



Notes de cours de :

L'ADSORPTION INDUSTRIELLE

M. HEMATI

Chapitre 1

INTRODUCTION A L'ADSORPTION INDUSTRIELLE

1-1 DEFINITION

L'adsorption peut être définie comme l'opération fondamentale de Génie Chimique qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leur surface les constituants d'une solution permettant ainsi leur séparation.

Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbat que nous l'appellerons plus couramment soluté afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant.

Rappelons qu'il existe deux types d'adsorption qui se différencient complètement par les énergies mises en jeu et par leur nature

- l'adsorption physique ou adsorption de Van der Waals
- l'adsorption chimique ou chimisorption ou encore adsorption activée

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée.

Si les forces intermoléculaires fluide-solide sont supérieures à celles qui existent entre les molécules du fluide lui-même, il pourra y avoir condensation à la surface du solide même si la pression du gaz est inférieure à sa tension de vapeur à la température opératoire. Cette condensation libère une quantité de chaleur un peu plus grande que la chaleur de liquéfaction normale du soluté mais du même ordre de grandeur. La substance adsorbée ne pénètre pas dans le réseau cristallin du solide mais elle reste à la surface.

Toutefois, si le solide est poreux et contient de nombreuses capillarités, la substance adsorbée peut pénétrer dans les interstices. A l'équilibre, la tension de vapeur de la substance adsorbée est égale à la pression partielle de l'adsorbat dans la phase gazeuse en contact. Ainsi, en diminuant la pression du gaz ou en augmentant la température, on peut facilement désorber le gaz.

L'adsorption chimique résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant.

Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée.

A titre d'exemple, nous donnons les enthalpies de transformation accompagnant la condensation d'azote sur du fer divisé :

- liquéfaction normale	$\Delta H = - 1360 \text{ kcal/mol}$
- adsorption physique	$\Delta H = - 2000 \text{ kcal/mol}$
- adsorption chimique	$\Delta H = - 3500 \text{ kcal/mol}$

Nous n'envisagerons dans ce cours que l'adsorption physique qui, seule, présente un intérêt en tant que procédé de séparation.

1-2 UTILISATIONS INDUSTRIELLES DE L'ADSORPTION

1-2-1 Séparations gazeuses

La principale opération de ce type est la déshumidification de l'air ou d'autres gaz. On peut également citer l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération de solvants et le fractionnement des hydrocarbures.

1-2-2 Séparations liquides

Dans ce type d'opération entrent l'élimination d'odeurs et des goûts, l'élimination des traces d'humidités dans les essences, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures.

Toutes les techniques de mise en contact d'un fluide et d'un solide divisé peuvent être utilisées en adsorption.

1-3 PRINCIPAUX ADSORBANTS INDUSTRIELS

Les adsorbants industriels doivent avoir les qualités suivantes :

- une haute capacité d'adsorption
- une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations
- une sélectivité élevée
- une aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau
- une grande inertie chimique
- un prix peu élevé

Les adsorbants les plus utilisés sont :

- les charbons actifs, à base de carbone, préparés à haute température sont utilisés pour la régénération des solvants, la purification de CO_2 et des gaz industriels et le fractionnement des

hydrocarbures.

- les oxydes d'aluminium ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$), fabriqués à partir de bauxite par traitement thermique, sont des corps extrêmement poreux, amorphes et partiellement hydratés. Ils sont couramment employés pour le séchage des gaz et l'élimination de l'eau dans les liquides.

- les silices (silica gel : $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$) fabriqués à partir de solutions colloïdales d'acide silicique et employés pour le séchage des gaz et la séparation des hydrocarbures.

- les tamis moléculaires, ce sont des alumino-silicates de sodium ou de calcium qui ont subi un traitement thermique pour éliminer l'eau d'hydratation. Ils diffèrent des autres adsorbants par leur structure cristalline et par l'ouverture fixe et uniforme de leurs pores. Ils sont utilisés pour le traitement des gaz ou la déshumidification des liquides organiques.

Tous ces adsorbants sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques :

- porosité interne χ
- fraction de vide externe ϵ correspondant à un garnissage en vrac
- masse volumique apparente de la couche en vrac (ρ_b)
- masse volumique de la particule : $\rho_p = \frac{\rho_b}{1 - \epsilon}$
- masse volumique vraie : $\rho_c = \frac{\rho_p}{1 - \chi}$
- surface spécifique des pores σ
- rayon moyen des pores $\bar{r}$

Une loi empirique qui permet de relier approximativement le rayon moyen des pores et la

surface spécifique est donnée par :

$$\sigma \cong \frac{3\chi}{\rho_p \bar{r}}$$

- capacité théorique d'adsorption correspondant à la quantité maximale de soluté qui peut être adsorbée dans les conditions opératoires par unité de masse d'adsorbant frais.

Quelques propriétés physiques de certains adsorbants sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Nature	porosité interne (%)	degré de vide externe (%)	masse volumique ρ_b (g/cm ³)	surface spécifique (m ² /g)
alumine activée	30-40	40-50	0,72-0,88	200-300
tamis moléculaire	45-55	35	0,65-0,70	60-700
charbon actif	55-75	35-40	0,16-0,48	600-1400
magnésie	75	45	0,4	200
silica gel	70	40	0,4	320

1-4 REGENERATION ou “STRIPPING”

L'adsorption physique est un phénomène réversible et l'opération de régénération est très importante dans l'industrie. Puisque l'adsorption est exothermique, le stripping est endothermique. Il peut être accompli de l'une des manières suivantes :

- en élevant la température du solide afin que la tension de vapeur du soluté adsorbé devienne supérieure à sa pression partielle dans la phase gazeuse

- en réalisant un vide au dessus du solide de sorte que la pression totale soit inférieure à la tension de vapeur de l'adsorbat. Il faudra cependant fournir suffisamment de chaleur pour éviter une baisse de température due à l'endothermicité

- en faisant circuler une vapeur inerte à travers l'adsorbant afin de maintenir la pression partielle de l'adsorbat inférieure à la pression d'équilibre de l'adsorbat sur le solide. On peut utiliser à cet effet une vapeur surchauffée dont la condensation partielle fournira les calories nécessaires à condition que les phases liquides présentes soient immiscibles

- en traitant le solide avec une autre vapeur qui en s'adsorbant préférentiellement déplace le soluté préalablement adsorbé (c'est le phénomène d'élution)

1-5 LOIS GENERALES DE L'ADSORPTION PHYSIQUE

On peut déjà dégager quelques lois simples concernant l'adsorption physique :

- les gaz facilement condensables s'adsorbent en grande quantité (l'adsorption augmente avec le point d'ébullition de l'adsorbat)

- l'adsorption augmente avec la surface spécifique de l'adsorbant

- l'adsorption croît avec la pression opératoire et décroît avec la température

- l'adsorption croît avec la température critique de l'adsorbat

- un gaz ou une vapeur adsorbé(e) préférentiellement déplace les autres gaz qui ont été adsorbés auparavant (élution)
- les molécules polaires s'adsorbent préférentiellement sur les adsorbants polaires.

Chapitre 2

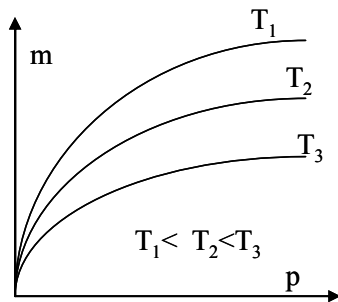
EQUILIBRES D'ADSORPTION

La performance d'une adsorption dépend en grande partie de l'équilibre entre les deux phases. Cet équilibre fixe en effet la capacité maximale qui peut être atteinte dans les conditions opératoires.

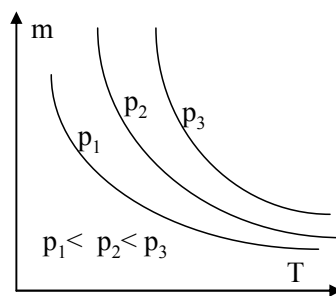
2-1 MODES DE REPRESENTATION

L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique. Il rend compte de la relation entre la concentration en soluté adsorbé et la concentration en soluté dans la phase fluide. Il y a trois grandes familles de représentation de l'équilibre :

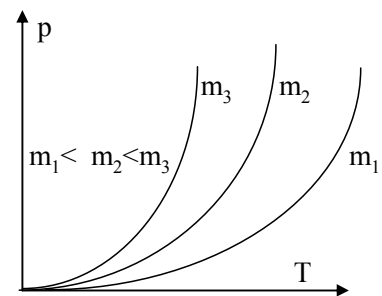
- les isothermes où l'on porte la masse de soluté (m) adsorbé par l'unité de masse de l'adsorbant en fonction de la pression partielle du gaz dans la phase vapeur à température constante
- les isobares qui traduisent les variations de m en fonction de la température à pression partielle constante de l'adsorbat dans la phase gazeuse
- les isostères qui donnent la pression partielle du soluté dans la phase gazeuse en fonction de la température à masse adsorbée constante.



Les isothermes



Les isobares



Les isostères

2-2 LES ISOTHERMES

BRUNAUER a classé les isothermes d'adsorption en cinq types généraux :

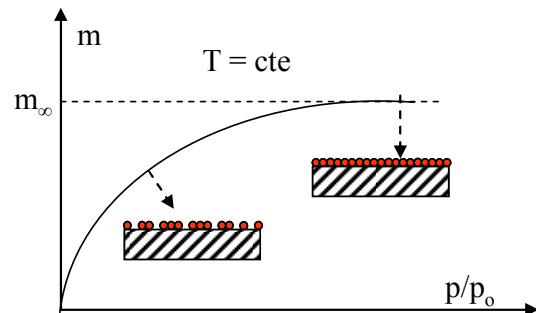
- type 1 : c'est le type de LANGMUIR. La forme est hyperbolique et la courbe $m = f(p/p_0)$ approche asymptotiquement une valeur limite constante. Ce type d'isotherme se rencontre lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbat et en adsorption chimique

Remarque :

p représente la pression partielle

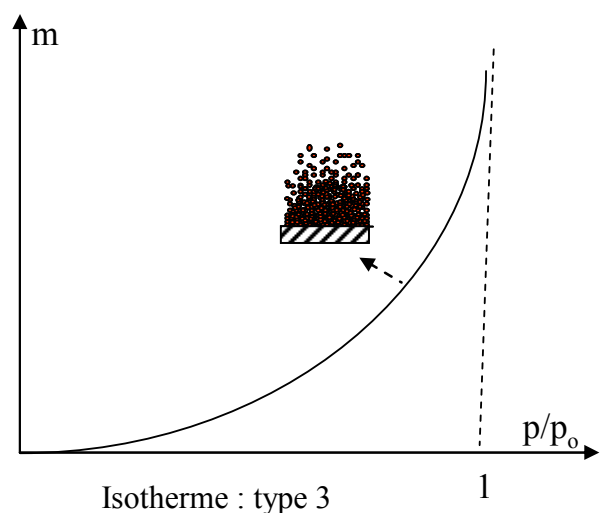
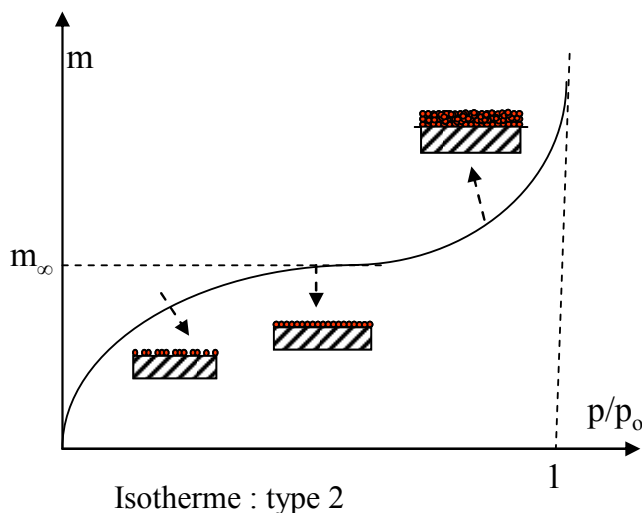
p_0 la tension de vapeur du soluté,

et p/p_0 l'activité ou saturation relative du soluté.



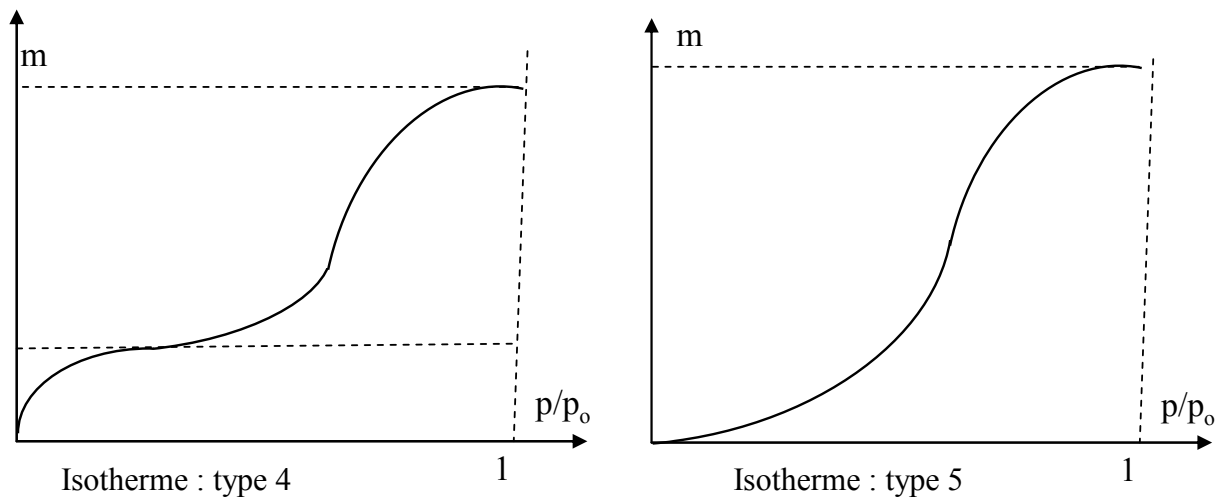
- type 2 : c'est le type appelé sigmoïde. La courbe $m = f(P/P_0)$ admet une asymptote pour $P/P_0 = 1$. C'est le type le plus fréquent et selon BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T.), la première partie de la courbe correspond à une adsorption monomoléculaire, ensuite il se forme une couche multimoléculaire d'épaisseur indéfini

- type 3 : La concavité des courbes de ce type est tournée vers l'axe des ordonnées (masse). La quantité de gaz adsorbée croît sans limite jusqu'à ce que P/P_0 tende vers 1. Une couche multimoléculaire infinie peut se former à la surface de l'adsorbant. La chaleur d'adsorption correspondant à ce type d'isotherme est inférieure à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat.



- type 4 : les isothermes de ce type sont semblables à celles de type 2 mais la quantité adsorbée de gaz atteint une valeur finie pour $P/P_0 = 1$. Dans ce cas, il y a un phénomène de condensation capillaire, le maximum obtenu pour la quantité adsorbée correspond au remplissage complet de toutes les capillarités.

- type 5 : les isothermes de ce type ressemblent à celles du type 3 pour les valeurs les plus faibles de P/P_0 . Pour des valeurs plus élevées de la saturation relative, il y a une ressemblance avec les isothermes du type 4. Il y a condensation capillaire et adsorption en couche d'épaisseur finie.



2-3 Rappel sur la théorie de l'adsorption

Il n'est pas de notre propos de discuter toutes les théories de l'adsorption mais nous allons en considérer brièvement quelques-unes.

2-3-1 Théorie de LANGMUIR

Moyennant les hypothèses suivantes :

- les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant
- tous les sites sont identiques
- chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, donc l'adsorption s'effectue suivant une couche monomoléculaire
- l'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface

LANGMUIR a pu exprimer l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules qui se fixent sur la surface et celles qui quittent la surface. Il a établi une équation de la forme :

$$\frac{m}{m_{\infty}} = \frac{k_L P}{1 + k_L P} \quad (1)$$

Où k_L est une fonction de la température et de l'enthalpie d'adsorption d'une molécule de soluté. Les sites étant considérés comme isoénergétiques et les molécules adsorbées parfaitement indépendantes les unes des autres, cette enthalpie d'adsorption est donc constante.

m est la masse de soluté adsorbé à la pression partielle P par l'unité de masse d'adsorbant frais

et m_{∞} est la masse qui serait adsorbée si toute la surface était complètement recouverte par une couche monomoléculaire de soluté

L'équation de LANGMUIR représente assez convenablement les isothermes de type 1.

Si la pression partielle P est très faible, l'équation (1) s'écrit :

$$m = m_{\infty} k_L P \quad (2)$$

l'isotherme est ainsi linéaire et on retrouve la loi d'HENRY.

Si P est très grande, alors $m \cong m_{\infty}$ et la quantité adsorbée devient indépendante de la pression partielle.

Dans l'intervalle de pression intermédiaire, on peut écrire l'équation de LANGMUIR sous la forme :

$$\frac{P}{m} = \frac{1}{k_L m_{\infty}} + \frac{P}{m_{\infty}} \quad (3)$$

Si l'on porte P/m en fonction de P à température constante, on obtient une droite de pente $1/m_{\infty}$ et d'ordonnée à l'origine $1/(k_L m_{\infty})$, ce qui permet de déterminer k_L et m_{∞} .

2-3-2 Théorie de B.E.T.

BRUNAUER, EMMETT et TELLER ont proposé une généralisation de la théorie de LANGMUIR à l'adsorption en couche multimoléculaires à la surface du solide. Les auteurs ont adopté des hypothèses semblables à celles émises par LANGMUIR. La principale différence résulte du fait que les molécules de soluté peuvent s'adsorber sur les sites déjà occupés. La chaleur libérée au cours de l'adsorption sur de tels sites est alors égale à la chaleur normale de liquéfaction. L'équation d'équilibre obtenue à partir de cette théorie et pour un nombre infini de couche est :

$$\frac{m}{m_{\infty}} = \frac{C \left(\frac{P}{P_0} \right)}{\left(1 - \frac{P}{P_0} \right) \left[1 + (C - 1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (4)$$

où m est la masse réellement adsorbée par unité de masse d'adsorbant
 m_{∞} la masse qui serait adsorbée si l'adsorbant était entièrement recouvert d'une monocouche
 P la pression partielle de soluté

P_{∞} la tension de vapeur du soluté

Le paramètre C est une fonction de la température, de la chaleur d'adsorption des molécules sur la première couche et de la chaleur de liquéfaction.

L'équation de B.E.T. peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{\frac{P}{P_o}}{m \left(1 - \frac{P}{P_o} \right)} = \frac{1}{m_{\infty} C} + \frac{C - 1}{m_{\infty} C} \frac{P}{P_o} \quad (5)$$

En portant les variations observées du terme $(P/P_o)/[m(1 - P/P_o)]$ en fonction de la saturation relative (P/P_o) de la phase gazeuse en soluté, on obtient un enregistrement linéaire dont l'ordonnée à l'origine $[1/(m_{\infty} C)]$ et la pente $[(C - 1)/(m_{\infty} C)]$ permettent d'évaluer la masse m_{∞} qui correspond à un recouvrement complet de la surface de l'adsorbant suivant une couche monomoléculaire de soluté. Connaissant le volume et la surface occupés par une molécule adsorbée, on déduit facilement la surface spécifique.

Notons que l'équation de B.E.T., pour un nombre n fini de couches, s'écrit sous la forme :

$$\frac{m}{m_{\infty}} = \frac{C P / P_o}{1 - P / P_o} \left[\frac{1 - (n + 1) (P / P_o)^n + n (P / P_o)^{n + 1}}{1 + (C - 1) P / P_o - C (P / P_o)^{n + 1}} \right] \quad (6)$$

Si $C > 1$ et $n = 1$: on obtient une isotherme de type 1

$$\frac{m}{m_{\infty}} = \frac{C P / P_o}{1 + C P / P_o} \quad (7)$$

$C > 1$ et $n > 1$: on obtient une isotherme de type 2

$C < 1$ et $n > 1$: une isotherme de type 3

2-3-3 Equation de FREUNDLICH

Dans de nombreux cas, l'isotherme d'adsorption peut être représentée d'une manière satisfaisante par l'équation la plus ancienne et qui a été proposée par FREUNDLICH :

$$m = k P^{1/n} \quad (8)$$

où m est la masse de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant

P la pression partielle du soluté dans la phase gazeuse

k et n sont des constantes empiriques

Mc GAVACK et PATRICK ont donné une autre forme à cette équation :

$$m = k' \left(\frac{P}{P_o} \right)^{1/n} \quad (9)$$

Ces équations sont très utilisées dans la pratique industrielle.

Pour l'adsorption du liquide, l'équation de FREUNDLICH est généralement écrite sous la forme :

$$V (C_o - C^*) = k (C^*)^{1/n} \quad (10)$$

où C_o est la concentration initiale en soluté dans le liquide
 C^* la concentration à l'équilibre
 V le volume de la solution par unité de masse d'adsorbant
k et n des constantes

2-4 Chaleurs d'adsorption

L'adsorption est un phénomène exothermique et la chaleur dégagée est appelée chaleur d'adsorption. On distingue trois types de chaleurs d'adsorption :

- la chaleur intégrale d'adsorption qui est l'énergie moyenne libérée pour l'adsorption d'une quantité unitaire de soluté
- la chaleur différentielle d'adsorption q_d qui est l'énergie ramenée à l'unité de masse libérée par l'adsorption d'une quantité infiniment petite de soluté. Cette chaleur varie avec la quantité de soluté adsorbée
- la chaleur isostérique q_{st} d'adsorption qui correspond à la variation d'énergie pour un recouvrement constant de la surface de l'adsorbant

HUCKEL a montré que la chaleur isostérique d'adsorption qu'il a initialement appelé chaleur isothermale d'adsorption était liée à la chaleur différentielle d'adsorption q_d par la relation :

$$q_{st} = q_d + R T \quad (11)$$

le terme $R T$ représente le travail effectué par une mole lors de l'adsorption.

D'un point de vue pratique, c'est la chaleur différentielle d'adsorption qui a le plus d'intérêt puisque c'est elle que l'on doit prendre en compte pour les calculs des unités d'adsorption. Elle peut être facilement déduite de la connaissance de la chaleur isostérique d'adsorption, qui elle même peut être facilement évaluée à partir des équilibres d'adsorption.

Rappelons que l'isostère représente la variation de la pression partielle P (ou de la pression relative P/P_0) du soluté en fonction de la température; la quantité de soluté fixée à la surface restant constante.

La loi de CLAUSIUS-CLAPEYRON permet d'écrire :

$$\frac{d \ln P_0}{dT} = \frac{\Lambda}{R T^2} \quad (12)$$

Par ailleurs, par définition même de la chaleur isostérique d'adsorption, nous avons :

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{q_{st}}{R T^2} \quad (13)$$

La seule différence par rapport à l'équation précédente est le remplacement de la chaleur de condensation (Λ) par la chaleur isostérique q_{st} .

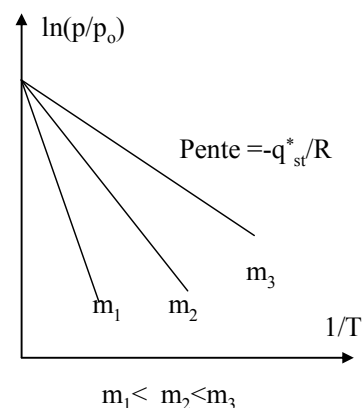
En retranchant membre à membre les équations (12) et (13), il vient :

$$\frac{d \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)}{dT} = \frac{q_{st} - \Lambda}{R T^2} = \frac{q_{st}^*}{R T^2} \quad (14)$$

q_{st}^* est appelé chaleur isostérique nette d'adsorption.

On peut la déterminer à partir de la pente des isostères [$\ln(P/P_0)$ en fonction de $1/T$]. La relation de HUCKEL permet de relier la chaleur différentielle et la chaleur isostérique nette :

$$q_d = q_{st}^* + \Lambda - R T \quad (15)$$



2-5 Concentrations réduites - Facteur de séparation

Les isothermes d'adsorption sont très souvent exprimées en termes de concentrations adimensionnelles ou réduites définies par rapport à des concentrations de référence C_o dans la phase fluide et m_o^* sur le solide.

Pour l'adsorption d'un soluté unique, C_o est habituellement la concentration en soluté la plus élevée qui peut être rencontrée dans la phase fluide et m_o^* la concentration correspondante en soluté adsorbé dans les conditions d'équilibre.

Ainsi, la concentration en soluté dans la phase fluide est définie par :

$$X = \frac{C}{C_o} \quad 0 \leq X \leq 1 \quad (16)$$

et la concentration en soluté adsorbé par :

$$Y = \frac{m}{m_o^*} \quad 0 \leq Y \leq 1 \quad (17)$$

Facteur de séparation

A partir de ces concentrations adimensionnelles, on définit le facteur de séparation par :

$$R = \frac{X(1 - Y)}{Y(1 - X)} \quad (18)$$

X et Y étant des concentrations à l'équilibre.

Dans des conditions données, les concentrations réduites X et Y à l'équilibre sont donc liées par la relation :

$$Y = \frac{X}{R + (1 - R)X} \quad (19)$$

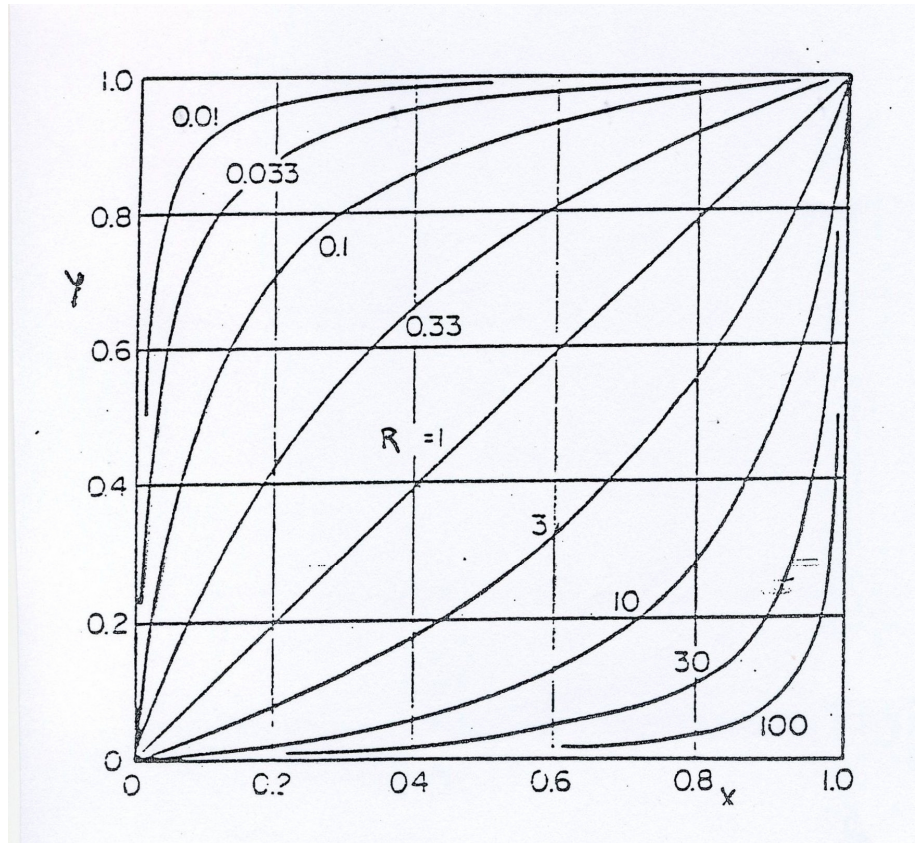
ou encore

$$X = \frac{R Y}{1 + (R - 1) Y} \quad (20)$$

R est aussi appelé paramètre d'équilibre.

Si l'on porte Y en fonction de X, on obtient différents types de courbes (voir figure) suivant les valeurs de R. On constate alors que :

- si $R < 1$: l'équilibre est favorable
- $R > 1$: l'équilibre est défavorable
- $R = 1$: on retrouve la loi d'HENRY



Si l'isotherme suit la loi de LANGMUIR, alors :

$$\frac{m}{m_{\infty}} = \frac{k_L C}{1 + k_L C} \quad (21)$$

$$\frac{m_o^*}{m_{\infty}} = \frac{k_L C_o}{1 + k_L C_o} \quad (22)$$

En combinant les équations (21) et (22), on obtient :

$$\frac{m}{m_o^*} = \frac{(1 + k_L C_o) \frac{C}{C_o}}{1 + k_L C} = \frac{(1 + k_L C_o) X}{1 + k_L C_o X} \quad (23a)$$

ou encore

$$Y = \frac{(1 + k_L C_o) X}{1 + k_L C_o X} = \frac{X}{\frac{1}{(1 + k_L C_o)} + \left[1 - \frac{1}{(1 + k_L C_o)} \right] X} \quad (23b)$$

Par identification,

$$R = \frac{1}{(1 + k_L C_o)} \quad (24)$$

Ces résultats, très importants, conduisent très souvent à admettre comme approximation un facteur de séparation constant sur un domaine étendu de concentration. Ainsi, il est courant de choisir une valeur moyenne pour R, même dans le cas de courbes d'équilibre qui diffèrent sensiblement de celles correspondant à R constant.

Taux de distribution T

Le taux de distribution est la valeur limite du rapport de la quantité maximale de soluté que peut adsorber le solide à la quantité maximale qui peut être présente dans la phase fluide à l'intérieur du contacteur. Il est donné par :

$$T = \frac{m_o^* W}{C_o v \epsilon} \quad (25)$$

où W est la masse de solide sec dans le contacteur
 v le volume du contacteur
 ε le degré de vide externe de la couche

Si le fluide est un gaz :

$$\frac{W}{v} = \rho_b \quad (26)$$

alors

$$T = \frac{m_o^* \rho_b}{C_o \epsilon} \quad (27)$$

Remarque :

$$\rho_b = \rho_p (1 - \epsilon)$$

C : kg de soluté/ volume de la solution,

m : kg de soluté/kg d'adsorbant frais

Chapitre 3

DYNAMIQUE DE L'ADSORPTION

L'objectif de ce chapitre est d'établir des lois permettant de représenter la cinétique de transfert, le flux de matière échangé entre phases.

I INTERPRETATION DES PHENOMENES

Le processus d'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant peut être décomposé en étapes élémentaires successives, chacune de ces étapes pouvant contrôler le phénomène global dans des conditions données.

Considérons une particule d'adsorbant que nous supposons poreuse dans sa masse placée au sein du fluide. L'adsorption du soluté sur l'adsorbant nécessite :

a) son transport du sein de la phase fluide jusqu'au voisinage immédiat de la surface externe de l'adsorbant. Ce transfert résulte d'un processus de diffusion moléculaire (et parfois également tourbillonnaire) qui prend place dans la phase fluide à l'extérieur de la particule

b) son transfert de l'extérieur de la particule à l'intérieur des pores. Cette étape résulte également d'un processus de diffusion qui peut révéler du couplage d'autres phénomènes (effet Knudsen par exemple). Cette diffusion prend place dans la phase fluide mais à l'intérieur des pores du solide

c) son adsorption proprement dite, c'est à dire sa fixation à la surface de l'adsorbant (paroi des pores). Cette étape est très rapide et n'influe jamais sur le processus global

d) son transfert sur la surface elle-même, en phase adsorbée, des régions de concentration élevée vers les régions de faible concentration. Ce processus est une migration en surface. On peut le comparer à un véritable mécanisme de diffusion. Par abus, on l'appellera "diffusion interne dans le solide".

On peut remarquer que les étapes b et d se développent en parallèle. Leur différence essentielle provient du fait qu'elles s'effectuent à l'intérieur de phases différentes.

Par ailleurs, les trois dernières étapes ont lieu à l'intérieur de la particule. Elles ne dépendent donc pas du procédé choisi pour réaliser le contact fluide-solide. Signalons enfin dès maintenant que l'étape de fixation est toujours considérée comme très rapide et sa contribution à la résistance globale au processus d'adsorption peut être négligée.

1-1 Diffusion externe

Considérons une particule d'adsorbant de volume V_p , de surface externe s_p et de masse volumique apparente ρ_p , située dans le courant fluide.

Soient m la concentration moyenne en soluté adsorbé sur les particules, C et C_s les concentrations en soluté dans le fluide respectivement au sein de fluide et à la surface de la particule. Le transfert de soluté du sein du fluide jusqu'à la surface obéit à la loi :

$$V_p \rho_p \frac{dm}{dt} = k_f s_p (C - C_s) \quad (1)$$

où k_f est le coefficient de transfert de matière.

C est exprimée en kg de soluté/ volume de la solution et m en kg de soluté adsorbé/kg d'adsorbant frais

En remarquant que la surface spécifique de la couche a_p est telle que :

$$a_p = \frac{s_p}{V_p} (1 - \epsilon) \quad (2)$$

il vient :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{k_f a_p}{\rho_p (1 - \epsilon)} (C - C_s) \quad (3)$$

En passant aux concentrations réduites, il vient :

$$m_o^* \frac{dY}{dt} = \frac{k_f a_p C_o}{\rho_p (1 - \epsilon)} (X - X_s) \quad (4)$$

soit

$$\boxed{\frac{dY}{dt} = \frac{k_f a_p}{T \epsilon} (X - X_s)} \quad (5)$$

$$\boxed{T = \frac{\rho_p (1 - \epsilon) m_o^*}{C_o \epsilon}}$$

avec

où T est le taux de distribution défini comme la valeur limite du rapport de la quantité maximale de soluté que peut adsorber le solide à la quantité maximale de soluté qui peut être présente dans la phase fluide à l'intérieur du contacteur.

Dans le cas d'une opération en lit fixe, on peut évaluer le produit $k_f a_p$ à partir de la relation de WILKE et HOUGEN :

$$k_f a_p = 10,9 \frac{U (1 - \epsilon)}{d_p} \left(\frac{D}{d_p U} \right)^{0,51} \left(\frac{D \rho}{\mu} \right)^{0,16} \quad (6)$$

où

- U est la vitesse superficielle du fluide
- d_p le diamètre équivalent de la particule d'adsorbant
- D la diffusivité moléculaire du soluté dans la phase fluide
- ρ la masse volumique du fluide
- μ la viscosité du fluide
- ϵ le degré de vide externe de la couche ($\epsilon = 0,4$)

Dans le cas de l'adsorption d'un soluté gazeux en couche fluidisée, la résistance au transfert de matière dans la phase gazeuse est toujours très faible en raison de la très grande surface spécifique des particules (pour des particules de 400 μm , a_p est supérieure à 5000 m^2 par m^3 de couche). On peut donc considérer que $X_s = X$.

Enfin dans le cas de l'adsorption d'un soluté liquide en couche fluidisée, on pourra déterminer le produit $k_f a_p$ à partir de la relation dérivée de la corrélation proposée par TOURNIE et coll. :

$$k_f a_p = 1,47 (1 - \epsilon) \frac{D}{d_p^2} \left(\frac{d_p^3 \rho^2 g}{\mu^2} \right)^{0,323} \left(\frac{\rho_p - \rho}{\rho} \right)^{0,3} \left(\frac{D \rho}{\mu} \right)^{-0,4} \quad (7)$$

1-2 Transferts à l'intérieur de la particule d'adsorbant

Comme nous l'avons signalé, la diffusion à l'intérieur de la particule résulte de deux phénomènes :

- la diffusion interne en phase fluide dans les pores
- la diffusion interne sur le solide (migration du soluté adsorbé à la surface du solide)

Rappelons que ces deux processus s'effectuent en parallèle. Il est très difficile de les dissocier.

Comme l'étape d'adsorption proprement dite n'apporte pas une résistance significative, on peut considérer qu'en tout point d'un pore la phase adsorbée et la phase fluide sont en

équilibre.

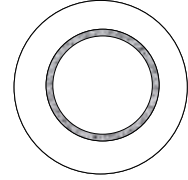
En supposant que la particule d'adsorbant se comporte comme un milieu sphérique quasi-homogène, on peut établir que :

$$\frac{\partial Y_i}{\partial t} = \frac{D_{\text{pore}} C_0}{\rho_p m_0} \left[\frac{\partial^2 X_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial X_i}{\partial r} \right] + D_p \left[\frac{\partial^2 Y_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial Y_i}{\partial r} \right] \quad (8a)$$

soit encore :

$$\frac{\partial Y_i}{\partial t} = \frac{D_{\text{pore}}(1-\epsilon)}{T\epsilon} \left[\frac{\partial^2 X_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial X_i}{\partial r} \right] + D_p \left[\frac{\partial^2 Y_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial Y_i}{\partial r} \right] \quad (8b)$$

$$\frac{\partial Y_i}{\partial t} = \left(\frac{\partial Y_i}{\partial t} \right)_{\text{pore}} + \left(\frac{\partial Y_i}{\partial t} \right)_p$$



- où D_{pore} est la diffusivité du soluté dans la phase fluide à l'intérieur des pores
 D_p la diffusivité des molécules adsorbées à la surface du solide
 X_i la concentration réduite en soluté dans la phase fluide à l'intérieur des pores à une distance r du centre de la particule
 Y_i la concentration réduite du soluté adsorbé à la surface de l'adsorbant à la distance r du centre de la particule
 t le temps

Les conditions limites sont les suivantes :

$$\forall t \text{ et } \forall r : \quad (\text{équilibre entre phases}) \quad (9)$$

$$Y_i = \frac{X_i}{R + (1 - R) X_i}$$

$$t = 0 \text{ et } \forall r : \quad Y_i = 0 \quad X_i = 0 \quad (10)$$

$$\frac{\partial X_i}{\partial r} = 0 \quad \frac{\partial Y_i}{\partial r} = 0 \quad \forall t \text{ et } r = 0 : \quad (11)$$

$$\forall t \text{ et } r = R \text{ (surface)} \quad \left(\frac{\partial Y_i}{\partial t} \right)_R = \frac{\partial Y}{\partial t} = \frac{k_f a_p}{T\epsilon} (X - X_s) \quad (12)$$

$$Y_s = \frac{X_s}{R + (1 - R) X_s}$$

et

Cette intégration ne peut s'envisager que par des méthodes numériques. Ce traitement ne sera développé ici et nous nous contenterons de donner les équations utiles à l'ingénieur.

Il est avantageux de représenter le transfert dans le solide à partir d'une différence de potentiel d'échange définie à partir de concentrations qui peuvent être atteintes soit par le calcul soit par l'expérience. C'est ainsi que WERMEULEN et QUILICI et GLUECKAUF et COATES ont établi la relation approchée suivante :

1-2-1 Forme intégrée

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = \left(\frac{\partial Y}{\partial t} \right)_{\text{pore}} + \left(\frac{\partial Y}{\partial t} \right)_p = \left[\frac{k_{\text{pore}} \psi_{\text{pore}} a_p}{T\varepsilon} \right] (Y_s - Y) + k_p \psi_p a_p (Y_s - Y) \quad (13)$$

avec :

$$Y = \frac{1}{V} \int_V Y_i dV \quad (14)$$

Où Y_s et Y sont respectivement la concentration en soluté sur la surface externe de la particule et la concentration moyenne en soluté adsorbé sur toute la particule. La concentration de Y_s est la concentration d'équilibre de X_s :

$$Y_s = \frac{X_s}{R + (1 - R) X_s}$$

L'équation (13) peut se mettre sous les formes :

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = \left[\frac{k_{\text{pore}} \psi_{\text{pore}} a_p}{T\varepsilon} + k_p \psi_p a_p \right] (Y_s - Y) \quad (15)$$

ou :

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = k_{cp} \psi_p a_p (Y_s - Y) \quad (16)$$

$$\text{Avec :} \quad k_{cp} a_p = \frac{k_{\text{pore}} \psi_{\text{pore}} a_p}{T\varepsilon \psi_p} + k_p a_p \quad (17)$$

$$k_{\text{pore}} a_p = \left[\frac{60 D_{\text{pore}} (1 - \varepsilon)}{d_p^2} \right] \quad (18)$$

$$k_p a_p = \left[\frac{60 D_p}{d_p^2} \right]$$

$$\text{Si } R < 1 \quad \psi_{\text{pore}} = \left[\frac{0,775}{1 - 0,225 R^{0,4}} \right] \quad \text{et} \quad \psi_p = \left[\frac{0,894}{1 - 0,106 R^{0,25}} \right] \quad (19)$$

$$\text{Si } R = 1 \quad \psi_{\text{pore}} = 1 \quad \psi_p = 1 \quad (20)$$

Pour un soluté gazeux, la diffusivité D_{pore} peut être déterminée suivant la relation (PERRY, 5ème édition) :

$$D_{\text{pore}} = \frac{\chi}{\tau} \left[\frac{1}{D_M} + \frac{1}{D_K} \right]^{-1} \quad (21)$$

$$D_K = \frac{2}{3} \bar{r} \left(\frac{8R(\theta + 273)}{\pi M} \right)^{0,5} \quad (22)$$

où τ est la tortuosité des pores ($2 \leq \tau \leq 6$)
 M la masse moléculaire du soluté
 R la constante des gaz
 θ la température en °C
 χ la porosité interne
 $\bar{r}$ le rayon moyen des pores
 D_M la diffusivité moléculaire du soluté dans la phase fluide

Pour un gaz à pression élevée ou pour un liquide :

$$D_{\text{pore}} = \frac{\chi}{\tau} D_M \quad (23)$$

Les valeurs de la diffusivité des molécules adsorbées à la surface du solide, D_p , se mesurent où il n'y a pas de corrélation permettant de les prévoir. Elles sont de l'ordre de $10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ pour des tamis moléculaires.

En général, le rapport D_p/D est compris entre 10^{-4} et 10^{-1} pour d'autres adsorbants.

1-3 Processus global

Les étapes externes et internes sont en série. Ainsi, la variation de concentration moyenne en soluté adsorbé s'exprime par les équations :

$$\frac{dY}{dt} = \frac{k_f a_p}{T \varepsilon} (X - X_s) = k_{cp} a_p \psi_p (Y_s - Y) \quad (24)$$

* Si l'équilibre est linéaire ($R = 1$), alors : $X_s = Y_s$ et

$$\frac{dY}{dt} = \frac{X - Y}{\frac{T \varepsilon}{k_f a_p} + \frac{1}{k_{cp} a_p \psi_p}} \quad (25)$$

Ainsi, on peut définir un coefficient de transfert global appelé la « constante cinétique d'adsorption » par :

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = K(X - Y) \quad (26)$$

avec :

$$K = \left[\frac{T\varepsilon}{k_f a_p} + \frac{1}{k_{cp} \psi_p a_p} \right]^{-1} \quad (27)$$

* Si l'équilibre n'est pas linéaire, R est différent de 1 et X_s n'est plus égal à Y_s .

La résistance n'est plus égale à la somme des résistances particulières précédemment citées. Dans le cas général, on corrige alors cette somme par un facteur de correction b fonction des conditions d'équilibre et du mécanisme prépondérant de transfert :

La loi cinétique d'adsorption :

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = K(X(1-Y) - RY(1-X)) \quad (28)$$

L'expression de la constante cinétique :

$$K = \left[\frac{T\varepsilon}{k_f a_p} + \frac{1}{k_{cp} \psi_p a_p} \right]^{-1} b_R \quad (29)$$

avec :

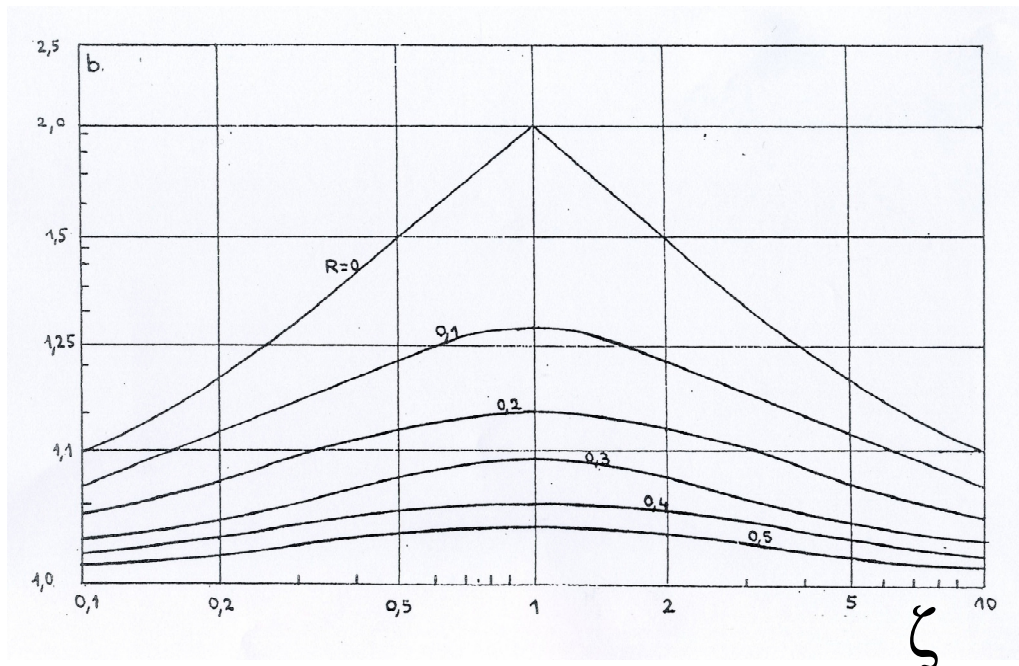
$$R \leq 1 \quad b_R = \frac{2b}{R+1} \quad (30)$$

$$R > 1 \quad b_R = \frac{b}{\sqrt{R}} \quad (31)$$

b est obtenu à partir d'abaques en fonction du facteur de séparation R et du paramètre de mécanisme ξ défini par :

$$\xi = \frac{k_{cp} a_p \psi_p}{\left(\frac{k_f a_p}{T \varepsilon} \right)} \quad (32)$$

Remarque : pour toutes les valeurs de R supérieures à 0,6; on pourra utiliser b=1.



Evolution de b en fonction du paramètre de mécanisme

Exercice

On demande d'exprimer en termes de concentrations réduites la vitesse d'adsorption sur du charbon actif d'une substance colorante initialement en solution.

Données :

- diffusivité moléculaire de la substance dans la solution :

$$D = 0,7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

- diffusivité de la substance à l'intérieur des pores :

$$D_{\text{pore}} = 0,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

- diffusivité de la substance adsorbée à la surface des pores :

$$D_p = 0,2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

- équilibre décrit par l'isotherme de LANGMUIR :

$$k_L = 1,2 \cdot 10^4 \text{ kg de solution/kg de substance colorée}$$

- masse volumique de la solution :

$$\rho = 1,15 \text{ g/cm}^3$$

- viscosité de la solution : $\mu = 1,15$ centipoise

- concentration de la solution à traiter : $C_o = 1$ g de substance par kg de solution

- granulométrie moyenne de l'adsorbant : $d_p = 800 \text{ }\mu\text{m}$

- degré de vide externe de la couche fixe : $\epsilon = 0,4$

- capacité théorique maximale d'adsorption : $m_o^* \rho_b = 20$ kg de substance par m^3 de

couche

- vitesse superficielle de la solution à travers la couche : $U = 0,210^{-2} \text{ m s}^{-1}$

Solution :

Equilibre de Langmuir : $\frac{m}{m_{\infty}} = \frac{k_L C}{1 + k_L C}$ (Voir chapitre 2, équations 21 -24)

$$R = \frac{1}{1 + k_L C_0}$$

$k_L = 1,2 \cdot 10^4$ kg de solution/kg de substance colorée

$C_0 = 10^{-3}$ kg de substance par kg de solution

$R=0,076$

Taux de distribution :
$$T = \frac{\rho_p(1 - \epsilon)m_0^*}{\rho_f C_0 \epsilon} = \frac{\rho_b m_0^*}{\rho_f C_0 \epsilon} = 43,48$$

Diffusion externe :

$$\frac{dY}{dt} = \frac{k_f a_p}{T\epsilon} (X - X_s)$$

relation de WILKE et HOUGEN (équation 6 chapitre 3):

$$k_f a_p = 10,9 \frac{U(1 - \epsilon)}{d_p} \left(\frac{D}{d_p U} \right)^{0,51} \left(\frac{D \rho}{\mu} \right)^{0,16}$$

$$K_f a_p = 9,910^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{dY}{dt} = 5,6910^{-3} (X - X_s)$$

Résistance externe : $\left(\frac{k_f a_p}{T\epsilon} \right)^{-1} = \frac{1}{5,6910^{-3}} = 175 \text{ s}$

Diffusion interne dans les pores :

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial t} \right)_{\text{pore}} = \left[\frac{k_{\text{pore}} \psi_{\text{pore}} a_p}{T\epsilon} \right] (Y_s - Y)$$

$$k_{\text{pore}} a_p = \left[\frac{60 D_{\text{pore}} (1 - \epsilon)}{d_p^2} \right] = 2,8110^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$\psi_{\text{pore}} = \left[\frac{0,775}{1 - 0,225R^{0,4}} \right] = 0,843$$

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial t} \right)_{\text{pore}} = 1,36310^{-4} (Y_s - Y)$$

Resistance interne dans les pores = $\left[\frac{k_{\text{pore}} \psi_{\text{pore}} a_p}{T\epsilon} \right]^{-1} = \frac{1}{1,36310^{-4}} = 7336,4 \text{ s}$

Diffusion en surface :

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial t} \right)_p = k_p \psi_p a_p (Y_s - Y)$$

$$k_p a_p = \left[\frac{60 D_p}{d_p^2} \right] = 1,875 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$\psi_p = \left[\frac{0,894}{1 - 0,106 R^{0,25}} \right] = 0,94$$

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial t} \right)_p = k_p \psi_p a_p (Y_s - Y) = 1,775 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Résistance de diffusion en surface : } (k_p \psi_p a_p)^{-1} = \frac{1}{1,775 \cdot 10^{-4}} = 5633,7 \text{ s}$$

Résistance interne globale :

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = \left(\frac{\partial Y}{\partial t} \right)_{\text{pore}} + \left(\frac{\partial Y}{\partial t} \right)_p = \left[\frac{k_{\text{pore}} \psi_{\text{pore}} a_p}{T \varepsilon} + k_p \psi_p a_p \right] (Y_s - Y) = k_{cp} \psi_p a_p (Y_s - Y)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = 3,137 \cdot 10^{-4} (Y_s - Y) \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Résistance interne globale} = (k_{cp} \psi_p a_p)^{-1} = 3187 \text{ s}$$

$$\text{Résistance interne globale} \sim 18 \text{ (résistance externe)}$$

Vitesse globale d'adsorption (cinétique) :

La loi cinétique d'adsorption :

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = K(X(1 - Y) - RY(1 - X))$$

$$\text{la constante cinétique : } K = \left[\frac{T \varepsilon}{k_f a_p} + \frac{1}{k_{cp} \psi_p a_p} \right]^{-1} b_R$$

avec :

$$R \leq 1 \quad b_R = \frac{2b}{R + 1}$$

b est obtenu à partir d'abaques en fonction du facteur de séparation R et du paramètre de mécanisme ξ défini par :

$$\xi = \frac{k_{cp} a_p \psi_p}{\left(\frac{k_f a_p}{T \varepsilon} \right)}$$

$$\zeta = 0,055$$

Extrapolation sur l'abaque : b = 1,03

$$b_R = 1,914$$

$$K = 5,692 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Chapitre 4

PROCEDES D'ADSORPTION

CALCUL DES ADSORBEURS

On peut diviser les procédés d'adsorption en trois groupes :

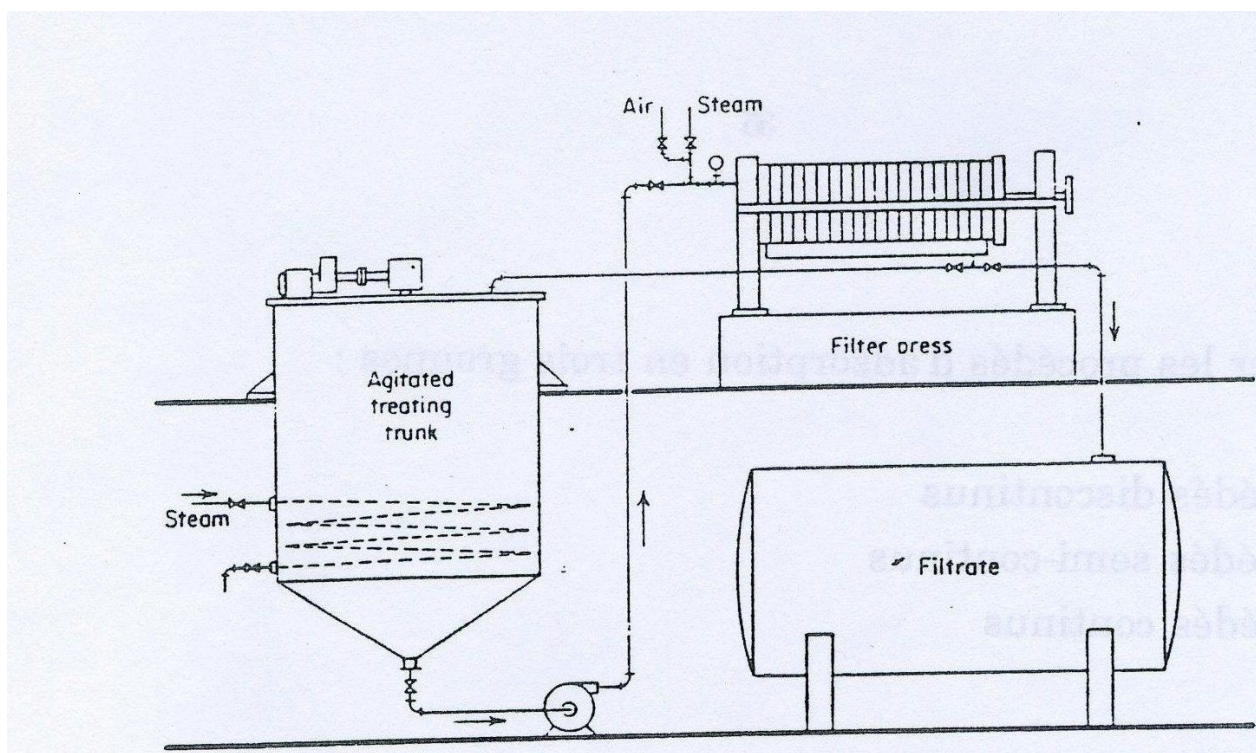
- les procédés discontinus
- les procédés semi-continus
- les procédés continus

I LES PROCEDES DISCONTINUS

Ce type d'opération rarement utilisé pour le traitement des gaz s'avère souvent avantageux pour les liquides. Le liquide à traiter et l'adsorbant sont mélangés dans un contacteur à la température désirée. L'adsorbant est généralement réduit en poudre de moins de 100 μm .

Le temps nécessaire à l'adsorption dépend surtout de la concentration du soluté, de la taille des particules d'adsorbant, de la viscosité du liquide et de l'intensité d'agitation. On apporte de la chaleur pour diminuer la viscosité du liquide ce qui accroît la diffusion du soluté et favorise le mouvement des particules dans le liquide.

Après cette première opération, la suspension est filtrée pour séparer l'adsorbant du liquide purifié, puis l'adsorbant est lavé et régénéré.



1^{ère} partie :

CALCUL DES ADSORBEURS DISCONTINUS

I ADSORPTION MONOETAGEE

L'opération est analogue à une extraction liquide-liquide discontinue, l'adsorbant correspond au solvant utilisé dans cette opération. Puisque la quantité de soluté est faible par rapport à la quantité de solution à traiter, et puisque le soluté à récupérer s'adsorbe plus fortement que les autres constituants de la solution, on négligera l'adsorption de ces derniers et on admettra que le volume de solution ne varie pas.

1-1 Bilan de matière-Approche de l'équilibre

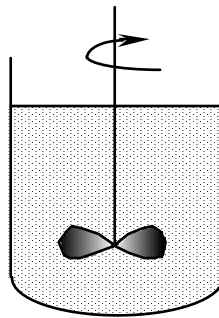
Soient W la masse d'adsorbant frais
 V le volume de liquide à traiter

On peut écrire :

$$V = v \epsilon \quad (1)$$

$$W = v \rho_p (1 - \epsilon) \quad (2)$$

où v représente le volume de l'adsorbateur



Si m_o et C_o sont les concentrations initiales en soluté respectivement sur l'adsorbant et dans la solution, m et C ces mêmes concentrations au temps t , le bilan matière s'écrit :

$$W m_o + v \epsilon C_o = W m + v \epsilon C \quad (3)$$

soit encore :

$$W m_o^* Y_o + v \epsilon C_o = W m_o^* Y + v \epsilon C_o X \quad (4)$$

D'où, en tenant compte de l'expression du taux de distribution T ,

$$T = \frac{(1 - \varepsilon) \rho_p m_o^*}{\varepsilon C_o} = \frac{v(1 - \varepsilon) \rho_p m_o^*}{v \varepsilon C_o} = \frac{W m_o^*}{V C_o}$$

On obtient :

$$T Y_o + 1 = T Y + X \quad (5)$$

sous forme différentielle :

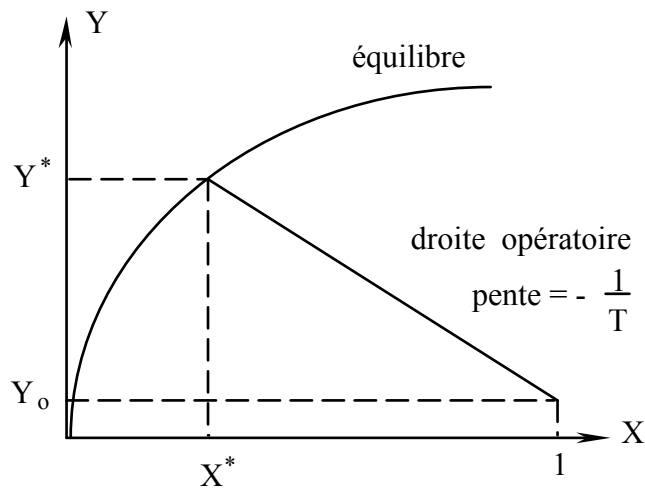
$$T dY = - dX \quad (6)$$

Au bout d'un temps infini, les deux phases sont en équilibre et leurs concentrations peuvent être déterminées par le système :

$$\text{droite opératoire : } Y = Y_o + \frac{1}{T} (1 - X)$$

$$\text{équilibre : } Y^* = \frac{X^*}{R + (1 - R) X^*} \quad (7)$$

Ce système peut se résoudre graphiquement, le point (Y^*, X^*) étant l'intersection de la droite opératoire et la courbe d'équilibre. En général, on considère l'opération terminée lorsque $Y = 0,99 Y^*$



1-2 Calcul du temps de contact entre les deux phases

La vitesse d'adsorption peut s'écrire :

$$\frac{dY}{dt} = K [X (1 - Y) - R Y (1 - X)] \quad (8)$$

posons : $\tau = K t$,

$$\frac{dY}{d\tau} = X (1 - Y) - R Y (1 - X) \quad (9)$$

Pour que la concentration du soluté sur l'adsorbant passe de Y_o à Y , il faudra un temps de contact réduit τ égal à :

$$\tau = \int_{Y_o}^Y \frac{dY}{X(1-Y) - R Y(1-X)} \quad (10)$$

X et Y étant liés par l'équation :

$$X = 1 + T(Y_o - Y) \quad (11)$$

L'intégration donne :

$$\tau = \frac{1}{a} \ln \frac{(2qX + p - a)(2q + p + a)}{(2qX + p + a)(2q + p - a)} \quad (12)$$

où : $p = (1 - R)(T Y_o + 1) - T - R$

$$q = R - 1$$

$$a = \sqrt{p^2 - 4bq}$$

$$b = R(T Y_o + 1)$$

Si l'on exprime τ par rapport à Y, l'expression reste la même à condition de remplacer X par Y et de prendre :

$$p = (R - 1)(T Y_o + 1) - T - R$$

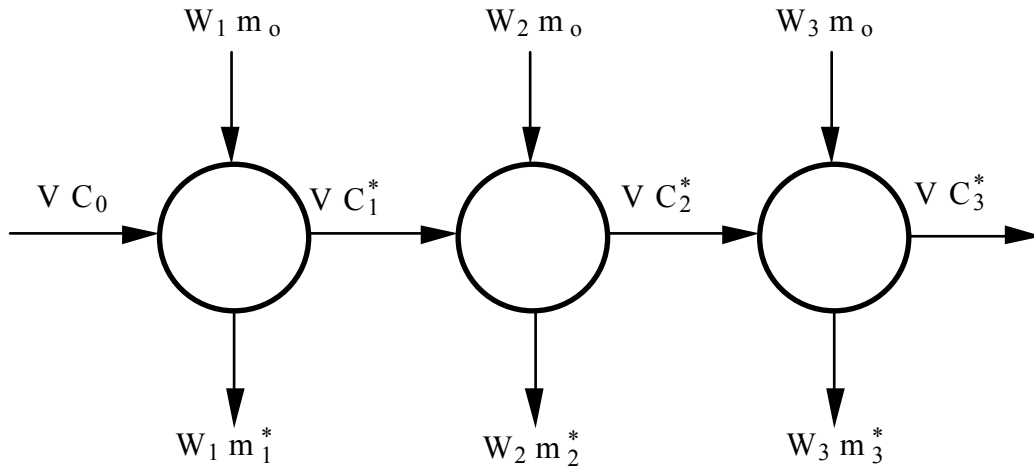
$$q = (1 - R)T$$

$$a = \sqrt{p^2 - 4bq}$$

$$b = T Y_o + 1$$

II ADSORPTION MULTIETAGEE A COURANTS CROISES

L'adsorption d'une quantité donnée d'un soluté peut être accomplie avec une importante économie d'adsorbant en traitant la solution dans plusieurs petits appareils discontinus avec filtration entre chaque étage. Cette opération est analogue à une extraction liquide-liquide multiétagée à courants croisés.



2-1 Bilan matière

pour l'étage 1 :

$$W_1 m_o + V C_o = W_1 m_1^* + V C_1^* \quad (13)$$

pour l'étage 2 :

$$W_2 m_o + V C_1^* = W_2 m_2^* + V C_2^* \quad (14)$$

⋮

pour l'étage i :

$$W_i m_o + V C_{i-1}^* = W_i m_i^* + V C_i^* \quad (15)$$

Ces équations peuvent être encore écrites sous la forme :

$$T_1 Y_o + 1 = T_1 Y_1^* + X_1^* \quad (16)$$

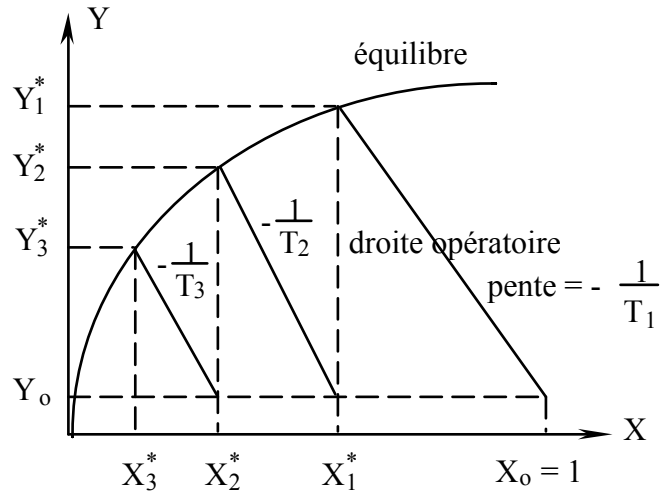
$$T_2 Y_o + X_1^* = T_2 Y_2^* + X_2^* \quad (17)$$

⋮

$$T_i Y_o + X_{i-1}^* = T_i Y_i^* + X_i^* \quad (18)$$

Ce sont les équations des droites opératoires pour les étages respectifs.

La détermination du nombre d'étage peut se réaliser graphiquement.



Si les quantités d'adsorbant utilisées dans chaque étage sont les mêmes, alors : $T_1 = T_2 = T_3 = \dots = T_i$ et les droites opératoires sont parallèles.

Remarque : un trop grand nombre d'étages nécessite un investissement trop coûteux et on utilise généralement seulement deux étages.

2-2 Utilisation de l'équation de FREUNDLICH

Si l'équation de FREUNDLICH décrit l'isotherme d'adsorption d'une manière satisfaisante, alors :

$$m^* = k C^{*1/n} \quad (19)$$

pour la concentration C_o :

$$m_o^* = k C_o^{1/n}$$

$$\text{D'où : } Y^* = X^{*1/n} \quad (20)$$

On peut calculer la quantité minimale d'adsorbant frais à utiliser en deux étages. Si l'adsorbant est parfaitement régénéré : $Y_o = \frac{m_o}{m_o^*} = 0$ où m_o est la concentration initiale du soluté sur l'adsorbant.

Pour l'étage 1, on a : $1 = T_1 X_1^{*1/n} + X_1^*$
soit :

$$T_1 = \frac{1 - X_1^*}{X_1^{*1/n}} = \frac{W_1 m_o^*}{V C_o} \quad (21)$$

De même, pour l'étage 2 :

$$T_2 = \frac{X_1^* - X_2^*}{X_2^{*1/n}} = \frac{W_2 m_o^*}{V C_o} \quad (22)$$

La quantité totale d'adsorbant est donc :

$$W_1 + W_2 = \frac{V C_o}{m_o^*} \left[\frac{1 - X_1^*}{X_1^{*1/n}} + \frac{X_1^* - X_2^*}{X_2^{*1/n}} \right] \quad (23)$$

X_2^* est imposé, $W_1 + W_2$ n'est donc fonction que de X_1^* et elle est minimale lorsque :

$$\frac{d(W_1 + W_2)}{dX_1^*} = 0 \quad (24)$$

ou encore :

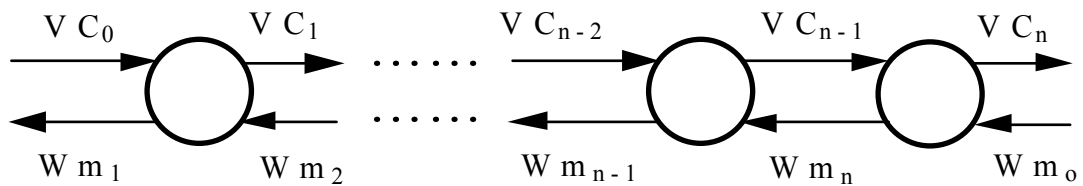
$$\left(\frac{X_1^*}{X_2^*} \right)^{1/n} - \frac{1}{n} \frac{1}{X_1^*} = 1 - \frac{1}{n} \quad (25)$$

La résolution de cette équation permet de calculer X_1^* et donc la valeur $W_1 + W_2$.

III ADSORPTION MULTIETAGEE A CONTRE COURANT

Toujours dans le but de réaliser une économie d'adsorbant, on peut réaliser l'adsorption en discontinue dans des appareils en série. Le liquide sortant récupéré de l'étage i pénètre dans l'étage $i+1$ et l'adsorbant récupéré de l'étage i est ensuite utilisé dans l'étage $i-1$.

Cette opération est analogue à une extraction liquide-liquide à contre courant.



3-1 Bilan matière-détermination du nombre d'étages

Dans chaque étage, la quantité de liquide à traiter reste la même moyennant les hypothèses déjà formulées, et la quantité d'adsorbant reste également constante.

- bilan sur le 1^{er} étage :

$$W m_2 + V C_o = W m_1 + V C_1 \quad (26)$$

- bilan sur le 2^{ème} étage :

$$W m_3 + V C_1 = W m_2 + V C_2 \quad (27)$$

- bilan sur l'étage i :

$$W m_{i+1} + V C_{i-1} = W m_i + V C_i \quad (28)$$

En additionnant membre à membre toutes ces équations jusqu'à l'étage n, il vient :

$$W m_{n+1} + V C_0 = W m_1 + V C_n \quad (29)$$

et comme $m_{n+1} = m_0$, on peut écrire :

$$W m_0 + V C_0 = W m_1 + V C_n \quad (30)$$

qui est l'équation de bilan global sur l'appareil.

Si l'on réalise le bilan entre l'étage 1 et une section quelconque, on aura :

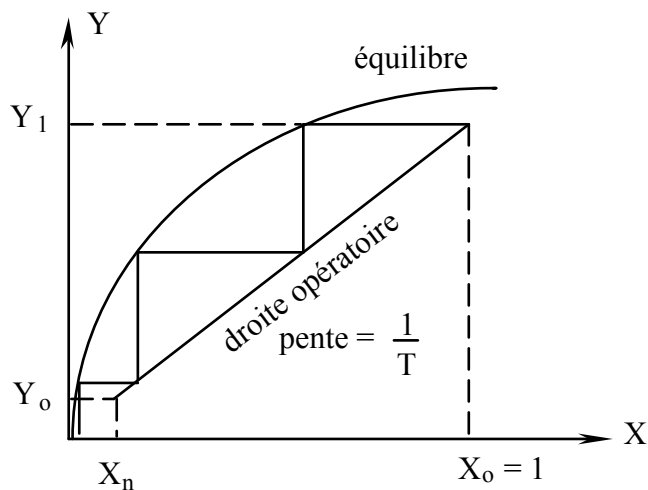
$$W m + V C_0 = W m_1 + V C \quad (31)$$

soit encore :

$$T Y + 1 = T Y_1 + X \quad (32)$$

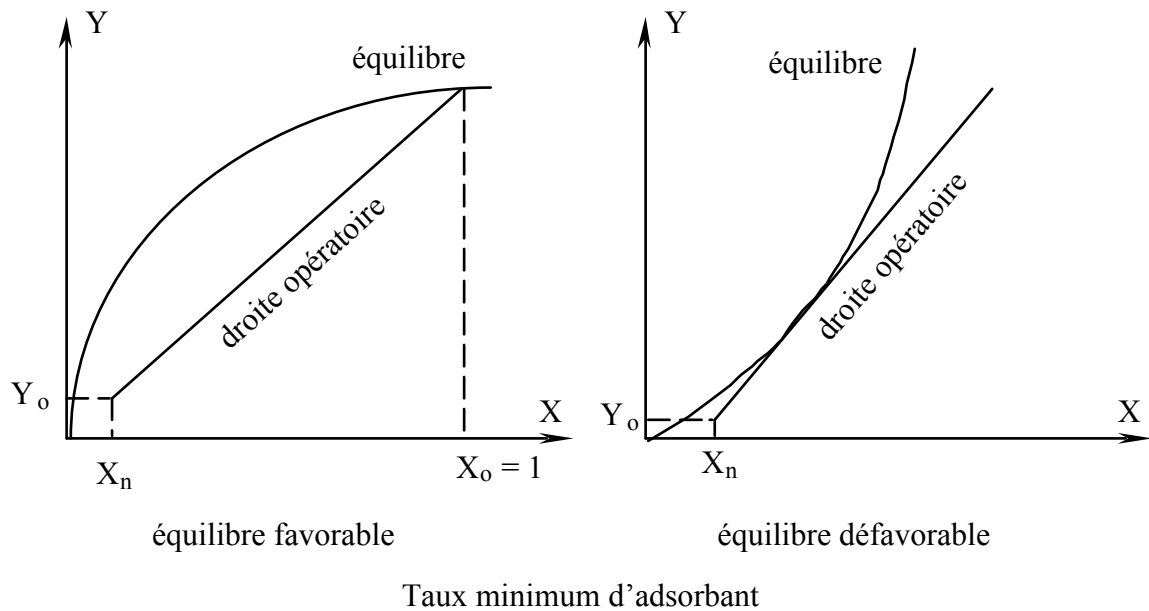
qui représente l'équation de la courbe opératoire. C'est une droite de pente $1/T$.

Si W , V , Y_0 et X_n sont fixés, on obtient le nombre d'étages par construction graphique, construction de Mc CABE et THIELE.



3-2 Taux minimum d'adsorption

L'adsorption multiétagée à contre courant n'est possible que si le taux d'adsorbant (masse d'adsorbant par unité de volume de solution) est supérieur à une valeur minimale. Cette valeur minimale s'obtient à partir de la pente de la droite opératoire correspondant aux figures suivantes :



Lorsque le taux d'adsorbant augmente, le nombre d'étages diminue d'abord rapidement puis tend asymptotiquement vers une limite. C'est pourquoi, généralement, il n'est guère économique d'utiliser plus de 2 étages.

3-3 Utilisation de l'équation de FREUNDLICH

Si l'équation de FREUNDLICH convient, on peut facilement déterminer la quantité d'adsorbant à utiliser dans un appareil à deux étages pour réaliser une séparation donnée. Le bilan matière s'écrit :

$$T Y_0 + 1 = T Y_1 + X_2 \quad (33)$$

Si on utilise de l'adsorbant frais, $Y_0 = 0$, d'où :

$$T = \frac{1 - X_2}{Y_1} = \frac{1 - X_2}{X_1^{1/n}} \quad (34)$$

De même, pour le 2^{ème} étage :

$$T = \frac{X_1 - X_2}{X_2^{1/n}} \quad (35)$$

D'où :

$$\begin{aligned} \frac{1 - X_2}{X_1^{1/n}} &= \frac{X_1 - X_2}{X_2^{1/n}} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{1}{X_2} - 1 \right) \frac{X_2}{X_1^{1/n}} = \left(\frac{X_1}{X_2} - 1 \right) \frac{X_2}{X_2^{1/n}} \\ \frac{1}{X_2} - 1 &= \left(\frac{X_1}{X_2} \right)^{1/n} \left(\frac{X_1}{X_2} - 1 \right) \end{aligned} \quad (36)$$

Connaissant X_2 , on peut déterminer X_1 , donc T et W.

Exercice :

ADSORPTION DISCONTINUE

On désire épurer de l'eau contenant 0,09 kg de phénol par m³ par adsorption du phénol sur du charbon actif. L'opération est effectuée en discontinu dans une cuve agitée. On utilise à cet effet 2 kg de charbon actif dont la granulométrie moyenne est de 250 μm. L'adsorption se réalise à 15 °C. On demande de déterminer :

- le facteur de séparation R,
- la concentration limite de phénol dans l'eau qui pourrait être ainsi obtenue,
- la durée de l'opération si l'on veut ramener la concentration en phénol à 0,009 kg/m³.

Données :

volume de la solution à traiter $V = 4 \text{ m}^3$

isotherme d'adsorption du phénol sur le charbon actif est du type de Langmür :

$$m = C / (5,13 \cdot 10^{-3} C + 4,06 \cdot 10^{-2})$$

avec m en kg de phénol adsorbé / kg de charbon frais,
et C en kg de phénol par m³ d'eau

La cinétique d'adsorption est entièrement contrôlée par les processus de diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant :

$$k_{cp} a_p = 0,210^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Solution :

L'isotherme de Langmuir :

$$\frac{m}{m_{\infty}} = \frac{k_L C}{1 + k_L C}$$

$$m = \frac{m_{\infty} k_L C}{1 + k_L C}$$

$$m = \frac{C}{\frac{1}{m_{\infty}} C + \frac{1}{m_{\infty} k_L}}$$

En identifiant avec l'équation proposée :

$$m = \frac{C}{5,13 \cdot 10^{-3} C + 4,06 \cdot 10^{-2}}$$

On a donc : $m_{\infty} = 1/(5,13 \cdot 10^{-3})$ et $k_L = 0,1264$

Le facteur de séparation : $R = \frac{1}{1 + k_L C_0} = 0,989$ (Equilibre quasi linéaire)

$C_0 = 0,09$ kg de phénol/m³

m_o^* est en équilibre avec C_0 : $m_o^* = 2,1918$ kg de phénol adsorbé/kg d'adsorbant frais

Bilan de matière se traduit par l'équation (voir les équations 1 à 7 de ce chapitre) :

droite opératoire : $Y = Y_o + \frac{1}{T}(1 - X)$

avec : $T = \frac{W m_o^*}{V C_0}$ $X = \frac{C}{C_0}$ et $Y = \frac{m}{m_o^*}$

$Y_o = \frac{m_o}{m_o^*} = 0$ $T = 12,18$

La concentration limite en phénol dans l'eau qui peut être obtenue est la concentration à l'équilibre:

$$\begin{cases} Y^* = \frac{1}{T}(1 - X^*) & \text{Opératoire} \\ Y^* = \frac{X^*}{R + (1 - R)X^*} & \text{Equilibre avec : } R = 0,989 \end{cases}$$

D'où $X = 0,076$

Concentration limite : $C = X C_0 = 0,076 * 0,09 = 0,0068$ kg de phénol/m³ d'eau

Durée de l'opération pour obtenir $C = 0,009$ kg/m³.

$X = 0,009/0,09 = 0,1$

$$\begin{cases} Y = \frac{1}{T}(1 - X) & \text{Opératoire} \\ \frac{\partial Y}{\partial \tau} = K(X(1 - Y) - RY(1 - X)) & \text{Cinétique avec : } \tau = Kt \text{ et } R = 0,989 \end{cases}$$

La forme intégrée :

$$\tau = \frac{1}{a} \ln \frac{(2qX + p - a)(2q + p + a)}{(2qX + p + a)(2q + p - a)}$$

où :

$$p = (1 - R)(TY_o + 1) - T - R \quad p = -13,158$$

$$q = R - 1 \quad q = -0,011$$

$$a = \sqrt{p^2 - 4bq} \quad a = 13,16$$

$$b = R(TY_o + 1) \quad b = 0,989$$

$$\tau = 0,2748$$

$$D' \text{ où } t = 0,2748 / K$$

La cinétique d'adsorption est entièrement contrôlée par les processus de diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant , $K = k_{cp} a_p = 0,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

$$\text{Ainsi } t = 13740 \text{ s}$$

$$\text{Soit } t = 3,82 \text{ h}$$

