

Ministère de l'Enseignement
Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Université Hassiba Benbouali. Chlef
Faculté des sciences & sciences de
l'ingénieur
Département : Génie des procédés



وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
جامعة حسيبة بن بوعلي بالشلف

قسم هندسة الطرائق

MEMOIRE DE MAGISTER

Option : Génie chimique

Contribution à l'Etude de la Régénération du Charbon Granulaire Activé par Désorption par CO₂ Supercritique

**Présenté par : Mme TEGGUER Zahira
Épse Cherdoud**

Soutenu publiquement le : Mercredi 11 juillet 2007

Devant le jury constitué de:

Melle. S. KOUADRI MOSTEFAI. M.C/UHB Chlef

Présidente

Mr. A. DAHMANI. Professeur/USTHB

Rapporteur

Mr. B. BENSEBIA .CC/UHB Chlef

Co-Rapporteur

Mr. S. HANINI.M.C/C.U de Médea

Examineur

Mr. M. DOUANI .C.C/ UHB Chlef

Examineur

CHLEF 2007

المخلص

إن استخدام تقنية الفوق الحرج، لتجديي أسرة للفحم النشط جد موعدة. هذه التقنية تظهر فوائد مميزة بالمقارنة مع الطرق التقليدية للفصل أو ما يسمى بعكس الأدمصاص. على اى حال، إن تطور هذه التقنية يحتاج إلى تطبيقات عملية واسعة و كذا الحاجة إلى نمذجة العمليات للسماح بالتنبؤ المناسب للسلوك و امتداد التأثيرات و المتغيرات العملية على فعلية إن الهدف من هذا العمل، ه و تكوين نموذج للعملية العكسية للأدمصاص الميتا جزيلان -m (C₈H₁₀) xylène من الفحم النشط باستخدام ثاني اوكسيد الكربون الفوق الحرج (CO₂.SC) (النقل الحركي و الديناميكي الحراري) ومقارنة النتائج المتحصل عليها بنتائج نماذج أخرى.

مفتاح الكلمات

الموائع ما فوق الحرجة، عكس الأدمصاص، الفحم النشط الحبيبي، نمذجة النقل الكتلي.

Résumé

L'utilisation de la technologie des fluides supercritiques pour la régénération des lits de charbon activé est très prometteuse. Elle présente des avantages indéniables par rapport aux méthodes de désorption traditionnelle. Cependant, le développement de cette technologie nécessite, pour une large utilisation industrielle, la modélisation du processus permettant une prédiction fidèle du comportement du lit afin de pouvoir extrapoler les résultats et analyser l'effet des variables opératoires sur l'efficacité du processus.

L'objectif de ce travail est la détermination d'un modèle numérique de désorption du CO₂-Sc à partir du charbon granulaire activé (Cinétique et thermodynamique du transfert), et de comparer les résultats obtenus avec d'autres modèles.

Mots clés : Désorption supercritique- Charbon granulaire activé- Modélisation du transfert de masse.

Abstract

The use of the technology of the supercritical fluids for the regeneration of the activated carbon beds is very promising. This technology present undeniable advantages compared to the traditional methods of desorption. However the development of this technology requires for a broad industrial use, the modelling of the process allowing a reliable prediction of the behaviour and an extrapolation of the effects of the operational variables on the effectiveness of the process.

The object of our work is the determination of a numeric model of desorption of m-xylene by CO₂-SC (Kinetic and thermodynamics of the transfer), and compared obtained results with another models.

Key words: Supercritical desorption- Granular active carbon- Modelisation mass transfer.

Table des matières

TABLE DES MATIERES

NOMENCLATURE

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION GENERALE 01

CHAPITRE I : PROBLEMATIQUE DES COV 03

Introduction. 04

I.1. Problème de la pollution atmosphérique et ses solutions 05

I.1.1. Généralités sur les polluants et les sources d'émissions 05

I.1.2. Les moyens de lutte contre la contamination de l'environnement 07

I.2. Les moyens de récupération par les différentes techniques 08

I.2.1. Récupération par condensation 08

I.2.2. Récupération par absorption 10

I.2.3. Récupération par séparation membranaire 10

I.2.4. Récupération par adsorption (et ou désorption) 10

CHAPITRE II : DESCRIPTION DU PHENOMENE D'ADSORPTION 12

II.1. Introduction 13

II.2. Description du phénomène d'adsorption. 14

II.2.1 Adsorption chimique 16

II.2.2 Adsorption physique. Forces de liaison 17

II.2.2.1. Forces de liaison 17

II.2.2.2. Avantages de la physisorption 18

II.3. Adsorbants 18

II.3.1. Les zéolithes 19

II.3.2. Les charbons actifs 21

II.3.2.1. Fabrication du charbon activé 21

II.3.2.2. Structure physique. Propriétés 23

II.4. Equilibres d'adsorption 26

II.4.1. Approche Cinétique (Théorie de Langmuir)	28
II.4.1.1. Isotherme de Langmuir modifiée	29
II.4.1.2. Isotherme de Langmuir pour surfaces non homogènes	30
II.4.1.3. Isotherme de Toth.	31
II.4.1.4. Isotherme d'Unilan	31
II.4.1.5. Isotherme de type BET	32
II.4.2. Etude Thermodynamique : Approche de Gibbs	32
II.4.2.1. Loi de Henry	36
II.4.2.2. Loi de Volmer	36
II.4.2.3. Isotherme dérivée de Volmer : isotherme de Langmuir	37
II.4.2.4. Isotherme de van der Waals	37
II.4.3. Théorie du potentiel de Polanyi	38
II.4.4. Approche basée sur la thermodynamique statistique	41
II.5. Différents procédés de régénération du charbon activé	42
II.6. Conclusion	43
CHAPITRE III : LES FLUIDES SUPERCRITIQUES	45
III.1. Introduction	46
III.2. Description du domaine supercritique	47
III.3. Propriétés physico-chimiques des fluides supercritiques	48
III.4. Domaines d'application des fluides supercritiques	53
III.5. Le CO ₂ supercritique	54
III.5.1. les domaines d'application industriels du CO ₂ -sc	55
III.5.2 Désorption du charbon granulaire activé	57
CHAPITRE IV : MODELISATION DE LA DESORPTION	58
IV.1. Introduction	59
IV.2. Régénération en lit fixe	61
IV.3. Description du phénomène de désorption	63
IV.4. Les phénomènes de transfert dans le grain	64

IV.4.1. La diffusion interne	64
IV.4.1.1. Diffusion poreuse	65
IV.4.1.2. Diffusion superficielle	66
IV.4.1.3. Diffusion combinée	68
IV.4.2. Le transfert externe	68
IV.5. Transfert de matière dans le lit	69
IV.5.1. Introduction	69
IV.5.2. Equation constitutive du flux	70
IV.6. Les différentes approches de modélisation	71
IV.6.1. Modèles globaux (basés sur les bilans différentiels)	72
IV.6.1.1. Conservation sur le grain	73
IV.6.1.2. Conservation sur le lit	76
IV.6.1.3. Détermination des paramètres de transfert de matière	78
IV.6.1.4. Formulation générale de l'équation de bilan de masse	84
IV.6.1.5. Modèles particuliers	86
IV.6.2. Approche empirique : Modèle de cinétique de premier ordre	90
IV.6.3. Analogie entre transfert de matière et de chaleur	91
CHAPITRE V: RESULTATS EXPERIMENTAUX ET ANALYSE	95
Introduction	95
V.1. Procédure expérimentale et appareillage	95
V.1.1. Appareillage	95
V.1.2. Procédure expérimentale pour la désorption par CO ₂ -SC	95
V.1.3. Conditions expérimentales	97
V.1.3.1. Variables opératoires	97

V.1.3.2. Adsorbant	97
V.1.3.3. Lit de charbon	98
V.1.3.4. Calcul des différents paramètres et coefficients	98
V.2. Résultats expérimentaux	100
V.2.1. Equilibre d'adsorption et modélisation des isotherme d'adsorption	100
V.2.2. Résultats de désorption	105
V.3. Modélisation de la régénération	108
V.3.1. Modèle de la sphère isolée	108
V.3.2. Modèle de cinétique de premier ordre	113
V.3.3. Modèle de l'équilibre avec dispersion axiale	116
V.4 .Interprétation des résultats	122
CONCLUSION GENERALE	128
ANNEXES	
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	

Nomenclature



NOTATIONS

ε_p	: indice du vide dans le grain
ε_L	: indice du vide dans le lit fixe
ρ_p	: masse volumique de la particule [kg/m ³].
Ω	: aire de la section droite de la colonne (m ²)
k_p	: coefficient de transfert intraparticulaire du composé (s ⁻¹)
μ	: viscosité dynamique (kg/m.s) ou (Pa.s)
ν	: viscosité cinématique (m ² /s)
ρ_f	: masse volumique du fluide (kg/m ³)
A_g	: accumulation dans le grain solide (mole/m ³)
A_p	: accumulation dans le pore (mole/m ³)
a_s	: surface spécifique du grain (m ² /kg)
C	: concentration du soluté au cœur du fluide (moles de soluté.m ⁻³)
C_g	: concentration du soluté dans le grain solide (mole/m ³)
C_{g0}	: concentration du soluté dans le solide à t = 0
C_p	: concentration du soluté dans le pore (mole/)
C_s	: concentration à la surface du grain (mole de soluté.m ⁻³ de fluide)
D_{app}	: coefficient de diffusion apparente (m ² .s ⁻¹)
D_e	: coefficient de diffusion effective (m ² .s ⁻¹)
D_M	: coefficient de diffusion moléculaire (m ² .s ⁻¹)
D_p	: coefficient de diffusion poreuse (m ² .s ⁻¹)

d_p	: diamètre de la particule solide (m)
D_s	: coefficient de diffusion superficielle ($m^2.s^{-1}$)
D_t	: coefficient de diffusion turbulente ($m^2.s^{-1}$)
D_Z	: coefficient de diffusion axiale dans le lit fixe ($m^2.s^{-1}$)
J_c	: densité de flux de diffusion combinée ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)
J_L	: densité du flux de diffusion dans le lit ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)
J_p	: densité de flux de matière dans les pores ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)
J_s	: densité du flux de diffusion surfacique ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)
K_f	: coefficient de transfert de masse ($m.s^{-1}$)
P	: pression (Pa)
P_C	: pression critique (Pa)
Pe	: nombre de Peclet (-)
q	: Quantité désorbée (moles de soluté/kg de solide)
\bar{q}	: quantité moyenne désorbée de la phase solide.
r	: rayon de la particule solide (m)
Re	: nombre de Reynolds dans le lit (-)
Re_p	: nombre de Reynolds rapporté à la particule
S	: section (m^2)
Sc	: nombre de Schmidt (-)
Sh	: nombre de Sherwood (-)
T_C	: température critique (K)
U_p	: vitesse moyenne du fluide dans les pores
U_r	: vitesse superficielle interstitielle dans le lit (m/s)
U_r	: composante de la vitesse du fluide dans la direction radiale

U_s	: vitesse superficielle (m/s)
U_z	: vitesse superficielle du fluide ($m.s^{-1}$)
τ	: facteur de tortuosité

ABREVIATIONS

COV	: composé organique volatil
CO ₂ -SC	: CO ₂ supercritique
COVM	: composé organique volatil méthanique
COVNM	: composé organique volatil non méthanique

Liste des figures



Liste des figures

Chapitre I : la problématique des COV

Figure I-1 : Cycle oxygéné de l'azote 6

Chapitre II : Description du phénomène adsorption-désorption

Figure II-1 : Schéma explicatif d'adsorption mono et multi couche 15

Figure II-2 : Exemple d'installation utilisant les procédés adsorption-désorption 16

Figure II-3: Potentiel de Lennard-Jones 18

Figure II-4: Représentation tétraédrique de SiO_4 et AlO_4 19

Figure II-5: Structure de la zéolithe A 20

Figure II-6: Structure physico-chimique du charbon granulaire activé 25

Figure II-7: Classification IUPAC des isothermes d'adsorption 27

Figure II-8: Description du système thermodynamique 33

Figure-II-9: Représentation des champs de potentiel de Polanyi 38

Chapitre III : Les fluides supercritiques

Figure III-1: Diagramme de phases (P , ρ , T) d'un corps pur 47

Figure III-2: Diagrammes de phases (P , T) d'un corps pur 47

Figure III-3 : Diagramme de phase (P , T) et (P , $1/\rho$) d'un corps pur 48

Figure III-4 :Variation de ρ en fonction de la pression au voisinage du point critique 49

Figure III-5: Exemple de variation de la viscosité du CO_2 en fonction de la pression 50

Figure III-6: Variation de la diffusivité dans le CO_2 en fonction de la température 51

Figure III-7 : Compressibilité K_T à différentes pressions réduites... 51

Figure III-8: Solubilité du m-xylène dans le CO_2 , en fonction de la température 52

Figure III-9: Solubilité du m-xylène dans le CO_2 à différentes températures 53

Figure III.10: Dispositif d'une extraction de solide par CO ₂ supercritique	57
--	----

Chapitre IV : Modélisation de la désorption.

FigureIV-1: Description du processus de régénération en lit fixe	61
Figure IV-2 : Courbe de percée et évolution du front d'onde lors de la désorption	62
Figure IV-3: Etapes d'une modélisation globale de la désorption	63
FigureIV-4 : Les étapes de la désorption sur un grain du charbon activé	63
FigureIV-5 : Bilan dans le grain de charbon activé	65
Figure IV.6 : Schéma du mécanisme de la diffusion de surface	66
Figure IV.7: Bilan de matière sur un lit poreux fixe	71
Figure IV.8 : Régimes de diffusion dans les pores	81

Chapitre V : Résultats expérimentaux et analyse

Figure V-1 : Dispositif expérimental	96
Figure V-2 : Isotherme pour t=40 °C, P=100 atm. Valeurs expérimentales	102
Figure V-3 : Isotherme pour t=40 °C, P=100 atm. Modèle de Freundlich	102
Figure V-4 : Isotherme pour t=40 °C, P=100 atm. Modèle de Langmuir	102
Figure V-5 : Isotherme pour t=40, °C, P=100 atm. Comparaison des modèles	102
Figure V-6 : Isotherme pour t=40 °C, P=115 atm. Valeurs expérimentales	103
Figure V-7 : Isotherme pour t=40 °C, P=115 atm. Modèle de Freundlich	103
Figure V-8 : Isotherme pour t=40 °C, P=115 atm. Modèle de Langmuir	103
Figure V-9 : Isotherme pour t=40, °C, P=115 atm. Comparaison des modèles	103
Figure V.10 : Evolution du rendement. Effet du débit	105
Figure V-11 : Evolution du rendement. Effet de la pression	106
Figure V-12 : Evolution du rendement. Effet de la température	106
Figures V.13 : Comparaison entre rendement théorique et expérimental pour le modèle de la sphère isolée. Q=9 g/min, P=100 atm, t=40°C)	110

Figures V.14 : Profil de concentration dans le solide. Comparaison entre théorie et expérimental. Q=9 g/min, P=100 atm, t=40°C)	110
Figures V.15 : Comparaison entre rendement théorique et expérimental pour le modèle de la sphère isolée. Q=9 g/min, P=128 atm, t=40°C)	110
Figure V.16 : Profil de concentration dans le solide. Comparaison entre théorie et expérimental. Q=9 g/min, P=128 atm, t=40°C)	110
Figure V.17 : Comparaison entre rendement théorique et expérimental pour le modèle de la sphère isolée. Q=9 g/min, P=150 atm, t=40°C)	111
Figure V. 18 : Profil de concentration dans le solide. Comparaison entre théorie et expérimental. Q=9 g/min, P=150 atm, t=40°C)	111
Figure V. 19 : Comparaison entre rendement théorique et expérimental pour le modèle de la sphère isolée. Q=3,5 g/min, P=100 atm, t=40°C)	112
Figure V. 20 : Profil de concentration dans le solide. Comparaison entre théorie et expérimental. Q=3,5 g/min, P=100 atm, t=40°C)	112
Figure V-21 : Détermination de D_p et D_s	113
Figure V.22 : Profil de concentration dans le fluide à la sortie du lit pour un débit Q = 9 g/min, P = 100 atm, t = 40°C	114
Figure V.23 : Effet de la pression sur la variation du rendement	115
Figure V.24 : Effet de la variation de la température sur le rendement.	115
Figure V.25 : Schéma représentatif d'un lit fixe siège d'une désorption	116
Figure V.26 : Effet de la variation du débit sur le profil de concentration	122
Figure V.27 : Effet de la variation du débit sur le rendement.	123
Figure V.28 : Effet de la variation de la pression sur le rendement.	123
Figure V.29 : Effet de la variation de la température sur le rendement.	124
Figure V.30 : Effet de la variation de K sur le profil de concentration	125
Figure V.31 : Comparaison des profils de concentration expérimental et numérique	125

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Chapitre I : Problématique des COV

Tableau I-1 : Les principaux polluants émis dans l'atmosphère 5

Tableau I-2 : Les procédés de traitement des COV 9

Chapitre II : Description du phénomène adsorption-désorption

Tableau II-1 : Caractéristiques des zéolithes commerciales 21

Tableau II-2: Caractéristiques de la porosité d'un charbon actif (Dubinin., 1980) 23

Chapitre III : Les fluides supercritiques

Tableau III-1 : Valeurs comparatives des propriétés physico-chimiques caractéristiques de liquides, de gaz et de fluides supercritiques. 49

Tableau III-2: Coordonnées critiques du CO₂ 55

Chapitre IV : Modélisation de la désorption

Tableau IV.1 : Corrélations pour déterminer k_f 83

Tableau IV.2 : Corrélations pour déterminer D_z 84

Chapitre V : Résultats expérimentaux et analyse

Tableau V.1. Conditions expérimentales 97

Tableau V.2. Propriétés du charbon activé granulaire 97

Tableau V.3 : Caractéristiques du lit fixe de grains de charbon activé granulaire 98

Tableau V.4 : Différents paramètres et coefficients 99

Tableau V.5 : Isotherme d'adsorption sur charbon activé AC-40 ($t= 40\text{ °C}$; $p=100\text{atm}$) 101

Tableau V.6 : Isotherme d'adsorption sur charbon activé AC-40 ($t= 40\text{ }^{\circ}\text{C}$; $p=115\text{atm}$)	102
Tableau V.7 : Constantes des isothermes d'équilibre	104
Tableau V.8 : Conditions initiales	105
Tableau V.9 : Evolution de (D_{app}) et (K) avec la pression ($t=40^{\circ}\text{C}$)	113

Introduction générale



Introduction Générale

La pollution atmosphérique est un problème dont l'actualité et l'importance ne sont plus aujourd'hui à démontrer. Parmi les différents types de pollutions atmosphériques mis en cause, une attention particulière est portée sur les composés organiques volatils (COV). Leurs conséquences néfastes sont souvent perceptibles lors de leur impact sur notre environnement. D'ailleurs, leur effet nocif sur la santé publique n'est pas à prouver compte tenu des travaux effectués dans ce domaine. Afin de réduire autant que possible leur présence dans les différents milieux, il est évident qu'il y a lieu de recourir aux procédés ayant pour objectif leur élimination ou leur récupération.

A cet effet, l'adsorption de ces COV par des matrices solides poreuses, notamment par le charbon actif granulaire activé, reste l'une des méthodes les plus utilisées à l'échelle industrielle. Etant donné l'aspect fortement onéreux de sa synthèse, la régénération du charbon demeure une étape importante pour sa réutilisation.

La régénération par les fluides supercritiques est une méthode parmi d'autres, qui est survenue à point nommé, pour permettre la régénération des supports adsorbants dans des conditions opératoires de température et de pression, exemptes de toutes contraintes de dégradation de la qualité de l'adsorbant avec, comme conséquence, sa réutilisation à répétitions. L'étude du comportement de tels fluides, sur le plan thermodynamique, a retenu l'attention des physiciens durant ces dernières années.

Pour simuler la cinétique de l'adsorption et de la désorption des COV par les fluides supercritiques, la modélisation des phénomènes d'échanges de matière constitue une étape incontournable pour pouvoir prévoir l'influence des différents paramètres. En effet, les fluides supercritiques exhibent une tendance non ordinaire de sorte que l'expérimentation est le seul outil permettant la validation du modèle, avec la perspective d'extrapoler les résultats à l'échelle industrielle.

C'est dans cette logique que le premier chapitre de ce mémoire est consacré aux généralités sur les COV, les principales sources de leurs émissions, les moyens de lutte



contre la contamination de l'environnement, les procédés de leur traitement et enfin, les moyens de leur récupération .

Le second chapitre concerne la théorie de l'adsorption, la description du phénomène et, les différents types d'adsorbants usuellement utilisés. Une partie plus détaillée sera consacrée au charbon actif, ses procédés de fabrication, ses propriétés, ses domaines d'utilisation et les différentes méthodes de sa régénération.

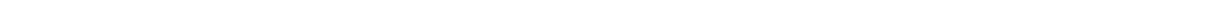
Dans le troisième chapitre, sont donnés une description générale des fluides supercritiques, leurs propriétés physico-chimiques et leurs domaines d'application. Plus de détails sont donné sur le fluide supercritique objet de notre étude, et qui est le dioxyde de carbone supercritique (CO₂-SC).

Un chapitre quatre est entièrement consacré, aux différents bilans établis sur le lit fixe et sur le grain solide, à la détermination des paramètres de transfert de matière et aux différents modèles déjà établis.

Les résultats obtenus et leurs interprétations sont consignés dans le chapitre cinq. Afin de valider le modèle, nous avons procédé à la comparaison de nos résultats avec ceux obtenus expérimentalement.

En terminant enfin par une conclusion générale et des suggestions pour l'amélioration du modèle numérique proposé.

Chapitre I





Chapitre I : Problématique des Composés Organiques Volatils

Introduction

Le rejet des déchets gazeux dûs à l'activité humaine (domestiques ou industrielles) dans l'air que nous respirons est un problème d'actualité. L'effet de serre, le trou dans la couche d'ozone et les pluies acides sont évoqués par les scientifiques. Les conséquences de cette pollution atmosphérique sur la santé sont largement établies, notamment les affections de l'appareil respiratoire chez les enfants, les personnes âgées et les insuffisances respiratoires (asthme et bronchite chronique).

Parmi les composés mis en cause dans les problèmes de pollution, les composés organiques volatils sont les plus visés. Les COV regroupent des composés organiques ayant une pression de vapeur supérieure à 0,1 mm de Hg, une longévité et une réactivité suffisamment grande dans l'atmosphère pour participer à des réactions photochimiques. Cette définition des COV englobe les alcanes, les alcools, les cétones, les aromatiques...

Les composés organiques volatils (COV) sont des molécules irritantes, toxiques et parfois cancérigènes, (M. Maes., 1993). Il est donc indispensable de réduire leurs émissions, soit en s'orientant vers des solutions préventives, c'est-à-dire, en mettant en place des procédés industriels efficaces et « propres », soit en optant pour le traitement direct des COV rejetés. Dans ce dernier cas, le traitement peut se faire par destruction directe de ces composés (incinération, dégradation biologique ou autres) ou par leur récupération (absorption, condensation, adsorption).

L'adsorption sur charbon actif répond aux nouvelles exigences en matière de réduction d'émissions de COV et peut être suivie d'une désorption ou une condensation pour pouvoir recycler le condensât. Mais après un certain nombre de cycles, la saturation du charbon actif pose problème, et vu la cherté de sa synthèse, sa régénération devient une issue inévitable.

C'est dans ce contexte que s'inscrit notre travail. Nous nous sommes intéressés à la possibilité de régénérer le charbon actif après sa saturation en COV par désorption, en utilisant un fluide qui présente des propriétés physico-chimiques très particulières, qui est le CO₂ supercritique.



I.1. Problème de la pollution atmosphérique et ses solutions

I.1.1. Généralités sur les polluants et les sources d'émissions

En matière de pollution atmosphérique, en plus des poussières et des aérosols, les principaux composés qui, préoccupent les industriels et les scientifiques sont les suivants :

- L'ozone et les polluants gazeux dérivés du soufre, du chlorure (dioxyde de soufre SO_2), CFC,.....)
- L'hydrogène sulfuré (H_2S) et les oxydes d'azote (NO_x),
- Le monoxyde (CO) et le dioxyde (CO_2) de carbone et les hydrocarbures,
- les composés organiques volatils (COV).

Le niveau de pollution atmosphérique, à un moment donné, est un phénomène complexe qui dépend de l'importance des émissions, des techniques de dépollution employées et de leur bon fonctionnement, des modalités de dispersion (vent, anticyclone), des transformations physiques ou chimiques des composés, des transferts, sédimentations et lessivage par la pluie.

Le tableau (I.1) ci-dessous regroupe les principaux polluants émis dans l'atmosphère, (J. P. Peterson, C. E. Junge ., 1971), (E. R. Robinson, R.C. Robinson ., 1972).

Tableau I-1 : Les principaux polluants émis dans l'atmosphère

Polluant	Sources naturelles	Sources anthropiques
Particules (aérosols solides)	Eruptions volcaniques, feux de forêt, embruns marins, poussières soulevées par le vent,...	Combustion Procédés industriels Incinération des déchets
Polluants gazeux SO_2	Activité volcanique	Combustion, transport, procédés industriels
CO	Oxydation photochimique du méthane, décomposition de la chlorophylle, volcans, feux de forêts	Combustion, transport
NO_x	Métabolisme bactérien dans le sol	Combustion, transport, agriculture
Ozone (O_3)	Equilibre photostationnaire	Transformation photochimique
Pb	Minerais et métaux	Industries, transports
CO_2	Décomposition des matières organiques, végétation	Combustion, industries, transports
COV	Processus biologiques : CH_4 Végétations terpènes	Combustion, industries, transports

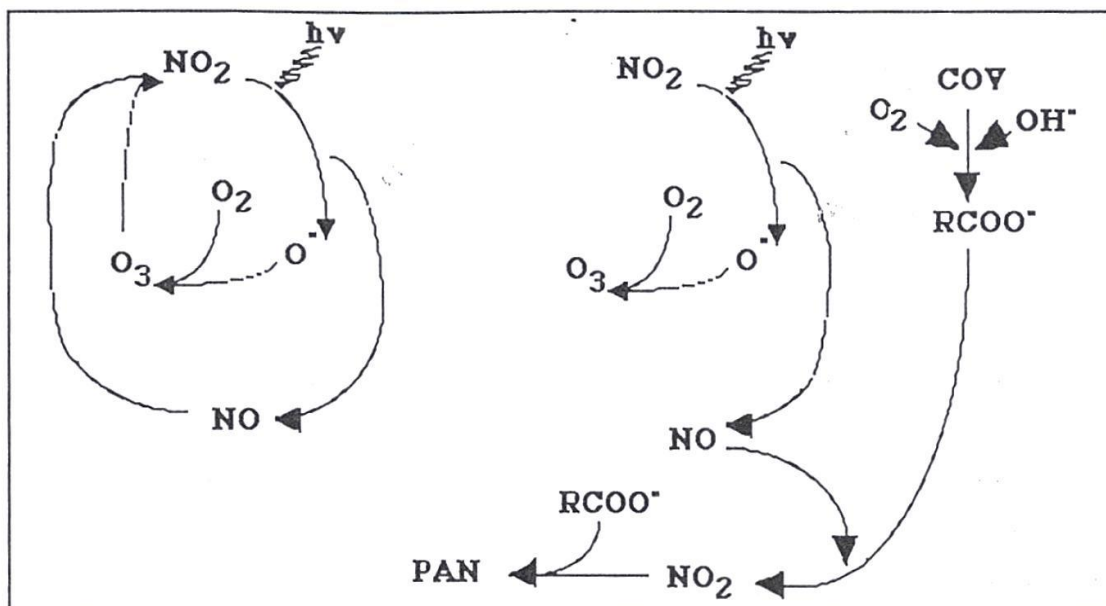


On distingue deux catégories de polluants selon leur source :

- Une pollution primaire émise directement dans l'atmosphère : les polluants sont sous forme de particules ou gazeuse ; il s'agit de la pollution soufrée issue de la combustion des fiouls et charbon, la pollution par les hydrocarbures et pollution par les oxydes d'azote issue des moteurs à combustion et des industries.
- Une pollution secondaire plus complexe : les polluants sont sous forme de particules ou gazeux et proviennent des réactions chimiques ou photochimiques entre les polluants primaires, ou entre certains polluants primaires et les constituants normaux de l'atmosphère. La figure (I.1) décrit un exemple sur la perturbation du cycle oxygéné de l'azote par les COV.

Hormis le caractère néfaste de ces composés sur notre santé, certaines de ces substances sont impliquées dans les phénomènes d'acidification, d'oxydation photochimique et d'accroissement de l'effet de serre. Les COV en particulier se combinent avec les oxydes d'azote (NO_x), sous l'action de la lumière, pour former de l'ozone et des oxydants photochimiques (PAN), qui contribuent pour une large part, à la formation du smog oxydant dans la troposphère, (M. Maes.,1993), (Bouscaren .,1989).

La figure (I.1) décrit le cycle oxygéné de l'azote naturel et celui perturbé par la présence des COV.



A gauche (cycle naturel)

A droite (cycle perturbé par les COV)

Figure I.1 : Cycle oxygéné de l'azote (M. MAES.,1993).



Un inventaire des sources d'émissions des principaux polluants a été réalisé en 1990 et réactualisé en 1994. Parmi les COV, on distingue ceux à effet de serre direct mais peu réactif chimiquement et sans effet sur la santé, tels les COVM (composés organiques volatils méthaniques) d'origine anthropique, provenant essentiellement de l'agriculture et de l'incinération des déchets et ceux à effet de serre indirect tels les COVNM (composés organiques volatils non méthaniques), dont 16% sont d'origine naturelle et 84% d'origine anthropique, (N. Duesco ., 1994).

Pour des raisons de santé publique et de respect des normes, il est nécessaire de mettre en place des solutions technologiques de réduction d'émissions regroupant efficacité et économie. Une politique mondiale très sévère a été mise en place pour le contrôle des COV rejetés par l'industrie.

I.1.2. Les moyens de lutte contre la contamination de l'environnement

Les émissions de COV dans l'air peuvent être réduites soit par des traitements préventifs ou des procédés curatifs, soit par une combinaison des deux.

- Procédés préventifs

Le procédé préventif reste la meilleure façon de réduire les émissions de COV, (A. M .Martin, S. L Nolen, P. S .Gess, T. A. Baesen ., 1992), il intervient au niveau de la conception des ouvrages industriels (le bon choix des conditions de fonctionnement et d'aération, des solvants de substitution, des systèmes de refroidissement pour éviter les pertes par évaporation,...). Si tous les traitements préventifs s'avèrent insuffisants, les techniques curatives s'imposent.

- Procédés curatifs

Il s'agit de traiter les gaz de rejets contenant les COV (avec ou sans recyclage). Il existe deux catégories de techniques de traitement :

- Techniques destructives : qui restent la solution la plus employée et se distinguent en deux procédés :
 - l'incinération thermique ou catalytique ;
 - la dégradation biologique.
 - Celles permettant la récupération des COV :
 - la condensation mécanique et cryogénique ;
 - l'absorption par lavage à l'eau ou à l'huile ;
 - la séparation par membrane ;
 - l'adsorption.
-



Il est à noter qu'il n'existe pas de solution unique pour ce problème puisque les critères de choix en matière de coûts de traitement peuvent être différents d'une industrie à une autre.

Outre ces techniques classiques utilisées, les chercheurs s'orientent vers de nouvelles technologies telles que la destruction à haute énergie (le réacteur CORONA), (Moretti et Mulhopadhyay ., 1993) et la désorption ou l'extraction par fluide supercritique.

Le choix d'une technique ou d'autres procédés est influencé par plusieurs critères :

- la nature des COV à traiter,
- les paramètres opératoires (flux, concentrations, température, pression, humidité),
- les possibilités de revalorisation (recyclage, énergie).
- les coûts d'investissement et de maintenance : bien que ceux des techniques récupératrices soient deux à trois fois supérieurs à ceux des techniques destructives, ils peuvent être amortis en quelques années par la réutilisation des solvants récupérés,
- les contraintes de sécurité.

Le tableau (I.2) (N. Duesco ., 1994), ci-après, regroupe d'une façon générale, les différents procédés de traitement des COV (thermique ou catalytique), et leur différentes méthodes de récupération.

I.2. Les moyens de récupération par les différentes techniques

I.2.1. Récupération par condensation

La condensation a pour principe de refroidir le flux gazeux jusqu'à une température inférieure au point de rosée de façon à condenser la phase gazeuse. Selon la nature du polluant et sa concentration, on peut définir deux types de condensation :

- la condensation mécanique , qui est limitée à des températures de -30 °C à -40 °C , en utilisant des échangeurs ou des compresseurs.
- La condensation cryogénique, utilisée dans l'industrie pharmaceutique, elle permet de descendre à des températures de l'ordre de -180 °C

La condensation est adaptée aux concentrations élevées ($> 15\text{ g/Nm}^3$) et à des débits inférieurs à $2000\text{ Nm}^3/\text{h}$. Or les concentrations des COV des effluents gazeux sont généralement trop faibles pour que cette technique soit efficace, mais elle peut être envisagée comme combinaison avec un autre procédé (adsorption ou séparation par membrane) comme outil de récupération après une étape de concentration, (A. Blouet ., 1995).



Tableau I-2 : les procédés de traitement des COV (Duesco, 1994)

Procédé	incinération				Traitement biologique	Adsorption sur CA	Absorption	Condensation
	thermique		catalytique					
	récupérative	régénérative	récupérative	régénérative				
Concentrations	5 à 20 g.Nm ⁻³	<10 g.Nm ⁻³	<15g.Nm ⁻³		>1g.Nm ⁻³	1à50g.Nm ⁻³	2à50g/Nm ³	>15à20g/Nm ³
Débits	<30 000 Nm ³ .h ⁻¹	1000à300000 Nm ³ .h ⁻¹	100à20000 Nm ³ /h	>100000 Nm ³ /h	>150000 Nm ³ /h	1000à100 000 Nm ³ /h	1000à1000000	>2000 Nm ³ /h
Limites D'utilisation	-faibles concentrations -absence de possibilité de valorisation énergétique -présence de chlorés, soufrés ou fluorés	-présence de chlorés, soufrés ou fluorés	-présence de poussières, métaux lourds, dérivés chlorés ou silicones à des teneurs non négligeables -durée de vie des catalyseurs		-sélection de souche adaptée -gaz froids (20à 40°C) -particules et aérosols < 20mg/Nm ³ -taux d'humidité, pH et équilibre nutritionnel C, N, P à maintenir	-température, teneur en poussière et humidité faibles -composés polymérisables, cétones -solvants miscibles à l'eau, séparation complexe, traitement de l'eau -durée de vie du CA	-coût -complexité	-couplage avec une autre technique
Domaines d'application	Imprimerie, vernissage, étuves de séchage des cabines de peinture, stockage d'hydrocarbures	Même domaine que l'incinération thermique+ chimie, pharmacie, fabrication de panneaux de particules, de tuiles et briques, fonderie	Impression offset, enduction, étuves de séchage des cabines de peinture, industries chimique, pharmaceutiques, agroalimentaires, traitement des gaz malodorants		Stations d'épuration, bâtiments d'élevage, équarrissage, industrie agroalimentaires, chimie, fonderie, imprimerie	Dégraissage (chlorés), nettoyage à sec, héliogravure, chimie, pharmacie	Cétones, produits lourds, station d'épuration, raffineries, pétrochimie, chimie, pharmacie, cokerie, laminage à froid	Dégraissage, stockage d'hydrocarbures, chimie, pharmacie



I.2.2. Récupération par absorption

L'absorption permet d'éliminer les COV sans les détruire. Pour ce faire, les composés organiques et le liquide d'absorption (eau ou huile) circulent à contre-courant dans une colonne de lavage où tous les gaz solubles sont absorbés, (E. N. Ruddy et L.A. Carroll., 1993). Le liquide est régénéré de façon continue dans une colonne de désorption par distillation sous vide. Elle est adaptée pour une large gamme de débits (1000 à 100000 Nm³/h) et de grandes valeurs de concentration (2 à 5 g/Nm³). Donc, l'absorption est une technique peu appropriée pour les effluents de COV faiblement concentrés.

I.2.3. Récupération par séparation membranaire

Elle fait l'objet de travaux de recherche, car c'est une technique plus récente et ses applications peu nombreuses. Son principe est de mettre en contact l'air chargé en COV avec l'une des faces d'une membrane réalisée en polymère dense, tandis que la face aval est maintenue sous pression réduite. Le polymère élastomère facilite le passage des COV au détriment des molécules de plus petite taille (O₂, N₂, H₂,...), (R.G. Mcinnes ., 1995). L'effluent s'appauvrit en composés organiques alors que l'air en aval s'en enrichit.

Cette technique est limitée à des débits relativement faibles, car la surface exposée aux rejets est parallèle au flux gazeux. Pour un traitement de grands débits, il faut donc de très grandes surfaces. Cette méthode pourrait s'avérer intéressante si elle était couplée à d'autres techniques. Le passage sur membrane permet de concentrer les COV avant incinération par exemple, ou l'élimination des pics de concentration et de l'eau avant adsorption.

I.2.4. Récupération par adsorption (et ou désorption)

L'adsorption est utilisée dans 15% des cas de traitement d'effluents gazeux chargés en COV. Son principe repose sur un phénomène physique qui consiste à fixer les molécules des composés organiques (adsorbat) sur la surface d'un solide (adsorbant). Le charbon actif, de part sa nature poreuse propice à l'adsorption, est l'adsorbant le plus utilisé dans le traitement des effluents gazeux.

La nature des forces adsorbant-adsorbat permettent, d'une part, de régénérer l'adsorbant après usage (par désorption) afin de le réutiliser dans une application ultérieure, et d'autre part, le prix du charbon actif impose la récupération des COV.



La détermination du meilleur procédé de traitement des COV reste un problème assez délicat. Malgré que la technique destructrice reste, à l'heure actuelle, plus dominante que la technique récupératrice, car cette dernière plus onéreuse et présente des limitations de débit ou de concentration. L'adsorption reste la seule technique qui ne soit pas limitée par rapport au débit, à la concentration et au volume, (ADEME., 1997).

Chapitre II





Chapitre II : Description du phénomène d'adsorption

II.1. Introduction

La mise en œuvre d'un procédé de séparation utilisant l'adsorption et la désorption (qui sont toujours couplées, figure (II.2)) nécessite la connaissance des équilibres de partage du soluté entre la phase solide et la phase fluide. Ce sont en effet ces équilibres qui conditionnent, par exemple, la masse d'adsorbat à mettre en œuvre ou la durée de l'opération ; de plus, ces équilibres affectent également la cinétique globale des processus d'adsorption et de régénération de l'adsorbant.

Il vient donc, que l'étape préalable et indispensable aux calculs de dimensionnement des équipements du procédé, est la détermination expérimentale des équilibres d'adsorption et leur modélisation pour des systèmes donnés (adsorbat-adsorbant).

Plusieurs approches ont été utilisées pour l'étude et la modélisation des équilibres d'adsorption des corps purs. Parmi ces nombreuses approches, on peut citer :

1. L'approche de Langmuir qui a été développée, dès 1918. Elle est basée sur un développement cinétique assurant qu'un système d'adsorption est en équilibre dynamique, où la vitesse d'évaporation est égale à la vitesse de condensation. Cette théorie, ayant comme base principale, l'adsorption en monocouche sur une surface idéale, a établi l'isotherme de Langmuir qui demeure encore très utilisée pour la corrélation des données d'adsorption.

2. L'approche thermodynamique de Gibbs qui traite la phase adsorbée comme une entité isolée à laquelle Gibbs adapte la thermodynamique classique d'une phase fluide et l'applique à la phase adsorbée (sur une surface). Ce faisant, le concept de volume de la phase fluide est remplacé par la surface du solide, et la notion de pression est remplacée par une pseudo-pression appelée pression d'étalement. En assumant plusieurs formes de l'équation d'état reliant le nombre de moles de l'adsorbat, la surface et la pression d'étalement, de manière analogue à l'équation d'état en phase gazeuse et en utilisant l'équation de Gibbs-Helmoltz, un certain nombre d'équations fondamentales sont dérivées, donnant plusieurs types d'isothermes (Loi de Henry, isotherme de Volmer, etc.).

3. La théorie du potentiel formalisé en premier lieu par Polanyi en 1914 et qui repose sur l'hypothèse que le système d'adsorption peut être représenté par des concentrations graduelles de molécules de gaz vers la surface du solide dues à l'existence de champs de



forces ressemblant à l'atmosphère de la planète. Il existe, alors une relation entre le potentiel du champ de force (ϵ) et le volume au dessus de la surface du solide (W) pour un système donné gaz-solide. Ces relations sont appelées courbes caractéristiques. En reliant le potentiel de sorption à la pression et le volume (W) à la quantité adsorbée, on peut, alors, obtenir une isotherme.

4. Les isothermes dérivées à partir d'approches basées sur la thermodynamique statistique sont relativement récentes. Cette théorie comporte quelques caractéristiques similaires avec la théorie cinétique de Langmuir. Elle englobe l'équation de Langmuir comme un cas particulier. Cette théorie suppose l'existence d'une monocouche localisée d'adsorption, avec l'introduction de la possibilité qu'une molécule d'adsorbat peut occuper plus d'un site d'adsorption et l'existence d'interactions entre les molécules adsorbées. Parmi les équations issues de cette théorie, on peut citer celle de Hill (1960), (Fowler-Guggenheim, 1939).

D'autres approches ont également été développées, comme celle de la solution vacante (VSM) ou l'équation d'état à deux dimensions (2-D EOS)). Dans notre étude, nous examinerons les trois premières approches, avec une attention très sommaire à la théorie statistique.

Parallèlement, l'étude de l'adsorption nécessite, également, une connaissance détaillée de la texture des adsorbants utilisés. En effet, la cinétique globale du processus dépend, dans une large mesure, des dimensions des pores, de leurs dispositions et de la distribution de leurs tailles. A cet effet, les principaux adsorbants industriels sont passés en revue et leurs principales caractéristiques sont présentées.

II.2. Description du phénomène d'adsorption

L'adsorption d'un gaz est un phénomène au cours duquel les molécules de gaz viennent se fixer à la surface d'un solide. Le solide qui fixe le gaz ou la vapeur est appelé adsorbant, le gaz ou la vapeur liée à la surface du solide est appelée adsorbat.

La désorption est le phénomène inverse de l'adsorption où les molécules de gaz se détachent de la surface du solide sous l'effet d'une diminution de pression, d'une augmentation de température ou d'un gradient de concentration généré par la mise en contact avec un solvant.



L'adsorption correspond donc au transfert d'une phase gazeuse ou liquide vers une phase solide. C'est un phénomène qui obéit aux lois d'équilibre entre la pression partielle des composés dans la phase gazeuse et leur concentration à la surface du matériau adsorbant.

On distingue deux types de phénomène, selon la nature de la fixation et des énergies mises en jeu.

Si l'adsorption conduit à la création d'une véritable liaison chimique entre le fluide et le solide, on parlera de chimisorption.

Si la fixation est purement la résultante de forces d'interactions physiques, on emploiera le terme de physisorption, les énergies mises en jeu lors de cette dernière étant généralement beaucoup plus faibles que la chimisorption et plus facilement réversibles, (M.Chenu .,1997).

Les interactions responsables de l'adsorption physiques sont des forces de Van der Waals et électrostatiques, dues à la polarité des surfaces et à la polarisabilité des molécules. Les liaisons intermoléculaires ainsi formées sont de faible valeur, et peuvent par conséquent être facilement rompues. La quantité adsorbée augmente avec la pression du gaz : elle peut donc aller de quelques molécules à la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores, (J., Benkhadda 2000), comme le montre bien le schéma ci-après.

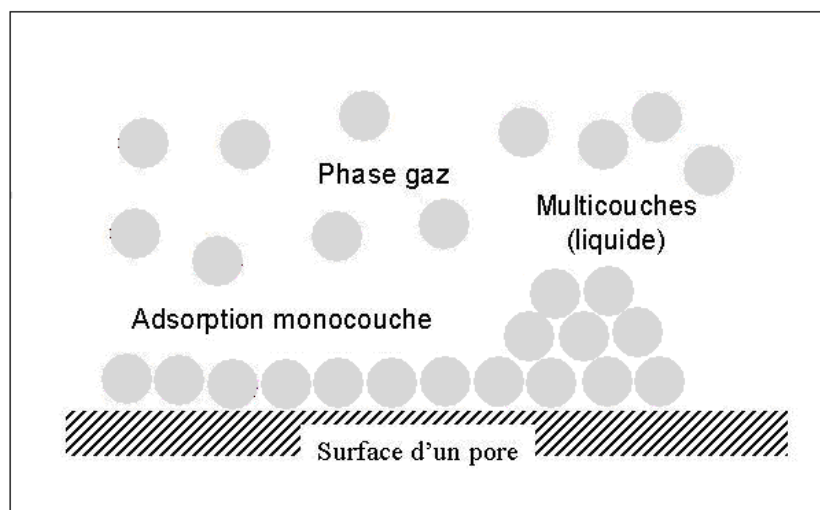


Figure II.1 : Schéma explicatif d'adsorption mono et multi-couches



L'adsorption est effectuée dans trois types d'équipements : les lits fixes, les lits fluidisés et les concentrateurs à roues, l'adsorption en lit fixe étant la technique la plus courante, (M. Moussel., 2003).

La figure (II.2) décrit un exemple d'installation très générale, utilisant le procédé adsorption suivi d'une désorption.

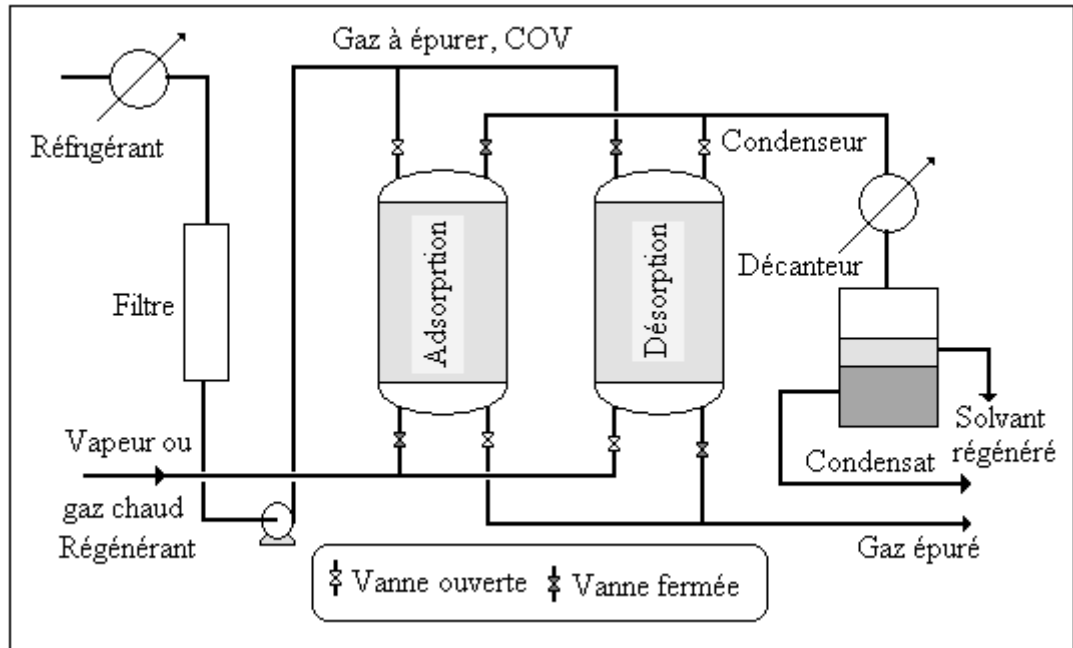


Figure II.2 : Installation utilisant les procédés adsorption et désorption

II.2.1. Adsorption chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de véritables liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbant. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 kJ/mole (~20 kJ/mole dans le cas de l'adsorption physique). Ce type d'adsorption intervient, entre autre, dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur solide crée des liaisons fortes avec le gaz adsorbé. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbant, (G. Grevillot ., 2004).

Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, les différents types de liaisons peuvent être purement ioniques, dans lesquelles l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons, ou covalentes par la formation d'orbitales moléculaires.



II.2.2. Adsorption physique. Forces de liaison

L'adsorption est dite physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physique entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules du gaz

II.2.2.1. Forces de liaison

Les forces mises en jeu dans l'adsorption physique incluent simultanément les forces de dispersion-répulsion de Van der Waals (de London, Keesom et Debye) et les interactions électrostatiques comprenant les forces de polarisation et les interactions dipolaires et quadripolaires. La contribution des forces de Van der Waals est toujours présente alors que les contributions électrostatiques ne sont significatives que dans le cas d'adsorbants ayant des structures ioniques tels que les zéolithes.

Le potentiel d'attraction Φ_D résultant des forces de dispersion entre deux molécules isolées peut être écrit sous la forme :

$$\Phi_D = -\frac{A_1}{r_{12}^6} - \frac{A_2}{r_{12}^8} - \frac{A_3}{r_{12}^{10}} \quad (\text{II.1})$$

où r_{12} est la distance entre les centres des molécules en interaction et A_1, A_2, A_3 sont des constantes. A des faibles distances moléculaires, le premier terme est dominant. IL résulte des interactions des dipôles induits instantanés. Le second et le troisième terme représentent les interactions entre dipôles induits et quadripôles induits et entre quadripôles induits et quadripôles induits.

Le potentiel d'interaction provenant des forces de répulsion s'exerçant entre les nuages électroniques des molécules Φ_R , est généralement représenté par une expression semi-empirique de la forme :

$$\Phi_R = -\frac{B}{r_{12}^{12}} \quad (\text{II.2})$$

En négligeant les contributions, à l'énergie de répulsion des termes en (r_{12}^8) et en (r_{12}^{10}) et en combinant Φ_D et Φ_R on obtient la relation familière de Lennard-Jones :

$$\Phi = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{II.3})$$



qui est représentée sur la figure III.3. Les constantes de force ϵ et σ sont des caractéristiques relatives à l'espèce moléculaire et leurs valeurs pour les molécules usuelles sont tabulées.

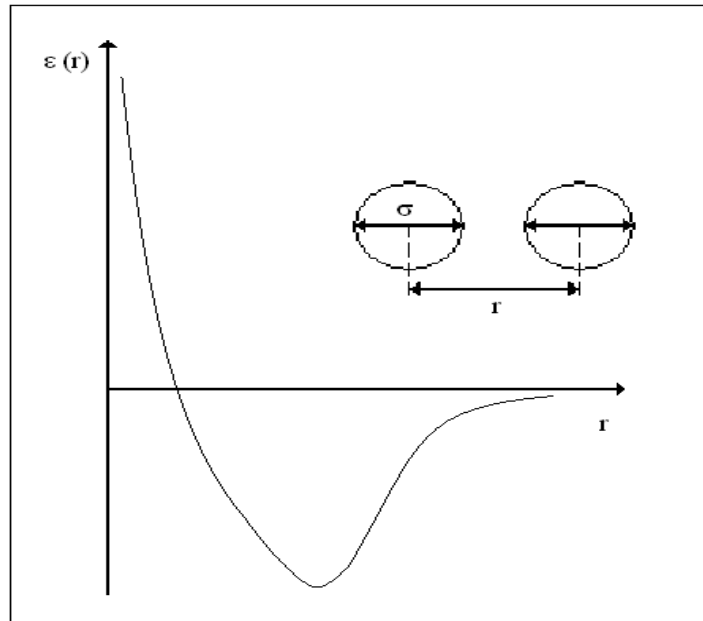


Figure II.3 : Potentiel de Lennard-Jones

II.2.2.2. Avantages de la physisorption

La physisorption offre des caractéristiques tout à fait intéressantes comme méthode expérimentale pour déterminer la surface spécifique (BET) et naturellement comme méthode de purification et également de séparation :

- la physisorption s'accompagne de faibles chaleurs d'adsorption sans changement violent ou structurel sur la surface ;
- contrairement à la chimisorption, la physisorption peut conduire à une couverture de la surface par plus d'une couche. Donc les pores peuvent être remplis par l'adsorbât (par condensation), ce qui permet la mesure du volume poreux dans le cas de mesure et permet donc une capacité d'adsorption plus grande ;
- l'équilibre d'adsorption physique est rapidement atteint puisqu'il n'y a pas d'énergie d'activation comme c'est le cas en chimisorption. Cependant, pour l'adsorption dans les petits pores, la diffusion peut limiter la vitesse d'adsorption ;
- la physisorption est entièrement réversible ce qui permet de régénérer l'adsorbant et permettre sa réutilisation plusieurs fois. D'ailleurs, l'une des qualités essentielles d'un adsorbant est sa capacité à être réutilisée plusieurs fois.



II.3. Adsorbants

Le choix de l'adsorbant adéquat pour effectuer une quelconque dépend largement de la structure interne des adsorbants. La différence de structure et par la même des propriétés

adsorbantes est simplement liée à la nature de l'adsorbant et à la différence de la méthode de préparation. Deux des principaux types d'adsorbants seront cités et recevront une attention particulière vu leur large utilisation : les zéolithes et les charbons activés.

II.3.1. Les zéolithes

Les zéolithes sont des matériaux inorganiques constitués de silicates ou d'aluminosilicates cristallisés, des alcalins et des alcalino-terreux. La matrice minérale est représentée par un réseau tridimensionnel de tétraèdres composés de SiO_4 et de AlO_4 , liés ensemble de part et d'autre par des atomes d'oxygène (figure II.4). En tant qu'adsorbant, on peut schématiser sa structure comme un ensemble de cavités quasi sphériques (cage β), de taille identique.

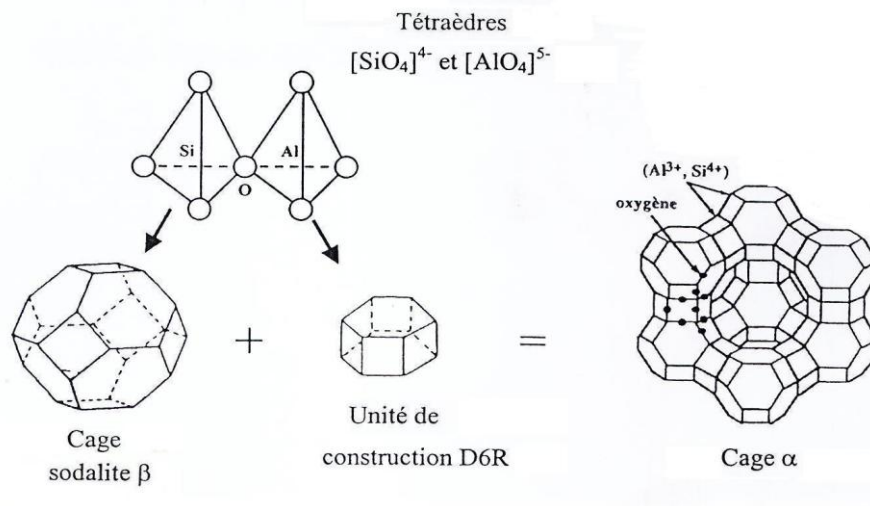


Figure II.4 Représentation tétraédrique de SiO_4 et AlO_4

Ces cavités communiquent entre elle par des fenêtres circulaires (canaux) de diamètre inférieur à 14\AA , caractérisant ainsi la microporosité de la zéolithe (figure II.5). Ces fenêtres



vont limiter la pénétration dans les cavités des molécules suffisamment petites et jouent ainsi le rôle de mailles d'un tamis, d'où son appellation de « tamis moléculaires ».

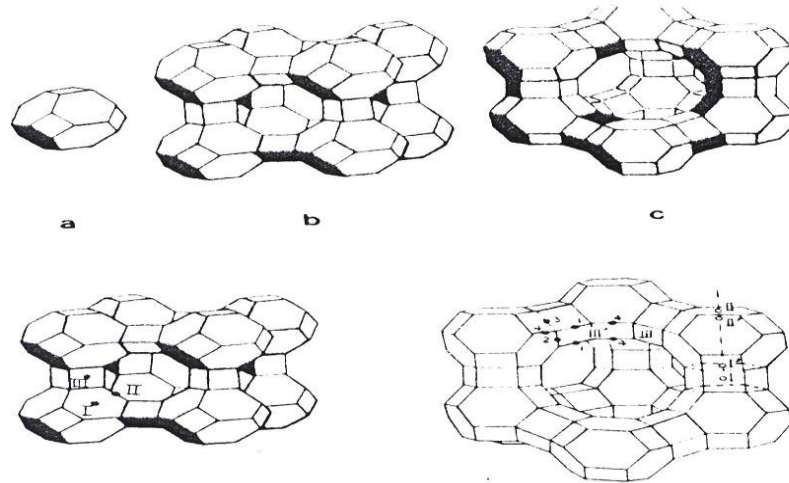


Figure II.5 : Structure de la zéolithe A

D'un point de vue structural, une zéolithe est un assemblage de cages d'aluminosilicates cristallisées. La cage unitaire consiste en un assemblage de tétraèdres associant des complexes d'oxyde d'aluminium $[AlO_4]^{5-}$ et d'oxydes de silicium $[SiO_4]^{4-}$, et partageant les atomes d'oxygène. Les charges anioniques sont équilibrées par la présence de cations alcalins ou alcalino-terreux (Na, K, Li, Ca) et s'organisent finalement selon la formule :



où x , y sont des entiers, n est la valence du cation M et z est le nombre de molécule d'eau dans cage unitaire. Selon la valeur du rapport y/x , (noté Si/Al), on peut classer les structures en plusieurs types, (T. El Brihi., 2003).

Les zéolithes existent à l'état naturel, mais leur développement comme adsorbants industriels a été rendu possible grâce à leur production par synthèse minérale. On connaît approximativement 600 structures de zéolithes et ce nombre ne cesse de croître. Parmi toutes ces structures, une cinquantaine sont naturelles et le reste est synthétisé. Les zéolithes synthétiques les plus utilisées sont les zéolithe A, X et Y. Leur différence tient en particulier dans le nombre de fenêtres par cavité (4 pour les zéolithes X et Y et 6 pour le type A). Le



diamètre des cavités est de 11 Å pour A et 13 Å pour les autres. Le diamètre des fenêtres varie selon la nature des cations (calcium, sodium, potassium, etc.), aussi, indique-t-on le cation en écrivant NaA, CaX, etc., bien qu'il existe d'autres symbolismes comme 4A, 10 A, etc. Le volume des cavités (β) varie de 0.25 à 0.32 g/cm³, selon le cation qui lui est associé.

Le tableau (II.1) ci-dessous présente quelques caractéristiques de certaines zéolithes commerciales.

Tableau II.1 : Caractéristiques de zéolithes commerciales

Dénomination		Diamètre des fenêtres [Å]	Volume poreux [cm ⁻³ .g]	Masse volumique apparente [g.cm ³]
CaA	5A	0.5	0.24 à 0.26	1.57
NaA	4A	0.4	0.22 à 0.25	1.54
KA	3a	0.3		
NaX	13a	0.9	0.31 à 0.33	1.43
CaX	10X	0.8		
NaY	LZX-52	0.8		

II.3.2. Les charbons actifs

Le charbon est le premier matériau utilisé. De par ses propriétés médicinales, il était déjà employé dans l'Egypte antique. C'est un composé obtenu par calcination de bois, de noix de coco, de houille, de lignite, et en général tout composé organique. On calcine le matériau pour obtenir un solide en carbone amorphe et on réalise une "activation" pour dégager un réseau de pores, (S. Madrau ., 1999).

Il existe sous forme de poudre, d'extrudés ou de granulés, comme il existe sous forme de tissus ou de fibres.

Il est l'élément principal de notre étude, car on procède à sa régénération pour une ultérieure utilisation vu la cherté de sa fabrication. Ces principales caractéristiques sont données en annexe I.

II.3.2.1. Fabrication du charbon activé

Le charbon activé regroupe une gamme étendue de substances carbonées présentant de propriétés différentes (porosité, aire spécifique, capacité d'adsorption).



Ces caractéristiques sont essentiellement dues à l'origine du matériau et à son procédé de fabrication.

Le processus d'obtention d'une porosité importante se fait selon un des deux procédés suivants, (Le Cloirec ., 1998) :

Le procédé physique

Il comporte deux phases successives. Après séchage de la matière première à 170 °C environ, la première étape consiste en une carbonisation où le matériau brut est carbonisé à une température d'environ 600 °C pendant 6 à 8 h.

L'activation est une oxydation ménagée à haute température (700 à 850 °C) en présence d'un mélange faiblement oxydant de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone pendant 24 à 72 h. Le carbone est consommé par la réaction :



Cette première phase d'activation a pour but l'élimination de composés organiques dans la structure du charbon.

Ensuite, le matériau subit une activation poussée par traitement à la vapeur d'eau ou au dioxyde de carbone à 1000°C . Cette seconde phase conduit à l'ouverture des pores et à l'obtention d'une grande surface spécifique (entre 500 et 3000 m²/g), alors que le composé original n'a en général qu'une surface spécifique faible (de 50 à 250 m² /g), (S. Baup ., 2000).

Le procédé chimique

La carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément entre 400 et 600 °C en présence d'acide phosphorique H₃PO₄ ou de chlorure de zinc ZnCl₂ (ce dernier est interdit pour les applications agro-alimentaires). Ces agents interviennent comme catalyseur d'oxydation et permettent à la fois le développement de la microporosité et de la mésoporosité par élargissement du diamètre des pores. Cependant, le mécanisme d'activation des pores selon cette méthode est assez mal connu.

La fabrication s'achève par des opérations de granulations, de tamisage et de conditionnement

La structure interne du composé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de cristallites élémentaires de graphites. L'espace entre ces cristallites constitue la microporosité du charbon, et l'aspect aléatoire de la distribution de la taille de pores rend la sélectivité du matériau très faible.



Les applications du charbon actif dans les procédés industriels sont grandes, et vont du traitement des eaux à la décoloration des liquides organiques (sucres...) en passant par la purification de l'air.

L'intérêt majeur de ces matériaux est dû à :

- la forte microporosité due à leur bonne surface spécifique entre 500 et 3000 m²/g,
- une grande capacité d'adsorption par rapport aux zéolithes
- la possibilité d'être facilement régénéré ;

Cependant, leur sensibilité à l'humidité est leur inconvénient majeur.

II.3.2.2. Structure physique. Propriétés

La structure du charbon activé se rapproche plus particulièrement de celle du charbon microcristallin, (Dubinin et Stoeckli ., 1980) ; (Noll et Col., 1992). Du fait de l'activation, elle est constituée de nombreux pores de taille variable qui permettent de développer une surface spécifique interne très importante.

La surface spécifique et la distribution des dimensions des pores constituent les deux paramètres clés du charbon activé.

Volume poreux et taille des pores

Selon la classification IUPAC, les tailles de pores sont réparties en 3 groupes: les micropores de diamètre inférieur à 2 nm, les mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm et les macropores de diamètre supérieur à 50 nm. Le volume poreux et la distribution des tailles sont mesurés par adsorption d'azote à 77 K et par porosimétrie au mercure (pour les macropores).

Le volume poreux total des charbons actifs est de 0,5 à 1 cm³.g⁻¹ (50 à 70% en volume), (S. Baup ., 2000).

Tableau II.2 : Caractéristiques de la porosité d'un charbon actif (Dubinin., 1980)

Classification	Macroporeux	Mésoporeux	Microporeux
Diamètre des pores (Å)	> 1000	100 ÷ 1000	20 ÷ 100
Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	0,20 ÷ 0,8	0,02 ÷ 0,10	0,2 ÷ 0,6
Aire massique (m ² .g ⁻¹)	0,5 ÷ 2,0	20 ÷ 70	400 ÷ 1500
Diamètre des pores (Å) IUPAC	> 500	20 ÷ 500	< 20



Les macropores sont essentiellement ouverts vers l'extérieur et leur contribution à la surface spécifique est faible. Ils participent donc peu à l'adsorption. Les mésopores constituent des intermédiaires entre les macro et les micropores, ils ont donc une influence surtout au niveau de la cinétique de l'adsorption. Les micropores constituent 60 à 90 % de la surface spécifique et jouent ainsi un rôle primordial dans l'adsorption.

La surface spécifique

La surface spécifique est la surface des pores. Le volume poreux étant important, la surface développée est énorme: de 500 à 1500 m².g⁻¹. Notons que ce sont essentiellement les micro et mésopores qui créent de la surface. La surface spécifique est calculée en mesurant la quantité d'un gaz adsorbé à basse température (généralement l'azote à 77 K) et en supposant que la surface est recouverte par une monocouche de molécules. Connaissant le diamètre d'une molécule et donc sa surface, on en déduit la surface d'adsorption, (G. Newcombe, R.Hayes, M. Drikas ., 1983).

Les caractéristiques physiques

Elles permettent de déterminer les conditions d'utilisation du charbon actif. La taille des grains conditionne la vitesse d'adsorption (plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide) et la perte de charge à travers le lit (voir ci-dessous § III.3.1). Pour les applications en phase gazeuse, le charbon actif est disponible sous forme de grains de 2 à 3 mm de diamètre et de filets ou extrudés, cylindres de 3 à 5 mm de longueur obtenus à partir de charbon actif d'abord réduit en poudre puis aggloméré avec un liant et extrudé pour obtenir la forme cylindrique. La masse volumique du grain est de 0,6 à 1 g.cm⁻³. La dureté est un paramètre important qui conditionne sa résistance au tassement, à l'attrition et aux vibrations. Elle permet d'évaluer la formation de fines (poussières), nuisibles au fonctionnement des installations (colmatage du lit, dépôt dans les tuyaux et vannes...).

Les fonctions de surface

Ce sont des radicaux souvent oxygénés présents à la surface du charbon et liés à l'origine et à la méthode de fabrication du charbon activé. L'activation chimique tend à augmenter le nombre de fonctions acides (Mazet et Col., 1994). Ils peuvent influencer la sélectivité du matériau pour certaines molécules en renforçant les propriétés adsorbantes du matériau et en constituant des sites d'adsorption pour les composés polaires. (Garten et coll.



1957) ont initialement identifié les fonctions phénoliques, lactone et lactone combinée avec le groupement phénol. (Boehm .1966) a classé les fonctions de surface acides en 4 catégories :

- Groupe I : fonctions acides relativement fortes (acides carboxyliques).
- Groupe II : fonctions lactones.
- Groupe III : fonctions phénoliques.
- Groupe IV : fonctions carbonyles.

Quant aux fonctions de surface basiques, les fonctions de type chromène (Garten et Weiss, 1957) ou de type pyrone (Boehm et Voll, 1970) ont été proposées.

Comme l'illustre la figure (II.6), c'est la combinaison des propriétés de la porosité et des fonctions de surface qui va avoir une influence sur l'adsorption, plus ou moins sélective, des composés organiques, (G. Newcombe, R.Hayes, M. Drikas.1983).

C'est ainsi que dans le cas d'une molécule non dissociée, l'adsorption est influencée par la structure carbonée poreuse alors que dans le cas d'une molécule ionisée, les groupements fonctionnels de surface sont prépondérants (Julien et coll., 1994).

De même, Gaïd et col. (1982) suggèrent que les molécules de grande masse moléculaire, telles que les substances humiques, s'éliminent préférentiellement grâce à un charbon macroporeux possédant de nombreuses fonctions de surface. Au contraire, selon les mêmes auteurs, l'élimination de petites molécules requiert un charbon méso poreux et est favorisée par un nombre de groupes fonctionnels important.

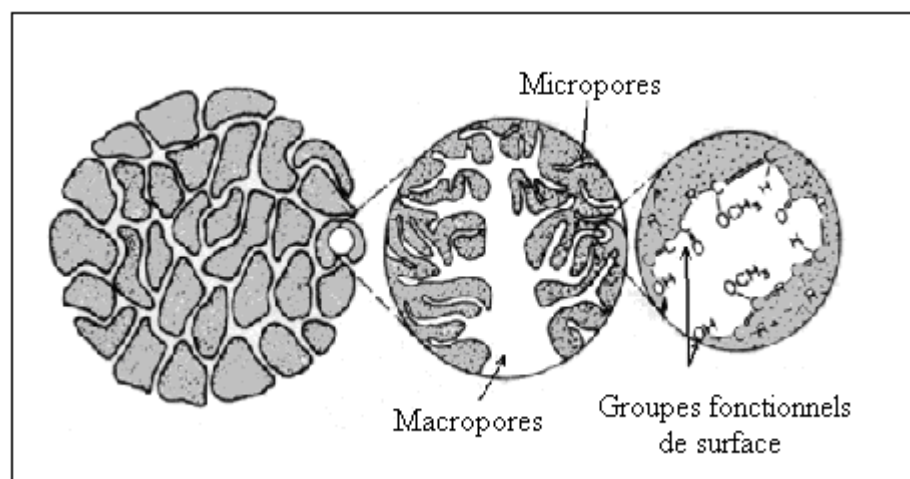


Figure II.6 : Structure physico-chimique du charbon activé



II.4. Equilibres d'adsorption

La quantité de gaz retenue par un échantillon donné dépend de la température T , de la pression P de la vapeur, et de la nature du gaz et du solide. L'information minimale au calcul d'un procédé d'adsorption est la quantité d'adsorbant adsorbé par unité de masse ou de volume d'adsorber. Pour un couple donné [adsorbant adsorbé], il existe une relation phénoménologique unique entre la quantité q adsorbée, sa pression P en phase gazeuse et la température T :

$$q = f(P, T, \text{gaz}, \text{solide}) \quad (\text{II.6})$$

Pour une température donnée, la relation entre q et P est appelée « isotherme d'équilibre d'adsorption ». Elle exprime l'équilibre thermodynamique entre la phase gaz et la phase solide. La quantité adsorbée q est exprimée en mole d'adsorbant adsorbé par kg d'adsorbant (ou en kg.kg^{-1} , ou en % massique) et la pression P est exprimée en Pa. (D. M. Ruthven. 1984).

Pour le calcul et la conception des procédés d'adsorption, il est essentiel de maîtriser l'information concernant les équilibres. Pour cela il est nécessaire de prédire les isothermes d'équilibre.

Dans les procédés de séparation fluide, on rencontre uniquement l'adsorption physique et c'est donc pour ce cas que cette étude sera orientée.

La capacité d'un adsorbant dépend de deux facteurs complémentaires ; l'aire spécifique et la porosité. La force motrice pour le procédé de séparation repose, au départ, sur l'équilibre (équation II.6). La connaissance de cette fonction ou isotherme est donc la condition préalable pour le dimensionnement du procédé.

La majorité des isothermes observées, jusqu'à maintenant peuvent être classées en cinq types, comme le montre la figure (II.7).

L'allure de ces différents types d'isothermes peut être interprétées de la manière suivante :

1) Isothermes de type (I) : il représente les situations quand l'adsorption est limitée à seulement quelques couches moléculaires, au plus. Cette situation se rencontre en chimisorption où l'approche asymptotique vers une quantité limitante indique que tous les sites sont occupés. Dans le cas de la physisorption, les isothermes de type (I) se rencontrent avec des poudres microporeuses dont la taille des pores ne dépasse pas quelques diamètres



moléculaires de l'adsorbât. Une physisorption de type (I) indique que les pores sont microporeux et que la surface est essentiellement composée de ces micropores.

2) Isothermes de type (II) : rencontrées fréquemment quand l'adsorption a lieu sur des poudres non poreuses ou sur des poudres avec des diamètres de pore plus grand que des micropores. Le point d'inflexion de l'isotherme arrive d'habitude près du remplissage complet de la première monocouche adsorbée.

3) Isothermes de type (III) : sont caractérisés principalement par des chaleurs d'adsorption inférieures à la chaleur de liquéfaction de l'absorbât. Ainsi, au cours du processus, l'adsorption complémentaire est facilitée parce que l'interaction de l'absorbât avec une couche adsorbée est plus grande que l'interaction avec la surface adsorbante.

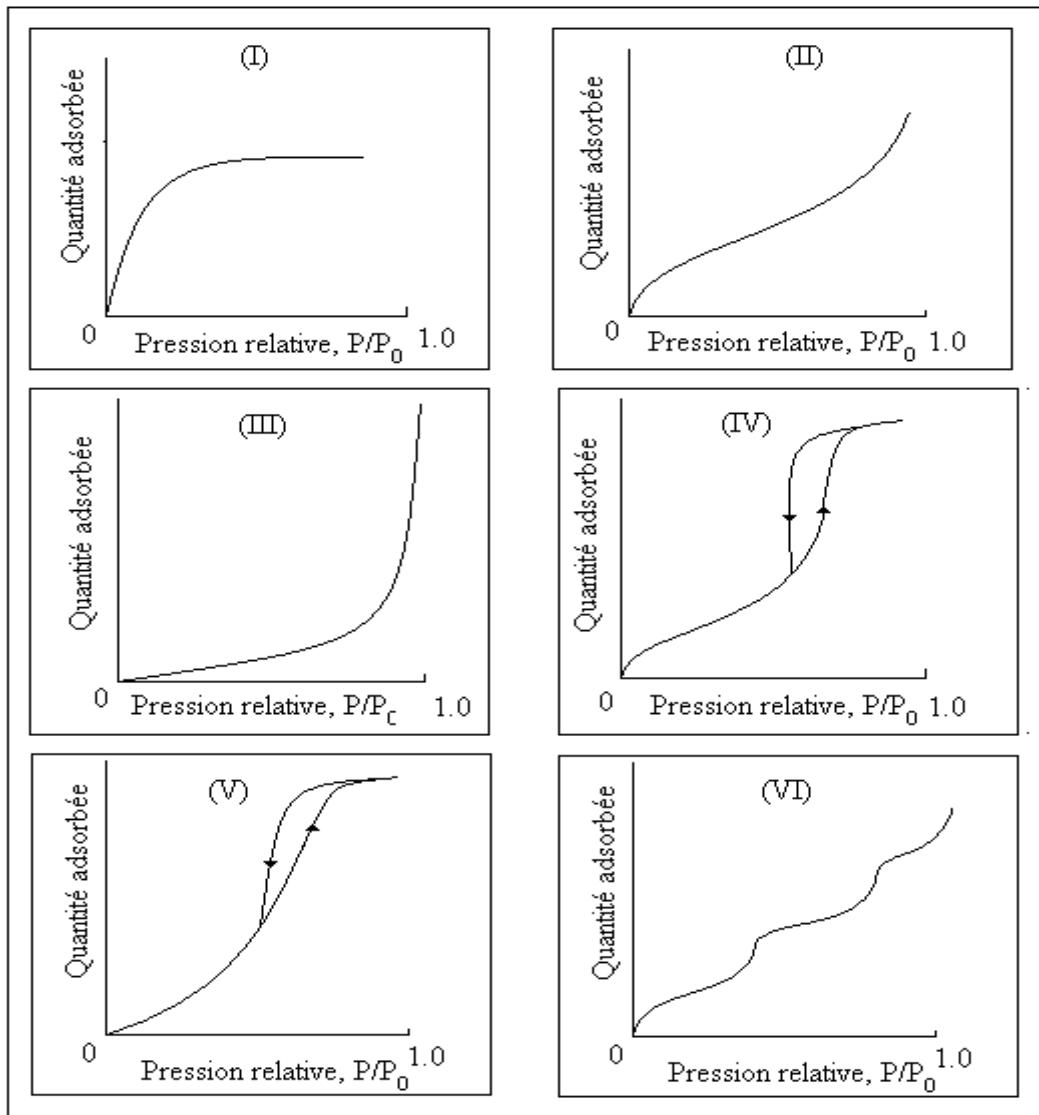


Figure II.7 : Classification IUPAC des isothermes d'adsorption (Sing .K. S. 1982)



4) Isothermes de type (IV) : arrivent sur des adsorbants poreux possédant des pores dans une gamme de rayon d'environ 15 à 1000 angströms (Å). L'augmentation de la pente aux pressions plus élevées indique une assimilation accrue d'adsorbât au moment où les pores sont remplis. Comme pour le type (II), l'inflexion du type (IV) arrive généralement près de la fin de la première monocouche.

5) Isothermes de type (V) : résultent d'un faible potentiel d'interaction adsorbât-adsorbant, semblable aux isothermes de type (III). Cependant, les isothermes de type (V) sont aussi associées aux pores dans la même gamme que ceux du type (IV).

Les types (I) et (II) sont les plus rencontrés dans les procédés de séparation. De nombreuses théories ont été développées pour interpréter ces différents types d'isothermes.

Les différents modèles pour interpréter ces différentes isothermes sont basés sur des approches différentes (paragraphe II.1).

II.4.1. Approche Cinétique (Théorie de Langmuir)

C'est l'approche la plus ancienne, la plus simple et la plus utilisée encore. Elle consiste à considérer que la phase gazeuse non adsorbée est en équilibre avec la phase adsorbée. Dans ce cas, les molécules adsorbées forment une phase, considérée comme distincte, soumise à un champ de force créée par la surface de l'adsorbant, (M. Chenu ., 1997).

L'isotherme de Langmuir, dans sa forme usuelle, est basée sur les hypothèses suivantes :

- chaque molécule ou atome est fixé sur un site défini et localisé de l'adsorbant ;
- chaque site n'adsorbe qu'une seule molécule ou atome ;
- il n'y a pas d'interaction entre molécules adsorbées et l'énergie d'adsorption est donc homogène et reste identique sur chaque site.

On peut exprimer la vitesse d'adsorption, comme une fonction du temps qui s'annule à l'équilibre dynamique (vitesse d'adsorption égale à la vitesse de désorption). Elle est notée v_{ads} et est proportionnelle au nombre de sites libres et la fréquence de collision des molécules avec la surface, (R. T .Yang., 1987).

$$v_{ads} = \alpha.\gamma.(1 - \theta) \quad (II.7)$$



où α est la probabilité d'adhésion à la surface, θ la fraction de recouvrement (nombre de sites occupés par rapport au nombre total de sites) et γ le fréquence de collision des molécules de gaz frappant la surface, donné par :

$$\gamma = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (\text{II.8})$$

avec m : la masse de la molécule à adsorber ou à désorber et k la constante de Boltzmann.

La vitesse de désorption est proportionnelle au nombre de sites occupés :

$$v_{\text{des}} = \beta\theta \exp(-E/RT) \quad (\text{II.9})$$

où β est la constante de vitesse de désorption et E son énergie d'activation. A l'équilibre, il y a donc égalité des vitesses, soit :

$$\alpha \cdot \gamma \cdot (1 - \theta) = \beta \cdot \theta \cdot \exp(-E/RT) \quad (\text{II.10})$$

l'équation de Langmuir est alors aisément obtenue :

$$\theta = \frac{q}{q_m} = \frac{bP}{1 + bP} \quad (\text{II.11})$$

avec :

$$b = \frac{\alpha}{\beta \sqrt{(2\pi mkT)}} \cdot \exp\left[-\frac{\Delta H_s}{RT}\right] \quad (\text{II.12})$$

Pour de faibles pressions ($bP \ll 1$), l'équation de Langmuir se réduit à la loi de Henry :

$$\theta = bP \quad (\text{II.13})$$

le taux de recouvrement tend vers 1 lorsque P augmente. b est, alors, appelé constante d'Henry.

L'isotherme de Langmuir (II.11) décrit uniquement les isothermes du type (I) et le début de l'adsorption de type (II). Cette isotherme peut également être dérivée à partir de la thermodynamique statistique ou en utilisant l'approche de Gibbs.

II.4.1.1. Isotherme de Langmuir modifiée

L'isotherme de Langmuir peut être modifiée si l'on utilise d'autres hypothèses comme, par exemple, des interactions latérales adsorbat-adsorbant. De telles



interactions sont principalement dues aux forces de Van der Waals, ce qui tend à favoriser la physisorption. Dans ce cas la constante de Langmuir obtenue est donnée par :

$$b = \frac{\alpha}{\beta(2\pi mkT)^{1/2}} \cdot \exp\left[\frac{E + z.E_{int}}{RT}\right] \quad (\text{II.14})$$

où z est le nombre de sites occupés autour d'une molécule d'adsorbant et E_{int} , l'énergie d'interaction latérale entre deux molécules adsorbées.

II.4.1.2. Isotherme de Langmuir pour surfaces non homogènes

a- Isotherme de Freundlich

L'équation de Langmuir pour des sites non identiques, caractérisés par des énergies d'adsorption comprises entre E et $E+dE$ est :

$$\theta(E) = \frac{bP \exp(E/RT)}{1 + bP \exp(E/RT)} \quad (\text{II.15})$$

où b est supposé constant. Le nombre de sites ayant une énergie comprise entre E et $E+dE$ est $N(E)dE$, avec $N(E)$ comme la fonction de distribution. La fraction totale des sites occupés est :

$$\theta = \frac{\int_0^{\infty} \theta(E)N(E)dE}{\int_0^{\infty} N(E)dE} \quad (\text{II.16})$$

avec :

$$N(E) = a \exp(-E/E_0) \quad (\text{II.17})$$

où : a et E_0 , des constantes. Zeldowitsch (1934) dérivait une solution approximative identique à l'expression, familière, de Freundlich :

$$q = kP^{1/n} \quad (\text{II.18})$$

b- Isotherme de Langmuir-Freundlich

Langmuir a également considéré l'adsorption dissociative pour le cas où chaque molécule occupe deux sites. Dans ce cas, deux sites sont nécessaires pour l'adsorption et la désorption et les vitesses pour l'adsorption et la désorption, sont respectivement proportionnelles à $(1 - \theta)^2$ et θ^2 . L'isotherme correspondante sera, alors :



$$\theta = \frac{(bP)^{1/2}}{1 + (bP)^{1/2}} \quad (\text{II.19})$$

Quand l'adsorbat occupe n sites on obtiendrait, naturellement :

$$\theta = \frac{(bP)^{1/n}}{1 + (bP)^{1/n}} \quad (\text{II.20})$$

II.4.1.3. Isotherme de Toth

C'est également une isotherme qui dérive du développement de Langmuir, permettant la description de l'adsorption monocouche de gaz. Son équation contient deux variables adimensionnelles caractérisant l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant ainsi que les interactions latérales entre molécules adsorbées, (D. D. Do .1998). Elle est de la forme :

$$\theta = \frac{q}{q_m} = \left[\frac{P^N}{(B_t + P)^{N/t}} \right] \quad (\text{II.21})$$

où N est un paramètre décrivant les interactions latérales entre les molécules adsorbées, suivant sa valeur, il est possible de représenter les isothermes du type (I) ou (V). Pour une isotherme du type (I), N est égal à 1. Le paramètre t caractérise l'hétérogénéité du système.

Pour de faibles valeurs de pression, l'expression se réduit à la loi d'Henry ; avec pour constante :

$$H = \left[\frac{q_m}{B_t^{1/t}} \right] \quad (\text{II.22})$$

II.4.1.4. Isotherme d'Unilan

Dans le cas où l'on considère une répartition uniforme et non plus discrète, des énergies des sites d'adsorption, on obtient l'expression suivante de l'isotherme d'Unilan :

$$\theta = \frac{q}{q_m} = \frac{1}{2.s} \ln \left[\frac{c + P.e^{+s}}{c + P.e^{-s}} \right] \quad (\text{II.23})$$

où c est une constante et s un paramètre.

Lorsque s tend vers 0, l'isotherme d'Unilan se rapproche de l'isotherme de Langmuir.



II.4.1.5. Isotherme de type BET

Pour rendre compte des cas où l'adsorption n'est plus en monocouche mais multicouches, Brunauer, Emmet et Teller (1938), ont développé une équation d'isotherme reposant sur les hypothèses que tous les sites d'adsorption sont énergétiquement homogènes et que les interactions latérales pour les molécules adsorbées sont négligeables et qu'elles diminuaient de manière significative à partir de la deuxième couche.

Une approche mathématique comparable à celle de Langmuir, associée aux hypothèses citées et pour un nombre de couches n donne :

$$\theta = \frac{q}{q_m} = \left(\frac{cP_r}{1 - P_r} \right) \left(\frac{1 - (n+1) \cdot (P_r)^n + n(P_r)^{n+1}}{1 + (c-1) \cdot (P_r) - c(P_r)^{n+1}} \right) \quad (\text{II.24})$$

où P_r est la pression relative et n le nombre de couches. Les valeurs de c et q_m sont déterminées expérimentalement.

Ce type d'équation est particulièrement adapté à la modélisation des isothermes de type (I) à (III).

Lorsque n est égal à l'unité, l'équation de BET se réduit à celle de Langmuir :

$$\theta = \frac{q}{q_m} = \left(\frac{cP_r}{1 - P_r} \right) \left(\frac{1}{1 + (c-1) \cdot (P_r)} \right) \quad (\text{II.25})$$

II.4.2. Etude thermodynamique : Approche de Gibbs

L'approche la plus simple, en thermodynamique, est de considérer que la phase gazeuse non adsorbée est en équilibre avec la phase adsorbée. Le système étant, ainsi défini, on peut considérer que les molécules adsorbées forment, alors, une phase distincte, car soumise à un champ de force de l'adsorbant. De ce fait les lois classiques d'équilibre thermodynamique peuvent lui être appliquées.

Définition du système thermodynamique

Soit une phase fluide de volume V et de pression P en équilibre avec sa phase adsorbée. Cette phase est constituée de n_a moles d'adsorbant et n_s moles d'adsorbant. Les n_a moles d'adsorbant sont mobiles sur la surface totale A_s du solide. Cette dernière est proportionnelle à n_s . La variation d'une quantité dA_s de la surface totale accessible pour l'adsorption, peut être réalisée soit en ajoutant des moles d'adsorbant dans la surface, soit par



une compression ou expansion de la phase adsorbée avec un piston imaginaire, comme schématisé ci-dessous dans la figure II.8.

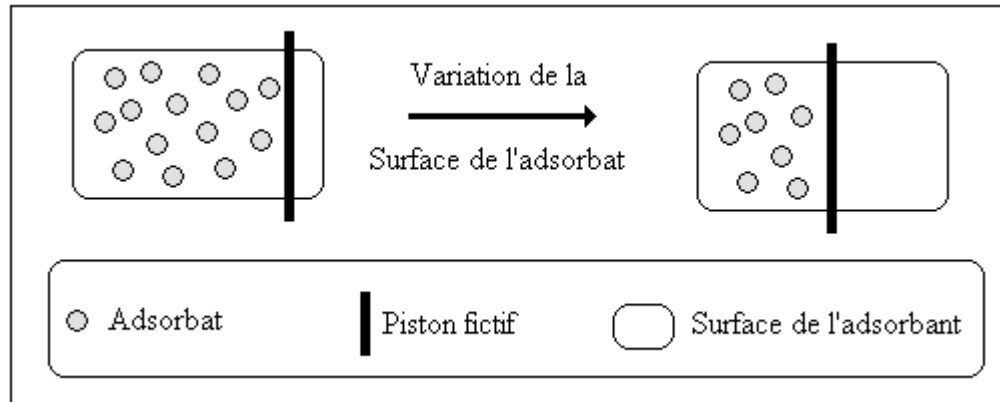


Figure II.8 : Description du système thermodynamique

Les lois classiques de la thermodynamique peuvent être appliquées :

$$dU = T.dS - P.dV + \mu_a .dn_a + \mu_s .dn_s \quad (II.26)$$

$$dG = -S.dT + V.dP + \mu_a .dn_a + \mu_s .dn_s \quad (II.27)$$

$$d\mu_a = -\bar{s}_a .dT + \bar{v}_a .dP + \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial \Gamma} \right)_{T,P} .d\Gamma \quad (II.28)$$

avec : $\Gamma = n_a/n_s$; $\bar{s}_a = \left(\frac{\partial S}{\partial n_a} \right)_{n_s, P, T}$: Entropie molaire partielle ; $\bar{v}_a = \left(\frac{\partial V}{\partial n_a} \right)_{n_s, P, T}$: Volume

molaire partiel ; P : la pression hydrostatique exercée par le piston ou par l'addition de gaz inerte ; V : le volume de la phase adsorbée.

En l'absence de composé adsorbé, l'équation (II.26) appliquée à l'adsorbant, donne :

$$dU_{sa} = T.dS_{sa} - P.dV_{sa} + (\mu_{sa} .dn_s) \quad (II.29)$$

avec : $U_a = U - U_{sa}$; $S_a = S - S_{sa}$; $V_a = V - V_{sa}$; $-\Phi_a = \mu_s - \mu_{sa}$

Par soustraction de l'équation (II.26) et (II.27) (II-1) et (II-4), on obtient :

$$dU_a = T.dS_a - P.dV_a - \phi_a .dn_s + \mu_a .dn_a \quad (II.30)$$

Selon le point de vue de Gibbs (n_s moles d'adsorbant inerte du point de vue thermodynamique), l'équation (II.30) représente les propriétés de la phase adsorbée seule. U_a représente l'énergie interne des n_a moles d'adsorbant.



De la même façon on peut écrire cette équation selon que l'on considère l'enthalpie h_a , l'énergie de Gibbs G_a , ou l'énergie d'Helmholtz A_a .

$$dA_a = -S_a dT - PdV_a - \phi_a dn_s + \mu_a dn_a \quad (\text{II.31})$$

Le volume de la phase adsorbée étant très faible devant celui de la phase gazeuse, le produit $p.dV_a$ peut être négligé et l'intégration à valeurs constantes (T, P, S_a, ϕ_a, μ_a) de l'équation (II.26) donne :

$$U_a = U_a(S_a, V_a, n_a, n_s) = T \cdot S_a - \phi_a \cdot n_s + \mu_a \cdot n_a \quad (\text{II.32})$$

$$H_a = H_a(S_a, P, n_s, n_a) = T \cdot S_a - \phi_a \cdot n_s + \mu_a \cdot n_a \quad (\text{II.33})$$

$$G_a = G_a(T, P, n_s, n_a) = -\phi_a \cdot n_s + \mu_a \cdot n_a \quad (\text{II.34})$$

$$A_a = A_a(T, V, n_s, n_s) = -\phi_a \cdot n_s + \mu_a \cdot n_a \quad (\text{II.35})$$

Il est à remarquer que pour un système monoconstituant, 4 variables indépendantes sont nécessaires pour définir chacune des grandeurs extensives, contrairement aux équilibres classiques ou seulement 3 variables suffisent. La variable indépendante supplémentaire par rapport au cas des équilibres classiques correspond à la surface de l'adsorbant.

Dans le cas de la phase adsorbée, la pression n'est pas la plus significative des variables intensives et il est plus judicieux de décrire l'équilibre d'adsorption par les variables T et Φ (ou π) plutôt que t et P , et de ce fait, il devient logique d'introduire une nouvelle énergie de Gibbs par analogie à l'énergie libre de Gibbs ($G=A+PV$).

$$F_a = A_s + \phi n_s = A_a = \pi A_s \quad (\text{II.36})$$

La condition d'équilibre, à T, Φ (ou π) constants est la minimisation de F_a .

Toutes les relations usuelles impliquant l'énergie de Gibbs peuvent être directement transposables à la solution adsorbée, en remplaçant G, P et V par F_s, Φ et n_s ou F_a, π et A_s .

Pression d'étalement

Dans l'équation (II.28), ϕ s'écrit :

$$\phi = \mu_{sa} - \mu_s = \left(\frac{\partial U_{sa}}{\partial n_s} \right)_{S_{sa}, V_{sa}} - \left(\frac{\partial U}{\partial n_s} \right)_{S_{sa}, V, n_a} = - \left(\frac{\partial U_s}{\partial n_s} \right)_{S_a, V_a, n_a} \quad (\text{II.37})$$

ϕ représente la variation d'énergie interne de la phase adsorbée due à l'étalement de l'adsorbat sur la surface ou dans le volume des pores. On peut, alors écrire :

$$\phi \cdot dn_s = \pi \cdot dA_s = P \cdot dV \quad (\text{II.38})$$



Des équations (II.37) et (II.38), il vient :

$$\phi = -\left(\frac{\partial U_a}{\partial A_s}\right)_{S_{sa}, V_{sa}, n_a}, \quad \phi = -\left(\frac{\partial U_a}{\partial V}\right)_{S_a, V_a, n_a} \quad (\text{II.39})$$

Isotherme de Gibbs

La dérivation de l'isotherme d'adsorption de Gibbs des équations (II.31) et (II.35) obéit à la même logique que l'obtention de l'équation de Gibbs-Duhem.

Si l'on néglige la contribution de l'énergie mécanique ($P \cdot dV_a$) et si l'on se place à température constante l'équation (II.31) devient :

$$dA_a = -\phi_a dn_s + \mu_a dn_a \quad (\text{II.40})$$

Et dans le cas d'une adsorption surfacique :

$$dA_a = \pi dA_s + \mu_a dn_a \quad (\text{II.41})$$

En différentiant l'équation (II.31) et en l'écrivant dans le cas d'une adsorption surfacique, il vient :

$$dA_a = \pi dA_s - A_s d\pi + \mu_a dn_a + n_a d\mu_a \quad (\text{II.42})$$

La différence des équations (II.41) et (II.42) conduit à :

$$n_s d\phi = A_s d\pi = V d\phi = n_a d\mu_a \quad (\text{II.43})$$

En considérant la phase gazeuse comme idéale, l'équilibre thermodynamique représenté par :

$$d\mu_a = d\mu_g \quad (\text{II.44})$$

peut s'écrire de la manière suivante :

$$\mu_a = \mu_g = \mu_g^0 + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right) \quad (\text{II.45})$$

L'équilibre entre la phase adsorbée et une vapeur idéale donne par différenciation de l'équation (II.45) :

$$d\mu_a = RT \frac{dP}{P} \quad (\text{II.46})$$

d'où :

$$n_s \left(\frac{\partial \phi}{\partial P}\right)_T = \frac{RT}{P} n_a \quad \text{et} \quad A_s \left(\frac{\partial \pi}{\partial P}\right)_T = \frac{RT}{P} n_a \quad (\text{II.47})$$



L'équation (II.47) donne les deux formes de l'isotherme d'absorption de Gibbs. L'isotherme de Gibbs est une relation entre la pression d'étalement, la surface de l'adsorbant, la température, la pression partielle du soluté à adsorber et la quantité d'adsorbat.

Il existe plusieurs types d'équations d'état qui aboutissent à différentes expressions de l'isotherme de Gibbs. Les plus usuelles de ces différentes isothermes sont développées, ci-dessous.

II.4.2.1. Loi de Henry

Pour une équation d'état de la phase adsorbée déduite de l'équation d'état des gaz parfaits :

$$\pi A_s = n_a RT \quad (\text{II.48})$$

et en la combinant avec l'équation (II.47), il vient :

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial P} \right)_T = \frac{n_a RT}{P A_s} = \frac{\pi}{P} \quad (\text{II.49})$$

ce qui par intégration donne :

$$\pi = K' P \quad (\text{II.50})$$

Cette équation n'est valable que dans le cas de solutions diluées et pour de faibles pressions.

II.4.2.2. Loi de Volmer

Si l'on considère que les molécules d'adsorbat ont une taille finie et pour des concentrations plus élevées en adsorbat, on introduit une co-surface (β) qui représente la surface minimale occupée par n_a molécules, ce qui aboutit à une équation d'état de la forme :

$$\pi(A_s - \beta) = n_a RT \quad (\text{II.51})$$

On a :

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial A_s} \right)_T = - \frac{n_a RT}{(A_s - \beta)^2} = \frac{\pi}{P} \quad (\text{II.52})$$

La comparaison de l'équation (II.52) et (II.47) donne :

$$A_s \left(\frac{\partial \pi}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial \pi}{\partial A_s} \right)_T \frac{(A_s - \beta)^2}{P} \quad (\text{II.53})$$

Ce qui aboutit à :



$$\frac{dP}{P} = \frac{A_s}{(A_s - \beta)^2} dA_s \quad (\text{II.54})$$

Si l'on appelle $\frac{q}{q_m} = \frac{\beta}{A_s}$ le taux de recouvrement θ et K une fonction de la température, l'intégration de l'équation (II.54) donne l'expression de l'isotherme de Volmer :

$$K.P = \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \quad (\text{II.55})$$

L'équation de Volmer est une équation fondamentale qui décrit l'adsorption sur des surfaces où la mobilité des molécules adsorbées est possible, mais sans interaction entre les molécules adsorbées, (D. D. Do., 1998). Le facteur $\exp(\theta/(1-\theta))$ rend compte de la mobilité des molécules adsorbées.

II.4.2.3. Isotherme dérivée de Volmer : isotherme de Langmuir

L'équation précédente peut être mise sous la forme :

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) = K \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) P = K_{app} \cdot P \quad (\text{II.56})$$

L'équation de Volmer est similaire à l'équation de Langmuir avec une affinité apparente K_{app} .

Dans le cas des hypothèses de Langmuir cette affinité reste constante, tandis qu'elle décroît avec θ pour celles de Volmer.

II.4.2.4. Isotherme de van der Waals

Pour une équation d'état du type de van der Waals :

$$\left(\pi - \frac{\alpha}{A_s^2} \right) (A_s - \beta) = n_a RT \quad (\text{II.57})$$

En appliquant la même démarche que pour le cas précédent, on aboutit à :

$$K.P = \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \exp\left(-\frac{\alpha^*}{RT} \right) \quad (\text{II.58})$$

où $\alpha^* = 2q_m \alpha$



II.4.3. Théorie du potentiel de Polanyi

Les isothermes dérivées à partir de cette théorie ont une grande utilité dans l'interprétation de l'adsorption par condensation capillaire ou par remplissage des pores, (R. T. Yang., 1987). Elles sont particulièrement adaptées à la modélisation de l'adsorption sur des matériaux microporeux comme le charbon activé.

Théorie du potentiel

Polanyi (1914) a été le premier à formaliser l'hypothèse de l'existence de champs de forces à la surface de l'adsorbant. Ces champs de force peuvent être représentés par des équipotentiels aux alentours de la surface. L'espace entre chaque surface de même potentiel correspond à un volume d'adsorbant défini (figure II.9). Par conséquent, le volume cumulé de la phase adsorbée, W est une fonction du potentiel (ϵ) :

$$W = f(\epsilon) \quad (\text{II.59})$$

C'est la courbe caractéristique du système gaz-solide considéré. Le potentiel d'adsorption exprime le travail des forces de dispersion qui sont indépendantes de la température, ainsi, l'équation reliant $W = f(\epsilon)$ reste indépendante de la température.

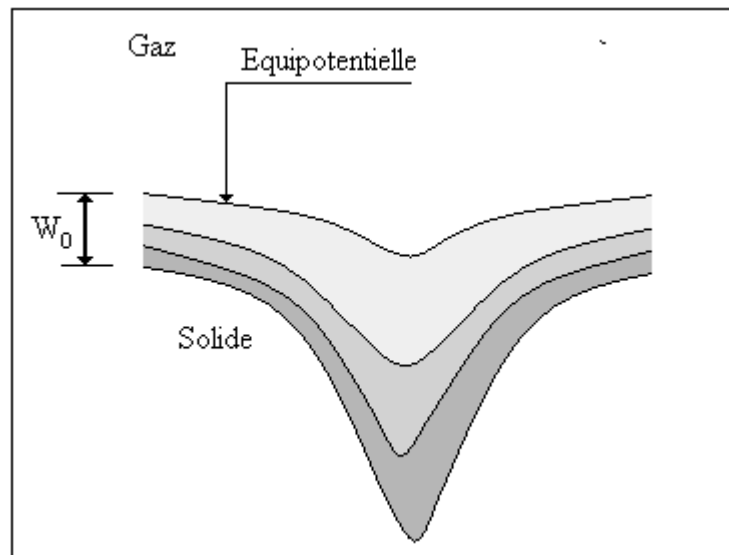


Figure II.9 : Représentation des champs de potentiel de Polanyi (1914)

L'équation précédente étant une isotherme d'adsorption, W représentant la quantité adsorbée, il est possible d'exprimer (ϵ) en fonction de la pression. Etant donné que le potentiel



pour une mole de gaz représente l'énergie nécessaire pour faire passer une molécule de son état adsorbé vers la phase gaz, il peut alors s'écrire, (Yang, R., T., 1987) :

$$\varepsilon = \Delta G_g = \int_p^{P_s} V dp = RT \ln \frac{P_s}{P} \quad (\text{II.60})$$

où ΔG_g est la variation de l'énergie de Gibbs et P_s la tension de vapeur saturante. Le volume W de la phase adsorbé sera :

$$W = n.V_1 \quad (\text{II.61})$$

avec n , le nombre de moles adsorbées par unité de masse de l'adsorbant et V_1 le volume molaire de la phase adsorbée liquide. Ici, il faut souligner la difficulté de l'évaluation du volume de la phase adsorbée. Il existe plusieurs hypothèses dues à des auteurs différents et Yang, R., T. (1987) récapitule une dizaine de ces hypothèses. Parmi ces hypothèses, celle de Reich et Col. (1980) qui proposent de retenir comme volume molaire de la phase adsorbée, le volume molaire liquide saturé de l'adsorbat au point normal d'ébullition.

Courbes caractéristiques

Dubinina et Raduchkevitch ont étendu la notion de courbe caractéristique introduite par Polanyi, afin de généraliser la courbe caractéristique d'un couple adsorbant-adsorbat, à l'adsorption d'autres adsorbats sur même support. La courbe caractéristique s'exprime alors par :

$$W = f\left(\frac{\varepsilon}{\beta_a}\right) \quad (\text{II.62})$$

avec β_a comme coefficient d'affinité caractérisant l'adsorbat lors de l'adsorption sur la même support.

Dubinina et Col. (1960), ont trouvé de façon empirique que le volume molaire du liquide présente une relation linéaire avec β_a , c'est-à-dire :

$$\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_j} = \frac{\beta_{a,i}}{\beta_{a,j}} \cong \frac{V_{l,j}}{V_{l,i}} \quad (\text{II.63})$$

où V_{lj} est le volume molaire liquide de l'adsorbat à la température d'adsorption. Cette dernière expression est valable uniquement dans le cas de composés non polaires ou faiblement polaires.

Il existe un certain nombre d'expression permettant le calcul du coefficient d'affinité, comme par exemple celle de Reucroft et Col. (1971) pour les composés polaires.



L'expression de (W) en fonction de (ε/β_a) représente bien une courbe caractéristique qui décrit l'adsorption de toutes les vapeurs à différentes températures donnée et sur un support donné. Toutefois, la forme mathématique de la courbe caractéristique telle que définie par l'équation $W = f(\varepsilon)$ reste indéfinie et non utilisable pratiquement. Dubinin (1960) a postulé, de manière empirique, l'existence de deux types d'équation des courbes, selon que le matériau soit microporeux ou macroporeux :

Pour les matériaux microporeux, l'adsorption se ferait par condensation capillaire et pour ce type d'adsorbant, l'effet de l'accroissement du potentiel d'adsorption est prédominant. Cet effet résulte du chevauchement des champs des forces des parois opposées des pores. L'équation correspondante, est due à Dubinin-Radushkevitch, est de la forme :

$$W = W_0 \exp\left(-k \frac{\varepsilon^2}{\beta_a^2}\right) \quad (\text{II.64})$$

où W_0 est la quantité maximale adsorbable (c'est en fait, le volume des micropores), β_a représente le coefficient d'affinité caractérisant la polarisabilité de l'adsorbant ; k est un paramètre à déterminer.

Pour les matériaux macroporeux, les champs de forces des faces opposées du pore, du fait de leur éloignement relatif, ne se superposent plus, et pour cette raison ne contribuent plus à augmenter le potentiel d'adsorption. L'équation de la courbe caractéristique, pour ce cas, sera alors :

$$W = W_0 \exp\left(-k \frac{\varepsilon}{\beta_a}\right) \quad (\text{II.65})$$

Dubinin et Astakhov ont étendu l'équation $W = f(\varepsilon)$ par l'addition d'un autre paramètre (n) caractérisant la structure poreuse de l'adsorbant, tel que :

$$W = f(\varepsilon, n) \quad (\text{II.66})$$

On obtient, alors l'isotherme connue sous le nom de l'équation de Dubinin-Astakhov :

$$W = W_0 \exp\left(-k \frac{\varepsilon^n}{\beta_a^n}\right) \quad (\text{II.67})$$

Dans l'équation de Dubinin-Astakhov, (D-R equation) l'exposant n varie de 1 à 4 et dépend de la structure poreuse du solide. La valeur de n est d'autant plus grande que la distribution des dimensions des pores est étroite (S. J. Dong et R. T. Yang .1988).



Bien que facile et simple à utiliser, cette méthode est critiquable sur l'incertitude lors de la détermination des volumes molaires de la phase adsorbée, et sur l'hypothèse de l'indépendance de la courbe caractéristique avec la température. En effet, pour un système où les forces électrostatiques sont significatives, cette hypothèse n'est plus adéquate, car ces forces dépendent de la température.

De plus, cette équation ne se réduit pas à la loi de Henry pour les faibles concentrations et ne peut, donc être valable dans ces domaines.

II.4.4. Approche basée sur la thermodynamique statistique

Une autre alternative, par rapport aux approches précédentes est de considérer que les molécules adsorbées, localisées en des sites distincts, comme ayant des mouvements relativement rares entre les sites. Chaque site peut alors être considéré comme un sous-système, et l'équilibre peut être déduit par les méthodes de la thermodynamique statistique.

L'approche statistique a été largement développée par Fowler et Guggenheim (1939) et Hill (1960). Elle dépend de la représentation des espèces adsorbées, comme des modèles physiques simplifiés, pour lesquels la fonction de partition appropriée est dérivée. Les propriétés thermodynamiques sont alors obtenues en utilisant les relations établies entre les fonctions de partitions et les propriétés de la thermodynamique classique.

Dérivation statistique de l'isotherme de Langmuir

Comme illustration de la méthode statistique, on considère l'obtention de l'isotherme de Langmuir par cette méthode.

La théorie de Langmuir est basée sur l'hypothèse d'un nombre de sites fixes, identiques, sans interactions entre les molécules adsorbées.

On considère un ensemble de M sites équivalents sur lesquels N molécules ($N < M$) sont adsorbées. La fonction de partition canonique pour le système est donnée simplement par :

$$F = f^N \frac{M!}{N!(M-N)!} \quad (\text{II.68})$$

Dans cette expression, f est la fonction de partition moléculaire pour une molécule adsorbée individuelle, tandis que le facteur $(M!/N!(M-N)!)$ est le facteur de dégénérescence



ou simplement le nombre de manières par lesquelles les N molécules identiques peuvent s'arranger sur les M sites non distinguables, mais physiquement équivalents.

Comme M et N sont des nombres très grands, on peut utiliser le théorème de Stirling ($\ln N! = N \cdot \ln N - N$) :

$$\ln F = M \ln N - N \ln N - (M - N) \ln(M - N) + N \ln f \quad (\text{II.69})$$

En utilisant l'équation :

$$\frac{\mu}{kT} = - \left(\frac{\partial \ln F}{\partial N} \right)_{M,T} = \ln \left(\frac{N}{M - N} \right) - \ln f = \ln \left(\frac{\Theta}{(1 - \Theta)f} \right) \text{ où } \Theta = \frac{N}{M} \quad (\text{II.70})$$

et en considérant l'équilibre entre la phase adsorbée et le gaz :

$$\frac{\mu}{kT} = \frac{\mu^0}{kT} + \ln P = \ln \left(\frac{\Theta}{(1 - \Theta)f} \right) \quad (\text{II.71})$$

c'est-à-dire :

$$bP = \frac{\Theta}{1 - \Theta} \text{ ou } \Theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad (\text{II.72})$$

où $b(T) = f(T) \cdot e^{\mu_0/kT}$ est la constante d'équilibre.

L'avantage de cette méthode, à travers une dérivation cinétique simple (analogue à la théorie cinétique de Langmuir) est que la signification de la constante (b) est clairement établie.

II.5. Différents procédés de régénération du charbon activé

Vu son coût élevé, il est indispensable de régénérer le charbon après son utilisation et pour cela il existe plusieurs méthodes. La toute première a été proposée par Modell et Col. en 1979.

Régénération à la vapeur

Cette méthode est réservée à la régénération des charbons actifs qui ont simplement adsorbés des produits très volatils. Cependant, le traitement à la vapeur peut être utile pour déboucher la surface des grains de charbons et désinfecter le charbon.

Régénération thermique

Cette opération est réalisée par pyrolyse ou en brûlant les matières organiques absorbées par les charbons actifs. Dans le but d'éviter d'enflammer les charbons, ils sont chauffés aux alentours de 800°C au sein d'une atmosphère contrôlée. C'est la méthode de



régénération la plus largement utilisée et régénère parfaitement les charbons actifs. Cependant elle possède quelques désavantages, comme une perte de charbon de l'ordre de 7 à 10 % et elle est très coûteuse, car elle nécessite l'utilisation de fours électriques, qui réduisent considérablement ces pertes, (J. Avom, J. Ketcha Mbacdam et M. R. L. Matip ., 2001).

Régénération chimique

C'est un procédé utilisant un solvant utilisé à une température de 100°C et avec un pH important. L'avantage de cette méthode réside dans la minimisation des pertes de charbons (environ 1%). Les polluants sont ensuite détruits par incinération.

Régénération par désorption aux fluides supercritiques

La régénération du charbon activé par CO₂ supercritique est une nouvelle méthode basée sur les propriétés des fluides supercritiques ; qui sont de très bons solvants à l'état supercritique (ce qui leur permet de dissoudre le soluté dans les pores du solide) et qui perdent cette propriétés par simple détente (ce qui permet de récupérer facilement le soluté). Ce type de régénération sera examiné plus en détail.

II.6. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les différentes approches utilisées pour obtenir les différentes isothermes décrivant les équilibres d'adsorption.

L'approche de Gibbs basée sur un développement thermodynamique a montré que l'adsorption pouvait être considérée comme un équilibre classique entre deux phases : la phase vapeur et la phase adsorbée. Cependant, cette théorie nécessite l'introduction de deux nouvelles variables thermodynamiques, spécifiques à la nature d'un système d'adsorption : une variable extensive se rapportant à la surface accessible à l'adsorption, et une variable intensive associée, qui est la pression d'étalement. Ces deux variables sont reliées par l'isotherme de Gibbs. Cette dernière relation, une fois couplée à une équation d'état, permet une description de la phase adsorbée. Les modèles issus de cette théorie sont peu utilisés mais permettent, cependant, une approche assez rigoureuse de l'adsorption.

La théorie cinétique de l'adsorption localisée de Langmuir, qui repose sur l'équilibre dynamique entre les molécules qui s'adsorbent et celles qui se désorbent, permet de dériver



plusieurs modèles, largement utilisés. Cette théorie permet également d'être étendue, aisément, aux cas des surfaces hétérogènes, d'un point de vue énergétique, et trouve, dans une large utilisation.

L'approche de la théorie du potentiel de Polanyi, qui considère l'adsorption comme une condensation capillaire ou un remplissage du volume poreux, est également assez utilisée. Cela est probablement dû au fait que cette théorie permet la prédiction des isothermes d'adsorption, pour toute température ou tout adsorbat, à partir seulement de la connaissance d'une seule isotherme relative à un adsorbant particulier.

Pour clore cette étude sur les différentes méthodes de dérivation des isothermes d'adsorption, il faut mentionner qu'il existe une autre approche spécifique aux fluides supercritiques. Cette approche a été développée, en premier lieu par Kander et Paulaitis (1983) et repose sur l'utilisation des équations d'état décrivant les équilibres pour les fluides supercritiques.



Chapitre III



Chapitre III : Les Fluides Supercritiques

III.1. Introduction

C'est le baron Charles Cagniard de la Tour, (C. Cagniard De Latour ., 1823) qui met en évidence en 1882 l'existence d'un domaine supercritique en chauffant des tubes contenant de l'alcool, de l'éther ou de l'eau et en observant la volatilisation du liquide à des températures suffisamment élevées. Mais c'est Thomas Andrews en 1869, (J. S Rowlinson., 1969) qui formalise l'existence du point critique, (V. Bergeot., 2002).

Les fluides supercritiques sont restés longtemps méconnus et l'étude de leurs propriétés physico-chimiques n'a commencé que récemment en 1986 (G. Schneider., 1987), au moment où l'évolution technologique et l'intérêt industriel ont permis d'envisager des développements à grande échelle. Il est nécessaire de noter que l'une des étapes dans ces applications industrielles est la mise en solution supercritique d'un ou plusieurs solutés qui sont initialement liquide ou solide.

Au cours de ce chapitre, nous définirons les fluides et le domaine supercritique, nous décrirons leurs propriétés physico-chimiques et leur comportement, enfin nous citerons leur domaine d'application en général et celui du CO₂ supercritique en particulier.

Définition (Généralités sur les fluides supercritiques)

Un fluide supercritique peut être défini comme un fluide dense, non condensable dont les valeurs des variables pression et température sont supérieures à celles du point critique.

Au point critique ($\left[\frac{\partial P}{\partial V}\right]_T = 0$ et $\left[\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right]_T = 0$) la masse volumique de la phase gaz devient égale à celle du liquide en équilibre, ce qui correspond à des fluctuations rapides de la masse volumique lors d'une variation isotherme de la pression (J. Fages, H. Lochard, E. Rodier, J.J. Letourneau, M Saucé., 2003).

On peut représenter les trois états classiques de la matière, solide S, liquide L, gaz G, pour un corps pur dans un diagramme de phase (pression P, température T, masse volumique ρ) (figure III.1) (V. Bergeot., 2002).

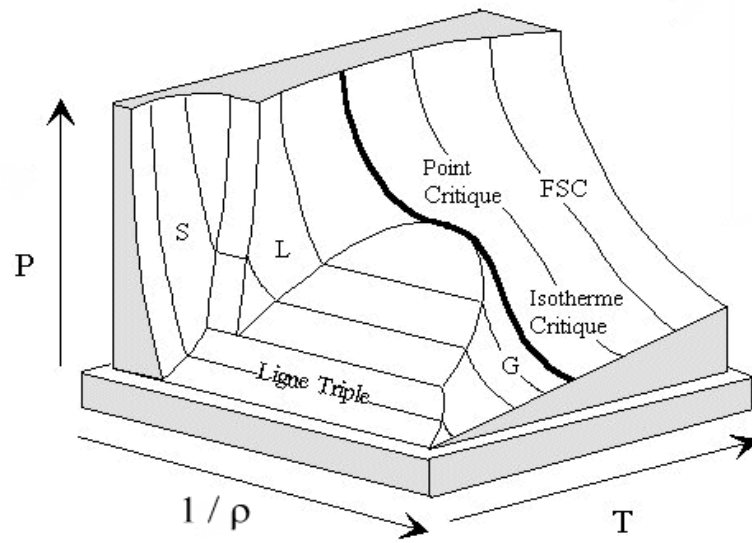


Figure III-1: Diagramme de phase (P, ρ, T) d'un corps pur . S représente la phase solide, L la phase liquide, G la phase gaz et FSC le domaine supercritique.

III.2. Description du domaine supercritique

Le domaine supercritique est défini comme le domaine pour lequel les pressions et les températures sont supérieures à celles du point critique (P_c, T_c). Au delà du point critique le fluide n'est ni un liquide, ni un gaz, mais se présente comme un fluide dense et peu visqueux. (M.Vazquez, D. Barbosa., 2002).

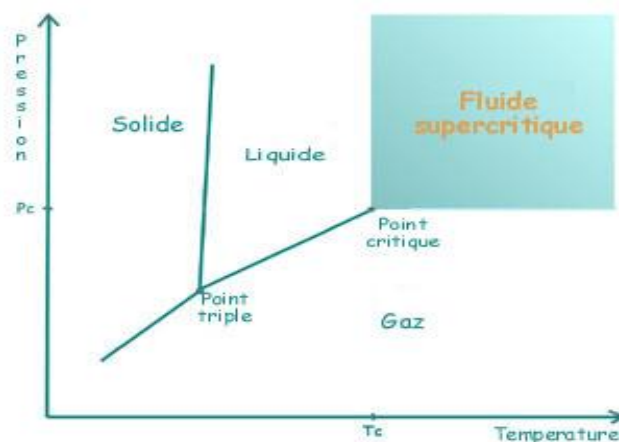


Figure III-2: Diagramme de phases (P, T) d'un corps pur.



La courbe d'équilibre liquide –vapeur se termine par un point C appelé point critique, il correspond à une température critique T_c , à une pression critique P_c et à une masse volumique critique ρ_c . Au point C, on a un état intermédiaire entre l'état liquide et l'état gazeux que l'on appelle état critique. (V. Bergeot ., 2002).

On constate cela plus clairement sur les deux diagrammes suivants

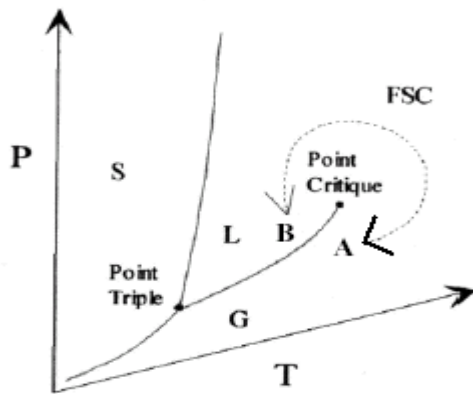


Diagramme (P, T)

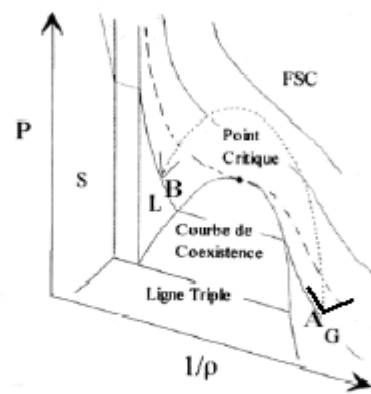


Diagramme (P, 1/ρ)

Figure III-3: Diagrammes de phases (P, T) et (P, 1/ρ) d'un corps pur.

Sur la figure (III.3), les courbes SG (solide-gaz), SL (solide-liquide) et LG (liquide-gaz) représentent respectivement les courbes d'équilibre de sublimation, de fusion, et de vaporisation d'un corps pur. Les transitions de phase se font alors par un état d'équilibre où deux phases coexistent, c'est le cas de la transition SL. Par contre dans le cas de la transition LG, la courbe de vaporisation connaît une fin qui est le point critique C, caractérisé par une température critique T_c , une pression critique P_c et une masse volumique critique ρ_c , (M..J. Cocero, J. Garcia ., 2000).

III.3. Propriétés physico-chimiques des fluides supercritiques

Sur le tableau (III.1) nous résumons les caractéristiques d'un corps pur à l'état liquide, dans le domaine supercritique et à l'état gazeux. Les fluides supercritiques ont une masse volumique légèrement inférieure à celle des liquides, une diffusivité intermédiaire entre celle des gaz et des liquides, et une faible viscosité proche de celle des gaz (10 à 100 fois inférieur à celle des liquides). (L. El Khouri, P. Carles, R. Bonnefoi., 2003).



Tableau III-1 : Valeurs comparatives des propriétés physico-chimiques caractéristiques de liquides, de gaz et de fluides supercritiques.

	Liquide	F S C	Gaz
Masse volumique (Kg.m^{-3})	600-1600	100-1000	5-500
Viscosité (Pa.s)	$0,2.10^{-3}$ - 3.10^{-3}	1.10^{-5} - 9.10^{-5}	1.10^{-5} - 4.10^{-5}
Coefficient de diffusion ($\text{m}^2 .\text{s}^{-1}$)	$0,2.10^{-9}$ - 2.10^{-9}	1.10^{-8} - 7.10^{-8}	1.10^{-5} - 3.10^{-5}

- **Masse volumique**

La figure (III.4) montre l'évolution de la masse volumique en fonction de la pression. Le domaine supercritique est caractérisé par une variation importante de la masse volumique, avec la température et la pression. A température constante, une augmentation de la pression entraîne un accroissement de la masse volumique, alors qu'à pression constante, une température croissante engendre une diminution de la masse volumique, (P. Laperrousaz, V. Le Petit., 2002).

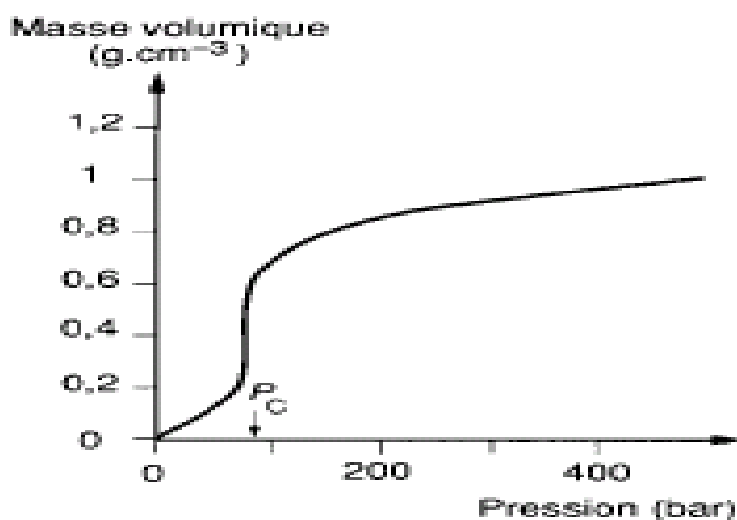


Figure III-4 : Variation de la masse volumique en fonction de la pression au voisinage du point critique. (P. Laperrousaz, V. Le Petit .2002)



- **Viscosité**

L'état physique du fluide influence la dépendance de la viscosité avec la température. Pour un liquide, la viscosité décroît avec une augmentation de la température ; certaines Liaisons, assurant sa cohésion étant rompues par augmentation de température. Pour les gaz à basse pression ($Pr < 0,5$), la viscosité est pratiquement indépendante de la pression et ne dépend que de la température ; une élévation de celle-ci faisant croître la viscosité. Lorsque la pression réduite est supérieure à 0,5, la viscosité varie fortement en fonction de la pression, à température constante. A masse volumique constante, la viscosité dépend peu de la température et ce d'après la figure (III.5) représentant la viscosité du CO_2 en fonction de la pression, (K. Stephen, K. D. Lucas ., 1979).

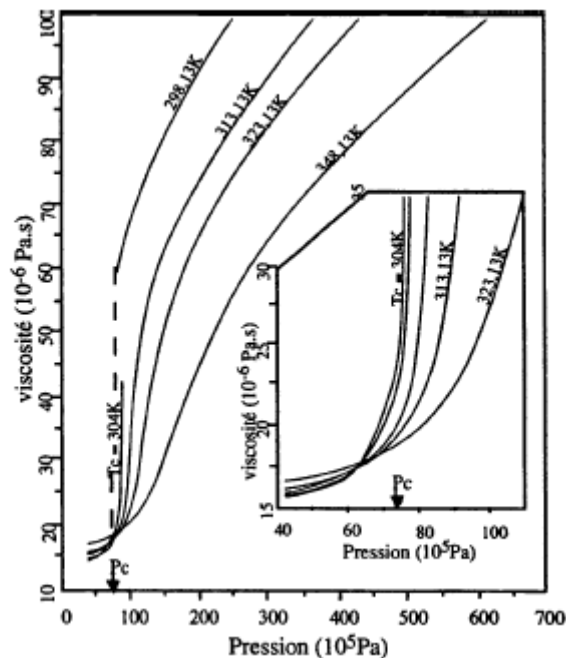


Figure III-5: Exemple de variation de la viscosité du dioxyde de carbone en fonction de la pression, à différentes températures

- **Diffusivité massique**

La diffusivité d'un soluté dans un fluide supercritique est un des paramètres importants qui interviennent dans le processus de transfert de masse. Comme mentionné précédemment, les valeurs du coefficient de diffusion des solutés dans les FSC sont intermédiaires entre ceux des liquides usuels et ceux des gaz à basse pression. Ces valeurs suffisamment élevés leur confèrent de bonnes propriétés de transport, ce qui permet d'envisager des vitesses d'extraction plus élevées qu'avec les solvants liquides classiques.



La figure (III.6) représente les valeurs de diffusivité pouvant être attendues avec un solvant supercritique, liquide ou gaz, (R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling, 1977).

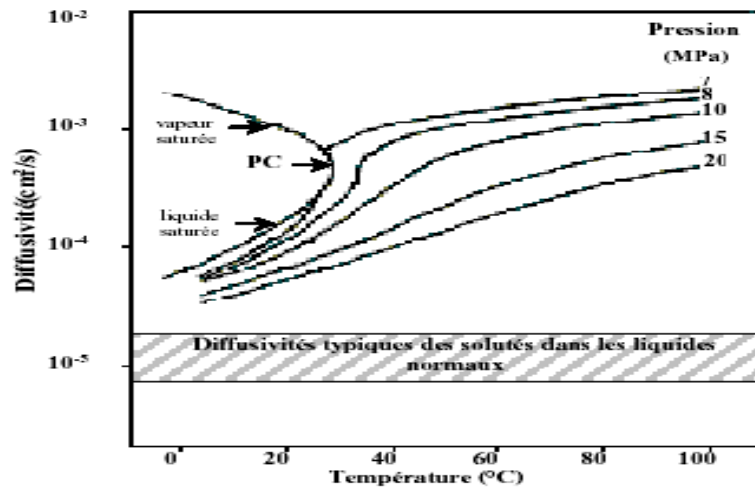


Figure III-6: Variations de la diffusivité d'un soluté dans le CO₂ en fonction de la température, à diverses pressions.

- **Compressibilité**

La figure (III.7) montre que la compressibilité K_T diminue lorsque la pression augmente, à température constante, alors qu'elle peut augmenter ou diminuer en fonction de la température selon la pression, (R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling, 1977). Leur forte compressibilité au voisinage du point critique est à l'origine des propriétés particulières de ces fluides. Ces valeurs sont données pour des pressions et des températures réduites, ($P_r = P/P_c$ et $T_r = T/T_c$).

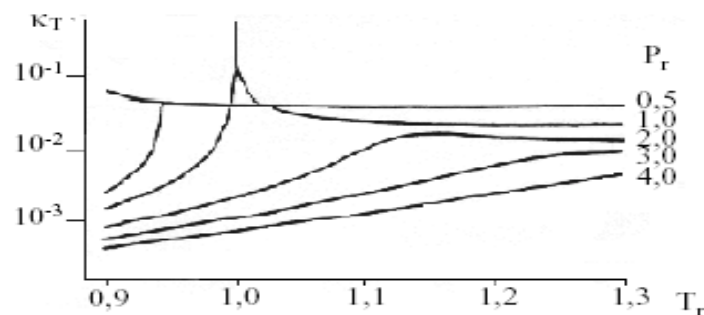


Figure III-7 : Variation du coefficient de Compressibilité K_T en fonction de la température.



- **Solubilité**

La solubilité d'un soluté dans le dioxyde de carbone est une fonction croissante de la pression. Il existe en effet des interactions spécifiques entre les molécules du fluide et le soluté, quand la pression augmente, la masse volumique du fluide augmente et les distances intermoléculaires diminuent ce qui conduit à une augmentation des interactions entre les molécules. Ainsi, la solubilité d'un composé pourra être modifiée par simple variation de la pression.

Nous citerons, à titre d'exemple la variation de la solubilité du méta-xylène dans le CO₂ supercritique, en fonction de la température à différentes pressions (figure III.8) et sa solubilité à différentes températures, en fonction de la masse volumique du dioxyde de carbone (figure III.9).

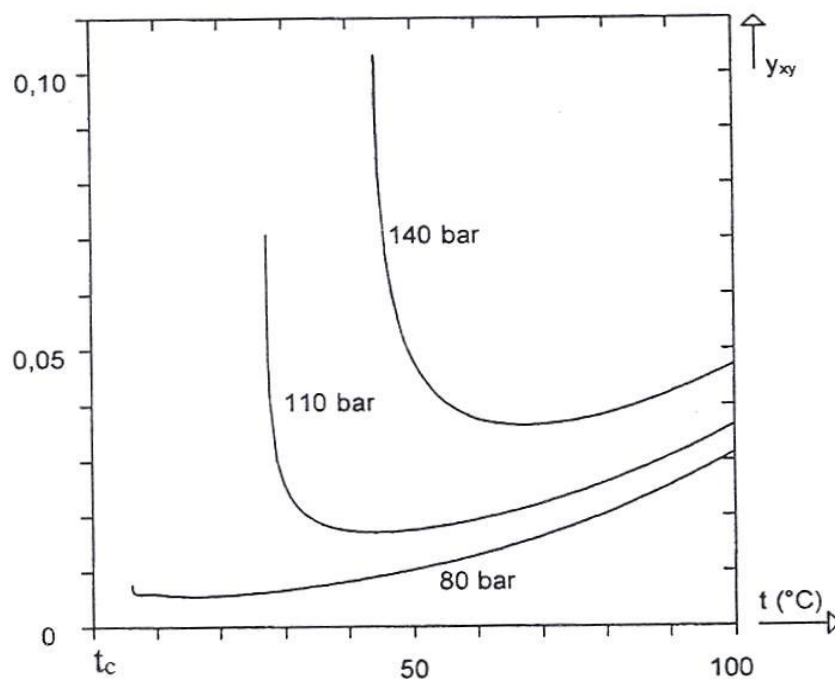


Figure III-8: Solubilité du méta-xylène dans le CO₂, en fonction de la température à différentes pressions.

En revanche, il est difficile de déterminer un comportement général de la solubilité avec la température. Il faut tenir compte des effets de la température sur la tension de vapeur du soluté ainsi que la masse volumique du fluide. En effet une augmentation de la température provoque une augmentation de la tension de vapeur du fluide d'une



part, c'est-à-dire l'augmentation de sa volatilité, et la diminution de sa densité d'autre part, qui aura pour conséquence la diminution des interactions fluide-soluté. A haute pression (bien supérieure à la pression critique du fluide), la masse volumique varie peu avec la température, et la tension de vapeur a donc un effet prédominant, ce qui se traduit par une augmentation de la solubilité avec la température.

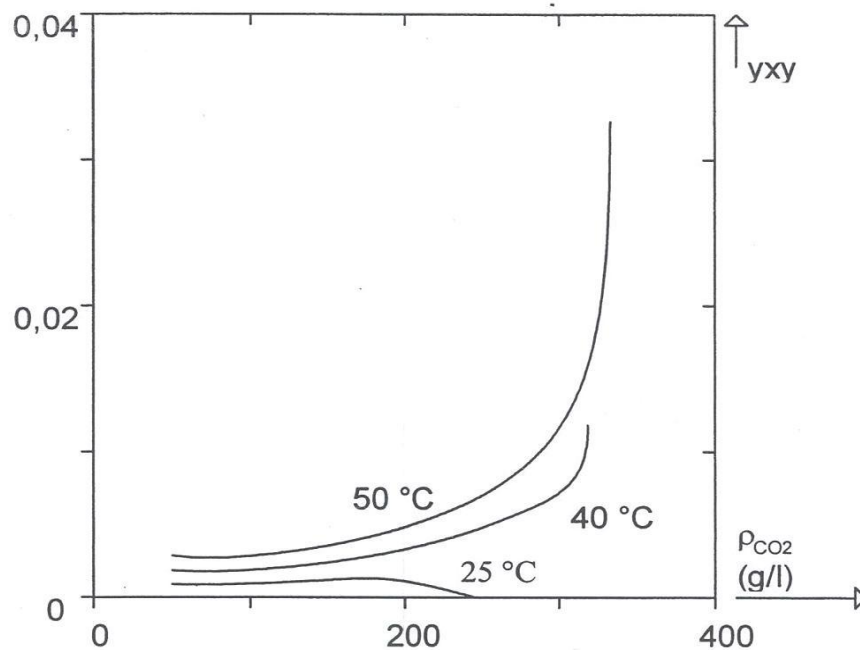


Figure III-9: Solubilité du m-xylène dans le dioxyde de carbone à différentes températures, en fonction de la masse volumique du CO_2

La solubilité est également fonction des affinités entre le fluide et le soluté. Dans le cas du dioxyde de carbone, solvant apolaire dû à la linéarité de la molécule, c'est en grande partie la polarité du soluté qui va avoir l'influence sur la solubilité. C'est la raison pour laquelle, le dioxyde de carbone est mieux adapté aux composés apolaires.

III.4. Domaines d'application des fluides supercritiques

Les propriétés des fluides supercritiques sont à mi-chemin entre celles des gaz et celles des liquides ; ces propriétés peuvent être modifiées par simple variation de la pression et/ou de la température, (B. Armstrong. Angus, K. M. Reuck ., 1976). Cette spécificité est à



l'origine de nombreuses applications dans lesquelles les fluides supercritiques se présentent comme des substituts de choix aux solvants organiques traditionnels.

L'extraction et la purification sont les premières applications à avoir été développées ; la facilité de séparation du solvant et des solutés extraits par simple dépressurisation constitue l'atout majeur de cette méthode. Plus récemment d'autres applications très prometteuses ont émergé. Elles concernent les domaines de la réaction chimique, de la chromatographie et du traitement du solide. Initialement freinées dans leur développement par des coûts d'investissement supérieurs à ceux des procédés traditionnels, ces techniques supercritiques connaissent, depuis peu, un net regain d'intérêt, lié entre autres aux contraintes environnementales de plus en plus fortes pesant sur l'utilisation des solvants traditionnels tels que, (ELSEVIER. Ed., 2002).

III.5. Le CO₂ supercritique.

Avec une faible température critique (31°C), le CO₂-sc se positionne en tête des fluides supercritiques industriels : il permet de développer des procédés à basse température pour des produits thermosensibles. Dans les années 1960, Kurt Zosel développe l'extraction des produits naturels par CO₂ supercritique, (G. Charbit, E. Badens , O. Boutin. 2003).

Le dioxyde de carbone supercritique (CO₂-sc) est le fluide le plus couramment utilisé car il présente les avantages d'être :

- Non toxique, de haute pureté, bon marché et bénin pour l'environnement,
- Chimiquement inerte et possède une faible réactivité,
- Naturel, abondant, inodore et non inflammable,
- Gazeux aux conditions atmosphériques,
- Parfaitement miscible avec les gaz tels que H₂ et O₂, (A. Benmansour.,1993),
- Permet de solubiliser des composés apolaires et de faibles poids moléculaires,
- Admet des coordonnées critiques peu élevées qui permettent des températures opératoires modérées.

Ces coordonnées sont répertoriées dans le tableau (III.2) suivant:

**Tableau III-2: Coordonnées critiques du CO₂**

Température (K) (°C)		Pression (bar)	Masse volumique (Kg.m ⁻³)
304,21	31,06	73,825	464

III.5.1. les domaines d'application industriels du CO₂-sc

Toutes ces propriétés font de lui un fluide idéal pour les applications dans les domaines suivants :

- Dans le nucléaire, pour la décontamination des produits. (J. Pelletier),
- Dans le domaine électronique et mécanique pour le dégraissage et le nettoyage de précision des pièces,
- Dans l'agroalimentaire ou la décaféination reste l'application majeure. 50% du café décaféiné produit dans le monde est obtenu par extraction au CO₂ supercritique, mais beaucoup d'extrait d'épices et d'aromates sont disponibles par le même procédé,
- Dans l'industrie pharmaceutique et chimie fine, pour la purification d'actifs de synthèse, l'extraction de principes actifs naturels, et l'encapsulation pour les systèmes contrôlés, (C. Erkey. 2000),
- Dans le domaine chimique où le CO₂ supercritique offre un bon pouvoir solvant dit « à géométrie variable », des vitesses de réaction élevée et une bonne séparation des produits,
- Dans le domaine biochimique où il ouvre de nouveaux horizons pour les réactions enzymatiques,
- Dans le cosmétique et la parfumerie ; les procédés supercritiques certifiés BIO sont des outils performants pour le traitement des produits naturels,
- Employé comme solvant ou anti-solvant, le CO₂-sc permet d'atteindre des taux de sursaturations très élevés dans des conditions homogènes, des poudres fines et sèches



sont ainsi obtenues, sans étape de séchage supplémentaire, (F. Cansell, S. Rey , P. Beslin .1998),

- Une de ses utilisations les plus récentes a été réalisé par Le CEA (le commissariat à l'énergie atomique) qui mène des recherches draconiennes dans le domaine. Le résultat le plus spectaculaire est celui du nettoyage des pièces mécaniques avec une haute efficacité, en toute sécurité et sans produire le moindre rejet, ceci grâce à l'utilisation du CO₂-sc, aussi efficace que le meilleur des solvants mais nullement polluant, permettant d'atteindre des performances très proches du nettoyage de précision (1µg/cm²). (CEA Technologies 2001).
- L'ICMCB (Institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux) a réalisé des études de recherche sur la synthèse et l'élaboration de matériaux en milieux fluides supercritiques, comme il est parvenu à produire des poudres nanostructurées métallique, oxyde ou nitrure, de taille comprise entre 10 nanomètres et 10 micromètres. Au sein du même institut, le pôle "Chimie en milieux fluides supercritiques" possède une expertise unique en Europe sur la réactivité chimique en milieux fluides supercritiques pour la synthèse, l'élaboration des matériaux et le traitement des déchets.(www.icmcb.u-bordeaux.fr).
- Extraction solide-fluide et fractionnement des liquides :

C'est historiquement la première utilisation du CO₂-sc à l'échelle industrielle. Ces procédés sont également les procédés les plus aboutis. L'extraction des solides est réalisée en batch ou en semi-continu, avec une boucle continue de CO₂. Celui-ci liquide pompé depuis son réservoir est chauffé et pressurisé pour atteindre les conditions supercritiques. Il est alors introduit dans l'autoclave d'extraction rempli de particules solides, où il se charge en extrait. Lors, de la détente l'extrait est précipité dans les séparateurs, et le CO₂ gazeux est condensé pour être recyclé, (M. Saucé .2001).

De même le fractionnement des liquides est réalisé dans des colonnes garnies à contre-courant. Dans ce cas, la boucle de CO₂ est identique à celle utilisée pour le traitement des solides, mais le procédé fonctionne en continu. (Figure III.10). Ces procédés sont économiquement très performants. [Revue scientifique Archimex]

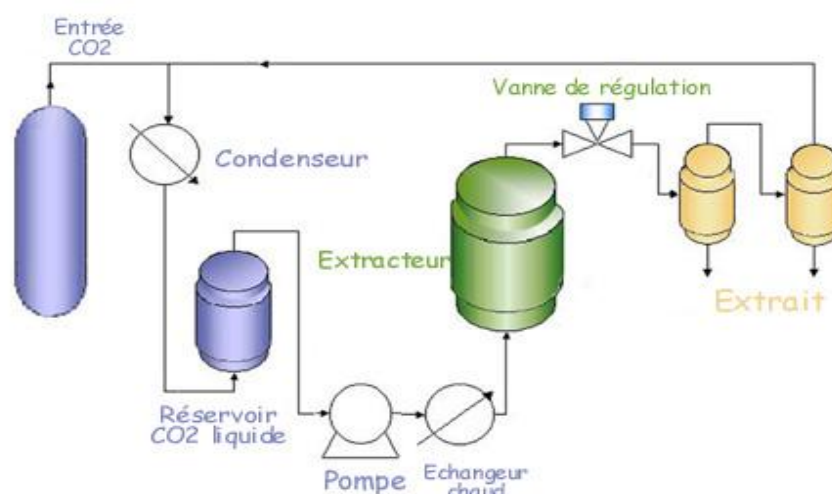


Figure III-10: Dispositif d'une extraction de solide par CO₂ supercritique

III.5.2 Désorption du charbon granulaire activé :

Lors d'une désorption le pouvoir solvant du CO₂-sc ainsi que sa faible viscosité et sa grande diffusivité lui permettent une meilleure pénétration dans les particules poreuses du charbon d'où une bonne dissolution des substances organiques contenues dans les pores du solide.

Les procédés de désorption utilisés au cours des régénérations des charbons exigent la connaissance des paramètres suivants :

- Les vitesses de transfert de matière (les données cinétiques); étant donné que le CO₂-sc présente une masse volumique élevée pour des viscosités relativement faibles (tableau (III-2), ceci implique que la viscosité cinématique ν de ces fluides est faible comparée à celle des liquides et des gaz permettant ainsi un transfert de matière relativement rapide dans le solide. (M. McHugh, V. Krukonis. 1986).
- La solubilité des solutés (les données thermodynamiques).

Notre étude, consiste à régénérer le charbon granulaire activé AC40 chargé en méta-xylène par désorption par le dioxyde de carbone supercritique, nous considérons donc le système méta-xylène/CO₂. Les xylènes qui sont des hydrocarbures polluants, plus spécialement des dérivés du benzène et des hydrocarbures aromatiques, tels le benzène ils possèdent une structure plane ce qui leur permet d'être stable. Ils sont solubles dans les alcools et les éthers (Annexe III).



Chapitre IV



Chapitre IV : Modélisation de la désorption

IV.1. Introduction

Après la purification des effluents par le charbon activé, il est nécessaire de régénérer cet adsorbant, pour des considérations économiques évidentes. Cette étape, importante, du processus, est réalisée par la désorption de ce polluant. Elle est généralement mise en œuvre dans des lits fixes, dans lesquels, la colonne, remplie d'adsorbant saturé, est alimentée en continu par le solvant, constituant la phase d'extraction. Dans notre cas, le solvant utilisé est le CO₂ supercritique.

Le dimensionnement de telles installations, l'optimisation du choix du charbon activé, de la capacité d'adsorption, du compromis entre la hauteur de la zone de transfert de matière, dans le lit de désorption et des pertes de charge, ainsi que l'étude de l'impact de la modification de la composition du mélange d'alimentation (concentration, composés) ou du flux à traiter, nécessitent de nombreux essais qui peuvent être longs et coûteux. L'alternative qui consiste à optimiser un procédé est plus économique sur un simulateur que sur un pilote ou sur une installation réelle. D'où l'importance de développer une méthode rapide, fiable et économique, pour prédire les performances d'un lit fixe. C'est le but principal de la modélisation, consistant en l'élaboration d'un modèle mathématique.

Ce modèle mathématique doit être l'outil permettant le développement du procédé (ou l'extrapolation des résultats) du pilote de laboratoire à l'échelle industrielle. Il doit, en outre, permettre de généraliser les résultats expérimentaux (dans des conditions données) à d'autres conditions opératoires et à d'autres matériaux que ceux étudiés.

De plus, le modèle ne doit pas être simplement un outil mathématique, mais doit refléter une parfaite connaissance des processus physiques qui interviennent, à différentes échelles (lit, particules solides), à partir de la connaissance des structures de ses deux systèmes et également à partir des observations expérimentales.

En fait, un modèle mathématique n'intégrant pas la texture du matériau et les paramètres du processus, ne peut avoir qu'une validité limitée, bien qu'il puisse corrélérer ou ajuster de manière très satisfaisante les résultats expérimentaux.

Pour mener à bien l'élaboration du modèle de désorption, il est fondamental d'identifier les différents mécanismes et phénomènes qui entrent en jeu, lors de ce processus.



En fait, il existe trois phénomènes indissociables lors de la régénération des matrices solides :

1) La désorption proprement dite, qui consiste en la rupture des liaisons entre les molécules du soluté et la surface du solide et dont on peut rendre compte par les vitesses d'adsorption et de désorption, et à l'équilibre par l'une des différentes isothermes connues.

2) Les différentes cinétiques de transferts qui dépendent des résistances aux transferts de masse, dans les pores du grain, dans le film externe entourant la particule, et dans le fluide entre les particules, formant le lit. Les cinétiques de transfert dépendent également des forces motrices dans les pores, et dans le film externe entourant la particule. Ces mêmes forces motrices, ne sont pas indépendantes de l'équilibre de partage du soluté dans la phase fluide à l'intérieur des pores et le solide (désorption) et de l'équilibre de partage du soluté dans la phase fluide (solubilité).

3) La solubilité du soluté dans la phase fluide entre les particules, mais également, dans la phase fluide à l'intérieur des pores.

Relier ces trois phénomènes, qui sont les aspects-clés, semble donc la manière privilégiée de décrire le processus de régénération et le fait d'intégrer la solubilité dans la phase supercritique, relie les variables opératoires (T , P , ρ) aux performances du procédé.

L'influence de la température et de la pression sur les performances du procédé a été soulignée par l'ensemble des auteurs, et des conditions optimales de fonctionnement, ont été mise en évidence.

Cependant, il faut souligner que les influences de ces paramètres ne se manifestent pas toujours avec la même intensité et de manière concomitante. Il serait, alors, superflu de compliquer inutilement les équations décrivant le processus. Des hypothèses simplificatrices sont généralement mises en évidence, ce qui permet d'aboutir à des équations permettant souvent des solutions analytiques et rendant compte de manière très satisfaisante du processus.

Plus les hypothèses sont nombreuses, plus l'application du modèle est généralisable à différentes conditions opératoires et hydrodynamiques, mais la résolution de tels systèmes, devient plus complexe. Cependant, le développement de l'outil informatique a facilité la résolution numérique de systèmes de plus en plus complexes et de plus en plus proches et

représentatifs des cas réels et qui permettent, en définitive d'avoir une meilleure prédiction avec une fiabilité satisfaisante.

IV.2. Régénération en lit fixe.

Le processus de désorption est le plus souvent mis en œuvre dans un lit fixe (figure IV.1), constitué de particules de charbon activé granulaire. Le lit est traversé par le courant de fluide qui s'enrichit progressivement par le soluté qui est désorbé, et qui est, ensuite, transféré de la phase solide vers la phase fluide.

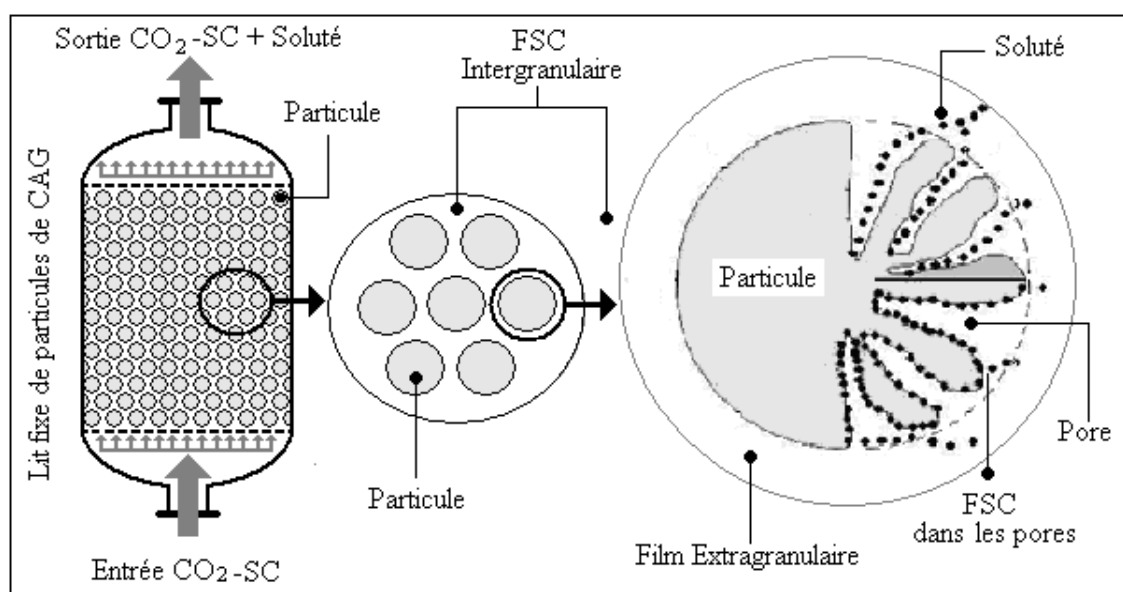


Figure IV. 1 : Description du processus de régénération en lit fixe

La figure (IV.2) met en évidence la présence d'une zone désorbée (S), où il n'y a plus de transfert de masse et qui diminue progressivement, et une zone de désorption (D) active, dans laquelle se déroule le transfert de masse.

Cette figure représente également l'évolution de la concentration du soluté à la sortie de la colonne et la progression du front de désorption au sein du lit fixe avec le temps. Cette allure des profils de concentration, à la sortie du lit (ou courbe de percée) a été notée pour tous les résultats expérimentaux et met en évidence une dispersion des profils de désorption.

Cette dispersion est une fonction complexe de tous les effets de dispersion dans le système. Ces forces dispersives sont dues à :

- la dispersion axiale ;
- la résistance dans le film ;
- toutes les résistances à travers la particule.



Tous ces effets seront examinés, plus attentivement, au cours de ce chapitre.

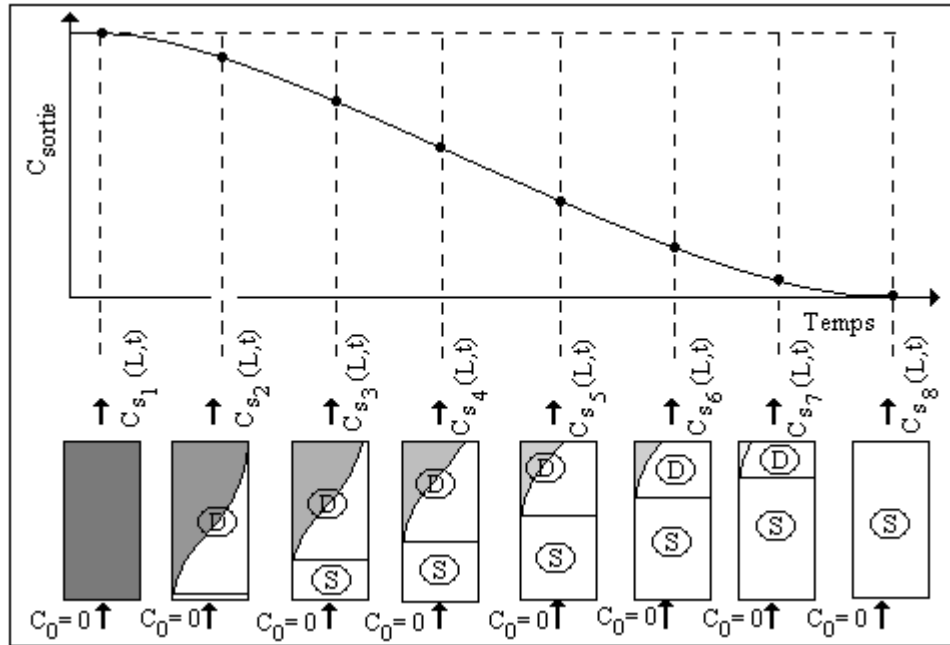


Figure IV.2 : Courbe de percée et évolution du front d'onde lors de la désorption

Ces observations font apparaître que lors de la régénération en lit fixe, nous avons, simultanément, les phénomènes suivants :

- 1) La désorption de l'adsorbat fixé sur la surface du solide ;
- 2) L'écoulement du fluide à l'intérieur des pores des particules ;
- 3) Le transfert de l'adsorbat du solide vers le courant fluide ;
- 4) L'écoulement du courant fluide dans le lit fixe. Cet écoulement se produit à travers les espaces intergranulaires entre les particules solides.

Ces différents aspects doivent, donc, être pris en compte lors de l'élaboration du modèle de désorption. Dans ce qui suit, ces différents phénomènes seront examinés.

En conclusion, il est possible de résumer, ces différents processus et dire que la modélisation de la désorption fait appel simultanément à l'équilibre de désorption, la cinétique de transfert dans le grain et dans la phase fluide, et à l'hydrodynamique de la colonne.



La figure (IV.3) représente l'enchaînement de ces différents modules.

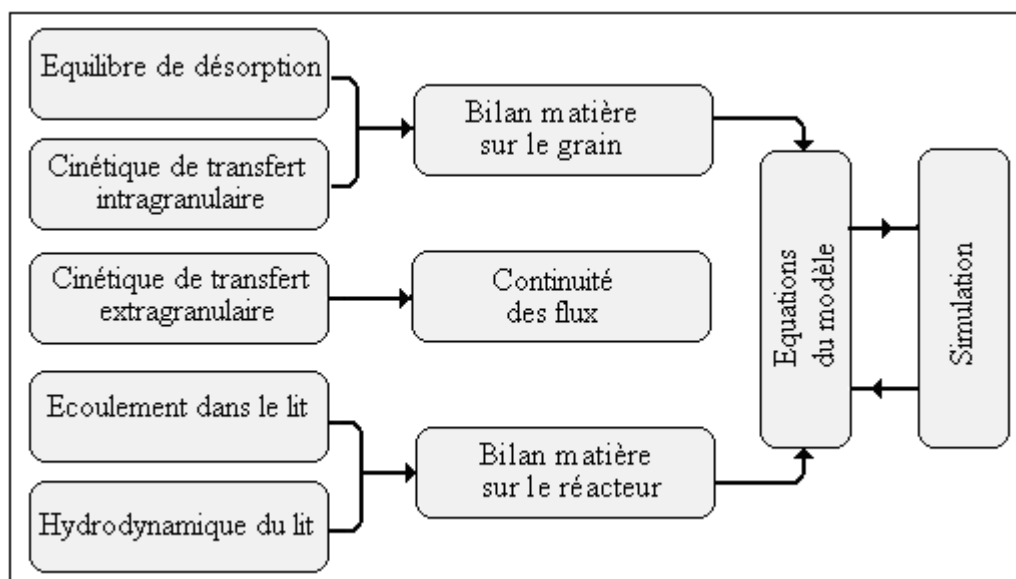
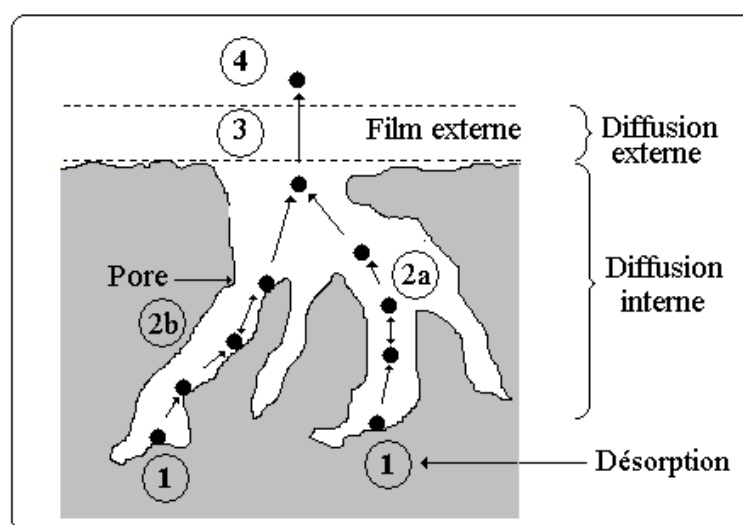


Figure IV.3 : Etapes d'une modélisation globale de la désorption.

Afin de parvenir à une modélisation globale, il est indispensable d'établir les équations propres à chaque module et celles décrivant l'interdépendance de ces modules. A ce titre, la description des processus physiques intervenant à chaque étape du processus global de désorption est nécessaire et primordiale.

IV.3. Description du phénomène de désorption

La désorption d'un soluté s'effectue selon une succession d'étapes cinétiques. Ces quatre phases sont, résumées sur la figure (IV.4).



**Figure IV.4 : Les étapes de la désorption sur un grain du charbon actif.**

1. Désorption.
2. Diffusion interne : Elle correspond au transfert du composé de l'intérieur des pores jusqu'à la surface du charbon actif. Cette étape peut se réaliser suivant deux processus :
 - diffusion superficielle (2a) où la molécule se déplace d'un site d'adsorption à un autre en restant à l'état adsorbé;
 - diffusion poreuse (2b) où la molécule diffuse dans la phase fluide à l'intérieur des pores jusqu'à la surface du grain.
3. Diffusion externe : Elle correspond au transfert du composé de la surface du grain à travers la couche limite entourant le grain jusqu'au sein de la phase fluide. Cette étape correspond à une diffusion moléculaire. L'épaisseur du film diffusionnel dépend de l'intensité de l'agitation ou du degré de turbulence dans le réacteur.
4. Transport du composé dans la phase fluide.

Ces étapes s'effectuant en série, la plus lente impose sa loi cinétique. Pour la plupart des auteurs, les étapes (1) et (4) sont rapides. Par conséquent, c'est le transfert de masse externe et la diffusion interne (superficielle et/ou poreuse) qui régissent la cinétique de désorption. Plusieurs modèles, prenant en compte préférentiellement tel ou tel coefficient, afin de simplifier le problème, ont été élaborés.

D'autre part, la différence entre les coefficients (D_p) et (D_s) n'est pas toujours faite par les auteurs, qui les regroupent parfois sous un seul coefficient de diffusion effectif (D_e), (Noll et col., 1992).

IV.4. Les phénomènes de transfert dans le grain

Nous allons, dans ce qui suit, décrire les différentes étapes de la désorption et considérer les différents paramètres intervenant dans les équations constitutives des flux de transfert, lors des différentes étapes.

IV.4.1. La diffusion interne

Après la désorption, qui est généralement considérée comme instantanée, les molécules de soluté diffusent dans les pores (selon les mécanismes décrits plus haut) vers la surface de la particule.

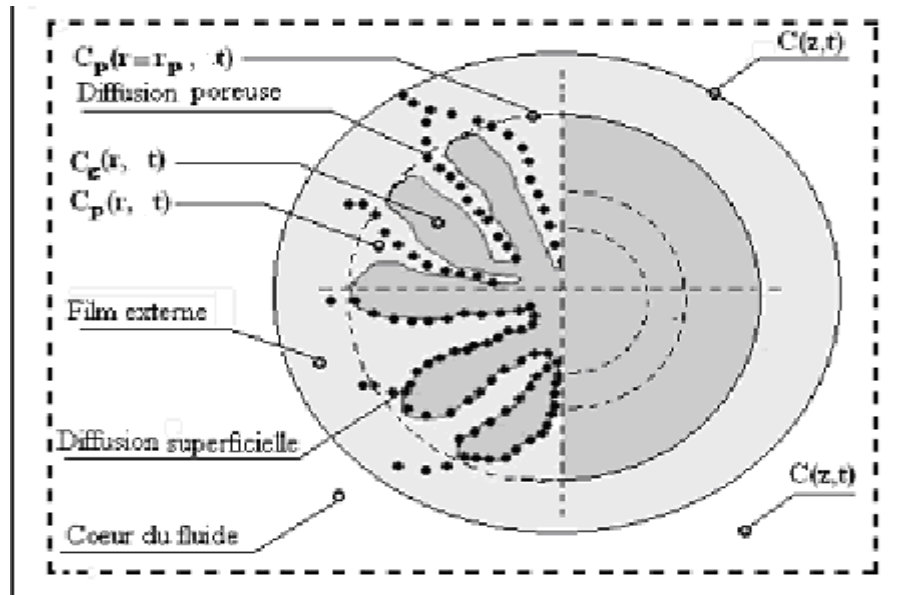


Figure IV. 5 : Bilan dans le grain de charbon actif.

Dans la figure, ci-dessus, $C_p(r,t)$ et $q(r,t)$ sont respectivement, la concentration en composé dans la phase fluide supercritique et la quantité adsorbée dans la phase solide, en un point donné à l'intérieur du grain de charbon actif.

$C(z,t)$ est la concentration en composé au cœur de la phase gazeuse et $C_s(z,t)$ la concentration en composé à l'interface fluide-solide.

$\bar{q}(z,t)$ est la quantité adsorbée sur l'ensemble de la particule constituant la phase solide.

Après désorption, les molécules du soluté vont ensuite diffuser à l'intérieur des grains de charbon actif. Cette diffusion peut se faire, soit par la phase fluide qui remplit les pores, c'est la diffusion poreuse, soit à l'état adsorbé dans le cas de la diffusion superficielle ou diffusion de surface. Ces deux mécanismes peuvent intervenir séparément ou en même temps.

IV.4.1.1. Diffusion poreuse

Le transfert de l'adsorbé se fait par diffusion dans le fluide contenu dans les pores de la matrice solide. En général, la diffusion poreuse est caractérisée par un coefficient de diffusion poreuse D_p ($m^2 \cdot s^{-1}$). Il est défini en considérant que la densité de flux J_p est la contribution de la composante diffusive à travers la loi de Fick et de la composante convective. Elle s'exprime par la relation suivante :



$$J_p = C_p U_p - \varepsilon_p D_p \frac{\partial C_p}{\partial r} \quad (\text{IV.1})$$

où : $\frac{\partial C_p}{\partial r}$: gradient de la concentration ; J_p : densité de flux de matière ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) ; D_p : coefficient de diffusion poreuse ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) ; ε_p : porosité de la particule et U_p : vitesse moyenne du fluide dans les pores. Cette vitesse est peu importante et les compositions assez faibles, si bien que le terme $C_p U_p$ est négligé. Le flux dans les pores devient, alors :

$$J_p = -\varepsilon_p D_p \frac{\partial C_p}{\partial r} \quad (\text{IV.2})$$

Cette diffusion peut se faire selon différents mécanismes selon que le régime diffusionnel soit de type moléculaire, de type Knudsen ou encore intermédiaire (Régime de transition).

IV.4.1.2. Diffusion superficielle

Le transport de l'adsorbat se fait à l'état adsorbé à l'intérieur des pores. Cette étape est caractérisée par le coefficient de diffusion de surface D_s [m^2/s].

Ce mode de transport est le plus compliqué, parmi les processus de diffusion intervenant dans les pores.

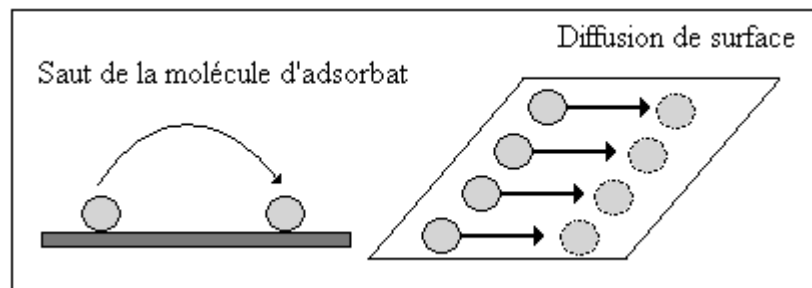


Figure IV.6 : Schéma du mécanisme de la diffusion de surface

La contribution de la diffusion superficielle augmente pour les particules plus larges et plus denses, qui sont de ce fait, plus facilement condensables. Ash, Barrer et Pope (1963) mirent en évidence, que dans les charbons microporeux, le flux de surface était prédominant et qu'il était à son maximum lorsque la monocouche approchait de sa saturation.

Il existe plusieurs définitions du flux de diffusion surfacique, dans la littérature. Cette multitude de définitions, nous semble provenir de la difficulté à définir le gradient de concentrations et plus précisément, la direction du flux de cette diffusion.



En faisant l'hypothèse d'une diffusion unidirectionnelle radiale, on peut écrire :

$$J_s = -(1 - \varepsilon_p) D_s \frac{\partial C_g}{\partial r} \quad (\text{IV.3})$$

Dans le cas où l'équilibre à l'intérieur des pores obéit à la loi de Henry ($C_g = K C_p$), on peut écrire :

$$J_s = -(1 - \varepsilon_p) D_s K \frac{\partial C_p}{\partial r} \quad (\text{IV.4})$$

Dans le cas plus général, où ($C_g = f(C_p)$), on a :

$$J_s = -(1 - \varepsilon_p) D_s f'(C_p) \frac{\partial C_p}{\partial r} \quad (\text{IV.5})$$

En introduisant la densité apparente des particules ρ_p , et en se rappelant que le volume de la particule dans la définition de (C_g) est le volume de la particule, excluant le volume des pores, le flux de matière J_s peut également, de manière plus simple, s'écrire :

$$J_s = -\rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial r} \quad (\text{IV.6})$$

où ρ_p : la masse volumique de la particule (kg/m^3).

La détermination expérimentale de ce coefficient est difficile car la diffusion poreuse est toujours présente.

Généralement, l'hypothèse est faite, qu'à haute température, la diffusion superficielle devient négligeable par rapport à la diffusion poreuse. A partir de cette considération, Schneider et Smith (1968) ont établi une procédure pour mesurer D_s . Le flux dans la phase gazeuse est déterminé à haute température en supposant D_s négligeable. Le flux dû à la diffusion poreuse à basse température est ensuite extrapolé puis soustrait du flux mesuré à cette même température. Le résultat de cette opération permet d'estimer le flux dû à la diffusion superficielle. Ces auteurs ont obtenu des valeurs pour le système propane-gel de silice allant de $7,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ à 50°C à $28,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ à 125°C .

Tien (1994) rapporte une corrélation initialement proposée par Sladek et al. (1974), de D_s avec la chaleur d'adsorption et un coefficient m dépendant de la nature de la liaison entre les molécules d'adsorbats et les sites d'adsorption ainsi que du matériau.



Schork et Fair (1988) utilisent ce type de corrélation mais introduisent en plus le facteur de tortuosité. Ils obtiennent des valeurs D_s de $4,0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ à 21 °C pour le système propane-charbon activé.

IV.4.1.3. Diffusion combinée

La diffusion combinée est une description plus générale de la diffusion interne, qui prend en compte les deux mécanismes de diffusion cités précédemment. Il est possible de définir un coefficient de diffusion effective (D_e) faisant intervenir les coefficients (D_s) et (D_p). Le flux de matière (J_C) s'écrit de la façon suivante :

$$J_C = -\varepsilon_p D_p \frac{\partial C_p}{\partial r} - (1 - \varepsilon_p) D_s \frac{\partial C_g}{\partial r} = -\varepsilon_p D_p \frac{\partial C_p}{\partial r} - (1 - \varepsilon_p) D_s f'(C_p) \frac{\partial C_p}{\partial r} \quad (\text{IV.7})$$

Ce qui donne :

$$J_C = -[\varepsilon_p D_p + (1 - \varepsilon_p) D_s f'(C_p)] \frac{\partial C_p}{\partial r} = -D_e \frac{\partial C_p}{\partial r} \quad (\text{IV.8})$$

avec :

$$D_e = \frac{\varepsilon_p D_p}{(1 - \varepsilon_p) f'(C_p)} + D_s \quad (\text{IV.9})$$

On peut également écrire :

$$J_C = -\varepsilon_p D_p \frac{\partial C_p}{\partial r} - \rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial r} = -\rho_p D_e \frac{\partial q}{\partial r} \quad (\text{IV.10})$$

avec :

$$D_e = \frac{\varepsilon_p D_p}{f'(C_p) \rho_p} + D_s \quad (\text{IV.11})$$

Dans ce cas précis, le coefficient de diffusion effective D_e est défini en supposant le gradient de concentration dans la phase adsorbée et $f'(C)$ représente l'isotherme d'équilibre $q=f(C_p)$.

Le problème de la détermination du mécanisme de diffusion interne est difficile à résoudre. Souvent, le choix de l'un ou l'autre des mécanismes est basé sur l'accord entre les modèles de prédiction et l'expérience (Tien, 1994).

IV.4.2. Le transfert externe



La diffusion de la molécule de la surface externe de l'adsorbant vers le cœur de la phase fluide constitue une des principales étapes du procédé de désorption. Elle est caractérisée par le coefficient de transfert du film externe k_f , exprimé en m/s.

Pour cette étape, on suppose que le transfert de la molécule se fait sous l'effet d'un gradient de concentration linéaire dans la couche interfaciale entourant la particule. La densité de flux de matière J_f est :

$$J_f = \frac{D_M}{\delta}(C - C_s) = k_f(C - C_s) \quad (\text{IV. 12})$$

où D_M est le coefficient de diffusivité moléculaire en (m^2/s) ; δ est l'épaisseur de la couche limite entourant la particule en (m) et C et C_s les concentrations sur les deux bords du film.

La valeur de k_f dépend des conditions opératoires, de la particule, de l'adsorbat, et notamment de son coefficient de diffusion moléculaire D_M .

IV.5. Transfert de matière dans le lit

IV.5.1. Introduction

Dans le réacteur réel, les molécules séjournent dans le volume pendant des temps de séjour « t » qui dépendent notamment de la nature des écoulements des phases (Profils hydrodynamiques) et de la géométrie du réacteur. Ces temps de contact peuvent s'écarter notablement du temps séjour moyen « $\overline{t_s}$ ».

De plus, dans un milieu hétérogène, constitué d'une phase fluide supercritique (FSC) et une phase solide, constituée de grains de charbon activé (GAC), les temps de contact entre phases peuvent être variables lors de la traversée du lit. Il existe donc une distribution des temps de séjour, et cette dispersion a une influence sur les performances du réacteur.

En effet, lors du transfert de masse extragranulaire, le gradient de concentration du soluté et la non uniformité du flux du fluide, donnent lieu à la dispersion de l'adsorbat dans la direction du flux, par la dispersion axiale, et dans la direction perpendiculaire, par la dispersion, radiale.

Cet écart par rapport à l'écoulement idéal, c'est-à-dire piston, est pris en compte par l'introduction des coefficients de dispersion axiale (D_{az}) et de dispersion radiale (D_{ar}).

La dispersion axiale a des effets néfastes car elle tend à réduire le gradient de concentration dans la direction de l'écoulement, et donc de la force motrice. Elle est



généralement causée par le profil radial de vitesse, la diffusion turbulente, et dans ce cas particulier, également par le mélange turbulent provenant de la séparation et de la recombinaison du flux autour des particules. Cette dispersion est donc fonction des conditions opératoires, de la nature des écoulements, mais aussi de la géométrie du réacteur.

La dispersion axiale est caractérisée par un coefficient D_{az} qui s'identifie le plus souvent au coefficient de diffusion turbulente D_t qui en est la cause principale.

On procède par analogie avec la diffusion bien que le phénomène de diffusion soit d'ordre moléculaire et que par contre le phénomène de dispersion axiale se situe sur le plan macroscopique. En effet, les deux, présentent des caractères statistiques communs : pour tous les deux, l'effet global résulte de la répétition d'un très grand nombre de fois d'événements partiels qu'il n'est pas nécessaire (ni d'ailleurs possible) de connaître en particulier.

IV.5.2. Equation constitutive du flux

Dans le cas de l'écoulement piston, le flux de l'adsorbat, traversant le lit, s'exprime par :

$$J_L = \varepsilon_1 \left(U_z C - D_M \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (\text{IV.13})$$

où : J_L est le flux de l'adsorbat, en (mole/m³. s) ; U_z , la vitesse superficielle interstitielle dans le lit, en (m/s) ; C , la concentration moyenne de l'adsorbat au sein du lit, en (mole/m³) ; D_M , le coefficient de diffusion moléculaire en (m²/s) et ε_1 , l'indice de vide du lit.

Dans le cas de l'écoulement selon le Modèle Piston Dispersif, ou Dispersed Plug Flow (PDF), et en présence de la dispersion radiale, le flux s'exprime comme la somme d'une composante axiale (J_{Lz}) et radiale (J_{Lr}) en coordonnées cylindriques :

$$J_{Lz} = U_z C - D_z \frac{\partial C}{\partial z} \quad (\text{IV.14})$$

$$J_{Lr} = U_r C - D_r \frac{\partial C}{\partial r_c} \quad (\text{IV.15})$$

où (D_z) et (D_r) sont les coefficients de dispersion axiale et radiale, U_r , la composante de la vitesse du fluide dans la direction radiale et r_c le rayon de la colonne. Dans ces conditions, l'équation (IV.13) est réécrite de la manière suivante :

$$J_L = \varepsilon_1 \left(U_z C - D_z \frac{\partial C}{\partial z} + U_r C - D_r \frac{\partial C}{\partial r_c} \right) \quad (IV.16)$$

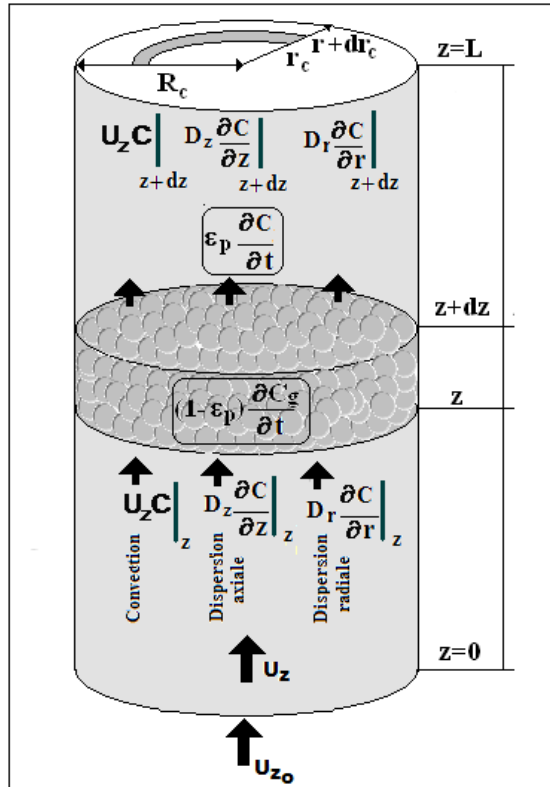


Figure IV.7: Bilan de matière sur un lit poreux fixe.

IV.6. Les différentes approches de modélisation

Trois différentes approches sont, en général, utilisées pour la modélisation mathématique de la régénération :

- Modèles empiriques basés sur une approche globale (similaire à la cinétique des réactions chimiques) de la cinétique de régénération, incluant les effets des résistances au transfert de matière et d'équilibre. Parmi ces modèles, on peut citer le modèle à cinétique de désorption de 1^{er} ordre de Tan et Liou (1989). Ces modèles sont de portée limitée.
- Modèles basée sur l'analogie entre les transferts de masse et de chaleur. Les résultats sur les transferts de chaleur dans les grains solides sont relativement nombreux, et les modèles proposés ont été abondamment étudiés et des solutions (J., Crank.1958) sont disponibles. Ces solutions peuvent être aisément appliquées au problème considéré en utilisant les analogies appropriées et les critères adéquats.



- Modèles basés sur les bilans de masse différentiels dans le lit et dans le grain. Il s'agit de la méthodologie habituellement requise pour formuler mathématiquement un processus de génie chimique.

IV.6.1. Modèles globaux (basés sur les bilans différentiels)

C'est l'approche générale d'un problème de génie chimique, faisant intervenir l'écriture :

- des équations de conservation,
- des lois d'équilibre,
- des lois cinétiques de transport,
- des conditions initiales et conditions aux limites.

Chaque système d'équations décrit une configuration correspondant à un modèle particulier rendant compte de :

- Type d'écoulement de la phase fluide (supercritique) dans le lit ou hydrodynamique,
- Nature des écoulements dans le grain de charbon : influence des différentes résistances au transfert de masse dans le grain et dans le film ou existence de conditions d'équilibre,
- Type d'équilibre (Langmuir, Freundlich, linéaire...).

Mais en définitive, c'est également, l'expérience qui contribue à la sélection d'un modèle particulier.

L'établissement d'un modèle nécessite les étapes suivantes :

1. Poser les hypothèses générales concernant la géométrie du lit, les propriétés physico-chimiques du fluide, la vitesse superficielle du fluide, la porosité du lit et de la phase solide.
2. Ecrire les équations de bilan sur la phase fluide et sur la phase solide en faisant les hypothèses sur l'écoulement dans le lit et de la nature des résistances au transfert de masse dans le solide et dans la couche limite entourant celui-ci. Ces hypothèses découlent principalement des résultats expérimentaux.
3. Identifier les paramètres à corrélérer et à ajuster.



4. Résolution : analytique ou numérique
5. Validation du modèle

1. Hypothèses générales : un certain nombre d'hypothèses sont nécessaires pour modéliser le système de régénération :

- a) Le système de régénération est assimilé à un lit fixe avec deux phases : une phase statique constituant le solide (grains de charbon activé) contenant le soluté et une phase fluide mobile, constituée du fluide supercritique représentée par un modèle dispersif avec dispersion axiale ou plus simplement par le modèle piston.
- b) Le débit de solvant, sa densité et sa viscosité sont considérés constants, du fait que les gradients de température et de chaleur le long de la colonne sont négligés.
- c) La vitesse superficielle (U_z) du fluide est constante
- d) La porosité du lit (ε_l) est considérée comme constante.

2. Equations de conservations : Pour écrire les équations de conservation, il est d'abord nécessaire de poser les hypothèses générales du modèle, ensuite de faire une description du processus de désorption (dont dépendent les transferts dans le grain) et de la géométrie du lit (dont dépendent les conditions aux frontières).

IV.6.1.1. Conservation sur le grain

Il s'agit d'écrire le bilan de l'adsorbat transféré, dans le grain. Avec les hypothèses que le grain est sphérique, que la diffusion est unidirectionnelle et radiale et que la diffusion est poreuse et de surface, l'équation générale de conservation est :

$$(E - S) \pm R = A \quad (\text{IV.17})$$

où : (E-S) représente la différence entre le flux (J_c) de soluté à l'entrée et à la sortie et est exprimée par ($-\text{div}(J_c)$), R est le terme dû à la réaction et qui nul ici, A représente le terme d'accumulation du soluté, dans le solide.

Expression pour le flux combiné (J_c)



(J_C) , désignant le flux du soluté dans le grain, il concerne le transport de ce dernier dans les pores et sur la surface du grain :

$$J_C = (J_P) + (J_S) \quad (IV.18)$$

En général, le flux s'exprime par :

$$J_C = \varepsilon_p (U_p C_p - D_p \text{grad}(C_p)) + (1 - \varepsilon_p)(U_s C_g - D_s \text{grad}(C_g)) \quad (IV.19)$$

La vitesse moyenne du fluide dans les pores (U_p) et sur la surface des grains (U_s) est assez réduite, de même que les compositions, si bien que les termes $U_p C_p$ et $U_s C_g$ peuvent être négligés. Ceci est généralement admis dans le cas de la diffusion dans les solides, ce qui en tenant compte de la porosité du grain ε_p (supposée la même sur la surface et dans le volume), conduit à :

$$J_C = \varepsilon_p (-D_p \text{grad}(C_p)) + (1 - \varepsilon_p)(-D_s \text{grad}(C_g)) \quad (IV.20)$$

Pour déterminer $\text{grad}(C_p)$ et $\text{grad}(C_g)$, il faut au préalable connaître la direction dans laquelle a lieu la diffusion. Avec une bonne approximation, on peut affirmer que la diffusion est radiale. Cette approximation très valable pour la diffusion dans les pores est assez discutable dans le cas de la diffusion de surface.

Dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle radiale, on a, pour un grain sphérique :

$$\text{grad}(C_p) = \frac{\partial C_p}{\partial r} ; \text{grad}(C_g) = \frac{\partial C_g}{\partial r} \quad (IV.21)$$

Accumulation

Du fait de la désorption et de la variation de la concentration du soluté dans le fluide à l'intérieur des pores (C_p) et dans le solide (C_g), l'accumulation a lieu dans les pores et à l'intérieur du grain :

$$A = A_p + A_g \quad (IV.22)$$

avec :

$$A_p = \varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} \quad (IV.23)$$

$$A_g = (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial C_g}{\partial t} \quad (IV.24)$$

Suite à ces considérations, il vient :



$$-\operatorname{div}\left(\varepsilon_p (-D_p \operatorname{grad}(C_p)) + \varepsilon_p (-D_s \operatorname{grad}(C_g))\right) = \varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial C_g}{\partial t} \quad (\text{IV.25})$$

ou :

$$-\operatorname{div}\left(\varepsilon_p (-D_p \operatorname{grad}(C_p)) + (-D_s \operatorname{grad}(C_g))\right) = \varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial C_g}{\partial t} \quad (\text{IV.26})$$

Ce qui donne :

$$\frac{1}{r^2} \varepsilon_p D_p \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \varepsilon_p D_s \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_g}{\partial r} \right) = \varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial C_g}{\partial t} \quad (\text{IV.27})$$

Ce qui réécrit autrement donne :

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} + \frac{(1 - \varepsilon_p)}{\varepsilon_p} \frac{\partial C_g}{\partial t} = \frac{D_p}{\varepsilon_p} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) + \frac{D_s}{\varepsilon_p} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_g}{\partial r} \right) \quad (\text{IV.28})$$

Dans le cas d'une isotherme linéaire ($C_g = KC_p$), l'équation précédente peut être réécrite de manière à obtenir l'expression familière de la deuxième loi de Fick, faisant intervenir, uniquement les concentrations dans le fluide à l'intérieur des pores.

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = D_{\text{app}} \nabla^2 C_p \quad (\text{IV.29})$$

avec :

$$D_{\text{app}} = \frac{\varepsilon_p D_p + (1 - \varepsilon_p) K D_s}{\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) K} \quad (\text{IV.30})$$

La diffusivité apparente décrit l'approche du système vers l'état d'équilibre. C'est une fonction composée de la diffusivité poreuse et superficielle, ainsi que de loi d'équilibre.

Certains auteurs font intervenir un coefficient de diffusion effective, (D_e), tenant compte des deux types de diffusion (D_p et D_s), ce qui conduit à :

En utilisant l'équation constitutive du flux (J_C) basée sur le coefficient de diffusion effective (D_e), c'est-à-dire :

$$J_C = -\left[\varepsilon_p D_p + (1 - \varepsilon_p) D_s f'(C_p)\right] \frac{\partial C_p}{\partial r} = -D_e \frac{\partial C_p}{\partial r} \quad (\text{IV.31})$$

où :

$$D_e = \frac{\varepsilon_p D_p}{(1 - \varepsilon_p) f'(C_p)} + D_s \quad (\text{IV.32})$$

il vient, pour la conservation dans le grain :



$$-\operatorname{div}\left(-D_e \frac{\partial C_p}{\partial r}\right) = \varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} \quad (\text{IV.33})$$

c'est-à-dire :

$$D_e \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) = \varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} \quad (\text{IV.34})$$

IV.6.1.2. Conservation sur le lit

L'équation constitutive du flux dans le lit a déjà été établie, et trouvée égale à :

$$J_L = \varepsilon_1 \left(U_z C - D_z \frac{\partial C}{\partial z} + U_r C - D_r \frac{\partial C}{\partial r_c} \right) \quad (\text{IV.35})$$

Après le choix d'un volume de contrôle pour le système, l'équation générale de conservation de l'adsorbat dans la colonne de désorption donne :

$$\underbrace{\text{Source}}_{(1)} + \underbrace{\text{Flux entrant}}_{(2)} - \underbrace{\text{Flux sortant}}_{(3)} - \underbrace{\text{Disparition due à la réaction chimique}}_{(4)} = \underbrace{\text{Accumulation}}_{(5)} \quad (\text{IV.36})$$

Généralement, dans le cas de la désorption, les termes (1) et (4) sont nuls.

Dans le cas du processus de désorption, tel que décrit plus haut, le terme d'accumulation possède deux contributions :

dans la phase fluide :

$$\varepsilon_1 \Omega \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right) dz \quad (\text{IV.37})$$

dans la phase solide :

$$(1 - \varepsilon_1) \Omega \left(\frac{\partial C_g}{\partial t} \right) dz \quad \text{ou} \quad (1 - \varepsilon_1) \Omega \rho_p \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right) dz \quad (\text{IV.38})$$

où C_g est la concentration du soluté dans la phase solide exprimée en mole/m³ et q la même composition, mais exprimée en mole/kg et Ω , l'aire de la section droite de la colonne.

On a également :



$$\left\{ \underbrace{\text{Flux entrant}}_{(2)} - \underbrace{\text{Flux sortant}}_{(3)} \right\} = -\text{div}(\mathbf{J}_L) = -\text{div} \left(\varepsilon_1 \left(U_z C - D_z \frac{\partial C}{\partial z} + U_r C - D_r \frac{\partial C}{\partial r_c} \right) \right) \quad (\text{IV.39})$$

Après substitution de chaque terme dans l'équation (1), on obtient, pour $\varepsilon_1, D_z,$
et D_r, U_z et U_r constants :

$$-\varepsilon_1 U_z \frac{\partial C}{\partial z} + \varepsilon_1 D_z \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right) - \varepsilon_1 U_r \frac{1}{r_c^2} \frac{\partial}{\partial r_c} (r_c^2 C) + \varepsilon_1 D_z \frac{1}{r_c^2} \frac{\partial}{\partial r_c} \left(r_c^2 \frac{\partial C}{\partial r_c} \right) \quad (\text{IV.40})$$

$$-\varepsilon_1 \frac{\partial C}{\partial t} - (1 - \varepsilon_1) \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (\text{IV.41})$$

La quasi-totalité des auteurs négligent la dispersion radiale, notamment (Tien, 1994, Ruthven, 1984). Cette hypothèse parfaitement légitime si la hauteur de la colonne est nettement supérieure au diamètre, a pour effet de simplifier énormément l'équation de bilan, sans pour autant introduire une source d'erreur notable :

$$-\varepsilon_1 U_z \frac{\partial C}{\partial z} + \varepsilon_1 D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \varepsilon_1 \frac{\partial C}{\partial t} - (1 - \varepsilon_1) \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (\text{IV.42})$$

C'est l'équation de base relative au bilan de l'adsorbat dans le lit fixe de particules. C'est une équation différentielle partielle (PDE) parabolique qui traduit le fait que l'écoulement du fluide obéit au modèle « Piston-Dispersif ».

Les deux premiers termes correspondent au flux convectif dû au mouvement d'ensemble du fluide et à la dispersion axiale, le troisième et le quatrième terme, représentent, respectivement, l'accumulation dans le fluide entre les grains et dans le solide.

Pour simplifier cette équation et permettre une solution analytique du problème, certains auteurs négligent la dispersion axiale, ce qui serait légitime dans le cas où l'écoulement peut être raisonnablement assimilé à un écoulement piston. Cette hypothèse serait valable, si d'après Thomas et Qureshi (1971) et Raghavan et Ruthven (1983), les conditions suivantes sont respectées :

$$\left(\frac{\text{Diamètre de la colonne}}{\text{Diamètre des particules}} \right) > 35 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\text{Longueur de la colonne}}{\text{Diamètre des particules}} \right) > 75$$

Dans de telles conditions, l'équation de bilan sur l'adsorbat, relative au lit fixe se réduit à :



$$-\varepsilon_1 U_z \frac{\partial C}{\partial z} - \varepsilon_1 \frac{\partial C}{\partial t} - (1 - \varepsilon_1) \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (\text{IV.43})$$

Les équations précédentes relative au bilan sur le lit contiennent deux variables dépendantes, C et q ; par conséquent, une équation reliant C et q est nécessaire pour résoudre le problème. De quelle nature est, ou, devrait être cette équation ?

Pour répondre à cette question, il faut noter qu'au cours du processus de désorption, la molécule de soluté, après l'étape de désorption qui est régie par l'équilibre de désorption, devra être transférée de la phase solide vers le sein du fluide à travers plusieurs résistances au transfert de masse.

Il faut donc écrire également le bilan du soluté dans le grain. Pour décrire le flux à travers le grain et écrire l'équation de conservation du soluté dans la phase solide, il faut tenir compte des différentes étapes décrites plus haut.

L'intégration, même numérique, de l'équation (IV.42) est assez compliquée, et généralement, différentes hypothèses, suivant les configurations que l'on a, peuvent être émises pour la simplifier et rendre sa résolution possible.

La résolution de l'une des équations de bilan sur le lit nécessite la connaissance de :

- Conditions initiales : c'est-à-dire le profil des concentrations dans le fluide et dans le solide au début de l'opération.
- Conditions aux frontières : exprimant les continuités des flux aux interfaces et la géométrie du réacteur.
- La vitesse de désorption : tenant compte des différentes étapes et de la modélisation propre de ce processus particulier, intragranulaire. Cette vitesse, s'exprime par la relation :

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = f(q, C_p) \quad (\text{IV.44})$$

L'équation de bilan sur le lit (IV.42) constitue l'équation de base pour la modélisation du processus de désorption ; cependant, son intégration est assez difficile et de nombreux auteurs négligent certains phénomènes de dispersion et différentes hypothèses peuvent être émises pour simplifier cette équation. En fait, on peut avoir autant de modèles que d'hypothèses simplificatrices.



IV.6.1.3. Détermination des paramètres de transfert de matière

L'établissement des équations de conservation sur le grain et sur le lit a fait apparaître plusieurs paramètres liés au transfert de matière. Nous décrivons dans ce qui suit les différentes méthodes de calcul de ces facteurs.

Diffusivité moléculaire

Les conditions opératoires dans la colonne étant dans le domaine supercritique, il faut estimer la diffusivité moléculaire dans ces conditions. Nous allons, cependant commencer par donner l'expression de la diffusivité moléculaire pour les gaz, qui est valable pour des conditions moyennes.

Plusieurs relations permettant de calculer les coefficients de diffusion ont été proposées. Parmi ces différentes possibilités, dans le cas de gaz à une pression inférieure à 10 atmosphères, le coefficient de diffusion moléculaire d'une espèce A dans B peut être calculé par les équations suivante (Fuller et Giddings, (1965) et Fuller et Col., (1966)) :

$$D_M = \frac{0,001 T^{1,75}}{P \left((\sum V_A)^{1/3} + (\sum V_B)^{1/3} \right)^2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} \quad (\text{IV.45})$$

ou : V_A et V_B sont les volumes moléculaires.

La relation de Chapman-Enskog (), s'écrit :

$$D_M = 1,858 \cdot 10^{-7} \frac{T_{3/2}}{P \cdot \sigma_M^2 \cdot \Omega_D} \left(\frac{M_A + M_B}{M_A M_B} \right)^{1/2} \quad (\text{IV.46})$$

où : σ_M est la paramètre de Lennard-Jones en (Å), Ω_D est la fonction potentiel de Lennard-Jones (adimensionnelle).

Les relations pour prédire la diffusivité dans les conditions supercritiques sont peu nombreuses, ou alors d'un emploi peu commode. Parmi les plus utilisées, on peut citer celles de Catchpole O., J., et M., R., King (1984), dérivée de la théorie de Enskog pour la diffusion dans les gaz, et celle de Sun C., K., et Chen H., (1986) basée sur la théorie de Stoke-Einstein relative aux liquides.

La relation de Catchpole et King pour laquelle l'erreur relative est inférieure à 10 % est :

$$D_M = 5,152 D_C T_r \left(\rho_r^{-2/3} - 0,4510 \right) \left(\frac{R}{X} \right) \quad 1 < \rho_r < 2,5 \quad (\text{IV.47})$$



avec :

$$\begin{cases} R = 1,0 \pm 0,1 & 2 < X \\ R = X^{0,17} \pm 0,1 & 2 < X < 10 \\ R = 0,664 X^{0,17} & 2 < X < 10 \quad (\text{Pour composé cyclique}) \end{cases} \quad (\text{IV.48})$$

et :

$$X = \frac{\left(1 + \left(\frac{V_{C,\text{Soluté}}}{V_{C,\text{Solvant}}}\right)^{1/3}\right)^2}{1 + \left(\frac{M_{\text{Solvant}}}{M_{\text{Soluté}}}\right)} \quad (\text{IV.49})$$

où : D_C est la diffusivité du solvant par rapport à lui-même (self-diffusivity), R : le facteur de correction, X : le paramètre de mass, V_C : le volume critique, M : la masse moléculaire, T_r et ρ_r : respectivement, la température réduite et la masse volumique réduite.

La relation de Sun et Chen s'écrit :

$$D_M = 1,2310^{-14} \frac{T}{\mu_{\text{Solvant}}^{0,796} V_{C,\text{Soluté}}^{0,503}} \quad [\text{m}^2/\text{s}] \quad (\text{IV.50})$$

où : μ_{Solvant} est la viscosité du solvant en pa.s et $V_{C,\text{Soluté}}$, le volume critique du soluté (en m^3/kmole).

Diffusivité poreuse

Pour déterminer le coefficient de diffusion poreuse D_p , il faut donc, au préalable, identifier le régime d'écoulement dans les pores du solide par le calcul du nombre de Knudsen (N_K) :

$$N_K = \frac{\lambda}{d_p} \quad (\text{IV.51})$$

avec :

$$\lambda = \frac{k.T}{\pi.(d_m)^2.P.\sqrt{2}} ; (d_m, \text{étant le diamètre de la molécule}) \quad (\text{IV.52})$$

La valeur de du nombre de Knudsen dépend du régime de diffusion. Pour des pores assez larges, (ou des densités moléculaires assez élevées) la fréquence des collisions entre les molécules du soluté et la paroi des pores est assez faible et l'on est en régime de diffusion moléculaire, par contre, si la taille des pores diminue ou la pression diminue, les collisions entre les molécules et la surface des pores deviennent significatives et doivent être prises en



compte : la diffusion de Knudsen intervient. Pour des fréquences de collisions intermédiaires, le régime est dit de transition.

Dans le cas où la pression du système est assez élevée, c'est-à-dire précisément dans le cas où le fluide est dans les conditions supercritiques, on peut aisément envisager, d'une part une densité moléculaire assez élevée (ce qui a pour but de favoriser les chocs molécules-molécules et donc de favoriser le régime de diffusion moléculaire) et d'autre part, les grandes valeurs de la pression, laissent envisager un libre parcours moyen assez réduit (ce qui a pour effet, encore d'augmenter la fréquence des collisions molécules-molécules et favoriser le régime de diffusion moléculaire).

Il faut, cependant, souligner que la distribution de la taille des pores dans le charbon activé est assez large (de 2 à 100 nm) et que pour certains micropores, le régime peut être de transition, et le calcul de D_p nécessitera alors la connaissance du coefficient de diffusion Knudsen D_K .

Les limites de ces trois régimes de diffusion sont représentées sur la figure ci-dessous :

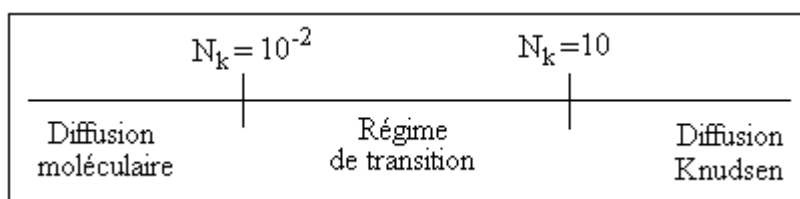


Figure IV.8 : Régimes de diffusion dans les pores

Dans le cas où le régime de diffusion est moléculaire, le transfert est cependant ralenti du fait de la tortuosité car les pores ne sont ni cylindriques ni droits. La tortuosité (τ) tend à rendre compte de l'effet combiné de l'orientation aléatoire des pores et de la variation de leur diamètre. La tortuosité est un facteur géométrique qui dépend uniquement de la particule et est indépendant de la température et de la nature du composé adsorbé. Une relation souvent utilisée indique que la tortuosité varie de manière inversement proportionnelle à la porosité.

Les tortuosités importantes et les faibles coefficients de diffusivité sont généralement obtenus pour des particules très compactes, faiblement poreuses, pour des adsorbants, tels que le gel de silice et l'alumine, les valeurs de (τ) se situent en général entre 2 et 6. Satterfield (1987) et Noll et al. (1992) proposent une tortuosité de 4.

On accède donc à D_p par la relation semi-empirique suivante :

$$D_p = \frac{D_M}{\tau} \quad (\text{IV.53})$$



ou encore par la relation de Hirschfelder et col. (1954) :

$$D_p = \frac{\varepsilon}{\tau} D_M \quad (\text{IV.54})$$

où : D_M : est le coefficient de diffusion moléculaire en phase supercritique ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) et τ , le facteur de tortuosité.

Plusieurs relations permettant de calculer les coefficients de diffusion moléculaires dans les conditions supercritiques ont été proposées. Parmi celles-ci, l'expression de Catchpole et col. (1995) est la plus utilisée, nous l'examinerons ultérieurement.

Si le régime diffusionnel est essentiellement de type Knudsen (caractérisé par une prédominance des chocs molécules-paroi), la diffusivité dans les pores doit être calculée en utilisant le coefficient de diffusion Knudsen (D_K) calculé selon la relation de Kennard (1938) :

$$D_K = 9700 \bar{r}_p \left(\frac{T}{M} \right)^{0.5} \quad (\text{IV.55})$$

où T : température (K), \bar{r}_p : le rayon moyen des pores, est exprimé en (cm), M : masse molaire en (g/mole) et D_K est obtenu en (cm^2/s).

Si les deux mécanismes de diffusion moléculaire et de diffusion Knudsen interviennent en même temps, (D_p) est déterminé de la manière suivante :

$$\frac{1}{D_p} = \frac{\tau}{\varepsilon_p} \left(\frac{1}{D_M} + \frac{1}{D_K} \right) \quad (\text{IV.56})$$

Coefficient de transfert de matière k_f

La valeur de k_f dépend des conditions opératoires, notamment hydrodynamiques. Il dépend également des dimensions de la particule et de la diffusivité de l'adsorbat.

Les expressions pour l'estimation de k_f sont, le plus souvent, données par des corrélations qui font intervenir des nombres adimensionnels tels que : Sherwood (Sh), Reynolds rapporté à la particule (Re_p) et Schmidt (Sc).

Le nombre adimensionnel caractérisant le transfert de masse externe est appelé le nombre de Sherwood et est noté :

$$\text{Sh} = \frac{d_p \cdot k_f}{D_M} \quad (\text{IV.57})$$



$$Re_p = \frac{U_s d_p}{\nu} = \frac{U_s d_p \rho_f}{\mu} \quad (IV.58)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_M} = \frac{\mu}{\rho_f D_M} \quad (IV.59)$$

où d_p est le diamètre de la particule (en m), U_s la vitesse superficielle (en m/s), μ et ν les viscosités dynamique (en kg/(m.s) ou Pa.s) et dynamique (en m²/s), ρ_f la masse volumique du fluide.

De très nombreuses corrélations ont été proposées pour déterminer le nombre de Sherwood à partir des nombres de Reynolds associés à la particule et du nombre de Schmidt, dans les conditions ordinaires. Pour les conditions supercritique, ces relations sont, par contre, assez peu nombreuses. Le tableau, ci-dessous, rassemble quelques-unes de ces relations.

Tableau IV.1 : Corrélations pour déterminer k_f

Corrélations	Conditions	Auteurs
$Sh = \frac{0,357}{\varepsilon_1} Re_p^{0,64} Sc^{0,33}$ (IV.60)	Lit fixe ; $3 < Re_p < 900$ Conditions ordinaires	Petrovic et Thodos (1968)
$Sh = 2,0 + 0,6 Re_p^{0,5} Sc^{0,33}$ (IV.61)	Lit fixe Conditions ordinaires	Ranz et Marshall (1952)
$Sh = 1,65 Re^{0,49} Sc^{0,33}$ (IV.62)	Lit fixe Conditions ordinaires	Wilke et Hougen (1952)
$Sh = 2,0 + 1,1 Re^{2/3} Sc^{1/3}$ (IV.63)	$3 < Re_p < 10^4$ Conditions ordinaires	Wakao et Funazukuri (1978)
$k_f = 2,4 U_s R'e_p^{-0,66} Sc^{-0,58}$ (IV.64) $R'e_p = \frac{U_s d_p \rho_f}{\mu \varepsilon_1}$ (IV.65)	$0,08 < R'e_p < 125$; Conditions ordinaires	Williamson et col. (1963)
$Sh = 0,82 Re^{2/3} Sc^{1/3}$ (IV.66)	$3 < Sc < 11$; $1 < Re_p < 70$ Conditions supercritiques	Catchpole et col. (1991)
$Sh = 0,38 Re^{0,83} Sc^{1/3}$ (IV.67)	Conditions supercritiques	Tan et col. (1988)

Coefficient de dispersion axiale



Quand un fluide s'écoule à travers un lit fixe, formé d'un assemblage de particules, constituant un milieu poreux, il y a une tendance à l'apparition d'un mélange axial. Tous les mécanismes qui contribuent à ce mélange sont regroupés ensemble dans un seul coefficient, caractérisant ce phénomène.

Il existe un très grand nombre de travaux sur cet effet, suivant la nature des fluides, les géométries des lits et les propriétés des particules solides. Le choix de la corrélation appropriée doit se faire avec beaucoup de soin, car la dispersion des résultats obtenus par le calcul avec différentes corrélations, est très importante.

Dans le domaine supercritique, en revanche, les études sont très peu nombreuses, parmi elles, celle de Tan et Liou (1989).

Généralement, les corrélations pour la prédiction du coefficient de dispersion axiale sont données à l'aide de corrélations entre des nombres adimensionnels, tels que ceux de Re , Sc (déjà étudiés) et celui particulier de Peclet (Pe). Quand il est rapporté à la particule, ce nombre est défini par :

$$Pe_p = \frac{r_p U_z}{D_z} \quad (IV.68)$$

Sur le tableau suivant, on présente quelques corrélations relatives aux lits fixes, parmi les plus utilisées :

Tableau IV.2 : Corrélations pour déterminer D_z

Corrélations	Conditions	Auteurs
$Pe_p = 0,817 Re_p^{0,265} Sc^{0,919}$ (IV.69)	Lit fixe Conditions supercritiques	Tan et Liou (1989)
$\frac{\varepsilon_1 D_z}{D_M} = 1,317(\varepsilon_1 Re_p Sc)^{1,392}$ (IV.70)	Lit fixe, $\varepsilon_1 Re_p Sc > 0,3$ Conditions ordinaires	Funazukuri et col. (1998)
$D_z = \frac{D_M}{\varepsilon_1} (20 + 0,5 Re_p Sc)$ (IV.71)	Lit fixe Conditions ordinaires	King et Bott (1993)
$\frac{D_z}{U_z r_p} = \frac{20}{Re Sc} + \frac{1}{2}$ (IV.72)	Lit fixe Conditions ordinaires	Wakao et col. (1974)
$D_z = D_M [0,67 + 0,5(Re Sc)^{1,2}]$ (IV.73)	Lit fixe Conditions ordinaires	Slaney et Bhamidimarri (1998)

IV.6.1.4. Formulation générale de l'équation de bilan de masse



Pour résoudre l'équation de bilan sur le lit (IV.42), et déterminer les profils de concentration, il faut poser les conditions initiales et aux limites ainsi que les expressions de la vitesse de désorption (obtenue par le bilan sur le grain) et de la vitesse de transfert au cœur de la phase fluide.

La méthode générale comprend, donc, les équations de bilan de masse décrivant le profil de concentration dans deux sous-systèmes :

- a) l'équation de bilan de masse dans la colonne ;
- b) l'équation de bilan de masse dans la particule solide.

Pour le lit

L'équation décrivant la distribution des concentrations le long de la colonne en tenant compte de la porosité du lit, de la dispersion axiale, de la convection et de la vitesse de transfert dans la particule, a été déterminée et est de la forme :

$$\varepsilon_1 \frac{\partial C}{\partial t} = \varepsilon_1 D_z \frac{\partial C}{\partial Z} - U_z \varepsilon_1 \frac{\partial C}{\partial Z} - (1 - \varepsilon_1) \frac{\partial \bar{C}_g}{\partial t} \quad (\text{IV.74})$$

ou en remplaçant \bar{C}_g par \bar{q} :

$$\varepsilon_1 \frac{\partial C}{\partial t} = \varepsilon_1 D_z \frac{\partial C}{\partial Z} - U_z \varepsilon_1 \frac{\partial C}{\partial Z} - \rho_p \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \quad (\text{IV.75})$$

Ici, \bar{C}_g et \bar{q} sont les concentrations moyennes dans la particule, exprimées par rapport à C_g ou par rapport à q :

$$\bar{q} = \frac{3}{r_p^3} \int_0^{r_p} r^2 q(r) dr \quad (\text{IV.76})$$

L'équation (IV.75), peut être mise sous la forme générale :

$$\varepsilon_1 \frac{\partial C}{\partial t} = \varepsilon_1 D_z \frac{\partial C}{\partial Z} - U_z \varepsilon_1 \frac{\partial C}{\partial Z} - (1 - \varepsilon_1) a_p J_p \Big|_r \quad (\text{IV.77})$$

où $J_p \Big|_r$ est la vitesse de transfert de masse dans la particule, par unité d'aire interfaciale et par unité de volume du lit.

Si les particules sont sphériques et de rayon r_p , l'aire interfaciale par unité de volume du lit est :

$$a_p = \frac{3(1 - \varepsilon_1)}{r_p} \quad (\text{IV.78})$$



Les conditions aux limites de l'équation (IV.77) prennent, généralement la forme :

$$z = 0 \quad C = C_0(t) \quad (\text{IV.79})$$

$$z = L \quad \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad (\text{IV.80})$$

Plus rigoureusement, on peut imposer des conditions plus adéquates à une dispersion axiale à l'entrée de la colonne.

$$z = 0 \quad Dz \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} = Uz(C|_{z=0} - C_0) \quad (\text{IV.81})$$

Pour une colonne suffisamment longue, l'utilisation de l'équation (IV.79) est suffisante.

Pour la particule

L'équation de bilan de masse décrivant la distribution des concentrations dans la particule, peut prendre, comme il a été souligné précédemment, plusieurs formes. Parmi les différentes formes de cette expression, l'écriture sous la forme suivante est la plus commode, tout en restant, en même temps assez générale :

$$D_e \frac{1}{r^2} \left(r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) = \varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial r} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} \quad (\text{IV.82})$$

L'écriture des conditions limites et initiales permet de résoudre l'équation précédente et d'introduire le coefficient de transfert dans le film k_f :

$$r = 0 \quad \left(\frac{\partial C_p}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 ; \quad \left(\frac{\partial q}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad (\text{IV.83})$$

$$r = r_p \quad De \left(\frac{\partial C_p}{\partial r} \right)_{r=r_p} = -k_f (C - C_p|_{r=r_p}) \quad (\text{IV.84})$$

L'examen des conditions initiales requière une attention particulière car le stade initial peut se présenter selon les deux situations suivantes :

- a) la colonne est initialement vide de soluté
- b) la colonne est initialement équilibrée avec le soluté



$$\begin{cases} C_p(t = 0) = C_{p_0} \\ q(t = 0) = q_0 \end{cases} \quad 0 \leq r \leq r_p \quad t \leq 0 \quad (\text{IV.85})$$

IV.6.1.5. Modèles particuliers

En partant des équations générales des bilans de masse relatives au lit et au grain, on peut dériver différents modèles, en faisant des hypothèses sur trois points importants :

- 1) les caractéristiques du transfert de matière dans le lit ;
- 2) la cinétique de désorption du grain ;
- 3) la nature de la relation d'équilibre de désorption.

Par caractéristiques du transfert de masse dans la colonne, on entend :

- a) nature du régime d'écoulement dans le lit (stationnaire ou instationnaire) ;
- b) nature des résistances au transfert de masse (dispersion axiale, radiale).

Les hypothèses sur la cinétique de désorption sont formulées sur le choix d'une étape limitante (diffusion poreuse, de surface, transfert extragranulaire et nature de l'écoulement dans le grain (moléculaire, Knudsen, poiseuille, de surface)).

La nature de l'isotherme d'équilibre de désorption entre l'adsorbat et l'adsorbant a une très grande importance sur la complexité du problème car elle détermine la relation entre la concentration dans le solide (q) et dans le fluide (C_p). Une isotherme linéaire simplifierait de manière conséquente les équations du problème, ce qui peut souvent conduire à une solution analytique.

A toutes ces hypothèses, on peut ajouter celles que l'on peut formuler sur les écarts entre les compositions en phase fluide et la solubilité du soluté dans le solvant.

Comme il est aisé de le voir, ces différentes hypothèses, mais aussi leurs multiples combinaisons peuvent générer un très grand nombre de modèles, dont l'étude exhaustive n'est pas possible, nous en décrirons quelques uns parmi les plus importants et les plus récurrents.

Modèle de la force motrice linéaire (Linear Driving Force)

Indépendamment des mécanismes de diffusion (poreuse et superficielle) écrits précédemment, il est possible d'exprimer de manière plus simplifiée la diffusion interne en utilisant le modèle du potentiel de transfert linéaire, plus connu sous l'appellation anglaise de



Linear Driving Force (LDF) (Gluckauf et Coates, 1947). Il s'agit de traduire ici le transfert dans la phase solide de manière équivalente à la diffusion externe.

Ce modèle postule que la vitesse de rétention de l'adsorbat dans une particule est linéairement proportionnelle à la force motrice. Cette dernière est définie comme la différence entre la quantité adsorbée q_s à l'interface charbon actif – phase fluide et la quantité adsorbée \bar{q} au cœur du grain.

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_p (q_s - \bar{q}) \quad (\text{IV.86})$$

où : k_p est le coefficient de transfert intraparticulaire du composé (S^{-1}), \bar{q} correspond à une valeur moyenne de concentration dans la phase adsorbée et non pas à un point fixe. Si la particule est sphérique, \bar{q} est défini comme :

$$\bar{q} = \frac{3}{r_p^3} \int_0^{r_p} q r^2 dr \quad (\text{IV.87})$$

k_p Peut être relié au coefficient de diffusion intraparticulaire effectif D_e d'après Gluckauf (1955) :

$$k_p = \frac{15 D_e}{r_p^2} \quad (\text{IV.88})$$

Dans les cas limites où la diffusion intraparticulaire est contrôlée par la diffusion superficielle ou poreuse, l'expression précédente peut être ramenée aux relations suivantes, respectivement pour la diffusion superficielle et pour la diffusion poreuse :

$$K_p = \frac{15 D_s}{r_p^2} \quad (\text{IV.89})$$

$$K_p = \frac{15 \cdot D_p}{r_p^2 \cdot f'(C) \cdot \rho_p} \quad (\text{IV.90})$$

Modèle de la diffusion externe au grain

L'étape du transfert dans le film entourant la particule est considérée comme limitante. Cette situation apparaît quand la vitesse interstitielle est faible et traduit le fait que la vitesse de désorption dans la particule correspond à la vitesse de transfert de masse dans la couche externe, entourant la particule :



$$\frac{d\bar{q}}{dt} = a_s k_f (C_s - C) \quad (\text{IV.91})$$

où : a_s est la surface spécifique du grain (en m^2/kg) et C_s et C sont les concentrations dans le fluide à la surface du grain et au cœur de la phase fluide.

Modèle de la diffusion poreuse associée à la diffusion externe au grain

Ce modèle traduit la situation où les deux résistances dues à la diffusion poreuse et au transfert externe sont du même ordre et doivent être prises en compte simultanément

Le bilan en phase solide se réduit à :

$$\varepsilon_p D_e \frac{1}{r^2} \left(r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) = \varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial r} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} \quad (\text{IV.92})$$

La condition de continuité des flux à l'interface, fait intervenir le coefficient de transfert k_f et s'écrit :

$$k_f (C_s - C) = \varepsilon_p D_p \frac{\partial C_p}{\partial r} \quad (\text{IV.93})$$

Modèle de la diffusion superficielle homogène (HSDM)

Ce modèle est identique au précédent avec, cependant, la particularité que c'est la diffusion superficielle qui est associée au transfert externe, et sont considérées comme étapes limitantes.

Les équations décrivant le modèle sont analogues à celles du modèle précédent et il s'agit simplement de remplacer (D_p) par (D_s) :

$$D_s \frac{1}{r^2} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) = \frac{\partial q}{\partial t} \quad (\text{IV.94})$$

$$k_f (C_s - C) = \rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial r} \quad (\text{À l'interface}) \quad (\text{IV.95})$$

Théorie de l'équilibre local (LET)

La théorie de l'équilibre qui a comme hypothèse que les résistances au transfert de masse sont négligeables, c'est-à-dire un transfert de masse est infiniment rapide, est



caractérisée par un équilibre entre la phase fluide et la phase solide. Elle est la méthode la plus simple pour décrire les données et résultats de désorption.

Cette théorie pour un système d'adsorption isotherme, a en premier lieu, été développée par Glueckauf (1947). D'autres travaux ont été développés ultérieurement par Rhee, Aris et Amundson (1970) et par Helfferich et Klein (1970).

La théorie a été surtout développée de manière détaillée pour des systèmes sans dispersion axiale ; ce qui permet d'aboutir à des solutions analytiques simplifiées. Le cas où l'effet de la dispersion axiale est considéré a été également étudié et porte le nom du modèle de l'équilibre dispersif ou Equilibrium Dispersive Theory.

Modèle de l'équilibre à écoulement piston

Dans de telles conditions, l'équation constitutive relative au soluté se réduit à :

$$u_z \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\partial \bar{C}_{\text{eq}}}{\partial t} = 0 \quad (\text{IV.96})$$

L'isotherme d'équilibre ayant la forme générale :

$$C_g^* = f(C) \quad (\text{IV.97})$$

Pour un système obéissant à l'isotherme de Langmuir (1918), pour lequel :

$$\frac{C_g^*}{C_{q_s}} = \frac{b_L C}{1 + b_L C} \quad (\text{IV.98})$$

Dans le cas où l'équilibre de désorption obéit à l'isotherme de Langmuir, la solution de l'équation (IV.96) donnant la concentration du fluide en soluté à la sortie de la colonne $z = L$ est : on peut réécrire l'équation (11) sous la forme dimensionnelle ; ce qui donne pour $z = L$:

$$C = \frac{1}{b_L} \left[\left(\frac{b_L C_{q_s} L(1-\varepsilon)}{\varepsilon(u_z t - L)} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right] \quad (\text{IV.99})$$

et pour un équilibre obéissant à l'isotherme de Freundlich définit par :

$$C_g^* = b_F C^n \quad (\text{IV.100})$$

on obtient :



$$C = \left[\left(\frac{n\varepsilon}{b_F(1-\varepsilon)} \right) \left(\frac{u_z t}{L} - 1 \right) \right]^{\frac{n}{n+1}} \quad (\text{IV.101})$$

IV.6.2. Approche empirique :

Modèle de cinétique de premier ordre

C'est un modèle à un seul paramètre « k » développé par Tan et Liou (1989), qui exprime d'une manière globale, les effets des différentes résistances au transfert de masse et de l'équilibre de désorption. Ce modèle néglige la dispersion axiale (et radiale) dans le lit, ce qui donne pour la conservation dans la phase fluide :

$$\varepsilon_1 \frac{\partial C}{\partial t} + U_z \frac{\partial C}{\partial z} = -(1-\varepsilon_1) \frac{\partial C_g}{\partial t} \quad (\text{IV.102})$$

De plus, les auteurs admettent une cinétique de désorption linéaire dans la phase solide exprimée par :

$$\frac{\partial C_g(t)}{\partial t} = -kC_g(t) \quad (\text{IV.103})$$

Les conditions initiales et aux limites sont les suivantes :

$$\begin{cases} \text{Pour la phase fluide : } \begin{cases} t = 0, C = 0 \\ Z = 0, C = 0 \end{cases} \\ \text{Pour la phase solide : } t = 0, C_g = C_{g0} \end{cases} \quad (\text{IV.104})$$

Dans de telles conditions, le modèle admet une solution analytique donnant la concentration du soluté à la sortie du lit ($C(L, t)$) :

$$C(L, t) = \frac{1-\varepsilon_1}{\varepsilon_1} C_{g0} \left[\exp \left\{ -k \left(t - \frac{\varepsilon L}{U_z} \right) \right\} - \exp \{ -kt \} \right] \quad (\text{IV.105})$$

où : $C(L, t)$: concentration, à la sortie du lit, C : concentration dans la phase fluide, C_g : concentration du soluté dans le solide, C_{g0} : concentration du soluté dans le solide à $t = 0$, U_z : vitesse superficielle et k : constante de la cinétique de désorption.

IV.6.3. Analogie entre transfert de matière et de chaleur

Modèle de la sphère isolée



Quand la résistance interne (ou intraparticulaire) au transfert de masse contrôle la vitesse de désorption, ($Bi_m \gg 5$), il est plus opportun de modéliser le processus en considérant uniquement le transfert de masse entre une particule isolée et le solvant supercritique et étendre, ensuite, les résultats à travers tout le lit.

Dans ces conditions, seule l'écriture du bilan de masse dans le grain suffit à décrire la cinétique d'extraction.

Selon le mécanisme de diffusion décrit précédemment, l'équation constitutive du flux résultant des deux types de diffusion (de surface et poreuse), en absence de flux convectif dans les pores et, pour une particule sphérique, s'écrit :

$$J = -\varepsilon_p D_p \frac{\partial C_p}{\partial r} - (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial C_g}{\partial r} \quad (IV.106)$$

Le bilan pour la particule (ENTRÉE-SORTIE = ACCUMULATION), s'écrit :

$$-\text{div}(J) = \varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial C_g}{\partial t} \quad (IV.107)$$

Dans le cas où l'équilibre de partage du soluté entre le solide et le fluide à l'intérieur des pores peut être décrit par une loi (isotherme) linéaire :

$$C_g = K C_p \quad (IV.108)$$

L'équation (IV.20) peut être réécrite sous la forme :

$$\frac{\partial C_g}{\partial t} = \frac{\varepsilon_p D_p (1 - \varepsilon_p K D_s)}{\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p K)} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_g}{\partial r} \right) \quad (IV.109)$$

L'équation se réduit donc à :

$$\frac{\partial C_g}{\partial t} = D_{\text{app}} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_g}{\partial r} \right) \right) \quad (IV.110)$$

où :

$$D_{\text{appf}} = \frac{\varepsilon_p D_p (1 - \varepsilon_p K D_s)}{\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p K)} \quad (IV.111)$$



C'est l'équation, bien familière, de la diffusion de Fick (2^{ème} loi de Fick) où D_{eff} est un coefficient qui tient compte simultanément de la diffusion poreuse et de surface, et de l'équilibre de désorption.

La résolution de cette équation a été abondamment décrite par Crank, Carslaw et Jaeger, pour différentes géométries de la particule et différentes conditions.

- (a) La concentration du soluté est uniforme à travers toute la particule au début de l'opération et égale à C_{g0} à $t = 0$;
- (b) Les résistances dans le milieu entourant la particule sont négligeables, de telle sorte que la concentration à la surface de la sphère demeure constante et égale à C_{ge} en équilibre avec la phase continue (ou phase fluide supercritique) qui demeure, elle-même constante du fait des faibles concentrations en soluté ;
- (c) La diffusion est radiale.

Ces hypothèses se traduisent par :

$$\begin{aligned} t = 0, \quad C_g(r, t = 0) &= C_{g0} \\ r = r_p, \quad C_g(r_p, t) &= C_{ge} \\ r = 0, \quad \left(\frac{\partial C_g}{\partial r} \right)_{r=0} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{IV.112})$$

La solution est donnée par l'expression Crank :

$$\frac{\overline{C_g(t)} - C_{g0}}{C_{ge} - C_{g0}} = \frac{m(t)}{m_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_{\text{eff}} t}{r_p^2}\right) \quad (\text{IV.113})$$

où : $\overline{C_g(t)} = \int_0^{r_p} C_g(r, t) r^2 dr$ représente la valeur moyenne de la concentration du soluté dans la

particule, $\frac{m(t)}{m_\infty}$ représente le rendement de désorption ($W(t)$) et m_∞ est la quantité maximale extractible.



Chapitre V



Chapitre V : Résultats expérimentaux et analyse

Introduction

Les travaux expérimentaux ont été effectués au Laboratoire de Thermodynamique des Milieux Polyphasés de l'ENSIC-Nancy, par J.Benkhadda. (2000), (Equipe Fluides Supercritiques). Les expériences ont été menées dans le but de modéliser les isothermes d'adsorption et de désorption, étape fondamentale et nécessaire pour l'acquisition des données d'équilibre des systèmes (adsorbat-adsorbant-CO₂-SC). Les expériences d'adsorption et de désorption ont été menées de deux manières différentes, selon le but poursuivi.

Soit comme un seul cycle : une fois que le charbon activé est saturé par le m.xylène dans des conditions données (à 40 °C et 115 atm pour une concentration de m.xylène dans le CO₂ de 0.655 mole.Nm⁻³), on réalise la désorption dans les mêmes conditions, afin de déterminer la capacité du charbon activé à subir plusieurs régénérations.

Soit en saturant le charbon avec le m.xylène contenu dans un courant d'azote (à t = 35 °C et pression atmosphérique) avec un débit de 200 ml/mn et une concentration de 0.246 mole.m⁻³. une fois que le charbon est saturé dans ces conditions, on le retire pour le mettre dans la colonne de désorption et réaliser la régénération suivant des conditions données, afin de déterminer l'influence des paramètres tels que la pression, la température et le débit de CO₂.

Les résultats pour la désorption sont présentés dans paragraphe V.2. L'appareillage, la procédure expérimentale ainsi que les conditions expérimentales sont décrits dans les paragraphes V.1.1, V.1.2., et V.1.3.

V.1. Procédure expérimentale et appareillage

V.1.1. Appareillage

Le dispositif expérimental utilisé lors des essais d'adsorption-désorption est présenté sur la figure ci-dessous.

V.1.2. Procédure expérimentale pour la désorption par CO₂-SC

Le CO₂ à 99.995 % de pureté sortant de la bouteille à 50 atm est sous forme gazeuse. Il est liquéfié par le passage dans un échangeur froid, puis pompé à l'aide d'une pompe à



membranes, et envoyé vers un échangeur pour atteindre l'état supercritique. Il percole ensuite à travers la colonne de désorption qui est thermostatée et contenant l'adsorbant à régénérer.

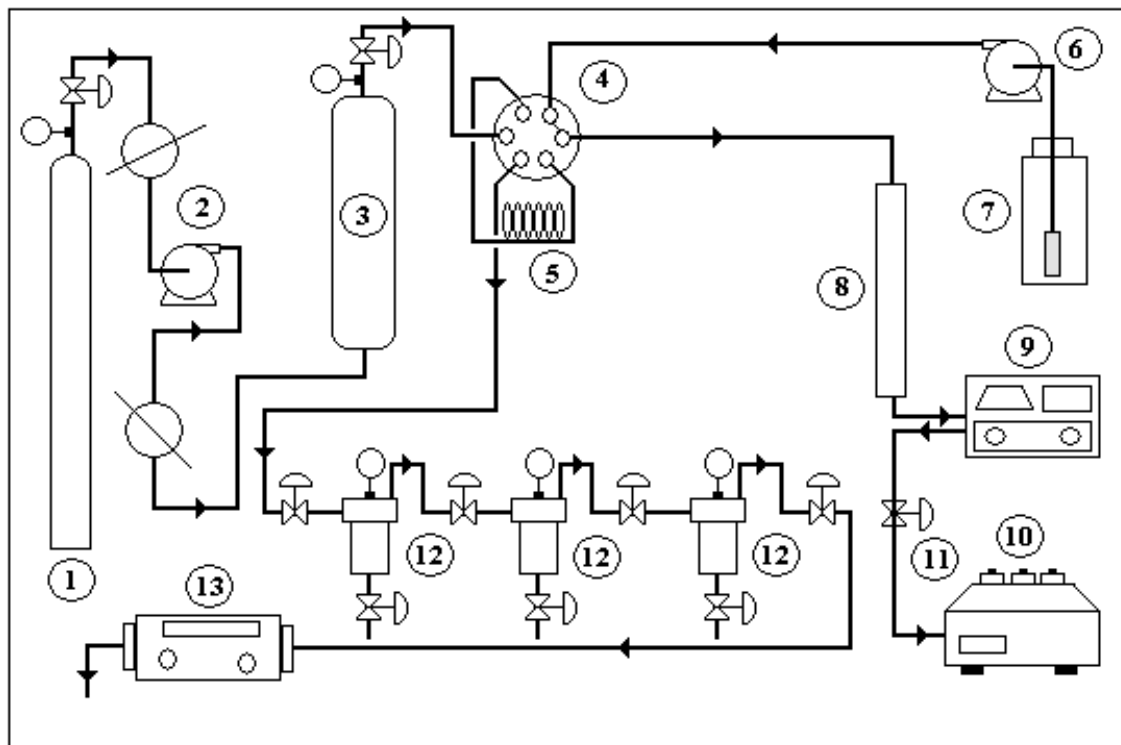


Figure V.1 : Dispositif expérimental

1 : Bouteille de CO₂, 2 : Pompe d'alimentation, 3 : Colonne de désorption, 4 : Vanne à 6 voies, 5 : Boucle d'injection, 6 : Pompe HPLC, 7 : Réservoir de solvant, 8 : Colonne HPLC, 9 : , 10 : , 11 : Vanne, 12 : Séparateurs, 13 : Compteur.

A l'intérieur de la colonne de désorption, l'adsorbant est placé dans un tube cylindrique (diamètre intérieur : $D_c = 19$ mm, Hauteur : $H = 290$ mm), terminé aux extrémités par des frittés.

A la sortie de la colonne, est placée une vanne à six voies qui permet le passage du mélange CO₂-m.xylène par trois voies possibles : une boucle de prélèvement alimentant le dispositif HPLC, un passage par les séparateurs cyclones à détentés successives ou le piège froid contenant le solvant éthanol. Le débit est mesuré à l'aide d'un débitmètre massique. La détente de la pression opératoire à la pression atmosphérique se fait à l'aide de vannes micrométriques.



L'analyse est réalisée soit en ligne à l'aide du dispositif HPLC, soit par prélèvement d'un échantillon de $2\mu\text{l}$ qui est ensuite analysé par CPG, soit par dissolution du m.xylène désorbé dans le piège froid à éthanol. Le schéma du dispositif expérimental est présenté sur la figure (V.1).

V.1.3. Conditions expérimentales

V.1.3.1. Variables opératoires

Les variables opératoires ont été choisies de manière à suivre l'évolution du rendement de la désorption selon les différentes variables opératoires et selon les conditions de stabilité de l'installation, sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau V.1 : Conditions expérimentales

Débit (Q_m [g/mn])	Pression [atm]	Température [K]
3,5	80	313, 323, 333
	100	313, 323, 333
	128	313, 323, 333
9,0	100	313
	128	313
	150	313, 323, 333

V.1.3.2. Adsorbant

Les données relatives au charbon granulaire activé (AC-40) utilisé sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau V.2 : Propriétés du charbon activé granulaire

Masse Volumique du charbon (ρ_S) [kg/m ³]	Masse volumique apparente du charbon (ρ_{chapp} ou ρ_{ch}) [kg/m ³]	Porosité du charbon (ε_p) [-]	Surface spécifique [m ² /g]	Dimension des particules [mm]
1980	805	0,593	1300	$L_{\text{moy}} = 4,72$; $d_{\text{moy}} = 4,15$

A la base de ces données, nous avons calculé le diamètre moyen des particules assimilées à des sphères ; à savoir d_v :



$$d_V = \left(\frac{6V_g}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{V.1})$$

avec V_g , volume du grain et $V_g = \pi(d_{\text{moy}}^2/4).L_{\text{moy}} = 63,813 \text{ mm}^3$. On trouve $d_p = 4.96 \text{ mm}$.

V.1.3.3. Lit de charbon

Le lit fixe est constitué de particules de charbon activé granulaires et, a une densité apparente $\rho_1 = 410 \text{ kg/m}^3$. Cette valeur conduit à une porosité (ε_1) dans le lit de :

$$\varepsilon_1 = 1 - \frac{\rho_1}{\rho_{\text{ch}}} \quad (\text{V.2})$$

soit : 0,490.

La colonne de désorption est un réceptacle cylindrique de longueur, $L_C = 290 \text{ mm}$ de hauteur et de $D_C = 19 \text{ mm}$ de diamètre.

La masse du charbon à régénérer, introduite à chaque essai est de 6 grammes. Dans ces conditions, la hauteur du lit de charbon (H) sera de :

$$H = \frac{m_{\text{ch}}}{S_C \rho_{\text{ch}}} \quad (\text{V.3})$$

avec : m_{ch} , la masse du charbon (soit 6 g) et S_C l'aire de la section droite de la colonne de désorption (soit $2,83 \text{ cm}^2$). On trouve $H = 5,17 \text{ cm}$.

Les données relatives au lit fixe sont récapitulées sur le tableau, ci-dessous :

Tableau V.3 : Caractéristiques du lit fixe de grains de charbon activé granulaire

Masse Volumique apparente du lit (ρ_1) [Kg/m^3]	Porosité du lit (ε_1) [-]	Diamètre du lit (D_C) [mm]	Hauteur du lit (H) [cm]
410	0,490	19	5,17

V.1.3.4. Calcul des différents paramètres et coefficients

Avant de procéder à l'exécution du programme et le tracé des courbes qui en découlent, on doit d'abord calculer toutes les valeurs nécessaires tels les coefficients et les constantes mises en jeu.

On utilisera pour cela les valeurs utilisés lors des expériences effectuées en laboratoire et qui sont comme suit:

$$T = 40^\circ\text{C}$$

$$P = 100 \text{ bars}$$



$D_c=1,9$ cm	(D_c :diamètre interne de la colonne)
$L_c=29$ cm	(L_c :longueur de la colonne)
$S= \pi D_c^2 /4=2,83.10^{-4}$ m ²	(S_c :Aire de la section droite de la colonne)
$m_{char}=6$ gr	(m_{char} :masse de charbon utilisé)
$\rho_L=0,410$ g/cm ³	(la masse volumique du lit fixe)
$\mu =45,39 \cdot 10^{-6}$ Pa.s	(la viscosité du fluide)
$\rho =622$ Kg/m ³	(la masse volumique du fluide)
$Q_m=9$ g/min	(le débit massique du fluide)
$d_p= 4,96 \cdot 10^{-3}$ m	(diamètre moyen des particules extrudés assimilés à des sphères équivalentes).

Le tableau (V.4) ci-dessous regroupe les valeurs des différents paramètres et coefficients calculés et nécessaires pour le tracé des courbes, pour un débit $Q = 9$ g/min, une pression $P=100$ atm et $t=40^\circ\text{C}$.

Tableau V.4 : Différents paramètres et coefficients

Paramètre ou coefficient	Formule utilisée	Valeur calculée	Unité utilisée
H:hauteur du lit de charbon	$H= \frac{mlit}{\rho_L \cdot Sc}$	$5,17.10^{-2}$	[m]
ε_L : indice du vide dans le lit	$\varepsilon_{lit} = 1 - \frac{\rho_L}{\rho_{cha(app)}}$	0,490	-
U_0 : vitesse d'écoulement	$\frac{4 \cdot Q_m}{\rho \cdot \pi \cdot D_c^2}$	$6,34.10^{-4}$	[m/sec]
Re : nombre de Reynolds	$\frac{d_p \rho_f U}{\mu}$	57,77	-
Sc : nombre de Schmidt	$\frac{\mu}{\rho D_{mol}}$	4,56	-
D_Z : diffusion axiale	$\frac{U \cdot d_p}{\varepsilon_L} Re^{-0,265} \cdot Sc^{-0,919}$	$0,89.10^{-7}$	[m ² /sec]
K_f : coefficient de transfert	$0,44 \cdot U_0 \cdot Re^{-0,31} \cdot Sc^{-0,58}$	$1,466.10^{-4}$	[sec ⁻¹]
η : du rendement	$\frac{next}{no} \cdot 100$		[%]



V.2. Résultats expérimentaux

Dans ce paragraphe, nous examinerons successivement, les résultats relatifs à la détermination des isothermes d'adsorption basées sur la mesure des fronts de percée, et les résultats de désorption.

Les résultats d'adsorption permettront de déterminer les paramètres des équations d'isothermes, nécessaires lors de la modélisation du processus de régénération et constituent, de ce fait, un des outils essentiels aux calculs de modélisation.

V.2.1. Equilibre d'adsorption et modélisation des isotherme d'adsorption

Comme il a été, déjà, souligné dans la description de la procédure expérimentale, les expériences de désorption, à des conditions de température et de pression, données, ont été menées, après avoir saturé le charbon en soluté, sous les mêmes conditions.

La saturation a été menée avec un courant de (CO₂-SC/métaxylène) ayant une concentration ([xy]_{CN}), donnée dans les conditions normales, et égale à 0,65509 mole/Nm³.

Dans un premier temps, nous avons calculé les concentrations dans le fluide, sous les conditions supercritiques ([xy]_{SC}) et nous avons modélisé les équilibres d'adsorption, à partir de ces données, en utilisant les isothermes de Langmuir et Freundlich. Nous avons également calculé les constantes d'équilibre (K_{éq}), dans le cas d'une isotherme linéaire. La procédure de calcul est présentée, ci-dessous.

Les données des isothermes sont exprimées en :

$$q = (f[xy]_{CN}) \quad (V.4)$$

où q : quantité de méta-xylène adsorbée en (mole de xylène/kg de charbon) et [xy]_{CN} la concentration de xylène dans le fluide en mole de xylène/Normal m³ de CO₂.

Il s'agit de transformer ces données en :

$$C_g = (f[xy]_{CC}) \quad (V.5)$$

où C_g : quantité de méta-xylène adsorbée en (mole de xylène /m³ de charbon) et [xy]_{CC} la concentration de xylène dans le fluide en (mole de xylène/.m³ de CO₂ (dans les conditions supercritiques)).

$$C_g = q \rho_{\text{charbon_app}} = q \times 805 \text{ [mole}_{(xy)}\text{/m}^3_{\text{charbon}}]$$



On peut, toujours, écrire que la masse de CO₂ mesurée dans les conditions normales est, celle-là même, existante dans les conditions supercritiques :

$$m_{\text{CO}_2(\text{CN})} = m_{\text{CO}_2(\text{CC})} \text{ ou } \rho_{\text{CO}_2(\text{CN})} \cdot V_{\text{CO}_2(\text{CN})} = \rho_{\text{CO}_2(\text{CC})} \cdot V_{\text{CO}_2(\text{CC})}$$

D'autre part (en faisant l'hypothèse que le volume du soluté est négligeable devant celui du CO₂-SC) :

$$[xy]_{\text{CN}} = \frac{n_{xy}}{V_{\text{CO}_2(\text{CN})}} \text{ et } [xy]_{\text{CC}} = \frac{n_{xy}}{V_{\text{CO}_2(\text{CC})}} \quad (\text{V.7})$$

il vient :

$$\frac{[xy]_{\text{CC}}}{[xy]_{\text{CN}}} = \frac{V_{\text{CO}_2(\text{CN})}}{V_{\text{CO}_2(\text{CC})}} = \frac{\rho_{\text{CO}_2(\text{CC})}}{\rho_{\text{CO}_2(\text{CN})}} \quad (\text{V.8})$$

c'est-à-dire :

$$[xy]_{\text{CC}} = [xy]_{\text{CN}} \frac{\rho_{\text{CO}_2(\text{CC})}}{\rho_{\text{CO}_2(\text{CN})}} \quad (\text{V.9})$$

Dans les conditions normales (P=1 atm, T=273 K), $\rho_{\text{CO}_2} = 1,965 \text{ kg/m}^3$ et :

$$[xy]_{\text{CC}} = [xy]_{\text{CN}} \frac{\rho_{\text{CO}_2(\text{CC})}}{1,965} \text{ [kg / m}^3 \text{]}$$

Les résultats de l'adsorption du métaxylène sur le charbon activé (AC-40) en présence de CO₂-SC, pour différentes conditions (de température et de pression) sont représentés sur les tableaux ci-dessous. Sur ces mêmes tableaux, nous présentons les calculs de modélisation.

Tableau V.5 : Isotherme d'adsorption sur charbon activé AC-40 (t= 40 °C ; p=100atm)

Isothermes en coordonnées supercritiques (t=40°C, P=100 atm, $\rho=622 \text{ kg/m}^3$, $\rho_{\text{ch (app)}}=805 \text{ kg/m}^3$)									
[XY] _{CN} (exp)	[XY] _{CC} (exp)	q (exp)	Cg (exp)	ln[XY] _c	ln(Cg)	1/[XY] _{CC}	1/Cg	Modèle Freundlich	Modèle Langmuir
mole/N.m ₃	mole/m ₃	mole/kg	mole/m ₃			(mole/m ³) ⁻¹	(mole/m ³) ⁻¹	Cg (mole/m ³)	Cg (mole/m ³)
0	0	0	0					0	0
0,16377	51,8397	2,0239	1629,31	3,9481	7,395	0,01929	0,000613	1621,001	1602,597
0,32755	103,682	2,7534	2216,55	4,6413	7,703	0,00964	0,000451	2234,334	2338,757
0,49132	155,522	3,3223	2674,52	5,0467	7,891	0,00642	0,00037	2695,662	2761,569
0,65509	207,362	3,8794	3122,93	5,3344	8,046	0,00482	0,000320	3079,665	3036,004
0,81887	259,205	4,2284	3403,91	5,5576	8,132	0,00385	0,000293	3414,827	3228,519



Tableau V.6 : Isotherme d'adsorption sur charbon activé AC-40 (t= 40 °C ; p=115atm)

Isothermes en coordonnées supercritiques (t=40°C, P=115 atm, ρ=700 kg/m ³ , ρ _{ch (app)} =805 kg/m ³)									
[XY] _{CN} (exp)	[XY] _{CC} (exp)	q (exp)	C _g (exp)	ln[XY] _c	ln(C _g)	1/[XY] _{CC}	1/C _g	Modèle Freundlich	Modèle Langmuir
mole/N.m ₃	mole/m ³	mole/kg	mole/m ³			(mole/m ³) ⁻¹	(mole/m ³) ⁻¹	C _g (mole/m ³)	C _g (mole/m ³)
0	0	0	0					0	0
0,16377	58,3405	1,86869	1504,295	4,06629	7,316	0,017140	0,0006647	1488,976	1472,174
0,32755	116,684	2,40172	1933,384	4,75947	7,567	0,008570	0,0005172	2010,333	2102,397
0,49132	175,025	3,04524	2451,418	5,16492	7,804	0,005713	0,0004079	2396,240	2452,304
0,65509	233,365	3,48937	2808,942	5,45260	7,940	0,004285	0,0003560	2714,187	2674,903
0,81887	291,709	3,6102	2906,211	5,67575	7,974	0,003428	0,0003440	2989,597	2828,986

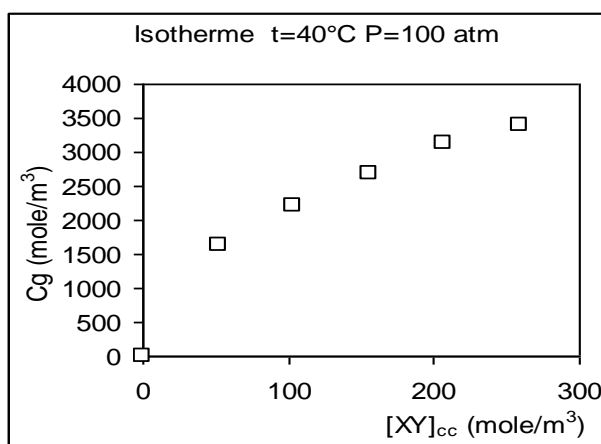


Figure V.2 : Isotherme pour t=40 °C, P=100 atm
Valeurs expérimentales

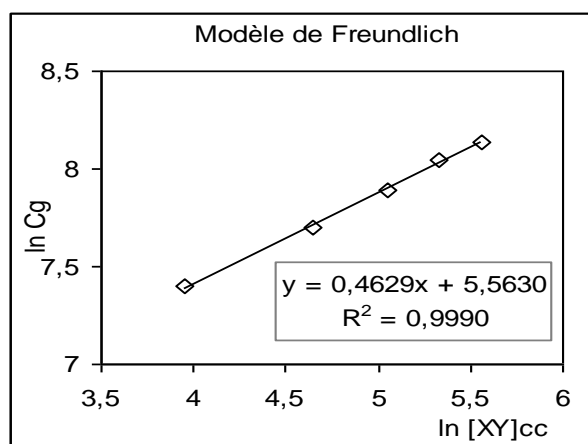


Figure V.3 : Isotherme pour t=40 °C, P=100 atm
Modèle de Freundlich

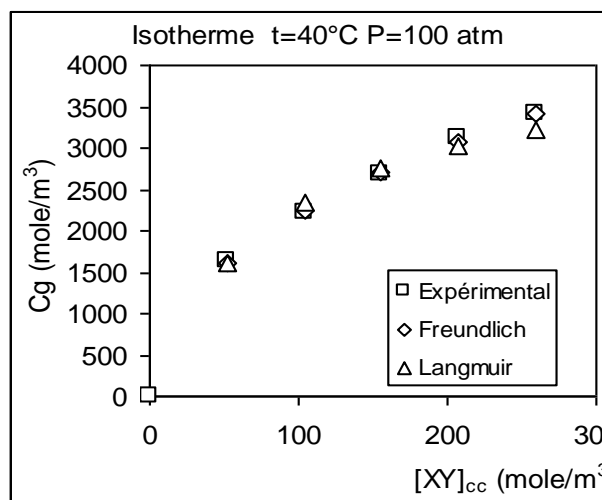
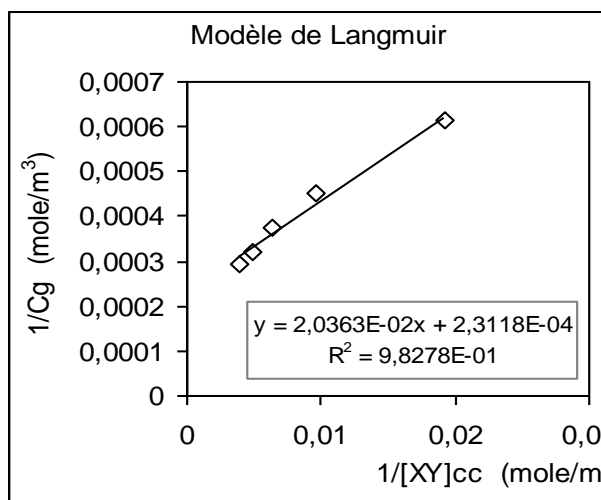




Figure V. 4 : Isotherme pour t=40 °C, P=100 atm
Modèle de Langmuir

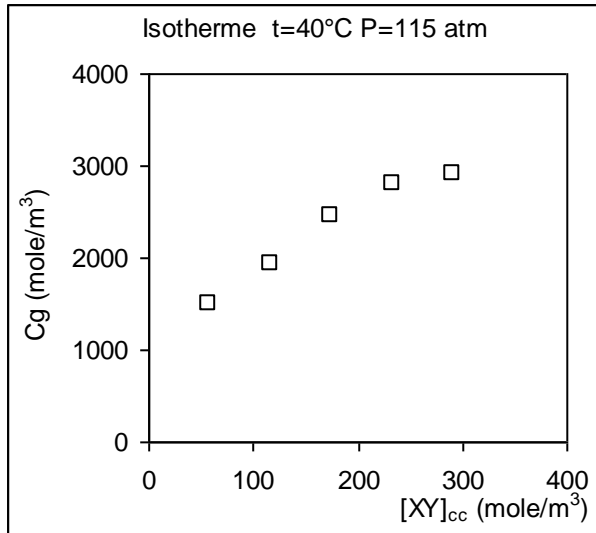


Figure V. 5 : Isotherme pour t=40, °C, P=100 atm
Comparaison des modèles

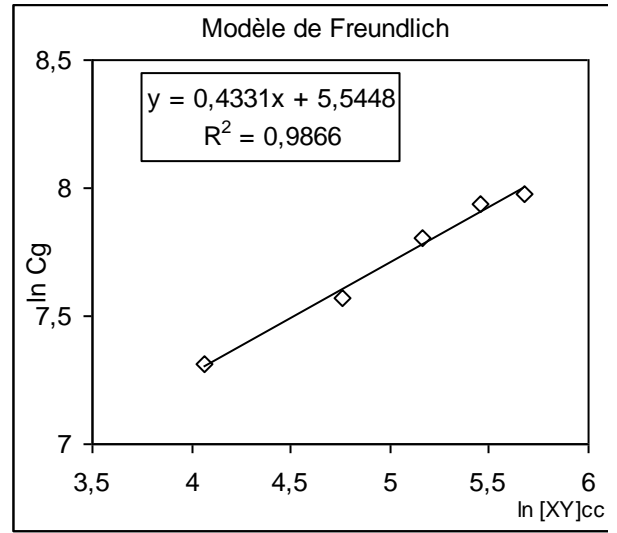


Figure V.6 : Isotherme pour t=40 °C, P=115 atm
Valeurs expérimentales

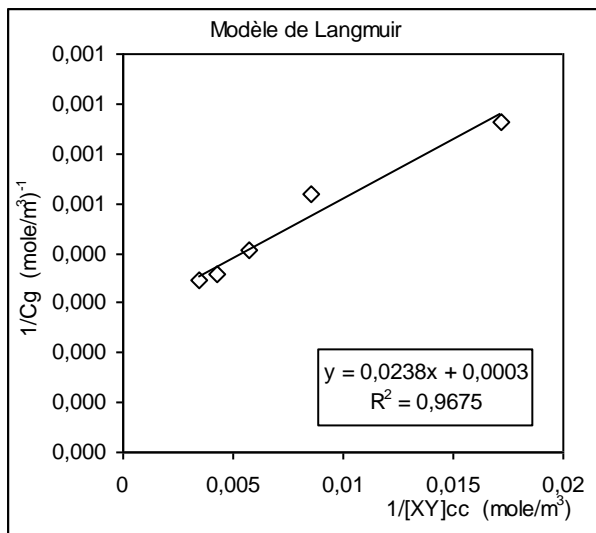


Figure V.7 : Isotherme pour t=40 °C, P=115 atm
Modèle de Freundlich

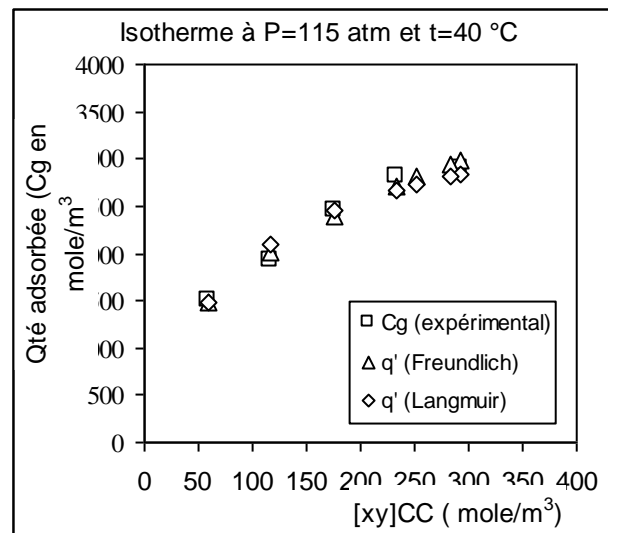


Figure V. 8 : Isotherme pour t=40 °C, P=115 atm
Modèle de Langmuir

Figure V. 9 : Isotherme pour t=40, °C, P=115 atm
Comparaison des modèles



La modélisation selon les équations de Langmuir et Freundlich, a été menée par la linéarisation de ces expressions (présentés sur les figures de V. 2 à V. 9). La linéarisation se fait comme suit :

L'isotherme de Langmuir se traduit par :

$$C_g = \frac{C_{g_m} b C}{1 + b C} \quad (V.10)$$

et sa linéarisation par :

$$C_g = \frac{C_{g_m} b C}{1 + b C} \quad (V.11)$$

où : C_{g_m} est la capacité maximale d'adsorption et b, coefficient de Langmuir

L'isotherme de Freundlich se traduit par :

$$C_g = K_F C^{\frac{1}{n}} \quad (V.12)$$

et sa linéarisation par :

$$\ln C_g = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C \quad (V.13)$$

où : K_F et n coefficients de Freundlich

Les valeurs des constantes des équations de Langmuir et Freundlich sont regroupées sur le tableau suivant :

Tableau V. 7 : Constantes des isothermes d'équilibre

Conditions	Freundlich		Langmuir	
	K_F	n	C_{g_m}	b
t = 40 °C, P = 100 atm	260,61	2,16	4325,63	0,01135
t = 40 °C, P = 115 atm	255,89	2,31	3675,93	0,01145

Le calcul des concentrations initiales, à l'équilibre, pour une isotherme de type linéaire, pour différentes conditions de température et de pression se fera selon l'isotherme expérimentale.

Un isotherme passant par (0,0) et (C_0 , C_{g_0}) aura pour pente et donc pour K_{eq} :

$$k_{eq} = \frac{C_{g_0}}{C_0} \quad (V.14)$$



Les résultats sont résumés sur le tableau suivant :

Tableau V. 8 : Conditions initiales

Conditions			Adsorption avec CO ₂				Keq			m ₀ (g)	
t (°C)	P (atm)	ρ (kg/m ³)	q ₀ (mole/m ³)	C ₀ (mole/m ³)			Selon Freundlich	Selon Langmuir	Expérimental	Adsorption avec N ₂	Adsorption avec CO ₂
				Selon Freundlich	Selon Langmuir	Expérimental					
40	100	622	3122.93	213.70	228.71	207.36	14.85	14.64	15.06	2.7768	2.4714
40	115	700	3122.93	252.61	282.94	233.36	11.63	11.46	12.03	2.7768	2.2229

V.2.2. Résultats de désorption

Les résultats de la désorption par le dioxyde de carbone supercritique sont présentés sur les figures, ci-dessous. Les expériences ont été conduites de manière à mettre en évidence les effets relatifs au débit de solvant, à la température et à la pression.

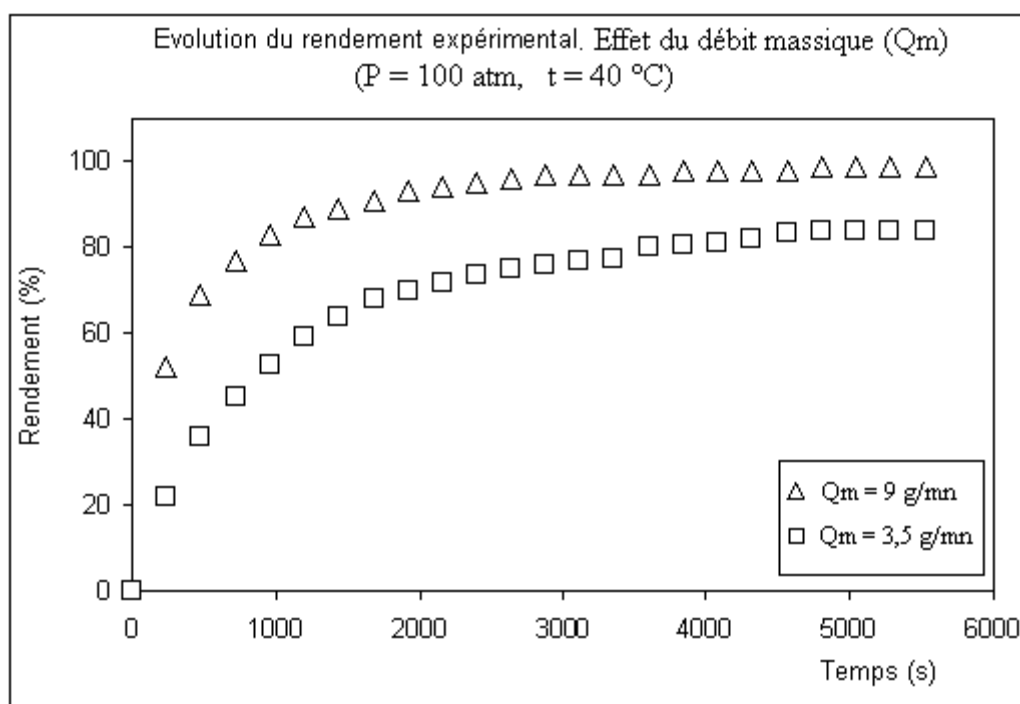


Figure V.10 : Evolution du rendement. Effet du débit

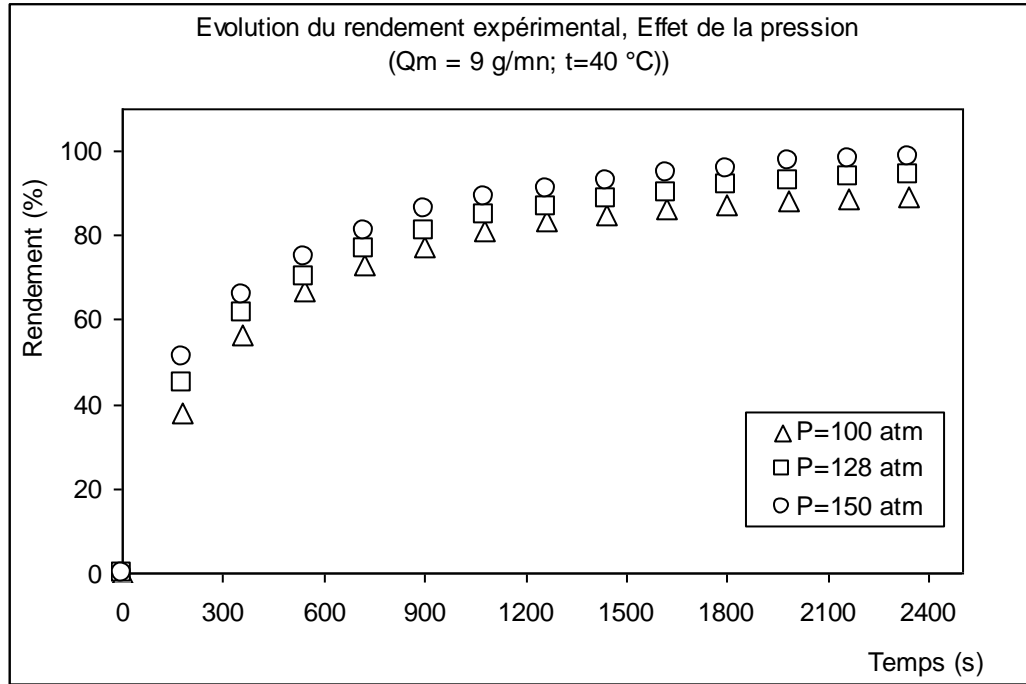


Figure V.11 : Evolution du rendement. Effet de la pression.

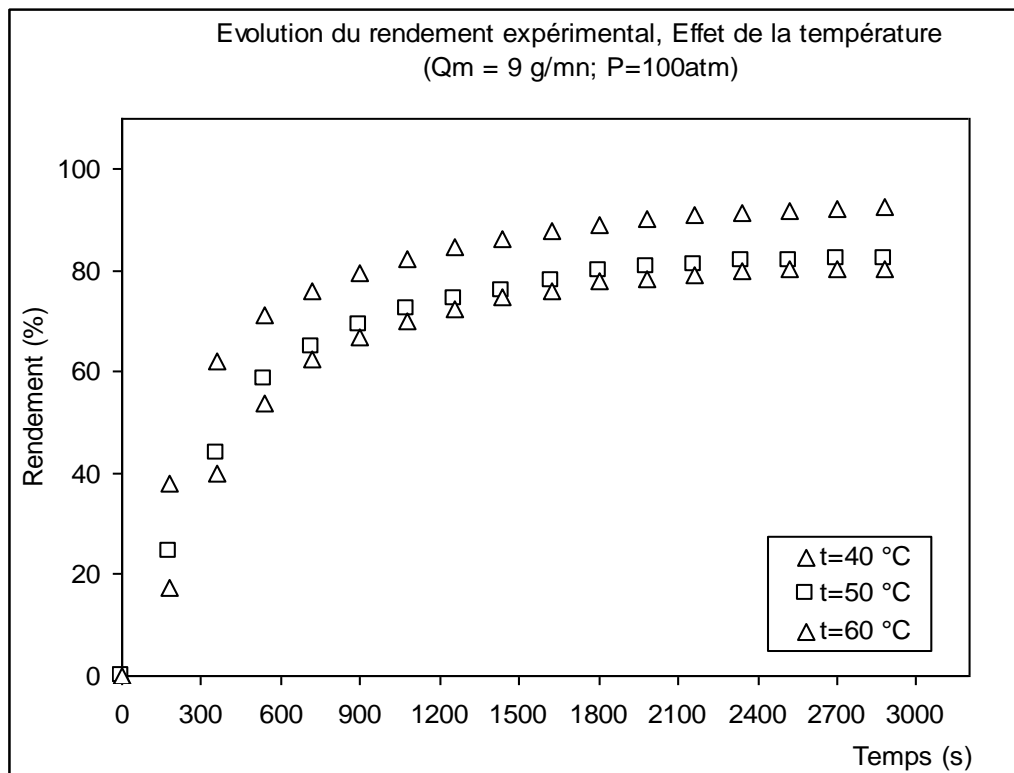


Figure V.12 : Evolution du rendement. Effet de la température.



Interprétation

Les nombreux résultats expérimentaux trouvés ont permis de déduire des conclusions très intéressantes concernant le comportement des différents paramètres au cours de la désorption.

Dans les trois points cités ci-dessous, sont cités les effets du débit, de la pression et de la température sur l'évolution du rendement.

- Effet du débit : la Figure (V.10) illustre clairement qu'une élévation du débit favorise le rendement de la désorption. Un débit optimal de 9 g/min a donné de bons résultats et un rendement d'environ 50 % est atteint en presque 200 secondes alors qu'au bout de la même durée et avec un débit de 3,5 g/min la moitié de la valeur est atteinte. Donc une élévation de la valeur du débit favorise la désorption mais en préservant une valeur optimale.

- Effet de la pression : de même, une valeur optimale de la pression a donné un meilleur rendement. Plus la pression augmente la désorption est meilleure et la valeur du rendement augmente. Une pression de 150 atm donne un rendement nettement plus élevé.

- Effet de la température : l'effet de la température est inverse à celui de la pression, plus la température est moindre, plus la désorption est meilleure. Pour une température $t = 40^{\circ}\text{C}$, on obtient un rendement d'environ 40 % au bout d'une durée de 200 secondes, valeurs pour lesquelles on obtient un rendement réduit de moitié pour des températures égales à 50°C et 60°C .



V.3. Modélisation de la régénération

V.3.1. Modèle de la sphère isolée

Quand la résistance interne (ou intraparticulaire) au transfert de masse contrôle la vitesse de désorption, ($Bi_m \gg 5$), il est plus opportun de modéliser le processus en considérant uniquement le transfert de masse entre une particule isolée et le solvant supercritique et étendre, ensuite les résultats à travers tout le lit.

Dans ces conditions, seule l'écriture du bilan de masse dans le grain suffit à décrire la cinétique d'extraction.

Selon le mécanisme de diffusion décrit précédemment, l'équation constitutive du flux résultant des deux types de diffusion (de surface et poreuse), en absence de flux convectif dans les pores et, pour une particule sphérique, s'écrit :

$$J = -\varepsilon_p D_P \frac{\partial C_p}{\partial r} - (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial C_g}{\partial r} \quad (V.15)$$

Le bilan pour la particule (ENTRÉE-SORTIE = ACCUMULATION), s'écrit :

$$-\text{div}(J) = \varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial C_g}{\partial t} \quad (V.16)$$

Dans le cas où l'équilibre de partage du soluté entre le solide et le fluide à l'intérieur des pores peut être décrit par une loi (isotherme) linéaire :

$$C_g = K C_p$$

L'équation (VI.20) peut être réécrite sous la forme :

$$\frac{\partial C_g}{\partial t} = \frac{\varepsilon_p D_P (1 - \varepsilon_p K D_S)}{\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p K)} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_g}{\partial r} \right) \quad (V.17)$$

L'équation se réduit donc à :

$$\frac{\partial C_g}{\partial t} = D_{\text{eff}} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_g}{\partial r} \right) \right) \quad (VI.18)$$

$$\text{où : } D_{\text{eff}} = \frac{\varepsilon_p D_P (1 - \varepsilon_p K D_S)}{\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p K)} \quad (VI.19)$$



C'est l'équation, bien familière, de la diffusion de Fick (2^{ème} loi de Fick) où D_{eff} est un coefficient qui tient compte simultanément de la diffusion poreuse et de surface, et de l'équilibre de désorption.

La résolution de cette équation a été abondamment décrite par Crank et Carslaw et Jaeger, pour différentes géométries de la particules et conditions initiales et aux limites.

Ces conditions découlent des hypothèses suivantes :

- (d) La concentration du soluté est uniforme à travers toute la particule au début de l'opération et égale à C_{g0} à $t = 0$;
- (e) Les résistances dans le milieu entourant la particule sont négligeables, de telle sorte que la concentration à la surface de la sphère demeure constante et égale à C_{ge} en équilibre avec la phase continue (ou phase fluide supercritique) qui demeure, elle-même constante du fait des faibles concentration en soluté ;
- (f) La diffusion est radiale.

Ces hypothèses se traduisent par :

$$\begin{aligned} t = 0, \quad C_g(r, t = 0) &= C_{g0} \\ r = r_p, \quad C_g(r_p, t) &= C_{ge} \\ r = 0, \quad \left(\frac{\partial C_g}{\partial r} \right)_{r=0} &= 0 \end{aligned} \tag{VI.20}$$

La solution est donnée par l'expression Crank :

$$\frac{\overline{C_g(t)} - C_{g0}}{C_{ge} - C_{g0}} = \frac{m(t)}{m_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_{eff} t}{r_p^2}\right) \tag{VI.21}$$

où : $\overline{C_g(t)} = \int_0^{r_p} C_g(r, t) r^2 dr$ et représente la valeur moyenne de la concentration du soluté dans

la particule, $\frac{m(t)}{m_\infty}$ représente le rendement de désorption ($W(t)$) et m_∞ est la quantité maximale extractible.

L'application de ce modèle pour le système ($Q_m = 9$ g/mn, $P = 100$ atm, $T = 313$ K) donne :

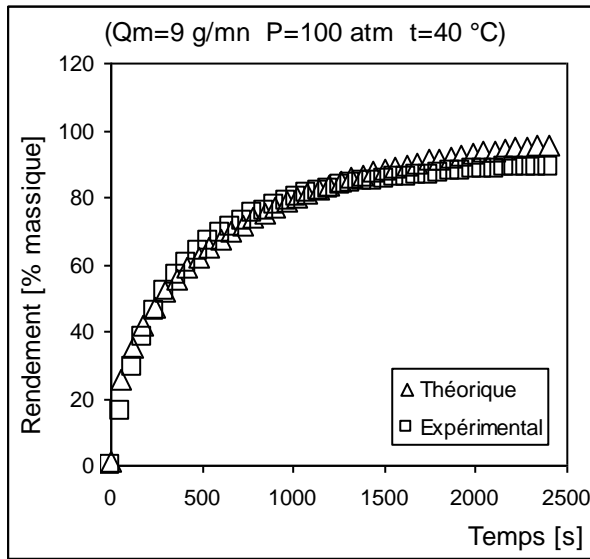


Figure V.13 : Comparaison entre rendement théorique et expérimental pour le modèle de la sphère isolée. $Q=9$ g/min, $P=100$ atm, $t=40^{\circ}\text{C}$)

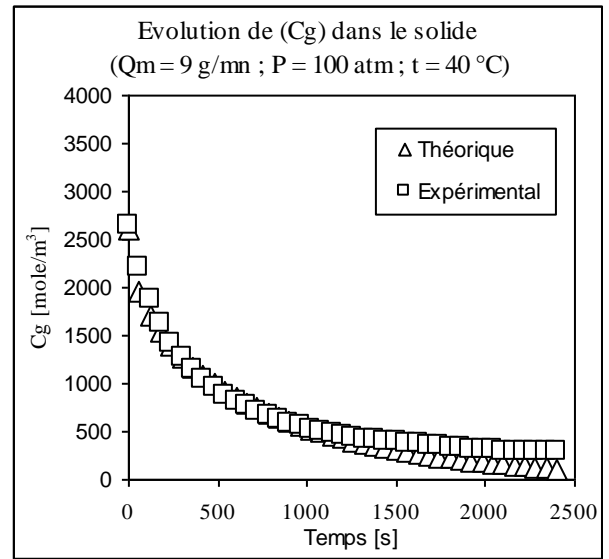


Figure V.14 : Profil de concentration dans le solide. Comparaison entre théorie et expérimental. $Q=9$ g/min, $P=100$ atm, $t=40^{\circ}\text{C}$)

De même l'application de ce modèle pour le système ($Q_m = 9$ g/mn, $P = 128$ atm, $T = 313$ K) donne :

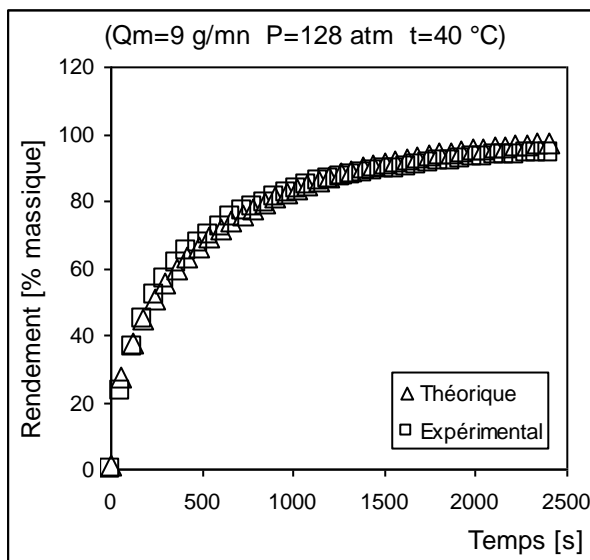


Figure V.15 : Comparaison entre rendement théorique et expérimental pour le modèle de la sphère isolée. $Q=9$ g/min, $P=128$ atm, $t=40^{\circ}\text{C}$)

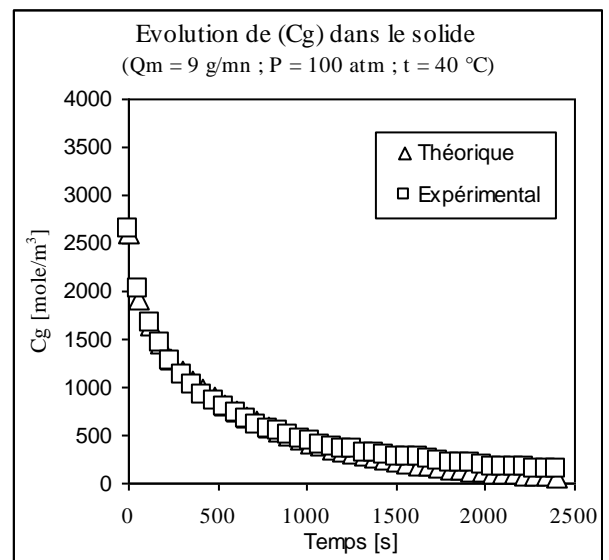


Figure V.16 : Profil de concentration dans le solide. Comparaison entre théorie et expérimental. $Q=9$ g/min, $P=128$ atm, $t=40^{\circ}\text{C}$)



De même l'application de ce modèle pour le système ($Q_m = 9 \text{ g/mn}$, $P = 150 \text{ atm}$,

$T = 313 \text{ K}$) donne :

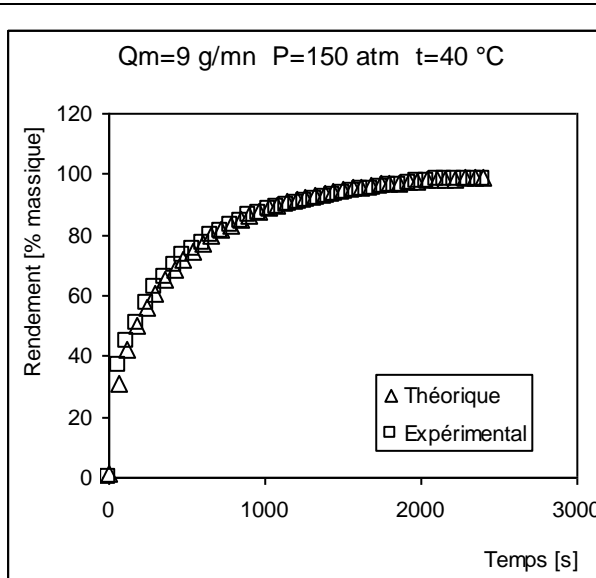


Figure V.17 : Comparaison entre rendement théorique et expérimental pour le modèle de la sphère isolée. $Q=9 \text{ g/min}$, $P=150 \text{ atm}$, $t=40^\circ\text{C}$)

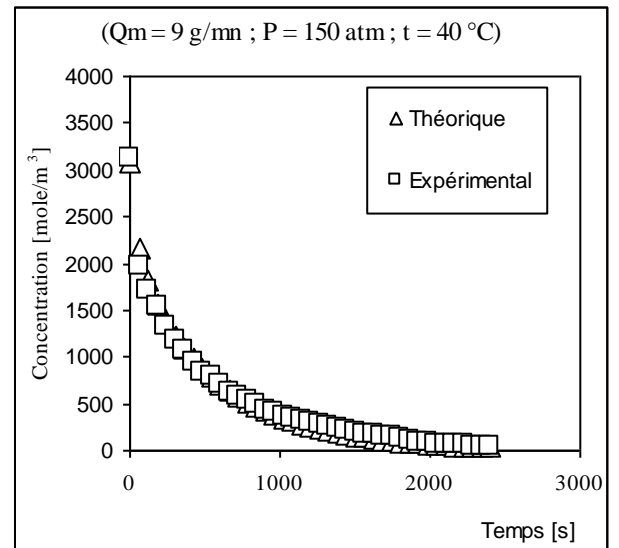


Figure V.18 : Profil de concentration dans le solide. Comparaison entre théorie et expérimental. $Q=9 \text{ g/min}$, $P=150 \text{ atm}$, $t=40^\circ\text{C}$)



L'application de ce modèle pour le système ($Q_m = 3,5 \text{ g/mn}$, $P = 100 \text{ atm}$, $T = 313 \text{ K}$) donne :

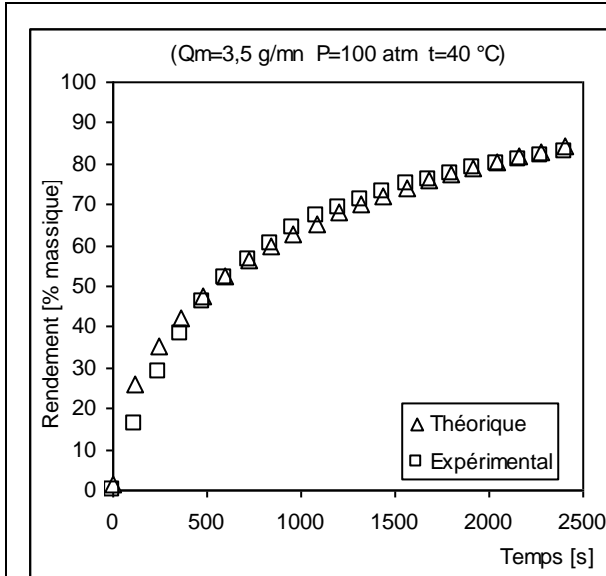


Figure V.19 : Comparaison entre rendement théorique et expérimental pour le modèle de la sphère isolée. $Q=3,5 \text{ g/min}$, $P=100 \text{ atm}$, $t=40^\circ \text{C}$

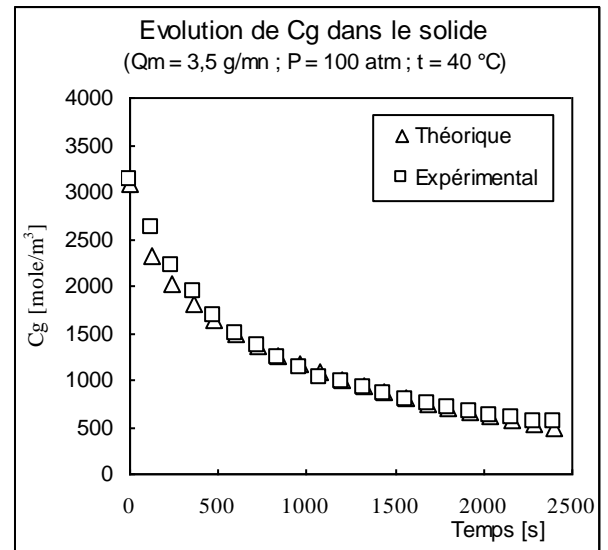


Figure V.20 : Profil de concentration dans le solide. Comparaison entre théorie et expérimental. $Q=3,5 \text{ g/min}$, $P=100 \text{ atm}$, $t=40^\circ \text{C}$

Calcul D_p , D_s

A partir de l'expression donnant le coefficient de diffusion apparente D_{app} dans une sphère isolée :

$$D_{app} = \frac{\varepsilon_p D_p + K D_s}{\varepsilon_p + K} \quad (\text{V.22})$$

on peut écrire, si l'on fait l'hypothèse que $(\varepsilon_p + K) \cong K$, l'équation précédente, sous la forme suivante :

$$D_{app} = \frac{\varepsilon_p D_p + K D_s}{K} \text{ ou } D_{app} = (\varepsilon_p D_p) \frac{1}{K} + D_s \quad (\text{V.23})$$

Le tracé de D_{app} en fonction de $(1/K)$ serait une droite de pente $(\varepsilon_p D_p)$ et d'ordonnée à l'origine (D_s) (Figure V. 21). Il faut cependant remarquer, que du fait que la température est constante, on a fait la supposition que (D_p) et (D_s) sont constants.



A partir des données suivantes, relatives à l'évolution de la constante d'équilibre (K), et de la diffusivité apparente (D_{app}) avec la pression, pour une température de 40 °C :

Tableau V.9 : Evolution de (D_{app}) et (K) avec la pression (t=40°C)

Pression	K	D_{app}
[atm]	[$m^3_{Particule} / m^3_{fluide}$]	[(m^2/s) $\times 10^9$]
100	15,06	2,75
128	9,40	3,25
150	4,96	4,15

on arrive à :

$$D_p = 17,18 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} ; D_s = 2,11 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

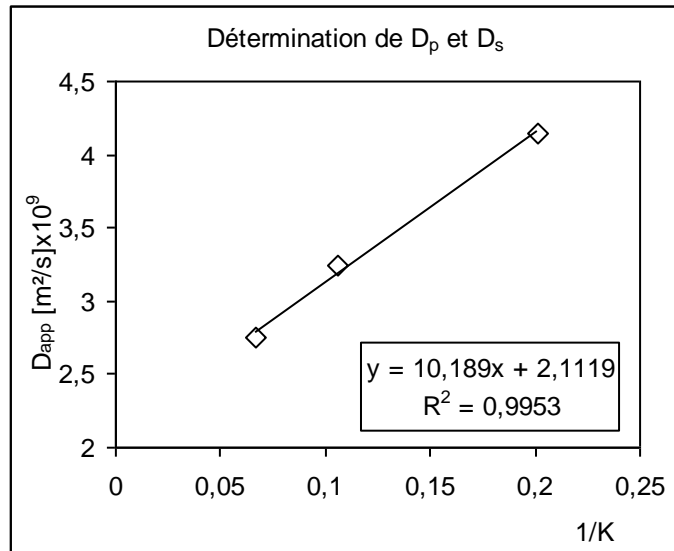


Figure V.21 : Détermination de D_p et D_s

V.3.2. Modèle de cinétique de premier ordre

L'équation du modèle est donnée par :

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + Uz \frac{\partial C}{\partial z} = -(1 - \varepsilon_1) \frac{\partial C_g}{\partial t} \quad (\text{V. 24})$$

Les conditions initiales et aux limites sont les suivantes :



$$\begin{cases} \text{Pour la phase fluide : } \begin{cases} t = 0, C = 0 \\ Z = 0, C = 0 \end{cases} \\ \text{Pour la phase solide : } t = 0, C_g = C_{g0} \end{cases} \quad (\text{V. 25})$$

Dans de telles conditions, le modèle admet une solution analytique donnant la concentration du soluté à la sortie du lit ($C(L, t)$) :

$$C(L, t) = \frac{1 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1} C_{g0} \left[\exp\left\{-k\left(t - \frac{\varepsilon L}{U_z}\right)\right\} - \exp\{-kt\} \right] \quad (\text{V. 26})$$

Le calcul de $n_{\text{ext}} = \int_0^t C(L, t) Q_V dt$, donne l'expression du rendement obtenu :

$$W(t) = \frac{m_{\text{ext}}}{m_0} = \frac{n_{\text{ext}} \cdot MM_{\text{soluté}}}{C_{g0} \cdot \frac{1}{\rho_{\text{chapp}}} \cdot m_{\text{ch}} \cdot MM_{\text{soluté}}} \quad (\text{V. 27})$$

Les résultats de la simulation avec ce modèle pour le cas considéré sont présentés ci-dessous :

a) Profil de concentration dans le fluide à la sortie du lit

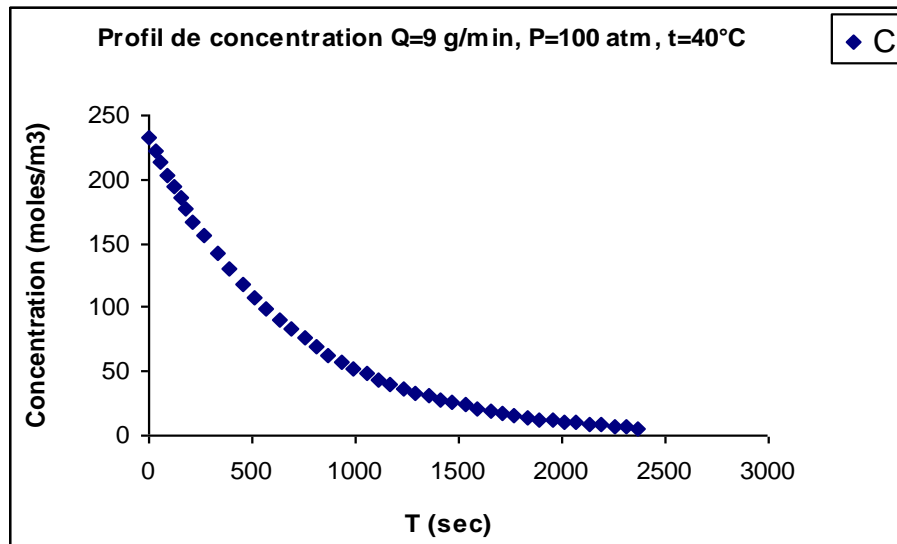


Figure V. 22 : Profil de concentration dans le fluide à la sortie du lit pour un débit $Q = 9$ g/min, $P = 100$ atm, $t = 40^\circ\text{C}$



b) Effet de la variation de pression sur le rendement

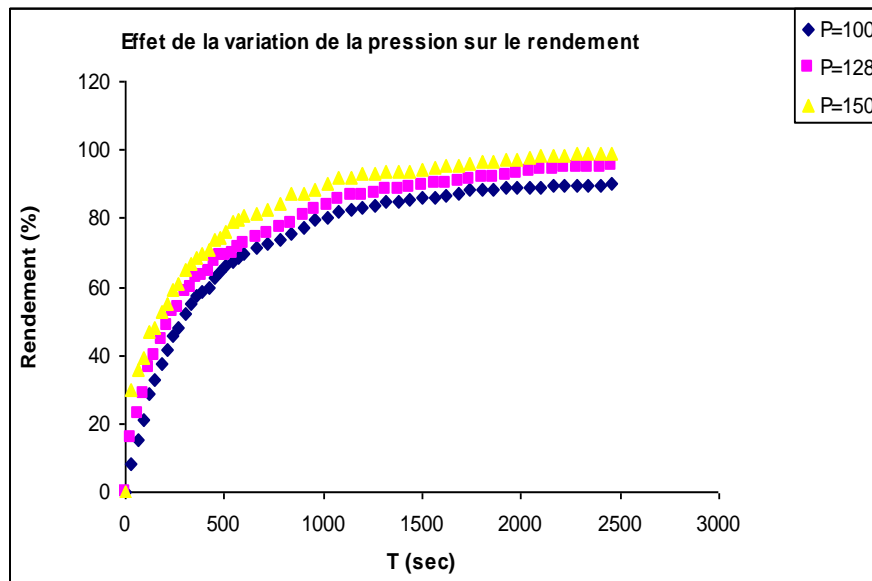


Figure V. 23 : Effet de la pression sur la variation du rendement

c) Effet de la variation de la température sur le rendement

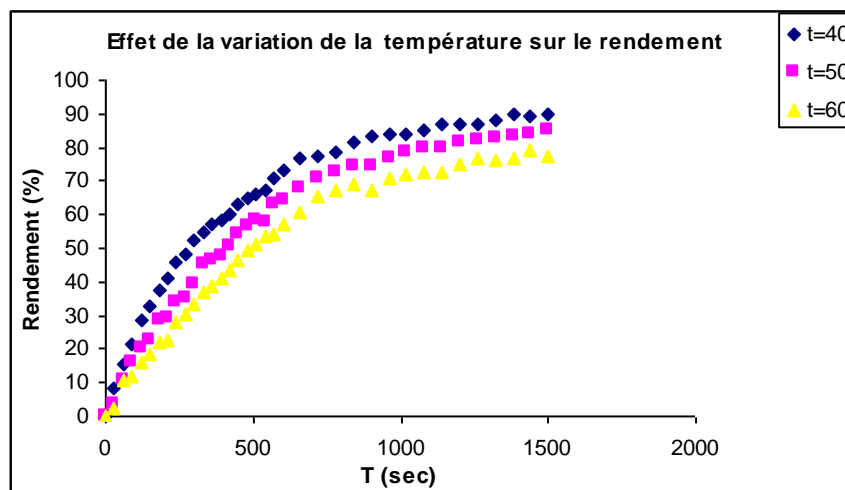


Figure V. 24 : Effet de la variation de la température sur le rendement.



V.3.3. Modèle de l'équilibre avec dispersion axiale

Calculs pour le modèle numérique

- Bilan sur le lit fixe

Le phénomène d'adsorption-désorption se fait dans un réacteur généralement modélisé par le principe du réacteur piston. Dans ce type de réacteur, le mélange réactionnel progresse dans le réacteur par tranches successives et parallèles, n'échangeant pas de matière. Ce réacteur est souvent dénommé «plug flow reactor» (J. VILLERMAUX.1993)

Néanmoins, dans un lit, la succession des séparations et des réunions des filets de fluides interstitiels produit une dispersion aléatoire, caractérisée par une dispersion axiale et une dispersion radiale. L'influence de la dispersion radiale étant moindre que celle de la dispersion axiale, seule la dispersion axiale est généralement prise en compte. Le modèle qui découle de cette dispersion est généralement connu sous le nom de réacteur piston à dispersion axiale. Le bilan se fera sur une tranche du lit d'épaisseur dz .

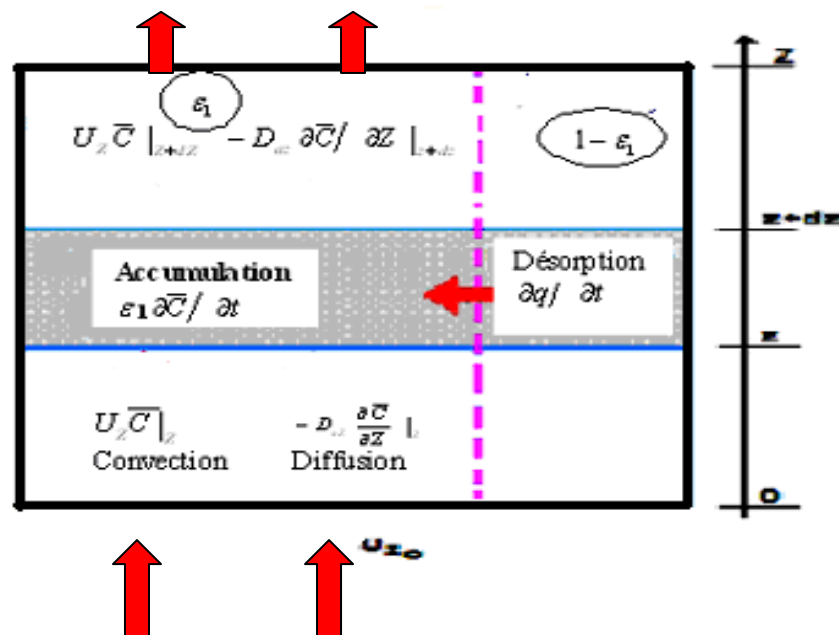


Figure V-25 : Schéma représentatif d'un lit fixe siège d'une désorption

Le flux entrant par convection = $U_z \cdot S \cdot \varepsilon \cdot C|_z$

Le flux entrant par diffusion = $-D_z \cdot S \cdot \varepsilon_L \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)|_z$

Le flux sortant par convection = $U_z \cdot S \cdot C|_{z+dz}$



Le flux sortant par diffusion $= -D_Z \cdot S \cdot \varepsilon_L \left(\frac{\partial C}{\partial Z} \right) \Big|_{Z+dZ}$

Le terme source (généralisé) dans le volume de contrôle (désorption) $= S \cdot dZ \cdot (1 - \varepsilon_L) \frac{\partial q}{\partial t}$

Le terme d'accumulation dans la phase fluide $= S \cdot \varepsilon_L \cdot dZ \cdot \frac{\partial C}{\partial t}$

Le bilan dans la phase fluide est donné par l'expression suivante :

Entrée – Sortie = Génération + Accumulation

$$(U_Z \cdot S \cdot C|_Z - D_Z \cdot S \cdot \varepsilon_L \left(\frac{\partial C}{\partial Z} \right) \Big|_Z) - (U_Z \cdot S \cdot C|_{Z+dZ} - D_Z \cdot S \cdot \varepsilon_L \left(\frac{\partial C}{\partial Z} \right) \Big|_{Z+dZ}) = \varepsilon_L \cdot dZ \cdot \frac{\partial C}{\partial t} + S \cdot dZ \cdot (1 - \varepsilon_L) \frac{\partial q}{\partial t} \quad (\text{V. 28})$$

En divisant par $\frac{S \cdot \varepsilon_L}{dZ}$ on obtient :

Le profil de concentration dans la phase fluide du lit fixe est établi par la résolution de l'équation aux dérivées partielles suivante :

$$D_Z \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - U_Z \frac{\partial C}{\partial Z} = \frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t} \quad (\text{V. 29})$$

D_Z : le coefficient de diffusion axiale ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

$U_Z = \frac{U_s}{\varepsilon_L}$: vitesse superficielle dans le lit ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

ε_L : Indice du vide dans le lit

$\frac{\partial q}{\partial t}$ Représente le terme de la vitesse de désorption dans le solide dont l'expression dépend du modèle choisi.

La résolution de l'équation trouvée n'est possible qu'en trouvant une relation reliant q et C

.c-a-d en exprimant $\frac{\partial q}{\partial t}$ en fonction de C. Prenons le cas linéaire ou q n'est fonction que de C ;

$$q = K \cdot C \quad (q : \text{mole}/\text{m}^3)$$

Où K : constante d'équilibre entre la phase fluide et le solide.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K \cdot \frac{\partial C}{\partial t} \text{ en remplaçant cette expression dans l'équation (V. 29)}$$



on obtient l'équation :

$$D_Z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - U_Z \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{\partial C}{\partial t} \left[\frac{K(1 - \varepsilon_L)}{\varepsilon_L} + 1 \right] = 0 \quad (V. 30)$$

Avec pour conditions initiales à $t = 0$ et $z \in]0, H]$: $C = C_{\varepsilon q}(T, P)$

à $t = 0$ et $z \in [0, H]$: $q = q_0$

Et pour conditions aux limites $\forall t \geq 0$ et $z = H$: $\frac{\partial C}{\partial z} = 0$

$\forall t \geq 0$ et $z = 0$: $C = 0$

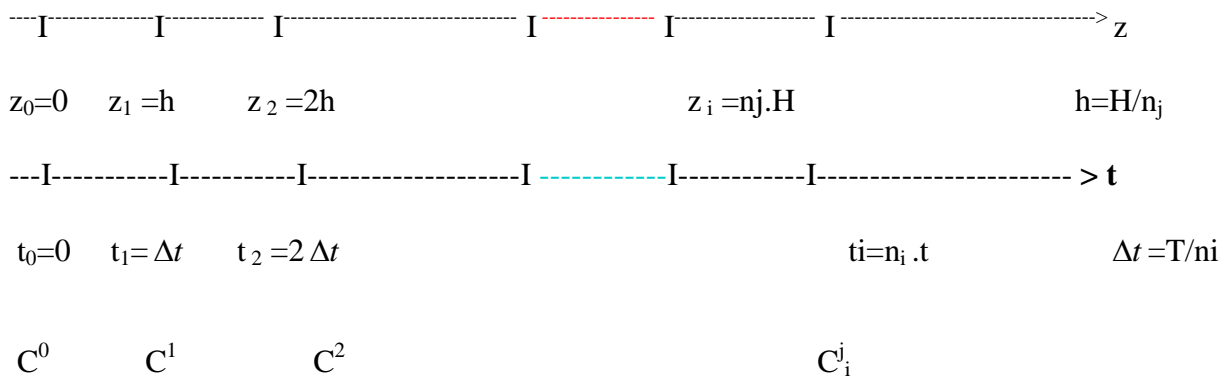
Nous obtenons donc, une équation aux dérivées partielles à coefficients constants de type parabolique, (Voir annexe IV). La méthode de résolution choisit est la méthode des différences finies. Une discrétisation en temps et en espace doivent se faire avant toute résolution. Le détail de cette discrétisation est donnée dans ce qui suit :

La méthode de résolution ainsi que la discrétisation de l'équation obtenue sont données en détails dans ce qui suit :

a- Discrétisation en espace et en temps :

Rappelons que nous nous sommes placés dans le cas monodimensionnel d'une hauteur de lit fixe H. On choisit une discrétisation régulière de [0, H] en intervalle de hauteur z, tels que $H = j \cdot h$, avec j variant de 1 à n_j et une discrétisation de l'intervalle de temps [0, T] en pas de temps de longueur Δt tels que $T = i \cdot \Delta t$, avec i variant de 1 à n_i .

Notons z_i le point $j \cdot h$ et n_i le temps $i \cdot \Delta t$. Notons C_i^n la valeur de la solution approchée au point z_i et au temps t_i . On construit un maillage uniforme:





$$Dz. \frac{\partial^2}{\partial z^2} C(z, t) - Uz. \frac{\partial}{\partial z} C(z, t) - \left[\frac{K(1 - \varepsilon_L)}{\varepsilon_L} + 1 \right] \frac{\partial}{\partial t} C(z, t) = 0$$

On cherche à approcher $\frac{\partial}{\partial t} C(z_i, t^n)$ en utilisant les valeurs de C.

Or le développement de Taylor de C en (z_i, t^{p+1}) est :

$$C(z_i, t^{(p+1)}) = C(z_i, t^p) + \Delta t \left[\frac{\partial}{\partial t} C(z_i, t^p) \right] + 0(\Delta t^2)$$

$$D'où : \frac{\partial}{\partial t} C(z_i, t^p) + 0. \Delta t = \frac{C(z_i, t^{(p+1)}) - C(z_i, t^p)}{\Delta t}$$

Donc on remplace $\frac{\partial}{\partial t} C(z_i, t^p)$ par la formule aux différences finies $\frac{C(z_i, t^{(p+1)}) - C(z_i, t^p)}{\Delta t}$

De la même façon on cherche à approcher $\frac{\partial}{\partial z} C(z_i, t^p)$ en utilisant les valeurs de C .or

le développement de Taylor de C en (z_{i+1}, t^p) et (z_{i-1}, t^p)

$$C(z_{i+1}, t^p) = C(z_i, t^p) + h \left[\frac{\partial}{\partial z} C(z_i, t^p) \right] + \frac{1}{2} h^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial z^2} C(z_i, t^p) \right] + 0(h^3)$$

$$C(z_{i-1}, t^p) = C(z_i, t^p) - h \left[\frac{\partial}{\partial z} C(z_i, t^p) \right] + \frac{1}{2} h^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial z^2} C(z_i, t^p) \right] + 0(h^3)$$

$$D'où : \frac{\partial}{\partial z} C(z_i, t^p) + 0(h^2) = \frac{1}{2} \cdot \frac{C(z_{i+1}, t^p) - C(z_{i-1}, t^p)}{h} \text{ et on remplace donc } \frac{\partial}{\partial z} C(z_i, t^p) \text{ par la}$$

$$\text{formule des différences finies centrée : } \frac{1}{2} \cdot \frac{C(z_{i+1}, t^p) - C(z_{i-1}, t^p)}{h}$$

On cherche à approcher également $\frac{\partial^2}{\partial z^2} C(z_i, t^p)$ en utilisant les valeurs de C. Or,

d'après le développement de Taylor ci-dessus de C en (z_{i+1}, t^p) et (z_{i-1}, t^p) on a :

$$\left[\frac{C(z_{i+1}, t^p) - 2C(z_i, t^p) + C(z_{i-1}, t^p)}{h^2} \right] = \frac{\partial^2}{\partial z^2} C(z_i, t^p) + 0(h)$$

On remplace ce dernier terme par sa formule aux différences finies centrée

$$\text{et l'équation } Dz. \frac{\partial^2}{\partial z^2} C(z, t) - Uz. \frac{\partial}{\partial z} C(z, t) - \left[\frac{K(1 - \varepsilon_L)}{\varepsilon_L} + 1 \right] \frac{\partial}{\partial t} C(z, t) = 0 \text{ devient :}$$



$$Dz \frac{[C(z_{i+1}, t^p) - 2C(z_i, t^p) + C(z_{i-1}, t^p)]}{h^2} - Uz \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{C(z_{i+1}, t^p) - C(z_{i-1}, t^p)}{h} - \frac{K(1 - \varepsilon_L) + \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \frac{C(z_i, t^{(p+1)}) - C(z_i, t^p)}{\Delta t} = 0$$

On cherche à approcher $\frac{\partial}{\partial z} C(z_N, t^p)$ en utilisant les valeurs de C. Or le développement de Taylor de C en (z_{N-1}, t^p) est :

$$C(z_{N-1}, t^p) = C(z_N, t^p) - h \left[\frac{\partial}{\partial z} C(z_N, t^p) \right] + O(h^2)$$

et on obtient ainsi l'équation aux dérivées partielles discrétisée suivante :

$$Dz \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - Uz \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{\partial C}{\partial t} \left[\frac{K(1 - \varepsilon_L)}{\varepsilon_L} + 1 \right] = 0$$

$$Dz \frac{[C_{i+1}^p - 2C_i^p + C_{i-1}^p]}{h^2} - Uz \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{C_{i+1}^p - C_{i-1}^p}{h} - \frac{K(1 - \varepsilon_L) + \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \frac{C_i^{p+1} - C_i^p}{\Delta t} = 0$$

$$\frac{C_i^{p+1} - C_i^p}{\Delta t} = \frac{Dz \cdot \varepsilon_L}{K(1 - \varepsilon_L) + \varepsilon_L} \frac{[C_{i+1}^p - 2C_i^p + C_{i-1}^p]}{h^2} - \frac{Uz \cdot \varepsilon_L}{K(1 - \varepsilon_L) + \varepsilon_L} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{C_{i+1}^p - C_{i-1}^p}{h}$$

$$C_i^{p+1} = \frac{Dz \cdot \varepsilon_L}{K(1 - \varepsilon_L) + \varepsilon_L} \Delta t \cdot \frac{[C_{i+1}^p - 2C_i^p + C_{i-1}^p]}{h^2} -$$

$$\frac{Uz \cdot \varepsilon_L}{K(1 - \varepsilon_L) + \varepsilon_L} \Delta t \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{C_{i+1}^p - C_{i-1}^p}{h} + C_i^p$$

Avec pour condition initiale $t = 0$ et $z \in]0, H]$: $C = C_{\text{éq}}(T, P)$

pour conditions aux limites $\forall t \geq 0$ et $z = H$: $\frac{\partial C}{\partial z} = 0$

$\forall t \geq 0$ et $z = 0$: $C = 0$

$\forall t \geq 0$ En $z=0$ $C(z, t)=0$ $C(z_0, t^p)=0$

En $z=H$ $\left[\frac{\partial}{\partial z} C(z, t) \right] = 0$

$$\frac{\partial}{\partial z} C(z_i, t^p) = \frac{1}{2} \cdot \frac{C(z_{N+1}, t^p) - C(z_{N-1}, t^p)}{h} = 0$$



$$c-a-d : C(z_{n+1}, t^p) = C(z_{n-1}, t^p)$$

La solution discrète $C(z_i, t^p)$ au temps t^p est obtenue par la relation :

$$C_i^{p+1} = \frac{Dz \cdot \varepsilon_L \cdot \Delta t}{h^2 \cdot [K(1 - \varepsilon_L) + \varepsilon_L]} (C_{i+1}^p - 2C_i^p + C_{i-1}^p) - \frac{Uz \cdot \varepsilon_L \cdot \Delta t}{2h[K(1 - \varepsilon_L) + \varepsilon_L]} (C_{i+1}^p - C_{i-1}^p) + C_i^p$$

Posons $X = \frac{Dz \cdot \varepsilon_L \cdot \Delta t}{h^2 \cdot [K(1 - \varepsilon_L) + \varepsilon_L]}$ et $Y = \frac{Uz \cdot \varepsilon_L \cdot \Delta t}{2h[K(1 - \varepsilon_L) + \varepsilon_L]}$

Après transformation l'équation devient :

$$C_i^{p+1} = (X+Y) \cdot C_{i-1}^p + (1-2X) C_i^p + (X-Y) \cdot C_{i+1}^p$$

b-Condition de convergence de la méthode

La stabilité de la méthode des différences finies explicite impose que le coefficient de C_i^p soit positif ou nul c-a-d :

$$1 - 2X \geq 0 \quad 1 - \frac{2Dz \cdot \varepsilon_L \cdot \Delta t}{h^2 \cdot [K(1 - \varepsilon_L) - \varepsilon_L]} \geq 0$$

D'où la condition de convergence suivante : $\Delta t \leq \frac{h^2 [K(1 - \varepsilon_L) + \varepsilon_L]}{2Dz \cdot \varepsilon_L}$

Après résolution on établi un programme de calcul en utilisant le langage Fortran, et un organigramme qui résume les étapes essentielles de ce programme (voir annexe V).

V.4. résultats et Interprétations

Pour simuler la colonne de désorption, la dynamique des différents transferts, en particulier l'interface fluide-milieu poreux, On a établi un programme de calcul Fortran en



utilisant la méthode des différences finies, pour résoudre l'équation aux dérivées partielles qui décrit notre modèle .

La validation du programme consiste à introduire tous les paramètres nécessaires au calcul de la concentration du m-xylène dans le CO₂ supercritique en fonction du temps pour différentes valeurs de la hauteur z du lit fixe et le calcul du rendement de la désorption tels que la vitesse du flux gazeux U_z, le coefficient de diffusion axiale D_z, le coefficient de transfert K, la porosité du lit,...

Les résultats de la simulation avec ce modèle numérique sont présentés ci-dessous :

- Effet de la variation du débit sur le profil de concentration

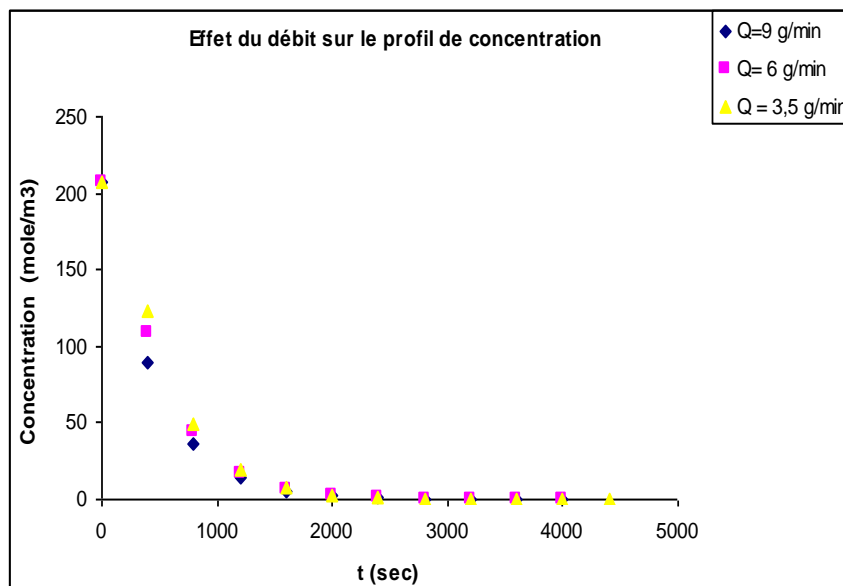


Figure V.26 : Effet de la variation du débit sur le profil de concentration.



- Effet de la variation du débit sur le rendement

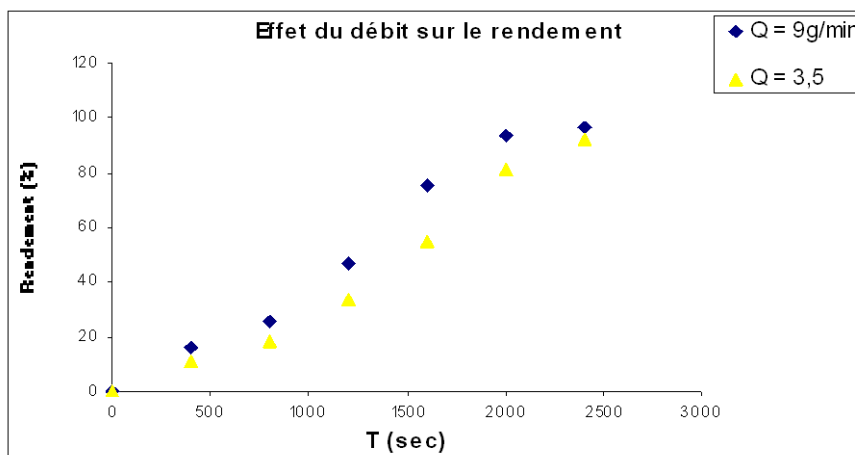
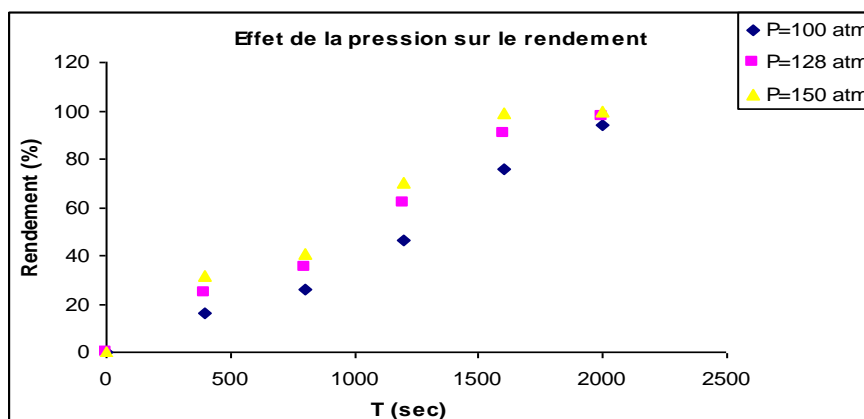


Figure V.27 : Effet de la variation du débit sur le rendement.

La figure (V.27) illustre clairement qu'un fort débit favorise d'une part, la régénération du charbon et, d'autre part, réduit la durée de désorption. Pour un débit de 9 g/min, la désorption est totale au bout d'environ 2000 secondes, par contre il faudra un temps plus grand pour atteindre la même valeur avec un débit de 3,5 g/min. Donc Plus la valeur du débit Q augmente plus le rendement de la désorption augmente. Mais, il ne faut pas pour autant dépasser une valeur limite, car la variation du débit influe sur la vitesse du fluide et par conséquent sur la nature de l'écoulement. Donc, on doit choisir une valeur optimale du débit qui vérifie la nature de l'écoulement (régime laminaire ou intermédiaire) et qui permet de donner un bon rendement de la désorption. La valeur de $Q = 9$ gr/min a permis de donner un rendement de 99,69 % et a considérablement réduit la durée de désorption.

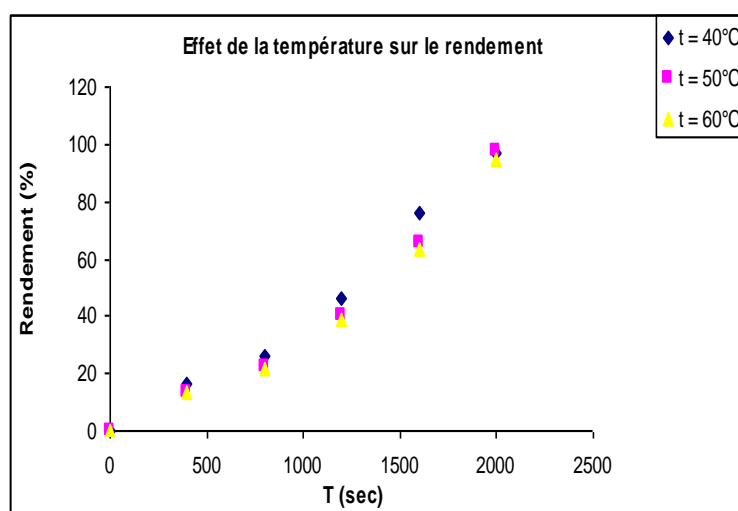
- Effet de la variation de la pression sur le rendement



**Figure V.28 : Effet de la variation de la pression sur le rendement.**

▪ L'effet de variation de la pression sur la désorption par le dioxyde de carbone supercritique a été étudié à la température de 40°C. La figure (V.28) illustre que l'efficacité de la désorption augmente lorsque la pression augmente. Ces résultats sont en accord avec les observations de Tan et Liou (1989) et s'expliquent par l'augmentation de la masse volumique en fonction de la pression, pour une température donnée. Par ailleurs la solubilité d'un corps dissous dans un fluide supercritique augmente lorsque la masse volumique augmente. En conséquence pour une température fixe, le rendement de la désorption augmente avec la masse volumique.

- Effet de la variation de la température sur le rendement

**Figure V.29 : Effet de la variation de la température sur le rendement.**

▪ La figure (V.29) illustre qu'à faible température l'efficacité de la désorption diminue. Les résultats expérimentaux ont montré que lorsque la désorption est menée à faible pression, le rendement diminue lorsque la température augmente. Par contre, lorsque la pression est plus grande, il semble qu'il existe une température optimale de désorption. Ceci est l'influence simultanée de deux paramètres, la masse volumique et la viscosité du fluide. Ces deux grandeurs diminuent lorsque la température augmente. Or une forte masse volumique



augmente le pouvoir solvant du dioxyde de carbone supercritique donc favorise la régénération, alors qu'une forte viscosité a un effet néfaste. A basse pression, il semble donc que l'influence de la masse volumique prédomine et que la régénération soit meilleure à basse pression. A haute pression, l'influence des deux paramètres est importante et entrent en compétition ; il existe alors une température telle que les deux paramètres favorise la désorption. Ces résultats sont également en accord avec les conclusions issues de l'étude de Tan et Liou.

- Effet de la variation de la constante d'équilibre K sur le profil de concentration

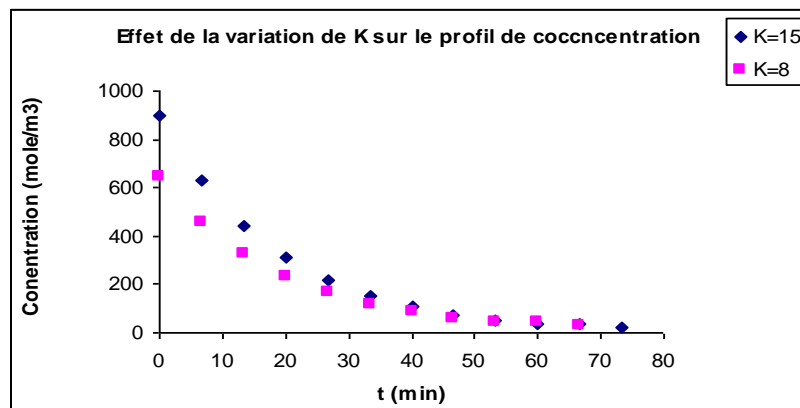


Figure 30 : Effet de la variation de K sur le profil de concentration

- La constante d'équilibre K entre le solide et la phase fluide est un des paramètres important de la désorption, et peut l'influencé. Une diminution de K favorise la régénération et donne un meilleur profil de concentration.

- Comparaison entre valeurs numériques et expérimentales

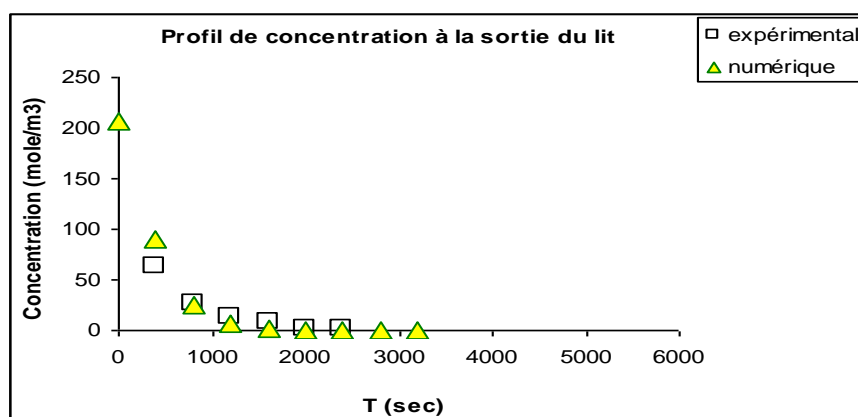


Figure V.31 : Comparaison des profils de concentration expérimental et numérique



- L'évolution de la concentration du soluté dans le fluide supercritique à la sortie du lit (figure V.26) se fait en décroissant jusqu'à l'annulation après environ 3000 secondes, et en comparant avec la même courbe expérimentale, on trouve une parfaite concordance avec le résultat numérique.

Les résultats obtenus avec le modèle numérique sont en concordance avec les résultats du modèle de cinétique de premier ordre et ceux du modèle de la sphère isolée, leur profil de concentration possède une même allure, et les courbes de rendement se rapprochent nettement avec un léger



Conclusion générale



CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans ce mémoire s'inscrit dans le contexte de la réduction des émissions de composés organiques volatils (COV) par adsorption sur charbon actif puis la régénération de ce charbon par l'une des méthodes de traitement qui est la désorption par fluide supercritique, en particulier le dioxyde de carbone supercritique (CO₂-SC).

Le but de notre travail est d'établir un modèle mathématique le plus proche possible de la réalité expérimentale, d'émettre le moins d'hypothèses et de parvenir à des résultats comparables à ceux trouvés au laboratoire. Et de même comparer les résultats qui découlent de ce modèle numérique avec d'autres modèles déjà établis.

L'étude de la désorption du charbon granulaire activé par le CO₂-SC permet de retenir trois principaux paramètres qui influencent directement la désorption : le débit, la pression et la température, qui influent chacun à sa façon sur le phénomène de désorption ; ce qui permet de choisir les valeurs optimales nécessaires à l'expérimental.

Les paramètres et coefficients qui permettent d'améliorer le modèle et les résultats, sont D_z et K_f , respectivement le coefficient de diffusion axiale et le coefficient de transfert, paramètres à ajuster ou à corrélérer.

La comparaison des résultats du modèle est en accord avec les résultats des deux modèles, cinétique de premier ordre et sphère isolée,

Les résultats obtenus permettent de conclure que le modèle numérique établi est en concordance avec les résultats expérimentaux déjà établi à quelques irrégularités près, constater sur les courbes de rendement. Ces irrégularités sont, essentiellement, du aux nombreuses hypothèses émises sur le modèle tels que :

- Dispersion radiale dans le lit négligée,
- Uniformité et géométrie sphérique des grains solides,



- Choix de la méthode de résolution utilisée pour la résolution de l'équation aux dérivées partielles obtenue après la modélisation,
- Choix du langage de programmation utilisé,
- Choix des conditions initiales et aux limites pour le modèle.
- Choix des corrélations et approches à utiliser pour calculer les différents paramètres et coefficients relatifs à la modélisation.

Le modèle peut être amélioré en prenant en considération toutes ces remarques ; en ajustant plus de paramètres et en émettant moins d'hypothèses possibles avant la modélisation.



Références bibliographiques



ADEME: «La réduction des émissions de Composés Organiques Volatils dans l'Industrie ». 1997.

ARMSTRONG. ANGUS. B, K. M. REUCK: IUPAC-International Thermodynamics tables of the Fluid State Carbon Dioxide. Pergamon Press.Oxford.UK.1976.

AVOM. J. KETCHA MBACDAM. J, MATIP. M. R. L:Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale. African journal of science and technology (A.J.S.T).Science and Engineering series. Vol 2, N°2, December 2001

BAUP. S. Elimination des pesticides sur lit de charbon actif en grain en présence de matière organique naturelle : élaboration d'un protocole couplant. Thèse de doctorat en ingénierie chimique, biologique et géologique. Université de poitiers. 2000. p.62-64.

BENKHADDA. J : Etude de la régénération d'un charbon actif par le dioxyde de carbone supercritique. Application au traitement des composés organiques volatils. 2000. Lorraine.

BENMANSOUR.A :L'extraction au CO₂ supercritique. Aspects physique, thermodynamiques et technico-économiques.1993

BERGEOT .V .Polymérisation par ouverture du cycle de l'ε -caprolactone dans le dioxyde de carbone supercritique .08 Novembre 2002.

BLOUET. A. Choisir un Procédé de Traitement des COV. Décision Environnement.Juillet 1995, n° 38, p.27-31.

BOEHM H.P et VOLL M. Basic Surface Oxide on Carbon. I: Adsorption of acids, *Carbon*, 8(2), 227-240.1970.

BOEHM H.P. Functional Groups on the Surfaces of Solids, *Angewandte Chemie (International Edition)*, 5(6), 533-544.1966.

CAGNIARD DE LATOUR. C, « Nouvelle note de Cagniard de Latour, sur les effets qu'on obtient par l'application simultanée de la chaleur et de la compression à certains liquides ». *Annales de chimie et de physique*. (1823), 3,410.

CANSELL.F, REY. S, BESLIN. P. Thermodynamic aspect of supercritical fluids processing: application to polymers and wastes treatment, 1998, vol. 53. p71

CEA Technologies : revue mensuelle, n°58. Novembre 2001.



CHARBIT.G, BADENS.E, BOUTIN. O. Applications industrielles des technologies supercritiques: état de l'art et perspectives. Décembre 2003

CHENU. M. Etude de l'adsorption et de la désorption de mélanges gazeux. Modélisation de l'adsorption compétitive et application à la récupération sélective de solvants.

COCERO. M. J. GARCIA. J. Mathematical Model of supercritical extraction applied to oil seed extraction by CO₂ + saturated alcohol-I. Desorption model.21 December 2000

COUDERC .G: Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones poreux et non poreux. 20 Décembre 2002.

CRANK J. *the Mathematics of Diffusion, 1st Edition*, Oxford University Press, London.1958.

DO. D. D. Adsorption analysis: Equilibria and kinetics .Imperial college Press, London.1998.IBSN:1-86094-130-3

DUBININ. M. M, STOECKLI. H. F: Homogeneous and heterogeneous micropore structure in carbonaceous adsorbents. Journal of colloids interface science.1980.75 (1), p 34-42

DUESCO. N: « volatile organic compounds treatment techniques » characterization and control of odours and VOC in the Process Industries. Eds Vigneron/Hermia/Chaouki, Elsevier.1994

El BRIHI. T:Etude de la régénération de la zéolithe Wessalith Day F-20 par le dioxyde de carbone supercritique.Thèse de doctorat, soutenue à l'institut national polytechnique de Lorraine le 29.10. 2003

EL KHOURI. L, CARLES. P, BONNEFOI. R, Caractérisation théorique des mécanismes de relaxation dans les fluides supercritiques.2003.

ELSEVIER. Ed. Encyclopédie des gaz- Air- liquide.3^{ème} édition 2002

ERKEY.C, « Supercritical carbon dioxide extraction of metals from. aqueous solutions: a review” J. supercritical fluids.2000, 17,259-282

FAGES.J, LOCHARD. H, RODIER. E, LETOURNEAU. J-J, SAUCEAU. M. La régénération de solides divisés par fluides supercritiques. Page 161-176.The Canadian Journal of Chemical Engineering, volume 81, April 2003



GAID K., LEMARCHAND D., MARTIN G. et CAVELIER C. Adsorption de Micropolluants sur Charbon Actif. Essais d'Interprétation, *Revue des Sciences de l'Eau*, 1(1), 1-20.1982.

GARTEN V.A, WEISS D.E et WILLIS J.B. A New Interpretation of the Acidic and Basic Structure in Carbons. I Lactone groups of the Ordinary and Fluoresce in Types in Carbons, *Australian Journal of Chemistry*, 10, 295-308.1957.

GREVILLOT. G. Traitement d'air chargé en composés organiques volatils par adsorption sur solides microporeux. Laboratoire des Sciences du Génie Chimique - CNRS - ENSIC Nancy mars 2004.

LANGMUIR. L: The constitution and fundamental proprieties of solids and liquids” J. Am. Chem. Soc. vol 40.1361.1918.

LAPERROUSAZ. P, LEPETIT. V, « Le CO₂ supercritique diffuse dans l'industrie », L'usine nouvelle, N°2810,2002.

LE CLOIREC. P : Les composés organiques volatils dans l'environnement, collection Tech &Doc, Lavoisier Ed, 1998.

MADRAU. S : Caractérisation des adsorbants pour la purification de l'hydrogène par adsorption modulée en pression. Décembre 1999 (26-27-28).

MAES, M. « les COV, c'est déjà demain...».l'eau, l'industrie, les nuisances, 154,33-38.1993.

MARTIN. A. M, NOLEN. S. L, GESS. P. S, BAESSEN. T. A.: control odors from CPI facilities. Chemical engineering progress. December 1992, vol.88, n°12, p.53-61.

MAZET M, FARKHANI B et BAUDU M. Influence of Heat or Chemical Treatment of Activated Carbon onto Adsorption of Organic Compounds, *Water Research*, 28(7), 1609-1617.1994.

McHUGH. M, KRUKONIS. V: Supercritical fluid extraction. Principles and practice. Butterworth, Stoneham.1986, p118-130.

MCINNES. R-G. Explore New Options for Hazardous Air Pollutant Control. Chemical Engineering Progress. November 1995, vol.91, n° 11, p. 36-48.



MORETTI. E.C, MULHOPADHAYAY. N: « VOC control: current practices and future trends » *Chem. eng Pro*, juillet, 28-35.1993.

MOUSSEL. M : Réduction des émissions de composés organiques volatils et les exigences en matière d'établissements classés. juillet 2003. (26-27-28).

NEWCOMBE. G, HAYES. R, DRIKAS. M.: Granular activated carbon, Importance of surface properties in the adsorption of naturally occurring organics, colloids and surfaces: physicochemical and engineering aspects, 78, 65.1983.

NOLL K.E, GOURANIS V et HOU W.S. *Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control*, Lewis Pub.1992.

PELLETIER. J. La chimie verte.

PETERSON, J. P, C. E. JUNGE: sources of particulate matter in the atmosphere. In Matthews, William H. (Ed) *Man's impact on the climate*. MIT Press, Cambridge, 1971, p 310-320.

POLANYI: *Verh. Deut. Physics. Gas.*, 16, 1012. (1914).

RANZ W.E. et MARSHALL W.R: Evaporation from Drops, *Chem. Eng. Prog.*, 48(4), 173. (1952).

REID. R. C, PRAUSNITZ. J. M, POLING. B. E.: The properties of gases and liquids. 3th edition. Mc Graw-Hill. 1977.

ROBINSON. E. R, ROBINSON. R. C: Emissions, Concentrations, and Fate of Particulate Atmospheric pollutants, *air pollution control*. 1972, Part 2, p 1-93.

ROWLINSON. J. S, "Thomas Andrews and the critical point", *Nature*, (1969), 224, 541

RUDDY. E.N, CARROLL. L.A. Select the best VOC Control Strategy. *Chemical Engineering Progress*. July 1993, vol.89, n° 7, p.28-35.

RUTHVEN. D. M: Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley and sons (Eds). New York. 1984.

SAUCEAU. M. Mesure et modélisation de la solubilité de composés solides dans des fluides supercritiques : Application à la génération de poudres. septembre 2001.

SCHNEIDER. G. 1987. Physico-chemical principles of supercritical fluid separation processes, ed. Verlag chemie.



SLANEY A.J. et BHAMIDIMARRI R: Adsorption of Pentachlorophenol (PCP) by Activated Carbon in Fixed-Beds: Application of Homogeneous Surface Diffusion Model, *Wat. Sci. Tech.*, 38(7), 227-235. (1998).

STEPHEN.K, K. D. LUCAS: Viscosity dense fluids Penum Press. New York.1979.

TAN. C. S, LIOU. D.C (1989): Modeling of desorption at supercritical conditions.Vol 35.N°6. 1989.

TIEN C. *Adsorption Calculations and Modelling*, Butterworth-Heinemann Series in Chemical Engineering, Butterworth-Heinemann Publishers, USA.1994.

VAZQUEZ. M, BARBOSA. D: in Proceedings of Eighth meeting on supercritical Fluids, Tome 2, April 2002, Bordeaux, France.

VILLERMAUX. J. Génie de la réaction chimique - Conception et Fonctionnement des Réacteurs, Edition Tech & Doc. - Lavoisier, Paris France.1993.

www.icmcb.u-bordeaux.fr. Site Internet de l'Université de Bordeaux.

WAKAO. N. et FUNAZKRI. T: Effect of Fluid Dispersion Coefficients on Particle-to-Fluid Mass Transfer Coefficients in Packed Beds, *Chemical Engineering Science*, 33, 1375-1384. (1978).

WAKAO. N et col: Determination of Fluid Dispersion Coefficients in Packed Beds, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 7(6), 438-440. (1974).

WILKE C.R. et HOUGEN O.A: Mass Transfer in the Flow of gases through Granular Solids extended to Low Modified Reynolds Numbers, *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, 41, 445-451. (1952).

WILLIAMSON. J.E et col: Liquid-Phase Mass Transfer at Very Low Reynolds Numbers, *J. Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 2(2), 126-129. (1963),

YANG. R. T. Gas separation by adsorption processes. Butterworth's Publishers, Stoneham 1987.ISBN:0-409-90004-4.

Annexes

Annexe I

Caractéristiques du charbon actif AC 40

Nature du produit :

C'est un charbon de bois de pin filé et activé à la vapeur

Applications :

Essentiellement utilisé pour la récupération des solvants

Spécifications :

- Indice de Benzène : 40± 2
- Humidité maximale : 10 %
- Teneur maximale en cendres : 11 %

Caractéristiques moyennes

- Diamètre des extrudés : 5 mm
- Longueur des extrudés : 4 à 8 mm
- Humidité au séchage : 3 %
- Teneur en cendres : 8 %
- Indice d'iode (1) : 135/150
- PH : 9
- Densité tassée à refus (1) : 0,385-0,445 kg/m³
- Surface BET (surface spécifique) (2) : 1300 m²/g

Conditionnement

Peut être conditionné sous différentes formes :

- Sacs de 30 kg sur palettes houssés de 630 kg
- Big-bags de 750 kg
- Fût de 75 kg

(1) – Méthode CECA

(2) – Méthode AFNOR NC XII-621

Annexe II

Le diagramme de phase du binaire CO₂-méta xylène est représenté ci-dessous :

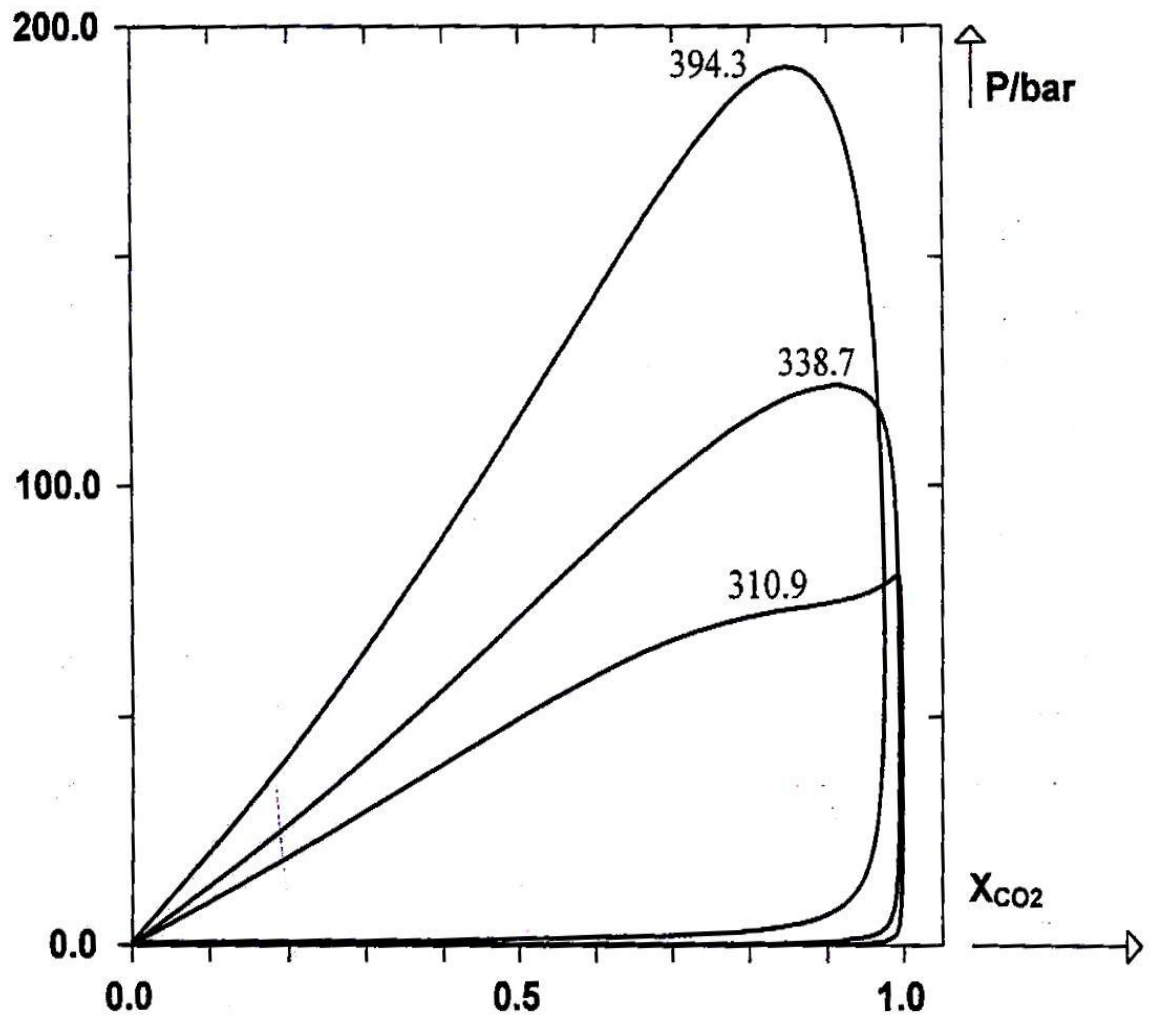
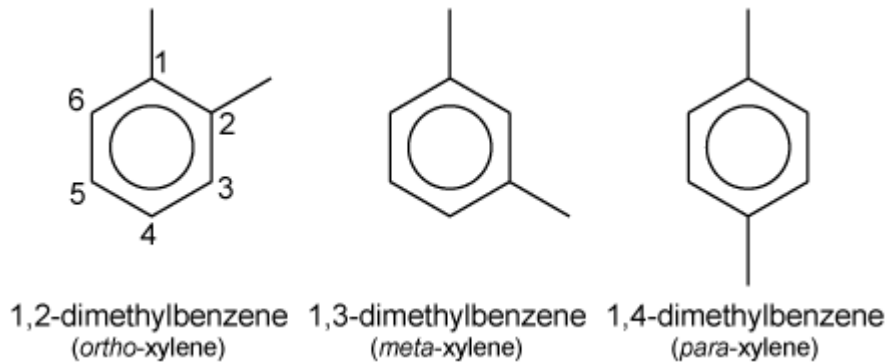


Diagramme de phase du binaire CO₂-méta xylène
[Robinson 1982]

Annexe III

-Les isomères du Xylène

Le Xylène possède trois types d'isomères :



-Le méta-Xylène

Le méta-Xylène ou 1,3-Diméthylbenzène est un des isomères du Xylène. Il a pour formule chimique $C_6H_4(CH_3)_2$ / C_8H_{10} .

Le tableau suivant regroupe quelques unes des propriétés physico-chimiques du méta-xylène :

Aspect	Liquide incolore d'odeur caractéristique
Masse molaire (g/moles)	106,16
Masse volumique (g/cm ³)	0,86
Viscosité (mPa.s)	0,6-0,8
Température d'ébullition (°C)	139
Point de fusion (°C)	-48
Tension de vapeur à 20°C (kPa)	0,8
Température d'auto-inflammation (°C)	527
Dangers chimiques	Réagit avec les acides forts et les oxydants forts.
Dangers physiques	formation de charges électrostatiques à la suite de mouvement ou d'agitation.
Dangers d'explosion	- Inflammable -des mélanges air/vapeur explosifs peuvent se former à 27°C
Risques et symptômes aigus	<ul style="list-style-type: none"> - Vertiges, somnolence, maux de tête et nausées à l'inhalation - Rougeur au contact avec la peau - Douleur et rougeur au contact avec les yeux - Sensation de brûlure et douleurs abdominales à l'ingestion

Annexe IV

Détermination du type d'une équation aux dérivées partielles

Une équation aux dérivées partielles est du second ordre si elle est sous la forme suivante :

$$a U_{xx} + b U_{xt} + c U_{tt} + d U_x + e U_t + f U = g$$

avec : U_{xx} qui est la dérivée seconde de U par rapport à x ,
 U_{xt} qui est la dérivée seconde de U par rapport à x et t ,
 U_{tt} qui est la dérivée seconde de U par rapport à x et t ,
 U_x qui est la dérivée première de U par rapport à x ,
 U_t qui est la dérivée première de U par rapport à t ,

L'équation aux dérivées partielles est dite linéaire, si ces coefficients ne dépendent pas de $u(x, t)$, qu'elle est à coefficients constants s'ils ne dépendent de x .

De plus, pour tout x et pour tout t appartenant au réel positif on a :

$$b(x, t)^2 - 4a(x, t).c(x, t) = 0$$

L'équation aux dérivées partielles est parabolique si :

$$b(x, t)^2 - 4a(x, t).c(x, t) < 0 \quad \text{et elle est hyperbolique si :}$$

$$b(x, t)^2 - 4a(x, t).c(x, t) > 0$$

Annexe V

Organigramme, décrivant les différentes étapes de modélisation du programme établi pour le modèle numérique.

