui est certainement le cas). Nous pourrions alors obtenir des résultats différents (des expériences sont en cours dans notre laboratoire pour essayer d'apporter des informations sur ce point).

Si, pour traiter ce problème, nous retenons l'hypothèse avancée par Lee et Ruthven [7], à savoir que la température est uniforme à l'intérieur du grain et que la variation de cette température en fonction du temps est donnée par l'équation d'état et la condition d'échange thermique à l'interface solide-vapeur, nous constatons que nous obtenons des résultats très proches de ceux obtenus en traitant la diffusion de la chaleur et de la masse à l'intérieur du grain (sur la Fig. 9, nous présentons la comparaison des résultats obtenus pour la masse adsorbée en fonction du temps avec l'hypothèse de Lee et Ruthven [7] et avec notre modèle).

Ces conclusions nous amènent à suggérer pour

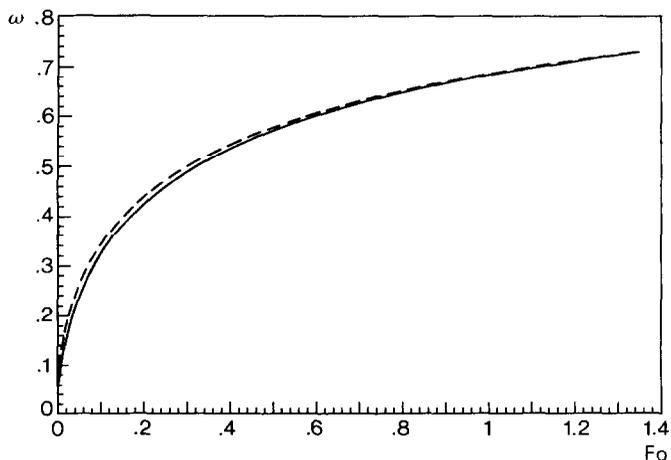


FIG. 9. Comparaison entre les valeurs de la masse d'eau adsorbée calculées d'après le modèle de Lee et notre modèle.

l'étude en dynamique— γ compris à des temps petits—d'un réacteur constitué d'un ensemble de grains de mener l'étude :

—en supposant que chaque grain est à température uniforme,

—en tenant compte des distributions de concentration et de pression (internes à chaque grain),

—en calculant les transferts de chaleur entre grains en faisant intervenir des résistances de contacts entre grains ainsi qu'un coefficient d'échange entre la vapeur et les grains.

En revanche, pour l'étude en dynamique d'un réacteur à des temps plus grands que le temps de réponse d'un grain, nous suggérons de supposer que le grain est homogène en température, pression et teneur en eau (voir le cas traité par J. J. Guilleminot *et al.* [9]).

Enfin, nous pensons que pour tester expérimentalement ce modèle, des expériences de relaxation au cours de condensations ou d'adsorptions éclair sont adaptées à condition d'avoir une grande précision sur les mesures des températures, des pressions et des débits. Comme nous l'avons vu, si nous voulons, à partir de mesures à l'extérieur du grain, en déduire des comportements à l'intérieur du grain, ceci nous impose d'avoir des informations à des temps très peits, ceci impose donc d'utiliser des capteurs de mesures ainsi que des systèmes d'acquisition des données à temps de réponses rapides.

Remerciements—Les auteurs remercient les P.I.R.S.E.M. (Programme interdisciplinaire de Recherches sur les Sciences pour l'Energie et les Matières Premières) ainsi que l'A.F.M.E. (Agence Française de la Maîtrise de l'Energie) pour le financement conjoint de cette étude dans le cadre du G.I.P. Thermique Paris-Sud.

REFERENCES

1. R. M. Barrer, *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*. Academic Press, New York (1978).
2. D. I. Tchernev, *Intersoc. Energy Conversion Engng Conf.* **14**, 2070 (1979). F. Meunier, in *Energie Solaire Conversion et Applications*, Editions C.N.R.S. (1977).
3. I. Ismail, F. Meunier, B. Brandon et J. Merigoux, *C. R. XVIème Congr. I.I.F. Paris B1*, 176 (1983).
4. G. Alefeld, H. C. Bauer, P. Maier-Laxhuber, M. Rothmeyer, in *Int. Conf. Energy Storage*, Brighton, U.K. (1981).
5. G. Roussy et J. Barriol, *C. R. Acad. Sci. Paris B* **288** (1979).
6. K. Chihara, M. Suzuki et K. Kawazoe, *Chem. Engng Sci. J.* **22**, 882 (1976).
7. L. K. Lee et D. M. Ruthven, *J. Chem. Soc. Faraday, Trans. I* **75**, 2406 (1979).
8. Kanolt, *Euromech.* 194, 113–114 (1985).
9. J. J. Guilleminot, F. Meunier et J. Pakleza, à paraître.
10. D. A. De Vries et J. Philip, *Trans. Am. Geophys. Union* **38**, 222 (1957).
11. D. A. De Vries, *Trans. Am. Geophys. Union* **39**, 909 (1958).
12. A. V. Luikov, Heat and mass transfer in capillary-porous bodies. In *Advances in Heat Transfer*, Vol. 1, 123 (1964).
13. M. D. Mikhailov et B. K. Shishedjiev, *Int. J. Heat Mass Transfer* **18**, 15 (1975).
14. E. R. G. Eckert et M. Faghri, *Int. J. Heat Mass Transfer* **23**, 1613 (1980).
15. P. Crausse, G. Bacon et S. Bories, *Int. J. Heat Mass Transfer* **24**, 991 (1981).
16. D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*. Wiley Interscience, New York (1974).
17. C. Moyne et A. Degiovanni, *Proc. 4th Int. Drying Symp.* **1**, 119 (1984).
18. E. A. Perret, Thèse Neuchatel (1977).
19. J. Schadl et A. B. Mersmann, *Proc. 4th Int. Drying Symp.* **1**, 241 (1984).
20. F. Krahenbuhl, Thèse Neuchatel (1983).
21. M. Karagiorgas et F. Meunier, à paraître. *Chem. Engng J.*

CALCULATION OF TEMPERATURE AND CONCENTRATION DISTRIBUTIONS INSIDE A SPHERICAL SOLID ADSORBENT GRAIN SUBMITTED TO A PRESSURE STEP OF ADSORBABLE VAPOR

Abstract—We solve analytically—in a simplified case—the coupled equations (simultaneous heat and mass transfers) governing the temperature, concentration and pressure distributions inside a spherical solid adsorbent grain submitted to a pressure step of adsorbable vapor taking into account the thermal effects associated to the adsorption.

This pressure step induces—inside the grain—important concentration and pressure gradients when the temperature gradients are very small. These results are close to those obtained by Lee and Ruthven [7] who used only the mass diffusion inside the grain, assuming that the temperature is uniform inside the grain.

The heat coupling between the grain and the vapor has important consequences on the response of the grain to the pressure step.

BERECHNUNG DER TEMPERATUR- UND KONZENTRATIONSVERTEILUNG IN EINEM KUGELFÖRMIGEN FESTEN ABSORBIERENDEN KORN, DAS EINEM DRUCKANSTIEG VON ABSORBIERBAREM DAMPF AUSGESETZT IST

Zusammenfassung—Wir lösen analytisch—in einem vereinfachten Fall—die gekoppelten Gleichungen (gleichzeitiger Wärme- und Stoffaustausch), die die Temperatur-, Konzentrations- und Druckverteilung innerhalb eines kugelförmigen festen absorbierenden Korn, das einem Druckanstieg von absorbierbarem Dampf ausgesetzt ist, wobei die thermischen Effekte infolge der Adsorption berücksichtigt werden. Dieser Druckanstieg verursacht innerhalb des Korn bedeutende Konzentrations- und Druckgradienten, wenn die Temperaturgradienten sehr klein sind. Diese Ergebnisse stimmen weitgehend mit denen von Lee und Ruthven [7] überein, die nur den Stofftransport im Korn berücksichtigten und eine einheitliche Temperatur im Korn annahmen. Der Wärmeübergang zwischen Korn und Dampf wirkt sich beträchtlich auf die Vorgänge im Korn infolge des Druckanstiegs aus.

РАСЧЕТ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ВНУТРИ
СФЕРИЧЕСКОЙ ГРАНУЛЫ ТВЕРДОГО АДСОРБЕНТА ПРИ СКАЧКЕ ДАВЛЕНИЯ
АДСОРБИРУЕМОГО ПАРА

Аннотация—В упрощенном случае аналитически решается система уравнений (совместный тепло-и массоперенос), определяющих распределение температуры, концентрации и давления внутри сферической гранулы твердого адсорбента, при скачке давления адсорбируемого пара с учетом тепловых эффектов при адсорбции. Скачок давления создает внутри гранулы значительные градиенты концентрации и давления, но очень малые градиенты температуры. Полученные результаты близки к данным [7], где рассматривалась только диффузия в грануле в предположении, что температура однородная. Теплообмен между гранулой и паром существенно влияет на процессы в грануле при скачке давления пара.