

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية.

*République Algérienne Démocratique & Populaire.*

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي.

*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique.*

جامعة حسيبة بن بوعلي- الشلف.

*Université Hassiba BEN BOUALI –CHLEF.*



كلية العلوم و علوم الهندسة.

*Faculté des Sciences & Sciences de l'Ingénieur.*

دائرة هندسة الطرائق.

*Département de Génie des procédés.*

**Mémoire de magister**

*Présenté par : M<sup>r</sup>. EL HADJ NAAS. Mohamed*

*Ingénieur d'Etat U.H.B.C*

*Pour l'obtention du Diplôme de Magister en Génie des procédés.*

*Option : Génie Chimique.*

**Thème :**

**Modélisation de la Cinétique de Désorption  
du Charbon Activé Granulaire  
par Solvant Supercritique**

Soutenu le 29 Mai 2011 devant le jury composé de :

M<sup>r</sup> .OUAGUED. Abdallah

Professeur UHB Chlef

Président

M<sup>r</sup> .DAHMANI. Abdallah

Professeur USTHB

Examineur

M<sup>r</sup>. DOUANI. Mustapha

M C A UHB Chlef

Examineur

M<sup>elle</sup> .KOUADRI MOSTEFAI. Soumia

M C A UHB Chlef

Encadreur

M<sup>r</sup> .BENSEBIA. Bensaber

M C B UHB Chlef

Co-encadreur

**Promotion: 2011**

# Table des matières

## TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS

NOMENCLATURE

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION GENERALE

### Chapitre I : Etude théorique de l'adsorption/désorption

Introduction	1
I.1. Description du phénomène d'adsorption	1
I.1.1. Description générale	1
I.1.2. Potentiel d'adsorption	3
I.1.3. Les différents types d'adsorption	4
I.1.3.1. Adsorption physique (ou physisorption)	4
I.1.3.2. Adsorption chimique (ou chimisorption)	4
I.2. Les Adsorbants	5
I.2.1. Argiles et terres décolorantes	6
I.2.2. Alumine et bauxite activées	6
I.2.3. Gels de silice	6
I.2.4. Tamis moléculaires (zéolithes)	7
I.2.5. Charbon activé	7
I.2.5. 1. Généralités sur le charbon activé	7
I.2.5. 2. Origine de charbon activé	7
I.2.5. 3. Procédé de fabrication du charbon activé	8
I.2.5. 4. Les différentes formes du charbon activé	9
I.2.5.5. Propriétés du charbon activé	9
I.2.5.6. Domaines d'utilisation du charbon activé	11
I.2.5.7. Régénération de charbon activé	12
I.2.5.7.1. Régénération à la vapeur	12
I.2.5.7.2. Régénération thermique	12
I.2.5.7.3. Régénération chimique	12

---

**Table des matières**

---

I.2.5.7.4. Régénération électrochimique	13
I.2.5.7.5. Régénération par désorption aux fluides supercritiques	13
I.3. Les équilibres d'adsorption	14
I.3.1. Approche cinétique ou approche de Langmuir	16
I.3.1.1. Isotherme de Langmuir	16
I.3.1.2. Isotherme de Langmuir modifiée	18
I.3.1.3. Isotherme de Langmuir-Freundlich	19
I.3.1.4. Isothermes dérivées du développement de Langmuir	19
I.3.1.4. 1. Isotherme d'Unilan	19
I.3.1.4. 2. Isotherme de Toth	19
I.3.1.4. 3. Isotherme Brunauer, Emmett, Teller (BET).	20
I.3.2. Approche thermodynamique ou approche de Gibbs	21
I.3.2.1. Isotherme de Gibbs	21
I.3.2.2. Isotherme dérivées de l'isotherme de Gibbs	22
I.3.2.2.1. Loi Henry	22
I.3.2.2.2. Isotherme de VAN DER WAALS	23
I.3.2.2.3. Isotherme de VOLMER	23
I.3.2.2.4. Chaleurs isostériques	24
I.3.3. La théorie du potentiel	25
I.3.3.1. Théorie du potentiel de Polanyi (1914)	25
I.3.3.2. Courbes caractéristiques	26
I.3.3.3. Equations de Dubinin	27
I.3.4. Approche empirique	28
I.3.4.1. Isotherme de Freundlich	28
I.4. Applications	29
<b>Chapitre II : Etude des fluides supercritiques</b>	
Introduction	32
II.1. L'état thermodynamique d'un fluide supercritique	32
II.2. Définition	33
II.3. Coordonnées critiques de fluides	34

## Table des matières

---

II.4. Propriétés physico-chimiques des fluides supercritiques	35
II.4.1. Masse volumique	35
II.4.2. Viscosité	36
II.4.3. Diffusivité	36
II.4.4. Solubilité dans un fluide supercritique	37
II.4.4 .1. Solubilité des solides	38
II.4.4 .2. Solubilité des gaz	38
II.5. Le CO <sub>2</sub> supercritique	39
II.5.1. Propriétés du CO <sub>2</sub> supercritique	39
II.5.2. Procédés utilisant le CO <sub>2</sub> supercritique	40
II.5.2.1. Extraction à l'aide du CO <sub>2</sub> -SC	40
II.5.2.2. Fractionnement à l'aide du CO <sub>2</sub> -SC	41
II.5.2.3 Chromatographie en phase supercritique	41
II.5.2.4. Réactions en phase supercritique	41
II.5.2.4.1. Le CO <sub>2</sub> -SC comme solvant de réaction	41
II.5.2.4.2 .Le CO <sub>2</sub> -SC comme réactif	42
II.5.2.5. Imprégnation	42
<b>Chapitre III : Modélisation de la Cinétique de Désorption</b>	
Introduction	44
III.1. Les phénomènes de transfert de masse dans l'adsorbant	44
III.1.1. La mise en forme des particules d'adsorbant	44
III.1. 2. Mécanismes de transport	45
III.1. 2. 1. Phénomène de transfert de matière dans les micropores	46
III.1. 2. 2. Phénomène de transfert de matière dans les macropores	47
III.1.2.2.1. Diffusion poreuse	48

---

**Table des matières**

---

III.1.2.2.2. Diffusion surfacique	48
III.1.2.2.3. Diffusion combinée	49
III.1.2.3. Transfert externe	50
III.2. Phénomène de transfert de masse dans le lit fixe	51
III.3. L'estimation des coefficients de transfert de matière	52
III.3.1. Coefficient de diffusion moléculaire	52
III.3.2. Coefficient de diffusion poreuse	54
III.3.3. Coefficient de diffusion surfacique	56
III.3.4. Coefficient de transfert de matière externe $K_f$	56
III.3.5. Coefficient de dispersion axiale	57
III.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption/désorption	58
III.4.1. Bilan de matière dans le lit	59
III.4.2. Bilan de matière dans une particule monodisperse	61
III.4.3. Bilan de matière dans un grain bidispersé	64
III.4.3.1. Diffusions internes microporeuse et macroporeuse	66
III.4.3.2. Diffusion interne dans les microparticules	67
III.4.3.3. Diffusion interne dans les macropores	69
Conclusion	69
<b>Chapitre IV : Résultats et analyses</b>	
Introduction	71
IV.1. Appareillage et procédure expérimentale	71
IV.1.1. Appareillage	72
IV.1.2. Procédure expérimentale pour la désorption par CO <sub>2</sub> -SC	72
IV.2. Conditions opératoires	73
IV.3. Modélisation de la cinétique de désorption dans un grain bidispersé	74

## Table des matières

---

IV.3.1. Diffusion interne dans le grain	75
IV.3.1.1. Bilan global dans le grain	76
VI.3.1.2. Les effets des paramètres opératoires sur le rendement théorique	81
VI.3.1.2.1. Effet de la température	82
VI.3.1.2.2. Effet de la pression	82
IV.3.2. Calcul du temps caractéristique de diffusion	83
IV.3.2.1. Dans les macropores	83
IV.3.2.2. Dans les microparticules	84
IV.3.3. Diffusion dans les microparticules	85
IV.3.3.1. Estimation de coefficient de diffusivité apparente $D^*$	86
VI.3.3.2. Effet de la température	90
VI.3.3.3. Effet de la pression	90
Conclusion	91
CONCLUSION	
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	
ANNEXES	

# Remerciements



## Remerciements

C'est avec l'aide de Dieu que j'ai pu enfin achever ce modeste mémoire de Magister. Mais c'est aussi grâce à l'assistance de nombreuses personnes et en particulier :

- Mr. BENSEBIA Bensaber

Je tiens à rendre un hommage respectueux à Monsieur B.Bensabia qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour ses précieux conseils et le suivi qu'il n'a pas cessé de me donner pour la conception et la réalisation de ce projet et ses encouragements.

J'exprime ma profonde gratitude, à Mademoiselle S.Kouadri Mostefai., pour son aide, et ces conseils.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Mr.A. OUAGUED pour l'honneur qu'il me fait de présider les travaux de mon jury.

Que

Mr. M. DOUANI.

Docteur / CC à UHB.Chlef

Mr. A. DAHMANI.

Professeur/USTHB

Trouvent ici l'expression de mes vifs remerciements pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

J'exprime ma profonde gratitude et mes plus vifs remerciements à Monsieur M.Douani pour ses précieux conseils et ses encouragements.

Mes remerciements vont également à toutes les personnes qui ont de près ou de loin contribué à la réalisation de ce travail.

Mes plus vifs remerciements vont à mes professeurs du département de Génie des procédés, mes collègues, post – graduation, Génie des procédés.

Je n'oublierai pas de remercier mes parents, mes sœurs et mes frères, qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude pour leur soutien et leurs encouragements.

# Nomenclature

Nomenclature

Symbole	Unité	Définition
S	m <sup>2</sup>	Aire de la section droite de la colonne.
D <sub>s</sub>	m <sup>2</sup> <sub>solid</sub> /s	Coefficient de diffusion de surface
D <sub>e</sub>	m <sup>2</sup> /s	Coefficient de diffusion effective
D <sub>c</sub>	m <sup>2</sup> /s	Coefficient de diffusion intercrystalline
D <sub>k</sub>	m <sup>2</sup> /s	Coefficient de diffusion Knudsen
D <sub>Mol</sub>	m <sup>2</sup> /s	Coefficient de diffusion moléculaire
D <sub>p</sub>	m <sup>2</sup> <sub>fluide Mac</sub> /s	Coefficient de diffusion poreuse
k <sub>f</sub>	m/s	Coefficient de transfert du film externe
D <sub>z</sub>	m <sup>2</sup> <sub>fluide lit</sub> /s	Coefficients de dispersion axiale
D <sub>r</sub>	m <sup>2</sup> <sub>fluide lit</sub> /s	Coefficients de dispersion radiale.
C*	mol/m <sup>3</sup> <sub>(solide)</sub>	Concentration du soluté adsorbé dans
C	mol/m <sup>3</sup> <sub>fluide lit</sub>	Concentration du soluté dans le fluide du lit
C <sub>M</sub>	mol/m <sup>3</sup> <sub>fluide Mac</sub>	Concentration du soluté dans la phase fluide du macropore
C <sub>m</sub>	mol/m <sup>3</sup> <sub>fluide mic</sub>	Concentration du soluté dans la phase fluide du micropore
q	mole/kg (solide)	Concentration du soluté dans la phase solide
q <sub>s</sub>	kg/m <sup>3</sup> <sub>solde</sub>	Concentration maximale du soluté adsorbé à saturation
k	—	Constante de l'équilibre d'adsorption
J <sub>cp</sub>	mol.m <sup>-2</sup> <sub>particule</sub> .S <sup>-1</sup>	Densité de flux de matière combiné
J <sub>L</sub>	mol.m <sup>-2</sup> <sub>lit</sub> .S <sup>-1</sup>	Densité de flux de matière dans le lit
J <sub>pp</sub>	mol.m <sup>-2</sup> <sub>particule</sub> .S <sup>-1</sup>	Densité de flux de matière dans les pores (macropores)
J <sub>sp</sub>	Mol.m <sup>-2</sup> <sub>particule</sub> .S <sup>-1</sup>	Densité de flux de matière surfacique
d <sub>p</sub>	m	Diamètre de la particule
D*	m <sup>2</sup> /s	Diffusivité apparente de l'adsorbat dans les microparticules
D <sub>M</sub>	m <sup>2</sup> /s	Diffusivité apparente liée aux macropores
D <sub>m</sub>	m <sup>2</sup> /s	Diffusivité apparente liée aux micropores
D <sub>0</sub> *	m <sup>2</sup> /s	Diffusivité apparente pour une concentration d'adsorbat nulle
ℓ <sub>m</sub>	m	Dimension de la particule d'adsorbant (microparticules)
ℓ <sub>M</sub>	m	Dimension du grain d'adsorbant (macroparticules)
τ <sub>p</sub>	—	Facteur de tortuosité

## Nomenclature

---

$\varepsilon_M$	—	Macroporosité
M	$\text{g.mol}^{-1}$	Masse molaire du soluté
$\rho_p$	$\text{kg/m}^3_{\text{particule}}$	Masse volumique apparente de la particule.
$\rho_f$	$\text{Kg/m}^3$	Masse volumique du fluide
$\varepsilon_{mi}$	—	Microporosité rapportée à la particule
$\varepsilon_m$	—	Microporosité, rapportée à la microparticule
Pe	—	Nombre de Peclet $Pe = \frac{d_p U}{D_z}$
Re <sub>p</sub>	—	Nombre de Reynolds particulaire ( $Re_p = \rho_f u d_p / \mu_f$ )
Sc	—	Nombre de Schmidt $Sc = \frac{\mu}{\rho_f D_{Mol}}$
Sh	—	Nombre de Sherwood $Sh = \frac{d_p \cdot k_f}{D_{Mol}}$
$\varepsilon_l$	—	Porosité du lit.
$\varepsilon_p$	—	Porosité de la particule d'adsorbant
P	atm	Pression
r <sub>cl</sub>	m	Rayon de la colonne
r <sub>c</sub>	m	Rayon de la microparticule
r <sub>g</sub>	m	Rayon du grain
a	$\text{m}^2/\text{m}^3$	Surface spécifique d'échange externe des particules d'adsorbant
T	K	Température absolue
t	s	Temps
X	m	Variable d'espace pour le grain
x	m	Variable d'espace pour les microparticules
$\mu$	$\text{kg}/(\text{m.s})$	Viscosité dynamique du fluide supercritique
U <sub>P</sub>	m/s	Vitesse moyenne du fluide dans les macropores
U <sub>z</sub>	m/s	Vitesse superficielle interstitielle dans le lit

# Liste des tableaux

## LISTE DES TABLEAUX

### Chapitre I : Etude théorique de l'adsorption/désorption

Tableau I.1 : Facteurs pratiques définissant les deux types d'adsorption	5
Tableau I.2 : Caractéristiques de la porosité d'un charbon activé	10

### Chapitre II : Etude des fluides supercritiques

Tableau II.1 : Coordonnées critiques des fluides	32
Tableau II.2 : Viscosité et masse volumique du CO <sub>2</sub>	33
Tableau II.3 : Caractéristiques physico- chimiques d'un corps pur à l'état liquide, dans le domaine supercritique et à l'état gazeux	35

### Chapitre IV : Résultats et analyses

Tableau IV.1: Variables opératoires	71
Tableau IV.2 : Caractéristiques des particules du charbon activé	71
Tableau IV.3 : Propriétés physico-chimiques du soluté m-xylène	72
Tableau VI.4:Caractéristiques physico-chimiques du CO <sub>2</sub> -Sc	72
Tableau IV.5 : Constante d'équilibre k	76
Tableau IV.6 : Coefficients de diffusivités dans le grain et l'erreur relative moyenne à P=100 atm et Q <sub>m</sub> =9g/min	76
Tableau IV.7: Coefficients de diffusivité (D <sub>c</sub> , D <sub>M</sub> ) dans le grain à T=313,15K et Q <sub>m</sub> =9g/min	78
Tableau IV.8 : Rapport des temps caractéristiques de diffusion.	82
Tableau IV.9: Coefficient de diffusivité apparente à T=313,15K et Q <sub>m</sub> =9g/min.	84
Tableau IV.10 : Coefficient de diffusivité apparente à P=100 atm et Q <sub>m</sub> =9g/min	85

# Liste des figures

## Liste des figures

### Chapitre I : Etude théorique de l'adsorption/désorption

Figure I.1 : Potentiel de Lennard-Jones	3
Figure I.2 : Représentation schématique de la structure poreuse des CAG	9
Figure I.3 : Classification des isothermes selon Brunauer et al	13
Figure I.4 : Couche polymoléculaire de gaz adsorbé sur une surface solide.	25
Figure I.5 : Courbe caractéristique d'adsorption	26

### Chapitre II : Etude des fluides supercritiques

Figure II.1: Diagramme de phase (P, T) d'un corps pur.	31
Figure II.2 : La variation de la viscosité du CO <sub>2</sub> en fonction de la pression à différentes températures	34
Figure II.3: Phénomène de solubilité dans un fluide supercritique	36

### Chapitre III : Modélisation de la Cinétique de Désorption

Figure III .1 : Structure d'un grain bidispersé	43
Figure III .2 : Mécanismes de transfert de masse dans un grain Bidispersé	43
Figure III.3 : Diffusion interne du soluté dans un adsorbant homogène	45
Figure III.4 : Schéma du mécanisme de la diffusion surfacique	46
Figure. III 5: Bilan de matière dans un lit fixe de charbon activé	57
Figure III.6 : Bilan de matière dans la particule du charbon activé.	59

### Chapitre IV : Résultats et analyses

Figure IV.1 : Dispositif expérimental	70
Figure IV.2 : Variation du rendement expérimental ( $W_{exp}$ ) et théorique ( $W_{th}$ ) à $T=313,15K$ , $D_c=6,7810^{-16} m^2/s$ , $\rho = 622kg/m^3$	77
Figure IV.3 : Variation du rendement expérimental ( $W_{exp}$ ) et théorique ( $W_{th}$ ) à $T=323,15K$ , $D_c=3,3710^{-16} m^2/s$ , $\rho = 462kg/m^3$	77
Figure IV.4 : Variation du rendement expérimental ( $W_{exp}$ ) et théorique ( $W_{th}$ ) à $T=333,15K$ , $D_c=3,3510^{-16} m^2/s$ , $\rho = 324kg/m^3$	77
Figure IV.5 : Variation du rendement expérimental ( $W_{exp}$ ) et théorique ( $W_{th}$ ) à $P=100 atm$ , $D_c=6,78 10^{-16} m^2/s$ , $\rho = 622 kg/m^3$	78
Figure IV. 6 : Variation du rendement expérimental ( $W_{exp}$ ) et théorique ( $W_{th}$ ) à $P=128 atm$ , $D_c=7,16 10^{-16} m^2/s$ , $\rho = 743 kg/m^3$	79
Figure IV.7 : Variation du rendement expérimental ( $W_{exp}$ ) et théorique ( $W_{th}$ ) à $P=150 atm$ , $D_c=9,81 10^{-16} m^2/s$ , $\rho = 776 kg/m^3$	79



**Liste des figures**

---

Figure VI.8 : Effet de la variation de la température sur le rendement théorique	80
Figure VI.9 : Effet de la variation de la pression sur le rendement théorique	80
Figure IV.10 : Variation du rendement expérimental ( $W_{\text{exp}}$ ) et théorique ( $W_{\text{th}}$ ) à $T=313,15 \text{ K}$ , $D^*=6,6 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ , $\rho = 622 \text{ kg/m}^3$	85
Figure IV.11: Variation du rendement expérimental ( $W_{\text{exp}}$ ) et théorique ( $W_{\text{th}}$ ) à $T=323,15 \text{ K}$ , $D^*=3,93 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ , $\rho = 416 \text{ kg/m}^3$	85
Figure IV.12 : Variation du rendement expérimental ( $W_{\text{exp}}$ ) et théorique ( $W_{\text{th}}$ ) à $T=333,15 \text{ K}$ , $D^*=3,53 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ , $\rho = 324 \text{ kg/m}^3$	86
Figure IV.13 : Variation du rendement expérimental ( $W_{\text{exp}}$ ) et théorique ( $W_{\text{th}}$ ) à $P=100 \text{ atm}$ , $D^*=6,79 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ , $\rho = 622 \text{ kg/m}^3$	86
Figure IV.14 : Variation du rendement expérimental ( $W_{\text{exp}}$ ) et théorique ( $W_{\text{th}}$ ) à $P=128\text{atm}$ , $D^*=8,45 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ , $\rho = 743\text{kg/m}^3$	87
Figure IV.15 : Variation du rendement expérimental ( $W_{\text{exp}}$ ) et théorique ( $W_{\text{th}}$ ) à $P=150 \text{ atm}$ , $D^*=10,66 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ , $\rho = 776\text{kg/m}^3$	87
Figure IV.16 : effet de la température sur le rendement	88
Figure IV.17 : effet de la pression sur le rendement	88

# Introduction générale

## **Introduction générale**

La régénération du charbon activé granulaire par les solvants supercritiques est une méthode parmi d'autres, qui met en œuvre, comme phase mobile, un fluide porté au-delà du point critique. Pour permettre la désorption du charbon activé granulaire dans des conditions opératoires de température et de pression, débarrassé de toutes contraintes de dégradation de la qualité de l'adsorbant avec, comme conséquence, sa réutilisation à répétitions

Les fluides supercritiques (FSC) sont des alternatives non toxiques, économiques en énergie et écologiques par rapport aux solvants organiques. Ils font d'excellents solvants.

La technologie des fluides supercritiques pour la régénération des lits fixes de charbon activé granulaire est très prometteuse. Elle présente des avantages indéniables par rapport aux méthodes de régénération traditionnelle. Cependant, le développement de cette technologie nécessite, pour une large utilisation industrielle, la modélisation des phénomènes d'échanges de matière ce qui constitue une étape incontournable pour prévoir l'influence des différents paramètres.

C'est dans ce contexte, que le premier chapitre de ce mémoire est consacré aux études théoriques de l'adsorption/désorption, la description du phénomène et, les adsorbants usuellement utilisés. Une étude développée sur le charbon activé, ses origines, ses procédés de fabrication, ses propriétés, ses domaines d'utilisation et ses différentes méthodes de régénération. Différentes approches ont été proposées pour décrire les isothermes d'adsorption.

Le deuxième chapitre de ce mémoire sera consacré à la description générale des fluides supercritiques, leurs propriétés physico-chimiques et leurs domaines d'application. Dioxyde de carbone supercritique (CO<sub>2</sub>-SC) est donné plus en détails.

Le troisième chapitre est intégralement dédié, aux différents phénomènes impliqués dans le transfert de matière en milieu macroporeux et microporeux. Ainsi les bilans de matière dans le lit fixe d'adsorbant et dans le grain monodispersé seront présentés, en plus de la modélisation de la cinétique de désorption d'une particule bidispersée.

Enfin, le quatrième chapitre est consacré, en premier lieu, à la description de la procédure expérimentale et des conditions opératoires ainsi qu'à la présentation des résultats expérimentaux et de leur interprétation. Dans une seconde étape, on suit l'étude de modélisation de la cinétique de désorption dans un grain bidispersé.

# chapitre I

## **Etude théorique de l'adsorption/désorption**

## Introduction

Le terme adsorption désigne la fixation de molécules d'un fluide (adsorbat) à la surface d'un solide (adsorbant). La fixation de l'adsorbat sur l'adsorbant s'accompagne d'un dégagement de chaleur appelé chaleur d'adsorption. L'opération de libération de l'adsorbat, appelée désorption, quant à elle est endothermique.

Pour la séparation/purification des fluides, on utilise l'adsorption physique car l'énergie de liaison étant plus faible, la désorption (ou régénération) de l'adsorbant est facilitée. Cela permet d'utiliser l'adsorbant de manière cyclique (une phase d'adsorption et une phase de désorption).

L'étude des équilibres d'adsorption est une étape importante dans le développement d'un solide comme adsorbant, pour éliminer des polluants qui existent dans les fluides, notamment par la fourniture des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. Ces équilibres vont en effet déterminer la capacité d'adsorption du solide pour un polluant et la possibilité pour un adsorbant de séparer des composés d'un mélange.

### I.1. Description du phénomène d'adsorption

#### I.1.1. Description générale

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquide se fixent sur les surfaces solides selon divers processus plus ou moins intenses, donc l'adsorption est un phénomène physico-chimique de dépôt des molécules en phase fluide sur une surface solide, elle se traduit en particulier par une modification de pression ou de concentration à l'interface des deux phases non miscibles. Ce phénomène a une très grande importance dans l'évolution de nombreuses réactions chimiques, il existe cinq (05) types d'interfaces (gaz/liquide, gaz/solide, liquide /liquide, liquide/solide, solide/solide) (Robert, 1988). Le solide qui est considéré comme étant le siège de l'adsorption est appelé "adsorbant" et si c'était un liquide ou un gaz qui subit l'adsorption appelé "adsorbat".

La façon la plus courante d'effectuer une opération d'adsorption consiste à faire passer le mélange fluide sur un lit fixe de solide. Elle se déroule de manière semi continue et cyclique. Chaque cycle comprend une adsorption et une désorption qui se réalise en portant l'adsorbant à des conditions favorables, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment

sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression, par élution ou par déplacement

Les molécules, les ions ou atomes formant la surface d'un solide sont soumis à des forces dissymétriques qui se traduisent par un champ de forces attractives, ce champ à une portée limitée à des distances de l'ordre de grandeur des dimensions des atomes "A°", mais il est suffisant pour attirer les molécules des gaz ou liquide situées au voisinage immédiat de l'interface. Ce sont des forces qui provoquent la fixation des molécules à la surface. L'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant fait intervenir des forces de nature physique et/ou chimique (Kedzward, 1992).

### **Forces attractives de nature physique**

Elles sont des forces d'interaction qui font intervenir les forces de VAN DER WAALS, ces dernières correspondent à des énergies faibles qui ne détruisent pas l'individualité des molécules lorsqu'elles opèrent (SAVENKO, P.1974).

Ces forces mises en jeu se résument en :

- forces de dispersion de London, qui s'exercent entre molécules possédant des dipôles fluctuants instantanés, ces forces (énergies) varient en  $1/r^6$  ;
- forces de Keesom, qui s'exercent entre des molécules possédant des dipôles permanents et qui varient également en  $1/r^6$  ;
- forces d'induction de Debye, qui s'exercent entre une molécule possédant un dipôle permanent et une molécule possédant un dipôle induit par le précédent, elles varient aussi en  $1/r^6$  ;
- forces de répulsion, qui s'exercent entre les nuages électroniques des molécules. Ces forces agissent à courtes distances.

### **Forces attractives de nature chimique**

Elles sont responsables des liaisons entre atomes, lorsqu'elles interviennent, on peut envisager différents types de liaisons :

- soit une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons ;
- soit une liaison covalente.

### I.1.2. Potentiel d'adsorption

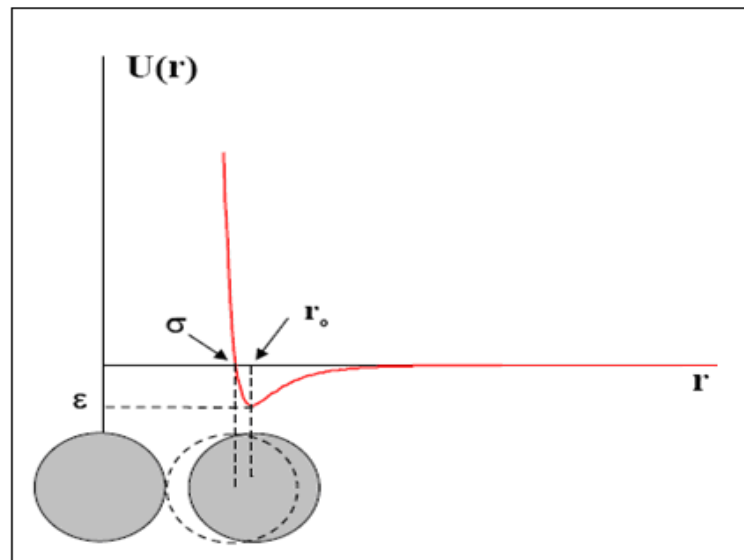
L'adsorption des gaz par des solides est le résultat de l'existence des forces et par conséquent, d'énergies intermoléculaires. Ces forces d'interaction entre molécules (ou atomes) sont le plus souvent trop complexes pour être décrites par un modèle de potentiel simple. Toutefois, dans le cas de molécules simples, il existe une représentation de l'énergie appelée le potentiel de Lennard-Jones.

$$U(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{I.1})$$

Où  $U(r)$  énergie de potentielle

$\varepsilon$  minimum de l'énergie potentielle

Il s'agit de la combinaison d'un terme global attractif ( $1/r^6$ ), dominant aux distances relativement grandes, et d'un terme répulsif ( $1/r^{12}$ ) devenant important aux faibles distances. A titre d'exemple, dans le cas de l'interaction entre deux atomes simple, la forme de ce potentiel est montrée sur la figure (I.1) :



**Figure I.1** : Potentiel de Lennard-Jones (Stoeckli, 1975).

Les grandeurs  $\varepsilon$ ,  $\sigma$  et  $r_0$  étant des valeurs particulières :  $\varepsilon$  est le minimum de l'énergie potentielle (pour certains auteurs  $\varepsilon_0$ ) ;  $\sigma$  est la distance de contact des molécules définie par  $\sigma = \frac{r_0}{1,12}$  ;  $r_0$  est la distance intermoléculaire correspondant à  $\varepsilon$  ;  $r$  est la distance intermoléculaire.

### **I.1.3. Les différents types d'adsorption**

On distingue deux mécanismes d'adsorption: l'adsorption physique (ou physisorption) et l'adsorption chimique (ou chimisorption).

#### **I.1.3.1. Adsorption physique (ou physisorption)**

Les procédés de séparation par adsorption physique faisant intervenir des forces intermoléculaires relativement faibles entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. C'est un phénomène faiblement énergétique, non spécifique, rapide et réversible.

L'adsorption physique est la conséquence de différentes interactions entre les molécules d'adsorbat et les molécules d'adsorbant, les interactions de VAN DER WAALS et éventuellement les interactions électrostatiques. Quelque soit la nature de l'adsorbant, des forces intermoléculaires d'attraction s'exercent entre les molécules d'adsorbat et les molécules d'adsorbant. Elles sont dues aux interactions dipolaires induites et permanentes entre molécules. Ces forces agissent sur des distances intermoléculaires relativement grandes (LEINEKUGEL, D. 2004).

Dans certains cas, l'interaction entre les molécules du solide et les molécules de gaz conduit à la formation de liaisons chimiques. Il s'agit alors de chimisorption.

#### **I.1.3.2. Adsorption chimique (ou chimisorption)**

L'adsorption est chimique (ou chimisorption) lorsque les molécules s'attachent à la surface de solide par des liaisons fortes de type liaisons covalentes ( $\sim 200$  kJ/mole). Elle s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées, les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. Elle est souvent irréversible (ou difficile réversible) et engendre une couche monomoléculaire. Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée des liaisons fortes avec le fluide adsorbé. Ce phénomène peut alors jouer un rôle prédominant dans la cinétique de la réaction chimique. Elle est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi des liaisons avec les molécules de l'adsorbat. Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager deux types de liaisons (Grevillot, G. 2004).

Une liaison purement ionique dans laquelle l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons et/ou une liaison covalente.



Dans la réalité, la distinction entre l'adsorption physique et chimique est souvent subtile soit parce que l'adsorption étudiée a un caractère intermédiaire, soit parce que le solide est suffisamment hétérogène pour donner lieu simultanément aux deux types d'adsorption.

Le tableau (I.1) récapitule les facteurs pratiques qui peuvent définir les deux types d'adsorption, ainsi que les principales différences existantes entre elles (Hazourli, S 1991)

**Tableau I.1** : Facteurs pratiques définissant les deux types d'adsorption (Hazourli, S 1991).

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
<b>Chaleur d'adsorption</b>	1 à 10 Kcal/mole	15 à 25 kcal/mol
<b>Température</b>	Relativement basse (15-35 °C)	Plus élevée (100 °C)
<b>Liaison</b>	Forces Van Der Waals	Liaisons chimiques
<b>Cinétique</b>	Rapide	Lente
<b>Energie d'activation</b>	Aucune énergie d'activation appréciable n'est mise en jeu	Peut être mise en jeu dans le procédé
<b>Formation de couche</b>	Multicouches	monocouche

## I.2. Les Adsorbants

Les adsorbants sont des solides poreux se présentant sous forme de granulés, de poudres ou de solides filés. Ils sont caractérisés essentiellement par leur surface spécifique. Celle-ci détermine la capacité d'adsorption qui n'est autre que la quantité de substance fixée par unité de masse du solide. Un bon adsorbant présente une très grande surface spécifique pouvant aller de 600 à 1500 m<sup>2</sup>/g ; cette grande surface provient de la fragmentation intérieure et de la capacité capillaire du solide.

Il y a plusieurs siècles, les premiers adsorbants utilisés sont les argiles et les terres décolorantes ; puis à la fin du XIX siècle furent développés les charbons activés; la première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice, puis dans les années 1930-1940, les alumines activées. En 1945 sont reconnues les propriétés d'adsorption exceptionnelles des zéolithes naturelles, en 1950, les premières zéolithes synthétiques ouvrent la voie au fantastique développement des tamis moléculaire comme catalyseurs et adsorbants (Robert, 1988).

Il existe plusieurs types d'adsorbants : les adsorbants d'origine végétale (charbon de bois), d'origine animale (le noir animal), les adsorbants synthétiques (gel de silice ou alumine) et les adsorbants naturels (zéolithes, argile). Chacun possède des particularités aussi bien chimiques que structurelles (Ruthven, 1984).

A l'état brut, les adsorbants naturels présentent de faible surface 50 à 200 m<sup>2</sup>/g, leur capacité est donc faible. Toutefois, ils jouent un rôle important dans le milieu naturel. Ces adsorbants acquièrent une surface spécifique importante, par suite d'un traitement approprié, permettant d'être de bons adsorbants (Ruthven, 1984).

### **I.2.1. Argiles et terres décolorantes**

Les terres à foulon ont été parmi les premiers adsorbants utilisés par l'homme pour dégraissage de la laine et des draps. Actuellement, les argiles sont assez largement utilisées pour la décoloration des huiles minérales, végétales et animales (Robert, 1988).

### **I.2.2. Alumine et bauxite activées**

Les aluminés activés sont obtenues par déshydratation thermique du trihydrate d'alumine. Elles sont utilisées dans la déshydratation en phase gazeuse et liquide ou l'élimination des acides et des peroxydes dans les milieux organiques.

### **I.2.3. Gels de silice**

Les gels de silice sont obtenus par précipitation de silice sous forme d'un hydrogel, en faisant agir un acide (chlorhydrique ou sulfurique) sur une solution de silicate de sodium. Ce sont des adsorbants de composition chimique (SiO<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O), présentant une distribution assez large de dimensions de pores et dont la surface interne est relativement polaire.

### **I.2.4. Tamis moléculaires (zéolithes)**

Ce sont des solides cristallisés, très finement poreux qui existent à l'état naturel. Les tamis moléculaires sont utilisés pour séparation, en phase gazeuse ou liquide, basées soit sur le phénomène de tamisage stérique, soit sur le phénomène d'adsorption pure, (le terme de zéolithe, pris au sens large, comprend à la fois les cristaux microporeux d'aluminosilicates et leurs analogues structurels tels que les borosilicates et les aluminophosphates), les zéolithes associent donc une grande surface spécifique et une dimension de pore uniforme, ce qui leur procure des propriétés telles qu'une sélectivité stérique d'adsorption.

## **I.2.5. Charbon activé**

Le charbon activé est un terme général qui décrit une large gamme de substances carbonées présentant un très haut degré de porosité associé à une surface développée importante (500-1500 m<sup>2</sup>/g). C'est un type de carbone purifié qui, placé dans un milieu gazeux ou liquide, manifeste une aptitude très développée à attirer et fixer à sa surface les constituants qui l'entourent, que ceux-ci soient à l'état gazeux, liquide ou dissous.

### **I.2.5.1. Généralités sur le charbon activé**

Parmi les différentes formes de charbon, il en existe seulement deux qui soient cristallines, le diamant et le graphite. Les autres espèces : noir de carbone, charbon activé et coke, sont moins bien cristallisées et possèdent des propriétés adsorbantes. Ce sont des produits carbonés dotés d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne. Ces matériaux issus d'un procédé industriel peuvent adsorber une large variété de substances.

### **I.2.5.2. Origine de charbon activé**

Les charbons activés sont les plus anciens adsorbants fabriqués industriellement, ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone (Robert, 1988). On distingue trois types d'origines différentes :

#### **Charbon activé d'origine minérale**

Les charbons minéraux ou charbons fossiles qui se sont formés par décomposition de débris végétaux en milieu anaérobie sous l'action prolongée de divers agents de nature biologique, chimique et physique.

#### **Charbon actif du noir animal**

Le noir animal est obtenu par la carbonisation d'os en absence d'air, après avoir extrait les matières grasses par la carbonisation des solvants. Le produit de carbonisation, concassé puis tamisé, contient 9 à 10 % de carbonate et 75 à 82 % de phosphate tricalcique. Sa surface spécifique est de l'ordre de 120 m<sup>2</sup>/g.

#### **Charbon actif d'origine végétale**

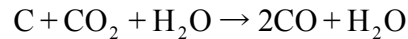
Pour des raisons économiques, le bois, la houille, la lignite, les résidus pétroliers, noix de coco, sont principalement utilisés. Le charbon est obtenu par pyrolyse de ces derniers sous atmosphère inerte jusqu'à 800 °C suivi d'une activation sous atmosphère oxydante CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O.

### **I.2.5.3. Procédé de Fabrication du charbon activé**

L'activation du composé carboné peut se faire selon deux procédés ; chaque procédé s'effectue en deux étapes : la première consiste à une carbonisation de la matière à l'abri de l'air et à une température inférieure à 600 °C de façon à produire un résidu carboné, la deuxième est l'activation, réalisée par voie thermique ou chimique.

#### **a) Procédé physique**

Le matériau brut est carbonisé à une température d'environ 600 °C pendant 6 à 8 h. Cette phase de carbonisation a pour but l'élimination de composés organiques dans la structure du charbon. 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 phase d'activation conduit à l'ouverture des pores et à l'obtention d'une grande surface spécifique (entre 500 et 3000 m<sup>2</sup>/g), alors que le composé original n'a en général qu'une surface spécifique faible (de 50 à 250 m<sup>2</sup>/g) (Baup, S. 2000).

#### **b) Procédé chimique**

La carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément entre 400 et 600°C en présence d'acide phosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), ou de chlorure de zinc. 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 (Le Cloirec, P.1998).

### **I.2.5.4. Différentes formes du charbon activé**

Le charbon activé est disponible sous trois formes différentes: le charbon activé en poudre (CAP), le charbon activé granulaire (CAG) et le charbon activé en fibre(CAF)

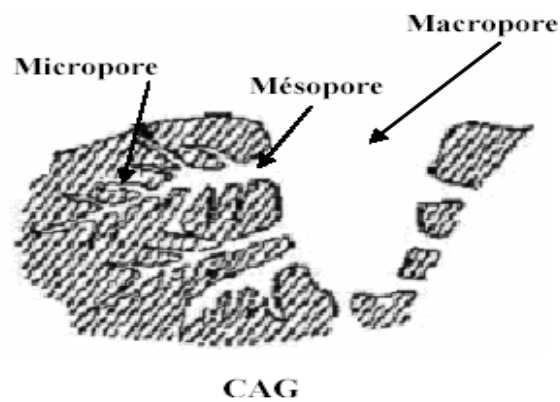
Le charbon activé en poudre ou CAP prend la forme de grains de taille comprise entre 10 et 50 µm. Il est 2 à 3 fois moins cher que le charbon en granulé. L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.

Le charbon activé en grains possède une granulométrie bien définie. L'utilisation du CAG à l'échelle industrielle est plus fréquente que celle du CAP. Les caractéristiques physiques des granulés de charbon activé varient considérablement selon les produits. Leur principal avantage est une mise en œuvre facile

### I.2.5.5. Propriétés du charbon activé

- **Volume poreux et taille des pores**

La structure poreuse est en général caractérisée par deux principaux paramètres : la porosité et la surface spécifique qui dépend directement du volume poreux. Que ce soit pour le charbon actif en grain ou en poudre, la structure poreuse est hétérogène, elle comprend des macro-, méso- et micropores (LI et coll., 2002). Les pores peuvent être ouverts donc en contact direct avec l'extérieur, ou fermés. La taille et la distribution de ces pores affectent les propriétés d'adsorption du matériau (Slasli, M.A 2002). Les pores sont classés selon leur diamètre, en trois catégories (Tableau I.2).



**Figure 1.2** : Représentation schématique de la structure poreuse des CAG (Vargaftik, 1975).

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 micropores; ils ont donc une influence spécifique et jouent ainsi un rôle primordial dans l'adsorption.

Les micropores ont des rayons de 20 à 100 Å, des volumes poreux de 0.2 à 0.6  $\text{cm}^3/\text{g}$  et des surfaces spécifiques de 600 à 1500  $\text{m}^2/\text{g}$ . Ils représentent généralement 90 à 95% de la surface spécifique totale du charbon actif. Ils sont à l'origine de leur pouvoir adsorbant.

DUBININ. M. M, STOECKLI. H. F (1980) ont relié la porosité, volume poreux et aire massique des charbons activés. Ses résultats étant consignés dans le tableau (I.2).

**Tableau I.2 :** Caractéristiques de la porosité d'un charbon activé  
(DUBININ. M. M, STOECKLI. H. F, 1980).

Propriétés	Macroporeux	Mésoporeux	Microporeux
Diamètre des pores (Å)	> 1000	100 - 1000	20 – 100
Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)	0,2 – 0,8	0,02 – 0,1	0,2 – 0,6
Aire massique (m <sup>2</sup> /g)	0,5 – 2,0	20 – 70	400 – 1500
Diamètre des pores (Å°) (I.U.P.A.C)	>500	20 - 500	< 20

### • Surface spécifique

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Elle peut être déterminée expérimentalement par adsorption physique d'un gaz à basse température (Ar, N<sub>2</sub>) ou à température ambiante (CO<sub>2</sub>, Xe). Ce type de méthode repose sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller (1938) qui ont proposé une théorie sur l'adsorption physique basée sur plusieurs hypothèses :

- une molécule s'adsorbe par site et il n'y a aucune interaction entre les molécules ;
- l'adsorption se fait en plusieurs couches, les molécules de la première couche servant de site d'adsorption pour celles de la deuxième ;
- l'existence d'un équilibre permanent entre le nombre de molécules qui s'adsorbent à la surface et celles qui s'en désorbent.

Pour déterminer la surface spécifique, on s'attache à déterminer la valeur de la capacité d'adsorption à la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption (Newcombe, G., Hayes, R et Drikas, M.1983).

### I.2.5.6. Domaines d'utilisation du charbon activé

Dans ce qui suit, on peut citer plusieurs domaines d'utilisation de charbon activés :

- L'adsorption des substances organiques;
- Décoloration du sucre ;
- Décaféination du café avec de l'eau ;
- Stockage de l'hydrogène (nanofibres de charbon actif ou de dérivés du charbon) ;
- Support pour métaux catalytiques ultra divisés, par exemple, platine sur charbon actif, nickel sur charbon actif ;
- L'élimination des hydrocarbures dans l'eau ;

- Extraction de l'or des minerais (fixation sur le charbon actif) ;
- Abattement de substances potentiellement dangereuses ou nocives de l'air ;
- Traitement de l'eau potable: Purification de l'eau pour la consommation humaine dans les applications domestiques ou municipales ;
- Abattement de substances potentiellement dangereuses ou nocives des eaux industrielles, des lixiviats ou des eaux résiduaires urbaines ;
- Purification ou décoloration d'une grande variété d'aliments ;
- Traitement des intoxications et diverses pathologies par le charbon actif en poudre ;
- Incorporation de tissus de charbon actif dans les pansements, les équipements individuels et collectifs de protection dans les domaines civils et militaires, les filtres à odeurs et les masques ;

### **I.2.5.7. Régénération de charbon activé**

Le charbon activé (de même que les adsorbants artificiels) est un produit coûteux. Il serait, la plupart du temps, prohibitif de remplacer le charbon saturé. Qu'il faut revoir régénérer ; à cet effet, plusieurs méthodes ont été développées :

#### **I.2.5.7.1. Régénération à la vapeur**

La régénération à la vapeur est réservée à la régénération des charbons activés qui ont adsorbés des composés très volatils. Cependant, cette méthode peut être utile pour déboucher la surface des grains de charbons et désinfecter le charbon.

#### **I.2.5.7.2. Régénération thermique**

La régénération thermique est effectuée par pyrolyse et combustion des substances organiques adsorbées. Les charbons sont chauffés vers 800 °C au sein d'une atmosphère contrôlée pour éviter l'inflammation du charbon. C'est la méthode la plus employée, elle permet de bien régénérer le charbon actif, mais a des inconvénients, elle est très coûteuse car elle nécessite l'utilisation des fours électriques qui réduisent considérablement des pertes thermiques et des pertes de charbon élevées de l'ordre de 7 à 10 % par régénération (Avom, J. Ketcha Mbacdam, J. et Matip, M. R. 2001).

#### **I.2.5.7.3. Régénération chimique**

La régénération est basée sur l'action d'un solvant utilisé à une température voisine de 100°C et à pH important. L'avantage de cette régénération est, de n'entraîner que des pertes minimales en charbon actif (de l'ordre de 1% de la masse traitée).

Par contre l'utilisation de réactifs chimiques pour la régénération (réactif alcalin et solvant) conduit à la formation d'éluant d'où il faut récupérer le solvant par distillation. On détruit ensuite les polluants par incinération à moins qu'ils puissent être récupérés.

#### **I.2.5.7.4. Régénération électrochimique**

La régénération électrochimique consiste à éliminer les substances polluantes ayant saturé un charbon activé par l'application sur ce dernier d'un potentiel électrique en présence d'électrolyte conducteur.

Le charbon, placé dans une colonne, est porté à un potentiel anodique ou cathodique. La nature de l'électrolyte et sa concentration, les valeurs du courant électrique et du temps d'application du potentiel, le pH, jouent un rôle important dans la variation du taux de régénération.

#### **I.2.5.7.5. Régénération par désorption aux fluides supercritiques**

Du fait du prix du charbon actif, la régénération est une étape essentielle pour la récupération de l'adsorbant en vue d'une réutilisation dans une application ultérieure et la récupération de l'adsorbat facilement par simple détente.

Parmi les différents modes de régénération, la désorption par le dioxyde de carbone supercritique a reçu une grande attention au cours de ces dernières années.

Les composés adsorbés sur le charbon activé ou autres adsorbants, dont la désorption par le  $\text{CO}_2$ -SC a été étudiée dans la littérature, TAN. C. S, LIOU. D.C (1989) sont :

- Des composés aromatiques de haut poids moléculaire (naphtalène)
- Le benzène et le toluène
- Le phénol et ses dérivés (o-chlorophénol)
- Des esters et des acides organiques (acétate d'éthyle)

D'après les études de TAN. C. S, LIOU. D.C (1989), la désorption par  $\text{CO}_2$ -SC est plus importante à basse température (voisine de  $T_C$  de  $\text{CO}_2$ ). Une pression optimale (à T constante) pourrait être définie pour obtenir une désorption maximale rapide.



### I.3. Les équilibres d'adsorption

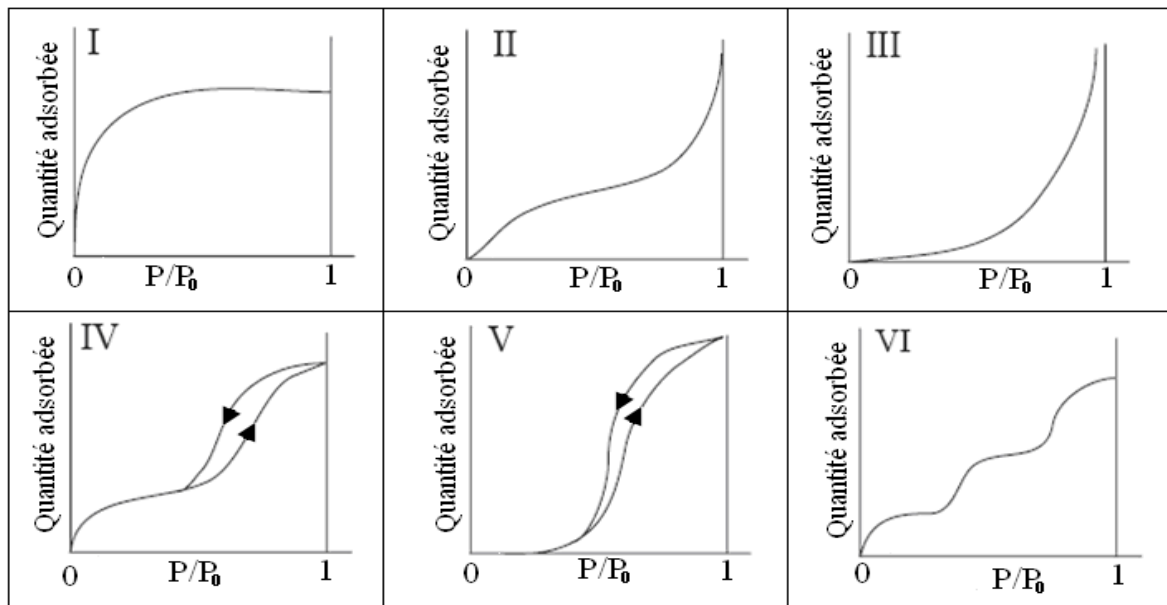
La modélisation des équilibres d'adsorption de composés purs consiste à représenter par des lois mathématiques de l'état d'équilibre obtenu entre la quantité d'adsorbat présente dans le fluide et celle adsorbée sur le solide pour un système adsorbat -adsorbant donné.

On appelle isotherme d'adsorption la loi de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en phase fluide à température constante.

$$q = f(P)_{T, \text{gaz}, \text{solide}} \quad (\text{I.2})$$

Pour évaluer les capacités d'adsorption de chaque adsorbant, on définit l'isotherme d'adsorption correspondant à l'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase gazeuse et l'adsorbat fixé sur le solide.

L'examen d'un grand nombre de résultats publiés par divers chercheurs a permis aux auteurs (Brunauer-Emmett et Teller, 1938) de montrer que les isothermes rencontrées se divisent en cinq groupes selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. En 1985, l'I.U.P.A.C., (International Union of Pure and Applied Chemistry) en se basant sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller(1938), a distingué six types d'isothermes d'adsorption physique. (COMTE, 2004)



**Figure I.3 :** Classification des isothermes selon I.U.P.A.C (COMTE, 2004)

$q$  : quantité adsorbée (en masse ou en volume dans les conditions TPN).

$P/P_0$  : la pression effective à la pression saturante  $P_0$  de l'adsorbat.

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

- **Isotherme de type I**

Les isothermes de type I sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes (les diamètres des pores inférieur à 25 Å).

- **Isotherme de type II**

Les isothermes de type II correspondent, en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe). Ce type d'isotherme est donné par des solides peu poreux (diamètre des pores supérieur à 200 Å).

- **Isotherme de type III**

Les isothermes de type III reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbant relativement fortes, c'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène). Dans ce type d'isotherme, il y a formation des couches polymoléculaires avant le remplissage de la première couche. Ce type d'isotherme est rencontré quand la surface du solide n'est pas homogène.

Les trois types d'isothermes cités précédemment sont réversibles, la désorption suit la même courbe que l'adsorption (Jankowska, H.1991).

- **Isotherme de type IV**

Les isothermes de type IV peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. Ce type est rencontré pour les solides dont le diamètre des pores est compris entre 25 et 200 Å et quand le gaz adsorbé est facilement liquéfiable.

- **Isotherme de type V**

Les isothermes de type V reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérèse au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

## • Isotherme de type VI

L'isotherme de type VI rajoutée en 1952 a été rencontrée dans le cas où l'adsorption se fait par la formation successive de couches d'adsorbable sur des solides de surface énergétiquement homogène. Elle est également appelée « isotherme à marche ». Ces modèles d'isothermes d'adsorption ne sont représentatifs que d'adsorbants spécifiques et qui ont fait l'objet de nombreuses études. Suivant les adsorbants étudiés, il n'est pas rare de rencontrer des isothermes d'adsorption hybrides avec des caractéristiques propres à différents types d'isothermes. De plus, l'évolution des techniques mais aussi celle de nouveaux matériaux peut laisser à penser que nous ne sommes pas à l'abri de résultats encore surprenants.

Différentes approches basées sur différentes hypothèses ont été proposées pour décrire les équilibres d'adsorption.

### I.3.1. Approche cinétique ou approche de Langmuir

Cette approche proposée par Langmuir en 1918, est à l'origine d'une cinétique d'adsorption. L'équilibre dynamique est réalisé quand la vitesse d'adsorption (condensation) des molécules est égale à leur vitesse de désorption (évaporation)

#### I.3.1.1. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est basée sur le modèle d'adsorption le plus simple représentant la formation d'une couche unique, il représente de façon satisfaisante les isothermes de type I. Ce modèle a été initialement développé pour représenter les phénomènes de chimisorption sur des sites d'adsorption localisés.

Les hypothèses du modèle de Langmuir sont les suivantes :

- les molécules sont adsorbées sur des sites spécifiques de la surface et ne se déplacent pas autour de ces sites ;
- il n'y a qu'un composé qui peut s'adsorber ;
- les molécules sont adsorbées seulement en une seule couche ;
- tous les sites sont énergétiquement équivalents ;
- les interactions entre les molécules adsorbées et leurs voisines sont négligées.

Soit  $P$  la pression partielle d'adsorbat dans la phase gazeuse et  $\theta$  la proportion de sites de la surface qui sont occupés par l'adsorbat. La vitesse d'adsorption,  $V_{ads}$  par unité de surface est proportionnelle à la pression partielle d'adsorbat et à la fraction de sites non occupés. Elle est donnée par l'expression suivante :

$$V_{ads} = k_{ads} p(1 - \theta) \quad (I.3)$$

On considère que la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés :

$$V_{des} = k_{des} \theta \quad (I.4)$$

A l'équilibre, ces deux vitesses sont égales :

$$k_{ads}p(1 - \theta) = k_{des}\theta \quad (I.5)$$

Ce qui donne :

$$\theta = k_{ads} \frac{P}{(k_{ads}P + k_{des})} \quad (I.6)$$

Si nous définissons une constante d'équilibre

$$K = \frac{k_{ads}}{k_{des}} \quad (I.7)$$

L'expression se réduit à :

$$\theta = \frac{K \cdot P}{K \cdot P + 1} \quad (I.8)$$

Cette expression représente l'isotherme de Langmuir (Ruthven, 1984).

$$\theta = \frac{m}{m_0} = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad (I.9)$$

Où  $m$  est la quantité du gaz adsorbé ;  $m_0$  est la quantité de gaz nécessaire pour recouvrir un gramme d'adsorbant ;  $p$  est la pression partielle d'adsorbat en phase gazeuse ;  $K$  est la constante d'équilibre de Langmuir.

La constante d'équilibre de Langmuir  $K$  dépend de la température, selon une relation du type

$$K = A \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad (\text{I.10})$$

Avec A et B constantes, T (K) température absolue.

On peut écrire la relation (I.9) sous la forme:

$$\frac{p}{m} = \frac{p}{m_0} + \frac{1}{Km_0} \quad (\text{I.11})$$

Cette forme linéaire permet de déduire facilement  $m_0$  et K des données expérimentales.

Pour des phases liquides en contact avec un adsorbant, l'isotherme de Langmuir devient :

$$\frac{m}{m_0} = \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (\text{I.12})$$

Où C est la concentration d'adsorbat dans la phase liquide.

### I.3.1.2. Isotherme de Langmuir modifiée

Aux basses pressions  $K P \ll 1$  l'équation de Langmuir se réduit à (Chitour, 1981):

$$\frac{m}{m_0} = K P \quad (\text{I.13})$$

Aux hautes pressions ou pour des gaz fortement adsorbés ( $K P \gg 1$ ), la surface sera complètement saturée et une augmentation de pression n'augmentera plus la quantité sur l'adsorbant puisque :

$$m = m_0 \frac{Kp}{Kp} = m_0 \quad (\text{I.14})$$

### I.3.1.3. Isotherme de Langmuir-Freundlich

Dans le cas d'un adsorbant avec des surfaces hétérogènes, on peut utiliser le modèle de Langmuir –Freundlich (Sun et Meunier, 1996):

$$\frac{m}{m_0} = \frac{BC^n}{1 + BC^n} \quad (\text{I.15})$$

Avec  $n$  une constante caractéristique des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant, qui est généralement inférieure à 1.

Le modèle de Langmuir-Freundlich se réduit au modèle de Langmuir pour  $n = 1$ .

Pour  $n < 1$ , il n'est pas valable à faible concentration puisque la pente à l'origine ( $c = 0$ ) tend vers l'infini.

### I.3.1.4. Isothermes dérivées du développement de Langmuir

#### I.3.1.4. 1. Isotherme d'Unilan (Honig et Reyerson, 1952)

L'isotherme d'Unilan est obtenue, lorsqu'on considère une répartition uniforme et non discrète des énergies des sites d'adsorption, l'isotherme est donné par l'expression suivante (Talu et Myers, 1988) :

$$\frac{m}{m_0} = \frac{1}{2S} \ln \frac{1 + K e^{SP}}{1 + K e^{-SP}} \quad (\text{I.16})$$

$S$  est le Paramètre d'isotherme d'Unilan

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

#### I.3.1.4. 2. Isotherme de Toth (Acta Chim. ,1971)

$$\frac{m}{m_0} = \frac{P}{(K + p^\alpha)^{1/\alpha}} \quad (\text{I.17})$$

La pente à l'origine de cette isotherme est définie positive, mais sa dérivée seconde présente une singularité à l'origine lorsque  $\alpha < 1$  (Talu et Myers, 1988):  $\lim_{p \rightarrow 0} \frac{d^2 m}{dp^2} = -\infty$

#### I.3.1.4.3. Isotherme Brunauer, Emmett, Teller (BET)

Pour généraliser la théorie de Langmuir, Brunauer, Emmett et Teller (1938) ont développé un modèle appelé modèle de BET (Brunauer, Emmett et Teller, 1938). Pour représenter les isothermes du type II et III, ils tiennent compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées de différentes épaisseurs, l'équation obtenue est comme suit:

$$m = m_0 \times \frac{K \cdot P}{(P_0 - P)(1 + (K - 1)P)} \quad (\text{I.18})$$

où  $m$  est la quantité adsorbée dans les conditions normales de gaz à la pression  $P$  ;  $m_0$  est la quantité adsorbée dans les conditions normales pour un recouvrement monomoléculaire ;  $P_0$  est la pression de vapeur de l'adsorbat liquide ;  $K$  est la constante de B.E.T déterminée de la manière suivante :

$$K = \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{RT}\right) \quad (\text{I.19})$$

où  $E_1$  est la chaleur molaire d'adsorption de la première couche ;  $E_2$  est la chaleur latente de liquéfaction, ou chaleur d'adsorption de toutes les autres couches suivantes.

Le principal intérêt de l'équation de B.E.T est le fait d'être à la base d'une méthode de calcul de la surface spécifique de l'adsorbant (Chitour, 1981).

Pour des phases liquide, on représente les courbes par une équation semblable à celle de **B.E.T** où la quantité  $\frac{P}{P_0}$  est remplacée par  $\frac{C}{S}$  (Chitour, 1981).

$$\text{d'où : } \frac{m}{m_0} = \frac{K \cdot \frac{C}{S}}{\left(1 - \frac{C}{S}\right)\left(1 + (K - 1)\frac{C}{S}\right)} \quad (\text{I.20})$$

avec  $C$  est la concentration de soluté dans la solution à l'équilibre ;  $S$  est la solubilité du soluté dans le solvant à la température de l'expérience ;  $K$  et  $m_0$  sont des constantes.

### I.3.2. Approche thermodynamique ou approche de Gibbs

L'approche thermodynamique du phénomène d'adsorption est basée sur la thermodynamique d'équilibre des phases, en considérant la couche adsorbée comme une phase distincte au sens thermodynamique. On considère parfois la couche de surface, constituée de la phase adsorbée et de l'adsorbant, comme une unique phase possédant les propriétés d'une solution. Mais, on considère le plus souvent de point de vue de Gibbs que l'adsorbant est inerte. Ses propriétés thermodynamiques

et géométriques sont alors indépendantes de la température et de la pression. Les seules molécules adsorbées forment une phase distincte et l'adsorbant a pour seul effet d'imposer un champ de forces d'interaction (Ruthven, 1984).

La phase adsorbée est généralement considérée comme une phase bidimensionnelle. Cette approximation revient à considérer que les interactions latérales entre molécules en phase adsorbée correspondent aux interactions entre molécules confinées dans une unique couche parallèle à la surface d'adsorbant. Cette hypothèse est satisfaisante pour des taux de recouvrement n'excèdent pas la formation d'une monocouche, mais elle peut être mise à mal lors d'une adsorption multicouche (Myers et Prausnitz, 1965).

### I.3.2.1. Isotherme de Gibbs

L'adsorption est un phénomène surfacique, on remplace la notion de volume de la phase adsorbée par la notion de surface d'adsorbant occupée  $A$ . De même, la notion tridimensionnelle de pression volumique admet un analogue bidimensionnel ; la pression d'étalement  $\pi$ , définie comme le rapport de la variation d'énergie interne de la phase adsorbée sur la variation de la surface d'adsorbant occupée.

L'isotherme d'adsorption de Gibbs découle de la relation suivante (Ruthven, 1984) :

$$A d\pi = \eta_s d\mu^{\text{ads}} \quad (\text{I.21})$$

Avec  $\eta_s$  la quantité de matière adsorbée et  $\mu^{\text{ads}}$  le potentiel chimique de l'adsorbat en phase adsorbée.

En considérant l'équilibre entre la phase adsorbée et une phase gazeuse respectant l'équation d'état des gaz parfaits, la relation précédente donne :

$$A d\pi = \eta_s d\mu^{\text{gaz}} \quad (T = \text{const}) \quad (\text{I.22})$$

$$d\mu = RT \cdot d \ln p \quad (\text{I.23})$$

$$A d\pi = \eta_s RT d \ln p \quad (\text{I.24})$$

$$A \left( \frac{\partial \pi}{\partial p} \right)_T = \frac{RT}{P} \eta_s \quad (\text{I.25})$$



Avec  $\mu^{\text{gaz}}$  le potentiel chimique de l'adsorbant en phase gazeuse,  $P$  la pression d'adsorbant en phase gazeuse (Pa),  $\eta_s$  la quantité de matière adsorbée (mol),  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température du système.

### I.3.2.2. Isotherme dérivées de l'isotherme de Gibbs

#### I.3.2.2.1. Loi d'Henry

Lors de l'adsorption sur une surface uniforme à faible concentration, les molécules d'adsorbant sont isolées de leurs voisines. La phase adsorbée se comporte alors comme un gaz bidimensionnel, tandis qu'à forte concentration, elle se comporte comme un liquide (Talu et Myers, 1988).

En considérant que la phase adsorbée suit l'équation d'état bidimensionnelle analogue à celle des gaz parfaits, on a :

$$\pi A = \eta_s RT \quad (\text{I.26})$$

Ceci, couplé avec l'isotherme de Gibbs donne :

$$\left( \frac{\partial \pi}{\partial p} \right)_T = \frac{\pi}{p} \quad (\text{I.27})$$

$$\pi = K'p \quad (\text{I.28})$$

$$q \equiv \frac{\eta_s}{A} = \frac{K'p}{RT} \quad (\text{I.29})$$

La relation d'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide est alors linéaire. Par analogie avec les systèmes gaz/liquide, on parle de loi de Henry :

$$q = Hc \quad (\text{I.30})$$

avec  $q$  la concentration en phase adsorbée ( $\text{mol/m}^3_{\text{d'adsorbant}}$ ),  $c$  la concentration en phase fluide ( $\text{mol/m}^3$ ) et  $H$  la constante de Henry.

#### I.3.2.2.2. Isotherme de VAN DER WAALS

On considère que l'interaction des molécules obéissant à une équation d'état de type VAN DER WAALS a deux dimensions (Chitour, 1981):

$$\left(\pi + \frac{\alpha}{A_S^2}\right)(A_S - \beta) = n_S RT \quad (I.31)$$

Avec  $\alpha$  : constante de l'équation d'état de VAN DER WAALS,  $\beta$  : "Cosurface"

$A_S$  : surface couverte par mole

L'expression de l'isotherme de VAN DER WAALS est :

$$P = K \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta} - \frac{2\alpha m}{RT}\right) \quad (I.32)$$

où :  $\theta$  est le taux de recouvrement de surface de l'adsorbant ;  $m$  est la quantité adsorbée ;  
 $K$  est la constante d'adsorption

### I.3.2.2.3. Isotherme de VOLMER

Pour une adsorption monocouche avec interaction entre les molécules, VOLMER considère que la constante de l'équation d'état de VAN DER WAALS  $\alpha = 0$

Cette équation se simplifie (Do, 1998) :

$$\pi(A_S - \beta) = n_S RT \quad (I.33)$$

et propose l'isotherme suivant :

$$P = K \frac{\theta}{1-\theta} \exp \frac{\theta}{1-\theta} \quad (I.34)$$

avec :

$K$  constant d'adsorption

$\theta$  Taux de recouvrement de surface de l'adsorbant

### I.3.2.2.4. Chaleurs isostériques

En admettant que le gaz se comporte comme un gaz parfait alors le potentiel chimique de ce dernier peut s'écrire :

$$\mu_G = \mu_G^0 + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right) \quad (I.35)$$

Où  $\mu_G^0$  est le potentiel chimique de la phase gaz dans son état standard,  $P^\circ$  la pression de vapeur saturante et  $T$  est la température de système.

Les chaleurs d'adsorption donnent de précieuses informations sur la nature de la surface du solide étudié ainsi que sur la phase adsorbée. A concentration de molécules adsorbées constante et en employant la relation de Gibbs- Helmholtz.

$$\frac{\partial(\frac{\mu_G}{T})}{\partial T} = \frac{-\Delta H}{T^2} \quad (I.36)$$

À partir de l'équation (I.40) nous pouvons déduire que :

$$\frac{-H_s}{T^2} = \frac{-H_G^0}{T^2} + R\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_q \quad (I.37)$$

Pour un gaz parfait l'enthalpie molaire partielle  $H_G^0$  est égale à l'enthalpie molaire  $H_G$ .

On appelle généralement l'enthalpie isostérique d'adsorption  $-\Delta H_s$  la différence des enthalpies molaires en phase gaz et en phase adsorbée. Par conséquent, on en déduit de l'équation (I.37) que :

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_q = \frac{H_G - H_s}{RT^2} = \frac{-\Delta H_s}{RT^2} \quad (I.38)$$

Si la chaleur capacitive de l'adsorbable adsorbé est peu différente de celle de l'adsorbable non adsorbé (phase gaz) alors l'enthalpie isostérique d'adsorption est indépendante de la température. Cela nous amène à intégrer directement la relation (I.38) pour donner :

$$\frac{-\Delta H_s}{RT} = \ln(P) + C^{ST} \quad (I.39)$$

En traçant  $\ln(P)$  en fonction de  $1/T$ , nous obtenons une isostère d'adsorption donc la pente de cette isostère est proportionnelle à l'enthalpie isostérique d'adsorption. Ces enthalpies d'adsorption nous renseignent sur les interactions que peut échanger un couple adsorbable /adsorbant ainsi que sur l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant (COMTE, S.2004).

### I.3.3. La théorie du potentiel

#### I.3.3.1. Théorie du potentiel de Polanyi (1914)

Nous avons que les forces qui s'exercent sur une molécule gazeuse au voisinage d'un solide diminuent lorsque la distance s'accroît. Nous pouvons mesurer cette force en un point A par un potentiel d'adsorption défini comme étant le travail de cette force lorsque la molécule est amenée depuis la phase gazeuse au point A. La force de ce champ appelé le potentiel d'adsorption a été défini par Polanyi (Polanyi, 1914).

$$\varepsilon = RT \ln \frac{P_0}{P} \quad (\text{I.40})$$

Si  $\mu_0$  le potentiel chimique du gaz à la pression de vapeur saturante  $P_0$ , et  $\mu$  le potentiel chimique du gaz adsorbé sous la pression  $P$ .

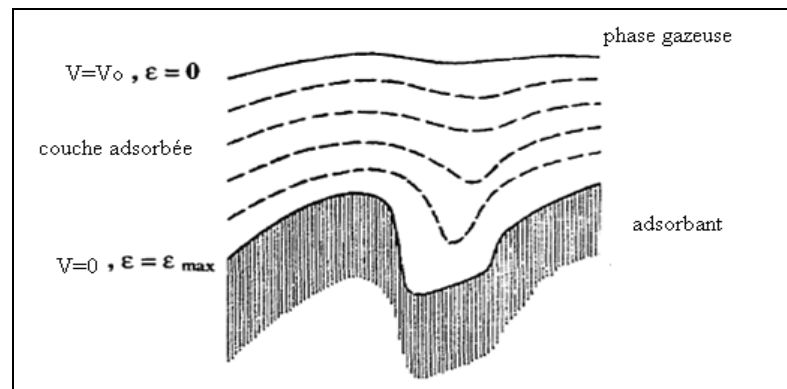
Il vient :

$$\mu_0 = \mu_G^0 + RT \ln P_0 \quad (\text{I.41})$$

$$\mu = \mu_G^0 + RT \ln P \quad (\text{I.42})$$

La différence de ces deux potentiels s'écrit :

$$\varepsilon = \mu_0 - \mu = RT \ln \frac{P_0}{P} \quad (\text{I.43})$$



**Figure I.4 :** Couche polymoléculaire de gaz adsorbé sur une surface solide.

Considérons une couche polymoléculaire de gaz adsorbé (figure I.4) sur une surface solide. A l'équilibre l'adsorption d'une masse  $x$  de gaz exige une pression  $P_x$ , son volume est donné par (Chitour, 1981):

$$V_x = \frac{x}{\rho_T} \quad (\text{I.44})$$

$\rho_T$  est la densité du liquide à la température T de l'adsorption.

Nous définirons donc une courbe équipotentielle :

$$\varepsilon_x = RT \ln \frac{P_0}{P_x} \quad (\text{I.45})$$

L'allure des courbes équipotentielles est donnée par la figure (I.4) (Chitour, 1981).

où :  $V_1, V_2, \dots, V_{\max}=V_0$  sont les volumes compris entre le solide et les équipotentielles ;  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_{\max}$  sont les équipotentielles.  $\varepsilon_x$  est inversement proportionnel au  $V_x$ .

### I.3.3.2. Courbes caractéristiques

Le processus de construction de la couche adsorbée pourra donc être représenté par une courbe appelée "courbe caractéristique"  $\varepsilon = f(V)$ . Cette courbe pourra être tracée à partir d'une isotherme expérimentale moyennant une hypothèse sur la nature de la couche adsorbée.

Polanyi admet que pour l'adsorption d'un gaz sur un solide donné, la courbe caractéristique ne dépend pas de la température ; donc à partir d'une isotherme expérimentale à une température T, on peut obtenir les isothermes pour les autres températures et par conséquent la chaleur d'adsorption (Chitour, 1981).

Pour prévoir l'allure de l'isotherme d'adsorption à n'importe quelle température, on utilise la courbe caractéristique (Figure I.5), les données nécessaires sont les valeurs de  $P_0$  et  $\rho_T$  à cette température.

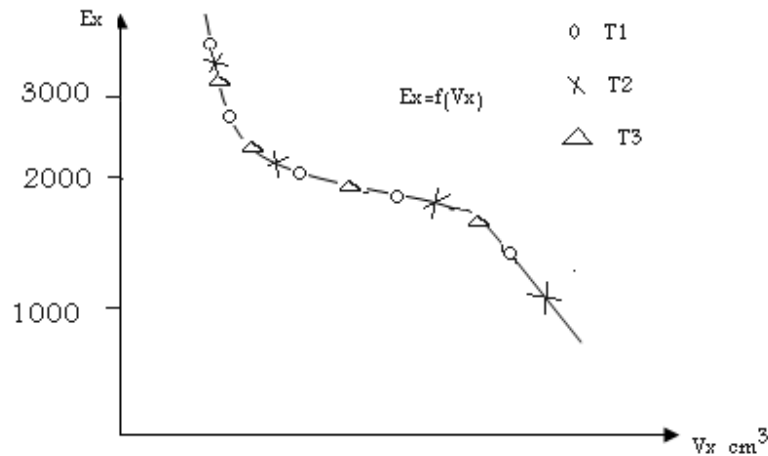


Figure I.5 : Courbe caractéristique d'adsorption (Chitour, 1981).

### I.3.3.3. Equations de Dubinin

Il s'agit des modèles basés sur l'approche du remplissage de volume avec l'application de la théorie du potentiel de Polanyi. Avec cette approche, on considère que les interactions entre les molécules d'adsorbant et la surface d'adsorbant sont déterminées par un champ de potentiel et que le volume d'adsorbant  $V(\text{m}^3)$  est uniquement une fonction du potentiel de ce champ  $\varepsilon$  :

$$V = f(\varepsilon) \quad (\text{I.46})$$

$$\text{Où } \varepsilon = RT \ln \frac{P_0}{P} \quad (\text{I.47})$$

Avec  $P_0$  (Pa) la pression saturante,  $\varepsilon$  est le potentiel de Polanyi

La fonction  $f$  du potentiel n'est pas définie théoriquement, on a donc recours à des corrélations empiriques. Dubinin postule l'existence de deux types de courbe selon que le matériau est microporeux (charbon activé) ou macroporeux. (Dubinin.M, 1960):

Ainsi, pour les adsorbants tels que le charbon activé, il préconise l'équation suivante, c'est l'équation de Dubinin-Radushkevich (Dubinin.M, Radushkevich.L, 1947):

$$V = V_0 \exp(-K\varepsilon^2 / \beta^2) \quad (\text{I.48})$$

Avec

$V_0$  est le volume maximal adsorbable,

$K$  est la constante d'adsorption,  $\beta$  un paramètre de normalisation.

Dans le cas des macroporeux, l'équation de Dubinin-Radushkevich devient :

$$V = V_0 \exp(-K\varepsilon/\beta) \quad (\text{I.49})$$

La corrélation de Dubinin-Astakhov introduit un paramètre supplémentaire  $m$  lié à la distribution des tailles de pores :

$$V = V_0 \exp(-K\varepsilon^m/\beta^m) \quad (\text{I.50})$$

À partir de la connaissance sur les volumes d'adsorbat, on peut calculer les quantités adsorbées en utilisant la densité du liquide pour les molécules adsorbées.

Un des défauts majeurs des modèles de Dubinin réside dans leur inconsistance thermodynamique dans le domaine de Henry (faible pression).

### I.3.4. Approche empirique

#### I.3.4.1. Isotherme de Freundlich

C'est une relation empirique liant la quantité adsorbée ( $m$ ) sur le solide à la pression ( $P$ ) ou la concentration de l'adsorbat à l'équilibre par :

$$m = KP^n \quad (\text{I.51})$$

Ou :

$$m = K_1 C^n \quad (\text{I.52})$$

$m$  : Quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant.

Avec  $K$ ,  $K_1$  et  $n$  sont des constantes relatives au couple adsorbant-adsorbat et déduites expérimentalement, à une température donnée, en utilisant un système de coordonnées logarithmiques, où les isothermes sont des droites. On a en effet :

$$\log m = n \log P + \log K \quad (\text{I.53})$$

et

$$\log m = n \log C + \log K_1 \quad (\text{I.54})$$

La relation de Freundlich n'est valable que pour des pressions partielles qui ne sont pas trop élevées; elle doit être utilisée dans un domaine où des données expérimentales sont acquises.

## I.4. Applications

L'adsorption est essentiellement utilisée pour la purification des fluides (l'eau et l'air) de composés organiques. Pour l'épuration des eaux résiduaires, on utilise en général du charbon actif en grains, en raison des possibilités de réactivation. L'adsorption sur charbon actif est destinée à traiter des matières organiques réfractaires, ne se trouvant pas en quantité trop importante, car cela saturerait trop rapidement les surfaces adsorbantes et nécessiterait une régénération coûteuse et fréquente. L'adsorption sur charbon actif intervient au niveau tertiaire dans les chaînes de traitement des eaux (pour l'affinage), ou pour extraire des métaux lourds d'eaux résiduaires industrielles.

L'adsorption est également utilisée pour dépolluer l'air et de nombreux gaz industriellement importants. Le gaz doit parfois être prétraité par filtration, afin d'enlever les particules les plus grosses, risquant d'obstruer le lit adsorbant. Les applications principales sont l'élimination des odeurs désagréables (provenant de la fabrication de produits alimentaires, de fabriques de cuirs et de textiles, et des installations de gaz naturel), et celle des solvants volatils. On peut aussi citer l'utilisation de l'adsorption sur charbon actif pour dépolluer l'air de vapeurs d'essence, ce qui à une application immédiate en automobile, pour améliorer la qualité de l'air au niveau de l'habitacle. Parmi les applications les plus importantes il y a :

- Décoloration et purification des substances : utilisées dans l'industrie du sucre, l'industrie des huiles....etc.
- Extraction des produits précieux en débarrassant les impuretés.
- Traitement et purification des eaux : adsorption des substances dissoutes nocives, réduction de la dureté.....etc.
- Techniques de chromatographie : pour la séparation des mélanges.
- Mesure des aires spécifiques.



# chapitre II

## Etude des Fluides Supercritiques

## Introduction

Devant l'intérêt croissant et la prise de conscience collective pour la préservation de l'environnement, l'industrie chimique est étudiée incessamment de nouvelles alternatives à ses procédés de production. Un des objectifs est la substitution des solvants organiques conventionnels par d'autres, plus respectueux de l'environnement (Oakes et *al.*, 2001).

Parmi les solutions envisagées, les fluides supercritiques se présentent comme une alternative adaptée. Leur particularité est d'exhiber des propriétés physico-chimiques relevant à la fois de celles des gaz et des liquides.

L'existence d'un domaine supercritique a été mise en évidence par le baron Charles Cagniard de la Tour en 1882 en chauffant des tubes contenant de l'alcool, de l'éther ou de l'eau et à des températures suffisamment élevées, il a noté la volatilisation du liquide (C. Cagniard De Latour, 1823). Par contre, la formalisation de l'existence du point critique a été donnée par Thomas Andrews en 1869 (Bergeot, 2002).

L'étude des propriétés physico-chimiques des fluides supercritiques n'a commencé que récemment (Schneider, 1987), des développements à grande échelle ont été par la suite envisagés.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux fluides supercritiques. Nous décrivons leurs propriétés physico-chimiques, nous citerons les procédés supercritiques, leur domaine d'application en général et celui du CO<sub>2</sub> supercritique en particulier.

### II.1. Etat thermodynamique d'un fluide supercritique

L'état thermodynamique d'un corps pur est décrit par trois variables : la pression (P), la température (T) et le volume molaire (V) ou plus généralement la masse volumique ( $\rho$ ). Pour tout composé, il existe une relation entre ces trois variables, appelée équation d'état représentée par une surface dans le référentiel (P,  $\rho$ , T). On raisonne généralement sur les projections de cette surface sur les plans (P, T) et (P,  $\rho$ ).

Trois états principaux peuvent être définis pour les corps purs : solide, liquide et gazeux. Dans le diagramme de phases (P, T) (figure II.1), les régions correspondants à ces trois états sont concourantes au point triple où les trois phases (solide, liquide et gaz) sont en équilibre.

La courbe de vaporisation correspondant à l'équilibre liquide-vapeur présente un point d'arrêt appelé point critique, caractérisé par une pression  $P_c$ , une température  $T_c$  et une masse volumique  $\rho_c$ . Au point critique ( $P_c$ ,  $T_c$ ), l'état thermodynamique est un état intermédiaire entre l'état liquide et l'état gazeux appelé état critique. Au delà de ce point, le corps est dans un état dit supercritique.

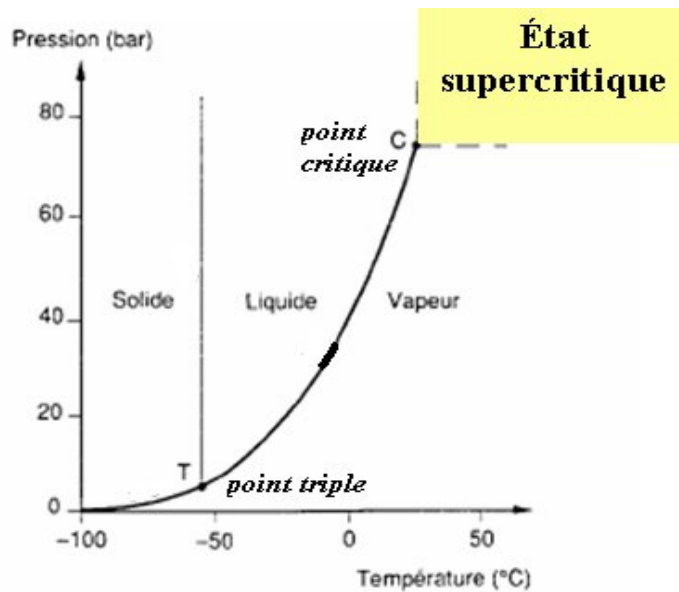


Figure II.1 : Diagramme de phase (P, T) d'un corps pur.

## II.2. Définition

Un fluide est dit supercritique lorsqu'il est placé dans des conditions de température et de pression au-delà de son point critique. Il a une viscosité proche de celle des gaz, une densité proche de celle des liquides et une diffusivité élevée. Les changements d'état gaz/fluide supercritique et liquide/fluide supercritique se font d'une manière continue.

Ainsi, les fluides supercritiques ont un pouvoir solvant dit "à géométrie variable" : la solubilité des composés évolue avec les conditions de pression et de température du fluide.

Une augmentation de pression induit une augmentation de densité et donc une augmentation du pouvoir solvant, une augmentation de température induit une diminution de la densité, mais une augmentation de la tension de vapeur du soluté.

Ainsi, l'évolution de la solubilité avec la température dépend directement de la nature du composé. De nombreux fluides supercritiques sont étudiés, en particulier le CO<sub>2</sub>, l'eau et le propane, mais le plus communément utilisé reste le CO<sub>2</sub>.

### II.3. Coordonnées critiques des fluides

Le choix premier pour mettre en oeuvre un fluide supercritique porte sur ses coordonnées critiques (tableau II.1). Le fluoroforme, l'éthane, l'eau et le CO<sub>2</sub> sont les fluides les plus étudiés. Mais le coût d'achat du fluide lui-même influence le choix. Par conséquent, les fluides les plus usités expérimentalement sont l'eau et le CO<sub>2</sub> (Jessop, 1998).

**Tableau II.1** : Coordonnées critiques des fluides (Jessop, 1998).

Composé	T <sub>c</sub> [°C]	P <sub>c</sub> [MPa]	ρ <sub>c</sub> [Kg.m <sup>-3</sup> ]
Dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> )	31,2	7,38	468
Dioxyde d'azote (NO <sub>2</sub> )	36,4	7,24	457
Ammoniac (NH <sub>3</sub> )	132,4	11,29	235
Eau (H <sub>2</sub> O)	374,1	22,10	317
Ethylène (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	9,5	5,06	220
Ethane (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	32,5	4,91	212
Propane (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	96,8	4,26	225
n-Pentane (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	196,6	3,37	232
Cyclohexane (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> )	279,9	4,03	270
Benzène (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	289,5	4,92	304
Toluène (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )	320,8	4,05	290
Méthanol (CH <sub>4</sub> O)	240,0	7,95	275
Ethanol (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	243,1	6,39	280
Isopropanol (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O)	235,6	5,37	274
Acétone (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O)	235,0	4,76	273

## II.4. Propriétés physico-chimiques des fluides supercritiques

Grâce à leurs propriétés physico-chimiques, les fluides supercritiques présentent à la fois les avantages des fluides à l'état liquide et ceux des fluides à l'état gazeux. En effet, un corps pur à l'état supercritique présente une masse volumique voisine de celle de l'état liquide, une viscosité proche de celle de l'état gazeux et une diffusivité mutuelle intermédiaire.

Ces caractéristiques confèrent aux fluides supercritiques un pouvoir solvant lié à de très bonnes propriétés de transport, permettant ainsi d'atteindre des cinétiques de désorption des matrices solides beaucoup plus rapides qu'avec les solvants liquides classiques (Lumia, 2002). Ces propriétés sont très intéressantes et elles sont appréciées pour des solvants utilisés en désorption ou en tant que milieu réactionnel.

### II.4.1. Masse volumique

La masse volumique est un paramètre important en désorption par fluide supercritique. Le pouvoir solvant d'un fluide supercritique est en effet directement lié à sa masse volumique ; plus celle-ci est élevée, plus le soluté sera solubilisé. Or, à 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. Le domaine supercritique est caractérisé par une variation importante de la masse volumique avec la température et la pression. Le Tableau (II.2) résume la viscosité et la masse volumique du CO<sub>2</sub>.

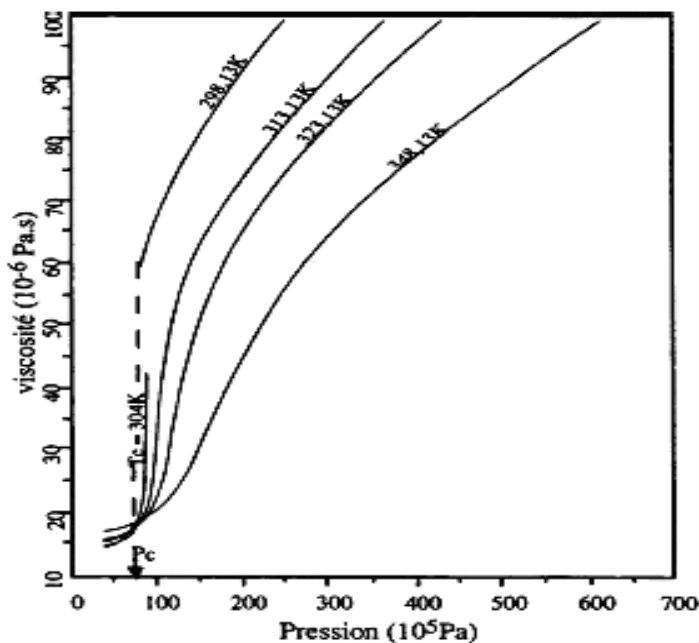
**Tableau II.2** : Viscosité et masse volumique du CO<sub>2</sub> (Perrut, 1996)

Etat	Masse volumique $\rho(kg / m^3)$	Viscosité $\eta(cp)$
Gazeux $15^{\circ}C \leq T \leq 30^{\circ}C$	0.6 à 2	$1.10^{-2}$ à $3.10^{-2}$
Supercritique ( $T_c, P_c$ ) ( $T_c, 4P_c$ )	200 à 500 400 à 900	$1.10^{-2}$ à $3.10^{-2}$ $3.10^{-2}$ à $9.10^{-2}$
Liquide $15^{\circ}C \leq T \leq 30^{\circ}C$	600 à 1600	0,2 à 3

### II.4.2. Viscosité

La viscosité gouverne les caractéristiques mécaniques d'écoulement d'un fluide. La faible viscosité des fluides supercritiques (tableau II.2) offre ainsi un transfert du fluide rapide au sein de la matrice solide contenant le soluté à éliminer.

De plus, la viscosité d'un fluide supercritique à masse volumique constante est indépendante de la température. Toutefois, à masse volumique variable, l'effet de la température est similaire à celui observé sur un liquide (la viscosité diminue) alors qu'aux températures plus élevées, on retrouve un comportement proche de celui des gaz (la viscosité augmente) (Perrut, 1991).



**Figure II.2 :** La variation de la viscosité du CO<sub>2</sub> en fonction de la pression à différentes températures (Perrut, 1991).

### II.4.3. Diffusivité

La diffusivité est représentative des propriétés de transport d'un solvant. Il faut cependant distinguer le coefficient de diffusion du solvant, qui représente la diffusion propre des molécules de solvant et le coefficient de diffusion moléculaire d'un soluté dans le solvant, qui représente la diffusion des molécules de soluté dans la masse de solvant. Ces diffusivités en général élevées dans les fluides supercritiques permettent des cinétiques de désorption rapides, donc des durées de régénération réduites. Par ailleurs, le coefficient de diffusion d'un fluide supercritique augmente

**Modélisation de la Cinétique de Désorption du Charbon Activé Granulaire par solvant supercritique**

avec la température et diminue avec la masse volumique ou la pression (Reid et *al.*, 1977). Les valeurs comparatives des propriétés physico- chimiques caractéristiques de liquides, de gaz et de fluides supercritiques sont représentées dans le tableau (II.3).

**Tableau II.3 :** Caractéristiques physico- chimiques d'un corps pur à l'état liquide, dans le domaine supercritique et à l'état gazeux (Moore et *al.*, 1994).

	Liquide	FSC	Gaz
Masse volumique [ $\text{Kg.m}^{-3}$ ]	600 -1600	100 - 1000	5-300
Viscosité [Pa.s]	$0,2 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-3}$	$10^{-5}$ - $9 \cdot 10^{-5}$	$10^{-5}$ - $4 \cdot 10^{-5}$
Coefficient de diffusion [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]	$0,2 \cdot 10^{-9}$ - $2 \cdot 10^{-8}$	$10^{-8}$ - $7 \cdot 10^{-8}$	$10^{-5}$ - $3 \cdot 10^{-5}$

#### II.4.4. Solubilité dans un fluide supercritique

La solubilité d'un soluté dans un fluide supercritique dépend, en première approximation, de deux facteurs:

- la volatilité du soluté qui varie essentiellement en fonction de la température.
- le pouvoir solvant du fluide qui est en fonction de sa capacité de solvation dans un liquide et de phénomènes d'entraînement par vapeur dans les gaz.

La solubilité est une fonction croissante de la pression à température constante et de la température à masse volumique constante. L'augmentation de la solubilité avec la pression est d'autant plus importante que le système est dans la région proche du point critique. Par ailleurs, la solubilité est également une fonction croissante de la masse volumique à température constante (Lumia, 2002).

Les fluides pris dans leurs conditions supercritiques révèlent une capacité incomparable à solubiliser des solutés en raison de leur masse volumique élevée. Ceci est d'autant plus vrai pour les solides où des variations locales de cette propriété permettent leur solubilisation ou encore pour les gaz, miscibles en toutes proportions (Brennecke et Chateaufneuf, 1999).

### II.4.4 .1. Solubilité des solides

Dans une phase supercritique, les molécules ne sont pas uniformément distribuées (figure II.3). Les molécules de solvant s'agrègent autour du soluté via des faisceaux qui sont en équilibre dynamique avec les molécules libres de solvant.

Dans le cas d'un soluté solide soumis à la pression d'un gaz, les interactions sont très faibles et aucune solvation significative ne se produit (figure II.3 a).

En phase liquide, la concentration de la solution est telle que la solvation est grande, une seule phase est observée (figure II.3.c).

On constate que la densité pour un fluide supercritique est modérée, plus faible que dans le cas d'une phase liquide mais très supérieure à celle observée en phase gaz. Les agrégats formés autour des molécules de solutés montrent que la densité locale est élevée avec une solvation relative (figure II.3.b). Pour des faibles concentrations en soluté, une seule phase serait observée (Oakes et *al.*, 2001).

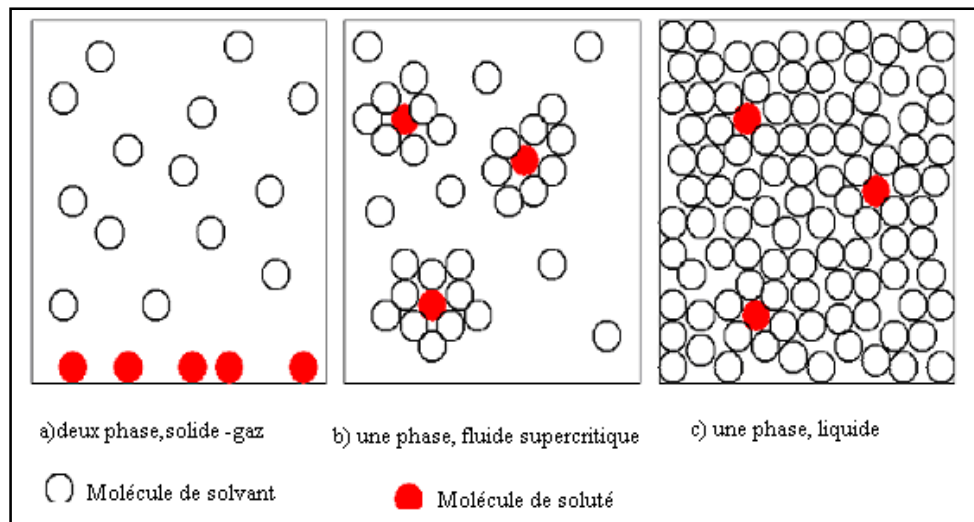


Figure II 3 : Phénomène de solubilité dans un fluide supercritique.

### II.4.4 .2. Solubilité des gaz

Dans le cas des propriétés de gaz attribuées aux fluides supercritiques, la faible tension de surface induite est primordiale pour la solubilité de gaz. Si d'autres gaz sont mis en présence, ils diffuseront de la même façon dans ce milieu particulier. Par conséquent, le volume sera totalement



occupé et les deux substances se mélangeront intimement. C'est une différence importante avec la solubilité des gaz dans les liquides qui se voit diminuer lorsque la température augmente (Jessop, 1998). La solubilité de solides ou de liquides dans ces fluides peut être aisément contrôlée par simple action sur la pression appliquée. Celle-ci sera d'autant plus importante que la masse volumique du solvant atteindra une valeur proche de celles de liquides.

## II.5. Le CO<sub>2</sub> supercritique

Depuis quelques années, le CO<sub>2</sub>-SC est évalué dans de nombreuses études comme la désorption des matrices solides, substitut potentiel de solvants COV et/ou toxiques, il présente l'avantage d'être non toxique, non inflammable, généralement inerte chimiquement, facilement éliminable et peu coûteux. Les fluides supercritiques peuvent être employés soit en tant que solvants inertes, soit en tant que réactifs.

### II.5.1. Propriétés du CO<sub>2</sub> supercritique

Le dioxyde de carbone est le fluide supercritique le plus communément utilisé en raison de sa basse température critique (31°C), ses propriétés inertes, sa faible toxicité et réactivité et enfin sa haute pureté à faible coût. Le dioxyde de carbone ne dissout pas les corps composés polaires. Ainsi lors de l'analyse de ce type de corps composés, on peut ajouter au dioxyde de carbone des co-solvants tels que méthanol, des éthers cycliques, de l'eau ou de l'acide formique.

Le CO<sub>2</sub> supercritique constitue une technologie alternative innovante et propre aux procédés utilisés actuellement pour la régénération. Contrairement aux techniques qui utilisent des solvants ou des produits lessiviels, le CO<sub>2</sub> supercritique ne génère pas d'effluents à traiter, et le coût d'utilisation reste faible. Il présente les avantages d'être non toxique, naturel, gazeux aux conditions atmosphériques et d'avoir des coordonnées critiques peu élevées qui permettent de travailler à des températures opératoires modérées. Ces propriétés en font un fluide idéal pour les applications agroalimentaires et pharmaceutiques. Employé comme solvant, le CO<sub>2</sub> supercritique permet d'atteindre des taux de sursaturations très élevés dans des conditions homogènes. Il présente par ailleurs de nombreuses propriétés qui en font un solvant de choix.

D'une manière générale, le CO<sub>2</sub> supercritique permet de solubiliser des composés apolaires et de faible poids moléculaire. Il présente des propriétés désinfectantes vis-à-vis de virus et bactéries, bien qu'on ne puisse parler de stérilisation. De très nombreuses applications sont aujourd'hui disponibles à l'échelle industrielle.

## II.5.2. Procédés utilisant le CO<sub>2</sub> supercritique

Les procédés d'utilisation CO<sub>2</sub> supercritiques ont considérablement augmenté depuis une vingtaine d'années.

A ses débuts, la technologie des fluides supercritiques a principalement touché les domaines de l'extraction et du fractionnement. Puis, elle a évolué dans ces domaines et s'est aussi développée en chromatographie et dans des réactions chimiques (Darensbourg et Mackiewicz, 2005).

Les fluides supercritiques et principalement le CO<sub>2</sub>-Sc font l'objet d'un très vif intérêt, car leurs propriétés physico-chimiques particulières permettent d'envisager des applications dans des nombreux domaines. Ces domaines sont extrêmement variés, les plus répandues sont :

### II.5.2.1. Extraction à l'aide du CO<sub>2</sub>-SC

Le principe de l'extraction par les fluides supercritiques est lié à la variation du pouvoir solvant du fluide selon sa pression et température. L'extraction peut être réalisée soit sur une matrice solide (extraction fluide-solide) préalablement broyée, soit sur une matrice liquide (extraction liquide-liquide).

Dans la technique d'extraction avec le CO<sub>2</sub>-SC, on exploite la combinaison du pouvoir solvant similaire à celui des liquides, et des propriétés de transport, similaires à celles de gaz, sachant que l'ensemble des propriétés du fluide, sont très sensibles aux changements de pression et de température notamment lorsqu'on s'approche du point critique.

En fait, de faibles changements de pression et de température permettent d'effectuer des séparations difficiles ou complexes. En plus, le point critique du CO<sub>2</sub> est relativement bas, surtout en température. Enfin, cette technique est parfaitement adaptée au traitement des substances sensibles à la chaleur ne pouvant pas être séparées par une distillation conventionnelle (Hubert et Vitzthum, 1980).

La décaféination du café reste l'application majeure dans ce domaine, mais de nombreux produits sont maintenant disponibles sur le marché : extraits d'épices et d'aromates, extraits de houblon, colorants naturels...

Purification du charbon actif de synthèse, extraction de principes charbon actif naturel, génération de particules et encapsulation pour les systèmes de libération contrôlée, une large gamme d'applications qui conjuguent efficacité et innovation.

Extraits végétaux, raffinage d'huile végétale ou animale, Certifiés BIO ou simplement naturels, les extraits cosmétiques peuvent être préparés, raffinés, désodorisés formulés, à l'aide du CO<sub>2</sub> supercritique .L'extrait de baies de roses est l'un des plus célèbres produits de parfumerie obtenu par cette extraction (Erkey, 2000).

### **II.5.2.2. Fractionnement à l'aide du CO<sub>2</sub>-SC**

Le fractionnement est employé soit pour la séparation de familles de molécules voisines d'un milieu liquide, soit pour fractionner un milieu d'extraction complexe (Medina - Gonzalez, 2005).

Le fractionnement des liquides est réalisé dans des colonnes garnies à contre-courant. Dans ce cas, la boucle de CO<sub>2</sub> est identique à celle utilisée pour le traitement des solides, mais le procédé fonctionne en continu. Ces procédés sont économiquement très performants.

### **II.5.2.3 Chromatographie en phase supercritique**

La chromatographie en phase supercritique (CPS) (en anglais SFC:Supercritical Fluid Chromatography) met en oeuvre, comme phase mobile, un fluide ou un mélange de fluides porté au-delà du point critique par un contrôle adéquat de la température et de la pression (Medina - Gonzalez, 2005).

### **II.5.2.4. Réactions en phase supercritique**

Les fluides supercritiques peuvent être employés soit en tant que solvants inertes, soit en tant que réactifs.

#### **II.5.2.4.1. Le CO<sub>2</sub>-SC comme solvant de réaction**

La réactivité chimique ou enzymatique dans le CO<sub>2</sub> supercritique peut être contrôlée par les propriétés intrinsèques du fluide supercritique.

Les volumes molaires partiels des solutés dans des conditions de pression voisines de la pression critique du système peuvent conduire à une augmentation de la constante de vitesse de réaction ou à une stéréosélectivité plus importante (Ellington et Brennecke, 1993).

La viscosité dans le CO<sub>2</sub>-SC est plus faible que dans les solvants liquides conventionnels, ce qui permet l'amélioration des propriétés de transport (Vieville, 1994).

Les coefficients de diffusion varient de façon importante avec la pression et la température notamment à proximité du point critique.

La polarité du milieu réactionnel, dépendant également des paramètres pression et température mis en oeuvre, peut être ajustée facilement pour obtenir une meilleure sélectivité de la réaction ou une vitesse de réaction plus élevée (Montanari et *al.*, 2004).

#### **II.5.2.4.2. Le CO<sub>2</sub>-SC comme réactif**

Les études de réactions mettant en oeuvre le CO<sub>2</sub>-SC en tant que réactif ont débuté il y a une vingtaine d'années. La réactivité du CO<sub>2</sub>-SC en présence de silicium et magnésium a été testée par Kaszuba et *al.* Avec comme objet l'étude de la réaction du CO<sub>2</sub>-SC avec des composés géologiques permettant de diminuer les gaz à effet de serre (Kaszuba, 2002).

Le CO<sub>2</sub> supercritique est un milieu réactionnel particulièrement intéressant avec un bon pouvoir dissolvant, des vitesses de réaction élevées et une séparation des produits facilitée.

#### **II.5.2.5. Imprégnation**

Les procédés d'imprégnation supercritiques illustrent la haute diffusivité du CO<sub>2</sub> dans les matrices poreuses. Le fluide supercritique est un vecteur pour le produit à imprégner ; lors de la dépressurisation, le soluté s'imprègne spontanément sur la matrice.

Il existe encore plusieurs autres applications qui utilisent le CO<sub>2</sub>-Sc, du nettoyage de précision pour l'électronique à l'élaboration de nouveaux matériaux ; de nombreuses applications innovantes, souvent inattendues, sont développées chaque année (Perrut, 1996).

# chapitre III

## **Modélisation de la Cinétique de Désorption**

## Introduction

Dans cette partie, on se propose de décrire les différents phénomènes impliqués dans le transfert de matière en milieu poreux adsorbant. Le transfert de matière peut se faire selon différents mécanismes suivant certaines propriétés physiques et géométriques du système telles que la dimension des pores ou la concentration d'adsorbat. Ainsi, les bilans de matière dans le lit et dans le grain seront présentés, la modélisation de la cinétique de désorption dans un grain bidispersé est développée (pour des applications particulières) avec des cas particuliers.

La modélisation de la désorption du charbon activé granulaire placé dans une colonne par un fluide supercritique fait appel simultanément à :

- 1) L'équilibre de désorption ;
- 2) La cinétique de transfert de matière dans le grain ;
- 3) La cinétique de transfert de matière dans la phase fluide ;
- 4) L'hydrodynamique de la colonne.

### III.1. Les phénomènes de transfert de masse dans l'adsorbant

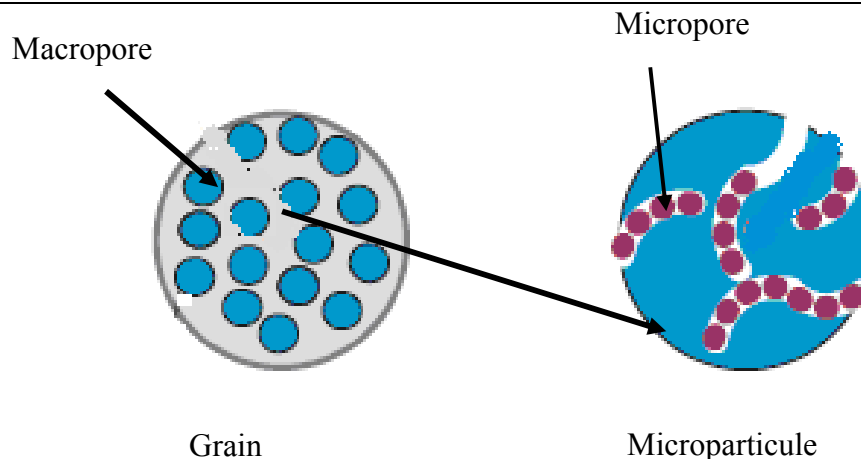
#### III.1.1. La mise en forme des particules d'adsorbant

Généralement, les adsorbants doivent d'abord être agglomérés pour obtenir des particules de dimensions convenables (de l'ordre du millimètre), de bonne porosité et de résistance mécanique suffisante.

La plupart des adsorbants industriels se présente sous forme des grains (de quelques millimètres) constituées par agglomération de microparticules (de quelques micromètres) microporeuses. C'est en particulier le cas de certaines alumines, des charbons actifs et des tamis moléculaires. Ces grains peuvent être cylindriques (obtenus par extrusion) ou sphériques (obtenus par granulation).

La mise en forme des particules d'adsorbant donne naissance à une structure à double porosité avec deux types de pores de nature très distincte figure (III.1).

- Les macropores formés entre les microparticules ;
- les micropores contenus dans les microparticules ou les cristallites ;



**Figure III.1** : Structure d'un grain bidispersé.

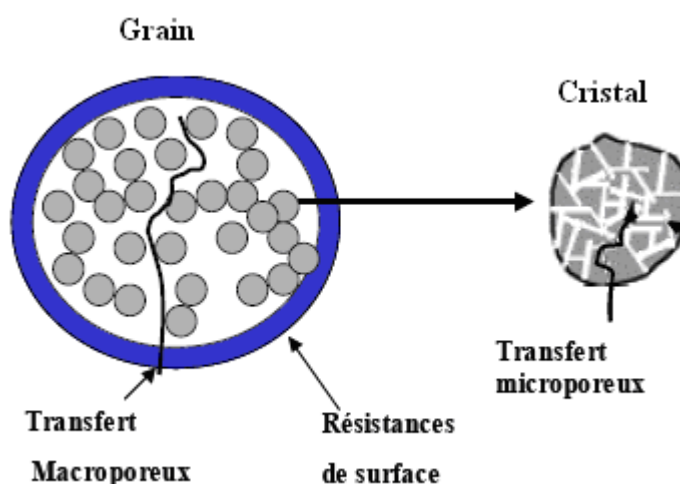
Les mécanismes associés à ces deux types de pores sont très différents : l'adsorption se fait essentiellement dans les micropores tandis que les macropores constituent des espaces de transport dans lesquels les molécules se déplacent pour accéder aux micropores.

### III.1. 2. Mécanismes de transport

Du point de vue cinétique, les adsorbants peuvent être divisés en deux catégories:

- Adsorbants monodispersés: la structure poreuse unique s'étale sur toute l'échelle du grain ;
- Adsorbants bidispersés à double porosité issus de l'agglomération des cristaux ou des microparticules ;

La cinétique de désorption globale dans les adsorbants agglomérés ayant une structure à double porosité est présentée par les quatre étapes suivantes (figure III .2):



**Figure III .2** : Mécanismes de transfert de masse dans un grain Bidispersé

### 1. Cinétique de désorption intrinsèque

La désorption du soluté au niveau de la surface interne de la microparticule est appelée aussi cinétique de désorption intrinsèque. Celle-ci est très rapide pour les systèmes de désorption physique, et par conséquent, il est généralement bien admis que la cinétique de désorption globale est uniquement limitée par les processus de transport

### 2. Transferts de masse internes microporeux

Les molécules à l'état adsorbé diffusent à travers les micropores avec un mécanisme de processus activé (saut des molécules adsorbées entre les sites d'adsorption).

### 3. Transferts de masse internes macroporeux

Les molécules diffusent du centre vers la surface externe des grains à travers les macropores formés entre les cristallites ou les microparticules. Ces transferts s'effectuent généralement en phase fluide.

### 4. Transfert de masse externe (résistances de surface) :

Les molécules doivent traverser les couches limites autour des grains d'adsorbants pour arriver au sein de la phase fluide dans le lit.

Pour un grain d'adsorbant homogène, la cinétique d'adsorption globale est déterminée par le transfert de masse externe et des transferts en parallèle de la phase fluide dans les macropores et de la phase adsorbée le long des surfaces d'adsorption.

#### III.1.2.1. Phénomène de transfert de matière dans les micropores

Une molécule d'adsorbat située dans un milieu microporeux, quelle que soit sa position dans les micropores, ne peut pas échapper au champ de forces exercé par la surface du solide adsorbant. Kärger et Ruthven (1992) et Krishna et Wesselingh (1997) assimilent la totalité de la matière contenue dans les micropores à une unique phase (phase adsorbée).

Le transport des molécules d'adsorbat dans les micropores est un processus d'activation avec une diffusion des molécules entre les sites d'adsorption le long des surfaces d'adsorption. Le coefficient de diffusion décrivant ce processus de diffusion microporeux peut s'écrire (Ruthven, 1984) :



$$D_{c,i} = D_0 \frac{d \ln p_i}{d \ln n_i} \quad (\text{III.1})$$

Avec :  $D_0$  est un coefficient asymptotique obtenu dans le domaine de Henry

(  $\frac{d \ln p_i}{d \ln n_i} = 1$  ),  $D_{c,i}$  est un coefficient de diffusion microporeuse,  $P_i$  est la pression partielle (Pa),  $n_i$  est la quantité adsorbée ( $\text{mol.kg}^{-1}$ )

Le coefficient de diffusion microporeuse dépend de la température selon la loi d'Arrhenius :

$$D_0 = D_{0,i}^* \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (\text{III.2})$$

Avec  $E$  une énergie d'activation pour la diffusion microporeuse et  $D_{0,i}^*$  : Facteur pré-exponentiel ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )

### III.1.2.2. Phénomène de transfert de matière dans les macropores

Trois principaux mécanismes de transfert de matière dans les macropores ont été recensés. Ces trois mécanismes sont des phénomènes de diffusion : la diffusion moléculaire, la diffusion de Knudsen (ces deux mécanismes constituent la diffusion poreuse) et la diffusion de surface.

Après la désorption, les molécules du soluté vont ensuite diffuser à l'intérieur des particules de charbon actif (diffusion interne). Cette diffusion peut se faire, soit par la phase fluide qui remplit les pores c'est la diffusion poreuse, soit à l'état adsorbé c'est la diffusion superficielle ou diffusion surfacique. Ces deux mécanismes peuvent intervenir séparément ou en même temps (figure III.3).

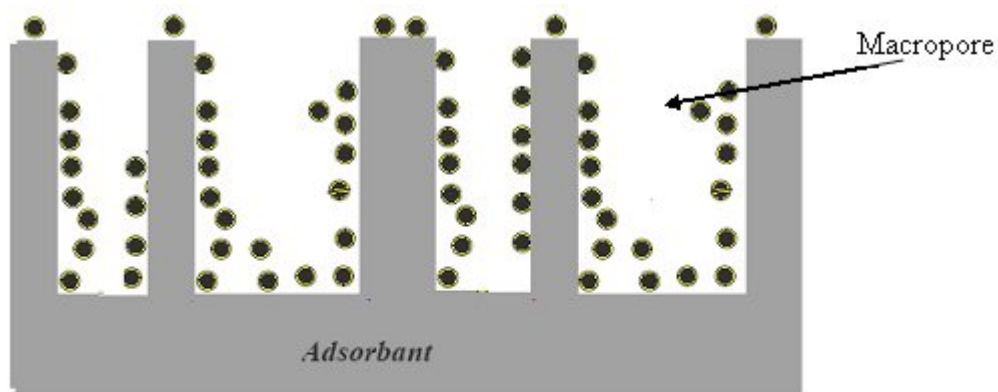


Figure III.3: Diffusion interne du soluté dans un adsorbant homogène

### III.1.2.2.1. Diffusion poreuse

Dans le cas de la diffusion poreuse, la molécule d'adsorbat migre d'abord au sein du fluide intragranulaire contenu dans les pores et est ensuite adsorbée. Le transfert de matière est défini selon la loi de Fick et le flux de matière  $J_{pp}$  s'écrit ainsi :

$$J_{pp} = C_M U_p - \varepsilon_M D_p \frac{\partial C_M(r, t)}{\partial r} \quad (\text{III.3})$$

où :

$\frac{\partial C_M(r, t)}{\partial r}$  : Gradient de la concentration

$J_{pp}$  : densité de flux de matière dans les macropores ( $\text{mol.m}^{-2}_{\text{particule.s}^{-1}}$ ).

$D_p$  : coefficient de diffusion poreuse ( $\text{m}^{-2}_{\text{particule.s}^{-1}}$ ).

$\varepsilon_M$  : macroporosité de la particule d'adsorbant.

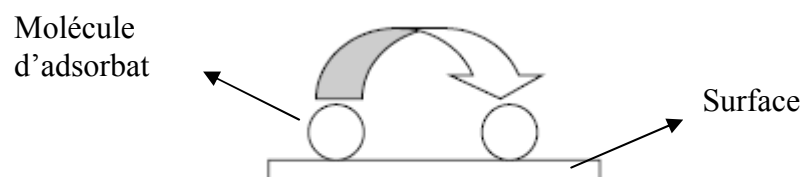
$U_p$  : est la vitesse moyenne du fluide supercritique dans les macropores.

Si le terme  $C_M U_p$  est négligeable, la densité de flux de matière dans les macropores devient alors :

$$J_{pp} = -\varepsilon_M D_p \frac{\partial C_M(r, t)}{\partial r} \quad (\text{III.4})$$

### III.1.2.2.2. Diffusion surfacique

La diffusion de soluté sur la surface interne du pore est due à la différence de concentration dans la phase désorbée. Les molécules à l'état adsorbé peuvent se déplacer entre sites voisins par « saut » (hopping theory) (figure III.4). En effet une molécule désorbée peut s'adsorber si son énergie est supérieure à l'énergie d'adsorption ou se déplacer sur un site adjacent si son énergie est supérieure à l'énergie requise, pour le phénomène de diffusion de surface, cette dernière étant inférieure à l'énergie d'adsorption (Hand et *al.*, 1984).



**Figure III.4** : Schéma du mécanisme de la diffusion surfacique (Krishna, 1993).

La surface intérieure des pores est le siège du transport de l'adsorbat à l'état adsorbé. Le coefficient de diffusion de surface  $D_s$  [ $m^2/s$ ] caractérise cette étape. En tenant compte de l'hypothèse d'une diffusion unidirectionnelle radiale, la densité de flux de matière surfacique s'exprime de la façon suivante :

$$J_{sp} = -(1 - \varepsilon_M) D_s \frac{\partial C^*(r, t)}{\partial r} \quad (\text{III.5})$$

où :  $C^*(r, t)$  est la concentration du soluté dans la phase solide exprimée en mole/ $m^3_{\text{solide}}$  ;  $J_{sp}$  est la densité de flux surfacique de matière [ $\text{mol. m}^{-2}_{\text{particule}} \cdot \text{s}^{-1}$ ] ;  $D_s$  [ $m^2_{\text{particule}}/s$ ] est le coefficient de diffusion de surface d'une particule ;  $\varepsilon_M$  est la macroporosité de la particule d'adsorbant.

Si l'équilibre à l'intérieur des pores suit une isotherme quelconque où ( $C^* = f(C_M)$ ), la densité de flux de matière surfacique s'écrit comme suit:

$$J_{sp} = -(1 - \varepsilon_M) D_s f'(C_M) \frac{\partial C_M(r, t)}{\partial r} \quad (\text{III.6})$$

Dans le cas où on introduit la densité apparente des particules  $\rho_p$ , le flux de matière  $J_{sp}$  s'écrit de manière plus simple tout en tenant en rappel que le volume de la particule dans la définition de  $C^*(r, t)$  est le volume de la particule excluant le volume des pores :

$$J_{sp} = -\rho_p D_s \frac{\partial q(r, t)}{\partial r} \quad (\text{III.7})$$

où  $\rho_p$  : la masse volumique apparente de la particule ( $\text{kg}/m^3_{\text{particule}}$ ).

avec  $\rho_p = (1 - \varepsilon_M) \rho_s$

$C^*(r, t)$  présente la concentration du soluté dans la phase solide exprimée en mole/ $m^3_{\text{solide}}$  et  $q$  est la même composition exprimée en mole/kg<sub>solide</sub> ( $C^* = \rho_s q$ )

### III.1.2.2.3. Diffusion combinée

Généralement, la description de la diffusion interne a été attribuée à la diffusion combinée. Elle tient compte des deux mécanismes de diffusion (surfacique et poreuse). En faisant intervenir les coefficients ( $D_s$ ) et ( $D_p$ ), la définition d'un coefficient de diffusion effective ( $D_e$ ) est possible. La densité du flux de matière combiné ( $J_C$ ) s'écrit de la façon suivante (Tien, 1994) :

$$J_{cp} = J_{pp} + J_{sp} \quad (III.8)$$

$$\begin{aligned} J_{C_p} &= -\varepsilon_M D_p \frac{\partial C_M(r,t)}{\partial r} - (1-\varepsilon_M)D_s \frac{\partial C^*(r,t)}{\partial r} \\ &= -\varepsilon_M D_p \frac{\partial C_M(r,t)}{\partial r} - (1-\varepsilon_M)D_s f'(C_M) \frac{\partial C_M(r,t)}{\partial r} \end{aligned} \quad (III.9)$$

$$J_{C_p} = -[\varepsilon_M D_p + (1-\varepsilon_M)D_s f'(C_M)] \frac{\partial C_M}{\partial r} = -\varepsilon_M D_e \frac{\partial C_M(r,t)}{\partial r} \quad (III.10)$$

avec :

$$D_e = D_p + \frac{D_s(1-\varepsilon_M)f'(C_M)}{\varepsilon_M} \quad (III.11)$$

On peut également écrire :

$$J_{C_p} = -\varepsilon_M D_p \frac{\partial C_M(r,t)}{\partial r} - \rho_p D_s \frac{\partial q(r,t)}{\partial r} = -\rho_p D_e \frac{\partial q(r,t)}{\partial r} \quad (III.12)$$

avec :  $q = \frac{(1-\varepsilon_M)k}{\rho_p} C_M$

$$D_e = \frac{\varepsilon_M D_p}{(1-\varepsilon_M)f'(C_M)} + D_s \quad (III.13)$$

Le coefficient de diffusion effective  $D_e$  est défini dans ce cas en supposant le gradient de concentration dans la phase adsorbée et l'isotherme d'équilibre  $\rho_s q = f(C_M)$  est représentée par  $f'(C)$ .

Il est difficile de résoudre le problème de la détermination du mécanisme de diffusion interne. 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).

### III.1.2.3. Transfert externe

L'une des principales étapes du procédé de désorption est la diffusion de la molécule de la surface externe de l'adsorbant vers le cœur de la phase fluide supercritique. Le coefficient de transfert de matière dans le film externe entourant le grain,  $K_f$  [m/s] caractérise cette étape. Pour cette dernière, le transfert de la molécule sous l'effet d'un gradient de concentration linéaire est supposé dans la couche interfaciale entourant la particule.

La densité de flux de matière  $J_f$  y est:

$$J_f = K_f (C_s - C) = \frac{D_{Mol}}{\delta} (C_s - C) \quad (III.14)$$

où :  $D_{Mol}$  est le coefficient de diffusivité moléculaire [ $m^2/s$ ], et  $\delta$  est l'épaisseur du film entourant la particule en (m),  $C_s(R, t)$  et  $C(z, t)$  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  $D_{Mol}$ . Le nombre adimensionnel caractérisant le transfert de masse externe est appelé le nombre de Sherwood et est noté Sh :

$$Sh = \frac{d_p \cdot K_f}{D_{Mol}} \quad (III.15)$$

$d_p$  est le diamètre de la particule [m] et  $D_{Mol}$  est le coefficient de diffusion moléculaire [ $m^2/s$ ].

### III.2. Phénomène de transfert de masse dans le lit fixe

Dans un milieu hétérogène, le lit est constitué d'une phase fluide supercritique (FSC) mobile et une phase solide. Cette dernière est constituée d'un lit fixe de grains de charbon activé (CAG) immobile, les temps de contact entre ces 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 lit fixe d'adsorbant. (TEGGUER, Z. 2007)

La dispersion du soluté dans deux directions, lors du transfert de masse dans le lit fixe, est donnée par le gradient de concentration du soluté et la non uniformité du flux du fluide. Il s'agit de la dispersion axiale dans le cas de la direction du flux et dans la direction perpendiculaire au flux, c'est 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 lit fixe d'adsorbant. (TEGGUER, Z. 2007)

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

$$J_L = \varepsilon_1 \left( U_z C - D_{Mol} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (III.16)$$

Où  $J_L$  est le flux de l'adsorbat en (mole/m<sup>2</sup><sub>lit</sub>. 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/m<sup>3</sup><sub>fluide dans le lit</sub>) ;

$D_{Mol}$  : Le coefficient de diffusion moléculaire en (m<sup>2</sup><sub>fluid/s</sub>) et  $\varepsilon_1$  : porosité du lit.

Dans le cas de l'écoulement selon le modèle piston dispersif, 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 :

$$J_{Lz} = U_z C - D_z \frac{\partial C}{\partial z} \quad (III.17)$$

$$J_{Lr} = U_r C - D_r \frac{\partial C}{\partial r_{cl}} \quad (III.18)$$

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  $r_{cl}$  le rayon de la colonne. Dans ces conditions, l'équation de flux de matière traversant le lit, s'exprime par :

$$J_L = \varepsilon_1 \left( U_z C - D_z \frac{\partial C}{\partial z} + U_r C - D_r \frac{\partial C}{\partial r_{cl}} \right) \quad (III.19)$$

### III.3. L'estimation des coefficients de transfert de matière

Il existe dans la littérature des corrélations permettant d'estimer les valeurs des coefficients,  $D_{Mol}$ ,  $D_p$ ,  $D_s$ ,  $K_f$ ,  $D_z$  dans des conditions normales et supercritiques. Nous décrivons dans ce qui suit les différentes méthodes de calcul de ces coefficients.

#### III.3.1. Coefficient de diffusion moléculaire

Lorsque le diamètre des pores est très supérieur à la taille des molécules ou lorsque la pression est élevée, le libre parcours moyen (la distance moyenne parcourue entre deux collisions moléculaires) est faible par rapport au diamètre des pores. Ainsi, la résistance au transfert de matière due aux collisions intermoléculaires est prépondérante. Le transfert de matière ne se fait

alors que par diffusion moléculaire. Plusieurs relations permettant de calculer le coefficient de diffusion moléculaire dans les conditions modérées ont été proposées.

Pour un mélange gazeux binaire A/B, l'équation de Chapman-Enskog, basée sur la théorie cinétique des gaz, donne :

$$D_{AB}^m = CT \sqrt{\frac{M_A + M_B}{M_A M_B}} \frac{1}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad (\text{III.20})$$

avec :

$D_{AB}^m$  : Diffusivité moléculaire du binaire A/B (selon le formalisme de Fick) [ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]

$C = 1,8583 \times 10^{-3}$  d'après Bird et al. (2002), et  $C = 1,58 \times 10^{-3}$  d'après Ruthven (1984).

$T$  : température absolue [K]

$P$  : pression totale [atm]

$M_i$  : masse molaire du composant  $i$  [ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]

$\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B)$  : Diamètre de collision (Lennard-Jones) (valeurs tabulées dans Bird et

al. (2002), ou  $\sigma_i = 1,18 v_{m,i}^{1/3}$  avec  $v_{m,i}$  le volume molaire en  $\text{ml} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) [ $\text{Å}$ ]

$\Omega_D$  : Paramètre de Lennard-Jones

Dans les conditions supercritiques, les relations d'estimation de coefficient de diffusion moléculaire sont peu nombreuses ou alors d'un emploi peu commode. Parmi les plus utilisées, on peut citer celles de Catchpole et King (1994), dérivée de la théorie d'Enskog pour la diffusion dans les gaz, et celle de Sun et Chen (1987) 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 :

$$D_{\text{Mol}} = 5,152 D_C T_r (\rho_r^{-2/3} - 0,4510) \left( \frac{R}{X} \right) \quad 1 < \rho_r < 2,5 \quad (\text{III.21})$$

avec :

$$\begin{cases} R = 1,0 \pm 0,1 & 2 < X \\ R = X^{0,17} \pm 0,1 & 2 < X < 10 \\ R = 0,664 X^{0,17} & 2 < X < 10 \quad (\text{Pour composé cyclique}) \end{cases} \quad (\text{III.22})$$

et :

$$X = \frac{\left(1 + \left(\frac{V_{C,Soluté}}{V_{C,Solvant}}\right)^{1/3}\right)^2}{1 + \left(\frac{M_{Solvant}}{M_{Soluté}}\right)} \quad (\text{III.23})$$

où :  $D_C$  est la diffusivité intrinsèque du solvant (self-diffusivity),  $R$  est le facteur de correction,  $X$  est le paramètre de mass,  $V_C$  est le volume critique,  $M$  est la masse moléculaire,  $T_r$  et  $\rho_r$  sont respectivement la température réduite et la masse volumique réduite.

La relation de Sun et Chen s'écrit :( Sun et Chen. (1987))

$$D_{Mol} = 1,23 \cdot 10^{-14} \frac{T}{\mu_{Solvant}^{0,796} V_{C,Soluté}^{0,503}} \quad [\text{m}^2/\text{s}] \quad (\text{III.24})$$

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

### III.3.2. Coefficient de diffusion poreuse

Selon le régime d'écoulement dans les pores du solide, que se soit de type moléculaire, Knudsen ou transitoire, l'identification de coefficient de diffusion poreuse  $D_p$  nécessitera la connaissance du coefficient de diffusion Knudsen  $D_K$  ainsi que le Coefficient de diffusion moléculaire  $D_{Mol}$

Lorsque le diamètre moyen des pores est du même ordre de grandeur que la taille des molécules, ou lorsque la pression est faible, le libre parcours moyen est supérieur au diamètre moyen des pores. Les collisions entre les molécules et les parois des pores sont alors plus fréquentes que les collisions inter-moléculaires. On parle alors de diffusion de Knudsen. Le déplacement des molécules est alors dû aux collisions successives avec les parois. Le libre parcours moyen est donné par Karger et Ruthven (1992) :

$$\lambda = \frac{K_B T}{\pi d^2 \sqrt{2} P} \quad (\text{III.25})$$

Où  $K_B$  est la constante de Boltzmann ( $K_B = 1,380 \cdot 10^{-23}$  J/K), et  $d$  est le diamètre de la sphère moléculaire.

Le nombre de Knudsen ( $N_k = \lambda/d_{mac}$ ) permet de connaître le régime d'écoulement. Si  $N_k \gg 1$  l'écoulement est de type Knudsen, si  $N_k \ll 1$  l'écoulement est de type moléculaire. En effet, la diffusion de Knudsen est le mécanisme de diffusion prépondérant à l'intérieur des adsorbants.



La diffusivité de Knudsen est estimée à l'aide de l'expression suivante (Kärger et Ruthven, 1992) :

$$D_K = 97 r \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (\text{III.26})$$

Avec,

$D_K$  : diffusivité de Knudsen du constituant  $i$  (selon le formalisme de Fick) [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]

$r$  : rayon moyen des macropores [m]

$T$  : température [K]

$M$  : masse molaire du constituant [ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]

Ce mécanisme ne dépendant pas des collisions inter-moléculaires, la diffusivité de Knudsen varie peu avec la température. C'est aussi la raison pour laquelle  $D_K$  est indépendante de  $P$  dans la gamme de pression dans laquelle la diffusion de Knudsen est significative.

Tout comme la diffusion moléculaire, la diffusivité de Knudsen est inversement proportionnelle à la racine carré de la masse molaire.

Si les deux mécanismes de diffusion moléculaire et Knudsen contribuent en même temps, ( $D_p$ ) est déterminé par la relation suivante :

$$\frac{1}{D_p} = \frac{\tau}{\varepsilon_M} \left( \frac{1}{D_{\text{Mol}}} + \frac{1}{D_K} \right) \quad (\text{III.27})$$

Où  $\tau$  le facteur de tortuosité.

Une relation semi-empirique de Noll et *al.* (1992) est proposé pour calculer  $D_p$  :

$$D_p = \frac{D_{\text{Mol}}}{\tau} \quad (\text{III.28})$$

Ou aussi on peut utiliser la relation de Hirschfelder et *al.* (1954) :

$$D_p = \frac{\varepsilon_M}{\tau} D_{\text{Mol}} \quad (\text{III.29})$$

Où :  $D_{\text{Mol}}$  est le coefficient de diffusion moléculaire en phase supercritique ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $\tau$  le facteur de tortuosité et  $\varepsilon_M$  macroporosité

### III.3.3. Coefficient de diffusion surfacique

La diffusion de surface est due à la différence de concentration dans la phase adsorbée. Les molécules adsorbées peuvent se déplacer entre sites voisins par « saut » (hopping theory) (Hand et *al.* 1984). Selon la loi de Fick, une diffusivité de surface  $D_s$  peut être définie par:

$$J_{sp} = -\rho_p D_s \frac{\partial q(r, t)}{\partial r} \quad (\text{III.30})$$

Où  $J_{sp}$  est le flux dû à la diffusion de surface ( $\text{mol/m}^3$ ). Le coefficient de diffusion de surface dépend de la température :

$$D_s = D_{s0} \exp(-E_s / RT) \quad (\text{III.31})$$

Où  $E_s$  est l'énergie d'activation pour la diffusion de surface.

Les relations permettant d'évaluer le coefficient de diffusivité de surface  $D_s$  sont complexes et dépendent notamment du taux de recouvrement. Sladek et al. (1974) ont proposé des estimations permettant une évaluation de  $D_s$ . L'énergie d'activation  $E_s$  est estimée à 45 % de la chaleur d'adsorption. Le coefficient  $D_{s0}$  ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) peut être calculé grâce à l'expression suivante:

$$D_{s0} = \frac{1,61 \cdot 10^{-6}}{\tau_s} \quad (\text{III.32})$$

où  $\tau_s$  est la tortuosité de surface qui est en générale prise égale à la tortuosité du grain en absence d'une meilleure estimation

### III.3.4. Coefficient de transfert de matière externe $K_f$

Pour les conditions supercritiques, les relations d'estimation du coefficient de transfert de matière  $k_f$  sont données par des corrélations qui font intervenir des nombres adimensionnels tels que : Sherwood (Sh), Reynolds rapporté à la particule ( $Re_p$ ) et Schmidt (Sc), ces corrélations sont assez peu nombreuses, par contre dans les conditions ordinaires, elles sont très nombreuses (Weber et Smith, 1987).

Le transfert de masse externe est caractérisé par le nombre adimensionnel de Sherwood, qu'il est donné par:

$$Sh = \frac{d_p \cdot K_f}{D_{Mol}} \quad (\text{III.33})$$

Où  $d_p$  est le diamètre de la particule (en m)

On peut citer quelques relations d'estimations de coefficient de transfert de matière  $k_f$  dans les conditions supercritiques qui font intervenir des nombres adimensionnels.

- La relation de Catchpole et al. (1991), avec  $3 < Sc < 11$  et  $1 < Re_p < 70$

$$Sh = 0,82 Re_p^{2/3} Sc^{1/3} \quad (\text{III.34})$$

- La relation de Tan et Liou (1989), avec  $50 < Re_p < 100$

$$Sh = 0,38 Re_p^{0,83} Sc^{1/3} \quad (III.35)$$

Avec

$$Re_p = \frac{\rho_f U d_p}{\mu} \quad (III.36)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho_f D_{Mol}} \quad (III.37)$$

où :  $\mu$  est la viscosité dynamique du fluide supercritique, ( $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$ )

$d_p$  est le diamètre de la particule (m),  $\rho_f$  est la masse volumique du fluide supercritique ( $kg/m^3$ ).

### III.3.5. Coefficient de dispersion axiale

De nombreux travaux ont été effectués sur l'effet de 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 l'importance du choix est soulignée par la dispersion des résultats obtenus par le calcul avec différentes corrélations.

Le coefficient de dispersion axiale estimé est généralement donnée en fonction de corrélations entre des nombres adimensionnels notamment ceux de Reynolds ( $Re$ ) Schmidt ( $Sc$ ) et celui particulier de Peclet ( $Pe$ ). Ce dernier est présenté par l'équation

$$Pe = \frac{d_p U_z}{D_z} \quad (III.38)$$

Une corrélation dépendant du nombre de Reynolds particulaire ( $Re_p = \rho u d_p / \mu$ ) et du nombre de Schmidt ( $Sc = \frac{\mu}{\rho D_{Mol}}$ ) permet d'obtenir la valeur du Peclet :

$$\frac{1}{Pe} = \frac{0,3}{Re_p Sc} + \frac{0,5}{1 + \left(\frac{3,8}{Re_p Sc}\right)} \quad (III.39)$$

Pour  $0,008 \leq Re \leq 400$   
 $0,28 \leq Sc \leq 2,2$

où :  $d_p$  est le diamètre de la particule (m),  $U$  la vitesse superficielle (m/s),  $\mu$  la viscosités dynamique ( $kg / (m \cdot s)$  ou  $Pa \cdot s$ ),  $\rho$  la masse volumique du fluide.

Quand ce nombre de Peclet ( $Pe$ ) est rapporté à la particule solide, il est défini par :

$$Pe_p = \frac{r_p U_z}{D_z} \quad (\text{III.40})$$

Avec  $Pe_p = f(Re_p, Sc)$

Les relations proposées dans les conditions ordinaires pour le calcul de  $D_z$  dans un lit fixe d'adsorbant, on peut citer :

- La relation de King et Bott (1993) ;

$$D_z = \frac{D_{Mol}}{\varepsilon_1} (20 + 0,5 Re_p Sc) \quad (\text{III.41})$$

- La relation de Funazukuri et al. (1978), avec  $\varepsilon_1 Re_p Sc > 0,3$  ;

$$\frac{\varepsilon_1 D_z}{D_{Mol}} = 1,317 (\varepsilon_1 Re_p Sc)^{1,392} \quad (\text{III.42})$$

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

$$Pe_p = 0,817 Re_p^{0,265} Sc^{0,919} \quad (\text{III.43})$$

#### III.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption/désorption

La modélisation dynamique d'une colonne d'adsorption ou désorption consiste à décrire mathématiquement l'ensemble des phénomènes produisant dans le lit d'adsorbant, en établissant les bilans pour chaque phase le long du lit. Quand on cherche à avoir des prévisions quantitativement correctes des performances des procédés, il est nécessaire de bien connaître les cinétiques d'adsorption ou de désorption.

Le lit d'adsorbant est composé de particules bidispersés présentant deux structures poreuses (adsorbants hétérogènes), trois phases sont dénombrées également: la phase extra-granulaire, la phase gazeuse macroporeuse et la phase adsorbée dans les microparticule. A ces phases correspondent trois coordonnées spatiales : celle associée au lit,  $z$ , celle associée au grain,  $r_g$  et celle associée à la microparticule,  $r_c$ .

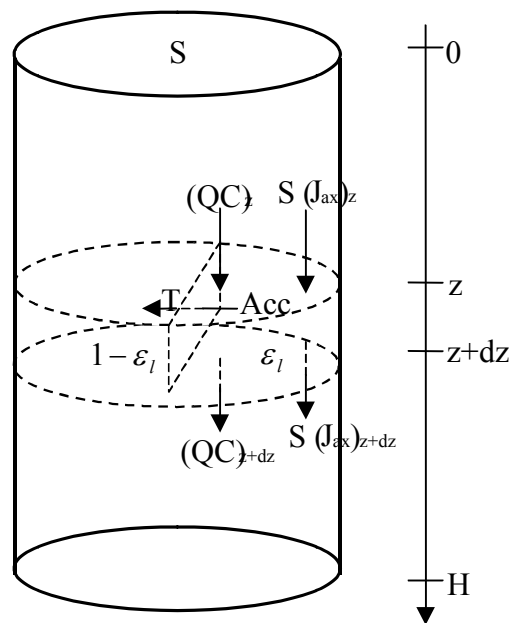
### III.4.1. Bilan de matière dans le lit

Le plus souvent, la mise en œuvre du processus de désorption est effectuée dans un lit fixe constitué de particules de charbon activé granulaire. Le courant de fluide supercritique traverse le lit, progressivement le soluté désorbé et transféré de la phase solide vers la phase fluide (TEGGUER, Z. 2007).

Dans un lit fixe de désorption et pour un élément de volume de contrôle pour le système (figure III.5), l'équation générale de conservation de soluté s'écrit comme suit :

$$\underbrace{\text{Flux entrant}}_{(1)} - \underbrace{\text{Flux sortant}}_{(2)} - \underbrace{\text{Disparition due à la réaction chimique}}_{(3)} = \underbrace{\text{Accumulation}}_{(4)} \quad \text{(III.44)}$$

Dans le cas de la désorption physique, généralement le terme (3) est nul. Alors, l'équation devienne (Tien, 1994) : Flux entrant – flux sortant = Accumulation



**Figure. III 5:** Bilan de matière dans un lit fixe de charbon activé (Tien, 1994).

Le flux de matière dans le lit fixe d'adsorbant est exprimé par l'expression suivante :

$$J_L = \varepsilon_l \left( U_z C - D_z \frac{\partial C}{\partial z} + U_r C - D_r \frac{\partial C}{\partial r_{Cl}} \right) \quad \text{(III.45)}$$

$$\left\{ \text{Flux entrant} - \text{Flux sortant} \right\} = -\text{div}(J_L) = -\text{div} \left( \varepsilon_l \left( U_z C - D_z \frac{\partial C}{\partial z} + U_r C - D_r \frac{\partial C}{\partial r_{Cl}} \right) \right) \quad \text{(III.46)}$$

Pour  $\varepsilon_l$ ,  $D_z$ , et  $D_r$ ,  $U_z$  et  $U_r$  constants

flux entrant - flux sortant =

$$-\varepsilon_l U_z \frac{\partial C}{\partial z} + \varepsilon_l D_z \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \varepsilon_l U_r \frac{1}{r_{cl}^2} \frac{\partial}{\partial r_{cl}} \left( r_{cl}^2 C \right) + \varepsilon_l D_r \frac{1}{r_{cl}^2} \frac{\partial}{\partial r_{cl}} \left( r_{cl}^2 \frac{\partial C}{\partial r_{cl}} \right) \quad (\text{III.47})$$

Le terme d'accumulation dans la désorption possède deux contributions, il est caractérisé par l'accumulation dans la phase fluide supercritique dans le lit  $(Acc)_l$  et l'accumulation dans la phase solide  $(Acc)_p$ .

$$(Acc)_l = \varepsilon_l S \left( \frac{\partial C}{\partial t} \right) dz \quad (\text{III.48})$$

$$(Acc)_p = (1 - \varepsilon_l) S \left( \frac{\partial C^*}{\partial t} \right) dz \quad \text{Où } (1 - \varepsilon_l) S \rho_s \left( \frac{\partial q}{\partial t} \right) dz \quad (\text{III.49})$$

Où  $C^*$  est la concentration du soluté dans la phase solide exprimée (en mole/m<sup>3</sup><sub>solide</sub>) et  $q$  la même composition, mais exprimée (en mole/kg d'adsorbant) et  $S$  est l'aire de la section droite de la colonne.

La plupart des auteurs négligent la dispersion radiale, ce qui a pour effet de simplifier largement l'équation de bilan.

$$-\varepsilon_l U_z \frac{\partial C}{\partial z} + \varepsilon_l D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \varepsilon_l \frac{\partial C}{\partial t} - (1 - \varepsilon_l) \rho_s \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (\text{III.50})$$

En divisant par  $\varepsilon_l$  on obtient l'équation suivante :

$$-U_z \frac{\partial C}{\partial z} + D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\partial C}{\partial t} - \frac{(1 - \varepsilon_l)}{\varepsilon_l} \rho_s \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (\text{III.51})$$

Le bilan de matière sur le lit fixe est donné par l'expression suivante :

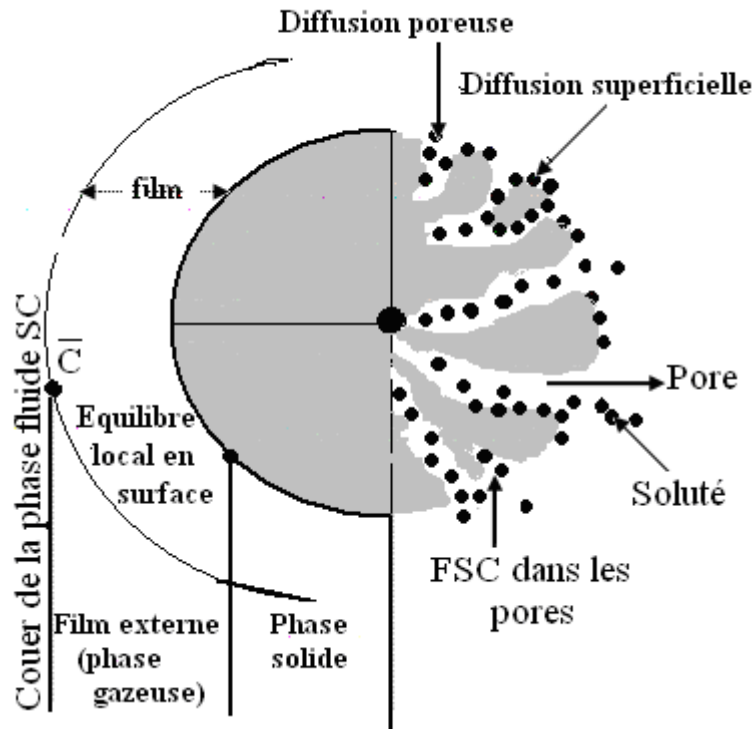
$$D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - U_z \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{\partial C}{\partial t} - \left( \frac{1 - \varepsilon_l}{\varepsilon_l} \right) \rho_s \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (\text{III.52})$$

Cette équation est la base relative au bilan de l'adsorbat dans le lit fixe de particules. Il s'agit d'une équation différentielle partielle (PDE) parabolique traduisant le fait que l'écoulement du fluide dans le lit obéit au modèle « Piston-Dispersif ».

### III.4.2. Bilan de matière dans une particule monodisperse

Les particules monodisperses ne présentent qu'une seule structure poreuse, le bilan de matière du soluté qui est transféré dans la particule de charbon activé (figure III.6) est écrit avec les hypothèses suivantes :

- La particule est sphérique ;
- Le flux de diffusion est unidirectionnel radial ;
- La diffusion est poreuse et surfacique ;



**Figure III.6 :** Bilan de matière dans la particule du charbon activé.

La conservation de masse est donnée par l'équation générale qui est:

$$(E - S) \pm R = A \tag{III.53}$$

où : (E-S) représente la différence entre le flux 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, A représente le terme d'accumulation du soluté, dans la particule.

Le terme (E-S) est donné par :

$$E - S = -\text{div}(J_c) = -\text{div}(J_p + J_s) \tag{III.54}$$

Le flux de diffusion combinée est exprimé par :

$$J_c = -\varepsilon_p D_p \frac{\partial C_p}{\partial r} - \rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial r} \tag{III.55}$$

On arrive à :

$$E - S = -\text{div}\left(-\varepsilon_p D_p \frac{\partial C_p}{\partial r} - \rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial r}\right) = \frac{1}{r^2} \varepsilon_p D_p \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \rho_p D_s \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \tag{III.56}$$

L'accumulation se fait dans les pores et à l'intérieur de la particule en fonction de la désorption et de la concentration du soluté qui est variée dans le fluide à l'intérieur des pores ( $C_p$ ) et dans le solide ( $q$ ).

$$A = A_{\text{pore}} + A_{\text{sol}} \quad (\text{III.57})$$

avec :

$$A_p = \varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} \quad (\text{III.58})$$

$$A_{\text{sol}} = (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial C^*}{\partial t} = \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} \quad (\text{III.59})$$

L'équation de conservation de masse dans la particule est donnée par :

$$\frac{1}{r^2} \varepsilon_p D_p \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \rho_p D_s \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) = \varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} \quad (\text{III.60})$$

Pour tenir en compte de deux types de diffusion ( $D_s$  et  $D_p$ ), certains auteurs font intervenir un coefficient de diffusion effective ( $D_e$ ).

La conservation de masse dans la particule devient dans le cas où on utilise l'équation de la densité du flux de matière combiné ( $J_C$ ) basée sur le coefficient de diffusion effective ( $D_e$ ) comme suit :

$$-\text{div} \left( -\varepsilon_p D_e \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) = \varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} \quad (\text{III.61})$$

où :

$$J_C = - \left[ \varepsilon_p D_p + (1 - \varepsilon_p) D_s f'(C_p) \right] \frac{\partial C_p}{\partial r} = -\varepsilon_p D_e \frac{\partial C_p}{\partial r} \quad (\text{III.62})$$

$$D_e = D_p + \frac{D_s (1 - \varepsilon_p) f'(C_p)}{\varepsilon_p} \quad (\text{III.63})$$

Alors le bilan de matière pour la particule dans ce cas là est donné par l'expression suivante:

$$D_e \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) = \frac{\partial C_p}{\partial t} + \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} \frac{\partial q}{\partial t} \quad (\text{III.64})$$

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 :  $C^* = KC_p$  (III.65)

$$q = \frac{(1 - \varepsilon_p) k}{\rho_p} C_p \quad (\text{III.66})$$



L'équation (III.62) peut être réécrite sous la forme :

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} = \frac{\varepsilon_p D_p + (1 - \varepsilon_p) K D_s}{\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) K} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C^*}{\partial r} \right) \quad (\text{III.67})$$

L'équation se réduit donc à :

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} = D^* \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C^*}{\partial r} \right) \right) \quad (\text{III.68})$$

$$\text{Où} \quad D^* = \frac{\varepsilon_p D_p + (1 - \varepsilon_p) K D_s}{\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) K} \quad (\text{III.69})$$

$D^*$  est un coefficient qui est fonction simultanément de la diffusion poreuse, diffusion surfacique et de l'équilibre de désorption.

Pour les différentes géométries de la particule ainsi que les différentes conditions initiales et aux limites. La résolution de l'équation (III.68) a été décrite par Crank.

Les différentes conditions initiales et aux limites découlent des hypothèses suivantes

- La concentration du soluté est uniforme à travers toute la particule au début de l'opération et égale à  $C_0^*$  à  $t = 0$  ;
- 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  $C^* = f(C_p)$  en équilibre avec la phase continue (ou phase fluide supercritique) qui demeure, elle-même constante du fait des faibles concentrations en soluté ;
- La diffusion est radiale.

Ces hypothèses se traduisent par :

$$\begin{aligned} t = 0, \quad C^*(r, t = 0) &= C_0^* \\ r = r_p, \quad C^*(r_p, t) &= f(C_p) \\ r = 0, \quad \left( \frac{\partial C^*}{\partial r} \right)_{r=0} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{III.70})$$

La solution est donnée par l'expression Crank (1975) :

$$\frac{\overline{C^*(t)} - C_0^*}{f(C_p) - C_0^*} = \frac{m(t)}{m_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left( -\frac{n^2 \pi^2 D^* t}{r_p^2} \right) \quad (\text{III.71})$$

$\frac{m(t)}{m_\infty}$  Représente le rendement théorique de désorption ( $W_{th}(t)$ )

$m_\infty$  est la quantité maximale extractible

### III.4.3. Bilan de matière dans un grain bidispersé.

Dans les adsorbants bidispersés tels que les charbons activés granulaires, les molécules d'adsorbat doivent traverser les microparticules avant d'atteindre un milieu macroporeux où elles diffusent. Les phénomènes de transfert de matière mis en jeu dans chacune des deux structures poreuses de la particule du charbon activé (la première microporeuse, et la seconde macroporeuse) sont les mêmes que dans les adsorbants monodispersés.

Nous nous plaçons dans les conditions où le transfert de l'énergie thermique est très rapide entre la particule et le milieu extérieur. Dans ces conditions, nous négligeons les résistances diffusionnelles externes de transfert de matière et de chaleur. On considère un grain bidispersé qui est formé de microparticules, ces dernières étant représentés par un modèle pseudohomogène à une dimension principale (le modèle pseudohomogène de la sphère de rayon ( $r_c$ ) ou le modèle pseudohomogène de feuillet  $\ell_m$  (m)), elles ont des microporosités rapporté au microparticules ( $\varepsilon_m$ ) le transfert diffusionnel dans cette microporosité est caractérisé par une diffusivité apparente  $D^*$  et on représente également le grain par un modèle pseudohomogène (le modèle pseudohomogène de la sphère de rayon ( $r_g$ ) ou le modèle pseudohomogène de feuillet  $\ell_M$  (m)), il a une macroporosité ( $\varepsilon_M$ ) rapporté au grain, le transfert diffusionnel dans cette macroporosité est caractérisé par une diffusivité apparente  $D_M$  (Zoulalian, (1996)).

#### a) Le bilan de matière dans la microparticule

La microparticule est représentée par un modèle pseudohomogène de feuillet  $\ell_m$  (m), avec l'absence de fluide dans les micropores, le bilan différentiel de transfert de masse du soluté au sein de la microparticule se traduit par l'équation aux dérivées partielles suivante:

$$D^* \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^2} = \frac{\partial C^*}{\partial t} \quad (\text{III.72})$$

avec :

$D^*$  : diffusivité apparente microporeux.

$C^*$  : la concentration du soluté adsorbé sur le solide constituant les Microparticules ;

Les conditions initiales et aux limites sont :

$$\text{à } t=0 \quad C^* = C_0^* \quad (\text{III.73})$$

$$\begin{aligned} \text{à } x = 0 & \quad \frac{\partial C^*}{\partial t} = 0 \\ x = \ell_m & \quad C^* = f(C_M) \end{aligned} \quad (\text{III.74})$$

En admettant que l'isotherme d'équilibre ait été mesurée au niveau de la surface des microparticules, il existe une relation entre  $C_M$  et  $C^*$  soit :

$$C^* = f(C_M) \quad (\text{III.75})$$

$C_M$  : la concentration du soluté dans la phase fluide relative aux macropores

### b) Le bilan de matière dans les macropores

Si l'on représente également le grain d'adsorbant par un modèle pseudohomogène (par exemple feuillet ou sphère), avec macroporosité  $\varepsilon_M$ , le transfert diffusionnel dans cette macroporosité est caractérisé par une diffusivité apparente  $D_M$ .

Le bilan différentiel du soluté dans les macropores se traduit par l'équation aux dérivées partielles suivante :

$$D_M \frac{\partial^2 C_M}{\partial X^2} = \frac{\partial C_M}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon_M)}{\varepsilon_M} \left[ \frac{\partial C^*}{\partial t} \right] \quad (\text{III.76})$$

Les conditions aux limites sont :

$$\begin{aligned} \text{à } X = 0 & \quad \frac{\partial C_M}{\partial t} = 0 \\ X = \ell_M & \quad C_M = C \end{aligned} \quad (\text{III.77})$$

Avec

$C_M$  : la concentration du soluté dans la phase fluide relative aux macropores

$C$  : la concentration du soluté dans la phase fluide externe

Dans la pratique, le problème à résoudre est le suivant. Connaissant la distribution des concentrations du soluté dans l'adsorbant à l'instant  $t = 0$ , il s'agit d'évaluer la quantité du soluté désorbée au cours du temps dont la concentration du soluté dans la phase fluide externe étant maintenue constante, ou plus généralement, étant connue.

La résolution des équations précédentes (III.72 et III.76) et des équations aux dérivées partielles dans le cas général ne peut être que numérique.

Néanmoins, dans certains cas particuliers, on peut avoir des solutions analytiques, en posant des simplifications. En envisageant un des mécanismes comme étape limitante. Nous allons en présenter quelques-unes dans la mesure où ces cas particuliers correspondent à des cas rencontrés industriellement.

#### III.4.3.1. Diffusions internes microporeuse et macroporeuse

Dans le cas général, la désorption se fait au niveau des microparticules, par contre les macropores sont des trajets de passage du soluté à l'extérieur des microparticules, et en représentant les microparticules et le grain par le modèle du feuillet, les équations de bilan de matière à résoudre, sont le regroupement des bilans pour les deux niveaux :

- Pour les microparticules :

$$D^* \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^2} = \frac{\partial C^*}{\partial t} \quad (\text{III.78})$$

Les conditions aux limites sont :

$$\frac{\partial C^*}{\partial x} = 0 \quad \text{à} \quad x=0 \quad (\text{III.79})$$

$$\bar{C}^* = f(C_M) \quad \text{à} \quad x = \ell_m \quad (\text{III.80})$$

$$\text{où} \quad \bar{C}^* = \frac{1}{\ell_m} \int_0^{\ell_m} C^* dx \quad (\text{III.81})$$

- Pour le grain d'adsorbant

$$D_M \frac{\partial^2 C_M}{\partial X^2} = \varepsilon_M \frac{\partial C_M}{\partial t} + (1 - \varepsilon_M) \frac{\partial \bar{C}^*}{\partial t} \quad (\text{III.82})$$

Les conditions aux limites sont :

$$\begin{aligned} \text{à } X = 0 & \quad \frac{\partial C_M}{\partial X} = 0 \\ X = \ell_M & \quad C_M = C_0 \end{aligned} \quad (\text{III.83})$$

La résolution des équations précédentes peut être effectuée de manière analytique ou numérique quelque soit la concentration du soluté dans la phase fluide externe constante ou non au cours du temps.

L'importance de la résistance diffusionnelle interne des micropores par rapport à celle des macropores peut donner une idée sur la phase qui gère le transfert de matière dans le grain, elle est caractérisée par le rapport des temps de diffusion dans les deux phases :

$$\frac{t_m}{t_M} = \frac{\frac{\ell_m^2}{D^*}}{\frac{\ell_M^2}{D_M}} \quad (\text{III.84})$$

Si l'on a  $t_m \ll t_M$ , la résistance diffusionnelle interne des micropores est négligeable devant celle des macropores. Si l'on a  $t_m \gg t_M$ , la résistance diffusionnelle interne des macropores est négligeable devant celle des micropores. Donc selon le rapport du temps caractéristique de diffusion interne dans les deux phases, on peut avoir deux cas limitants, celui de microparticule et l'autre de macropore.

### III.4.3.2. Diffusion interne dans les microparticules

Dans le cas où la diffusion interne dans les microparticules est l'étape limitante, la résistance diffusionnelle interne dans les macropores est négligeable devant les résistances

diffusionnelles externe et interne dans les micropores. Dans ces conditions,  $C_M = C_0$  (concentration initiale du soluté dans la phase fluide externe).

Pour le transfert du soluté à l'intérieur des microparticules, nous raisonnerons uniquement sur la phase adsorbée, en introduisant une diffusivité apparente lié à la phase adsorbée  $D^*$ .

En admettant que le transfert du constituant désorbé se fait uniquement par diffusion et en représentant les microparticules à l'aide du modèle pseudohomogène du feuillet, la concentration  $C^*$  du soluté désorbé est la solution de l'équation aux dérivées partielles suivante :

$$D^* \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^2} = \frac{\partial C^*}{\partial t} \quad (\text{III.85})$$

Avec, comme conditions aux limites :

$$\frac{\partial C^*}{\partial x} = 0 \quad \text{à} \quad x=0 \quad (\text{III.86})$$

$$C^* = f(C_M) \quad \text{à} \quad x = \ell_m \quad (\text{III.87})$$

La deuxième condition aux limites (III.87) exprime que l'équilibre thermodynamique est toujours réalisé entre la phase fluide et le soluté désorbé au voisinage de la surface extérieure.

Si  $C_0^*$  est la valeur initiale de la concentration en soluté désorbé et si  $C_0$  est constant à partir du temps  $t=0$ , l'équation aux dérivées partielles (III.85) peut être résolue analytiquement par la méthode de séparation des variables (Zoulalian, 1996).

On aboutit à :

$$\frac{\bar{C}^* - C_0^*}{f(C_0) - C_0^*} = \sum_{k=0}^{k=\infty} \frac{2}{\left[ (2k+1) \frac{\pi}{2} \right]^2} \exp \left\{ - \left[ \frac{(2k+1)\pi}{2} \right]^2 \left( \frac{D^* t}{\ell_m^2} \right) \right\} \quad (\text{III.88})$$

Le premier membre de la relation (III.88) représente le nombre de moles adsorbées sur le nombre de moles pouvant être adsorbées. Par suite, la quantité :

$$\frac{f(C_0) - \bar{C}^*}{f(C_0) - C_0^*} = 1 - \frac{\bar{C}^* - C_0^*}{f(C_0) - C_0^*} \quad (\text{III.89})$$

est la fraction résiduelle du solide pouvant adsorber le soluté. Lorsque cette grandeur est inférieure à 70 %, le développement en série entière se réduit au premier terme et la variation de la fraction adsorbée se comporte comme un système du premier ordre, soit :

$$\frac{\bar{C}^* - C_0^*}{f(C_0) - C_0^*} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D^* t}{4\ell_m^2}\right) \quad (\text{III.90})$$

Cette variation exponentielle est bien vérifiée expérimentalement et elle peut constituer une méthode d'estimation de la diffusivité apparente du constituant adsorbé au sein des microparticules.

Pour les faibles valeurs du temps, une solution approchée de l'équation aux dérivées partielles peut être obtenue en assimilant la microparticule à un milieu semi-illimité. Pour des valeurs du temps telles que l'on ait :

$$\frac{D^* t}{\ell_m^2} \prec 0,1 \quad (\text{III.91})$$

une solution approchée de la fraction adsorbée est :

$$\frac{\bar{C}^* - C_0^*}{f(C_0) - C_0^*} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{D^* t}{\ell_m^2}\right)^{1/2} \quad (\text{III.92})$$

Les relations (III.90) et (III.92) pourront être utilisées pour estimer la fraction de solide adsorbée par le soluté à l'instant  $t$ . À la valeur limite du temps telle que  $\frac{D^* t}{\ell_m^2} = 0,1$  et elles peuvent constituer une méthode d'estimation de la diffusivité apparente  $D^*$ .

L'erreur commise sur l'évaluation du rapport,  $\frac{\bar{C}^* - C_0^*}{f(C_0) - C_0^*}$  est inférieure à 3 %.

### III.4.3.3. Diffusion interne dans les macropores

Dans le cas où la diffusion interne dans les macropores est l'étape limitante, les résistances diffusionnelles externes du grain et interne dans les microparticules sont négligeables devant la résistance diffusionnelle interne dans les macropores. Le bilan de transfert de matière dans les macropores du grain sera l'équation à la dérivée partielle suivante :

$$D_M \frac{\partial^2 C_M}{\partial X^2} = \frac{\partial C_M}{\partial t} + \frac{(1 - \varepsilon_M)}{\varepsilon_M} \frac{\partial C^*}{\partial t} \quad (\text{III.93})$$

$$\text{avec } C^* = f(C_M) \quad (\text{III.94})$$

La résolution de l'équation aux dérivées partielles (III.93.) est simple dans le cas où l'isotherme d'adsorption est linéaire :

$$C^* = kC_M \quad (\text{III.95})$$

Avec  $K$  constante d'équilibre d'adsorption.

L'équation de bilan s'écrit alors :

$$\frac{D_M \varepsilon_M}{\varepsilon_M + (1 - \varepsilon_M)k} \frac{\partial^2 C_M}{\partial X^2} = \frac{\partial C_M}{\partial t} \quad (\text{III.96})$$

En posant :

$$\bar{D} = \frac{D_M \varepsilon_M}{\varepsilon_M + (1 - \varepsilon_M)k} \quad (\text{III.97})$$

On aboutit à la même équation aux dérivées partielles que dans le cas où la diffusion interne dans les microparticules est l'étape limitante.

$$\bar{D} \frac{\partial^2 C_M}{\partial X^2} = \frac{\partial C_M}{\partial t} \quad (\text{III.98})$$

## Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre, les phénomènes de transfert de matière qui interviennent dans les grains monodispersés, dans les grains bidispersés et dans le lit. Comme l'adsorbant est poreux, la cinétique de désorption est contrôlée par la diffusion interne. Nous avons examiné deux cas différents : la diffusion interne macroporeuse et la diffusion interne des microparticules. Le calcul du temps caractéristique nous renseigne sur l'ordre de grandeur des phénomènes et sur l'étape limitante de diffusion.

# chapitre IV

## Résultats et Analyses



## Introduction

Du fait du prix élevé du charbon activé en grain, la régénération est une étape essentielle pour la récupération de l'adsorbant en vue d'une réutilisation dans une application ultérieure. Parmi les différents modes de régénération, la désorption par le fluide supercritique a reçu une grande attention au cours de ces dernières années. Par exemple, dans la cas de l'adsorption des xylènes, hydrocarbures polluants, et plus spécialement des dérivés du benzène et des hydrocarbures aromatiques, Il est nécessaire de régénérer cet adsorbant, pour des considérations économiques évidentes. Cette étape est mise en œuvre dans un lit fixe, dans lequel, la colonne, remplie d'adsorbant saturé, est alimentée en continu par le solvant supercritique. 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/CO<sub>2</sub>-Sc).

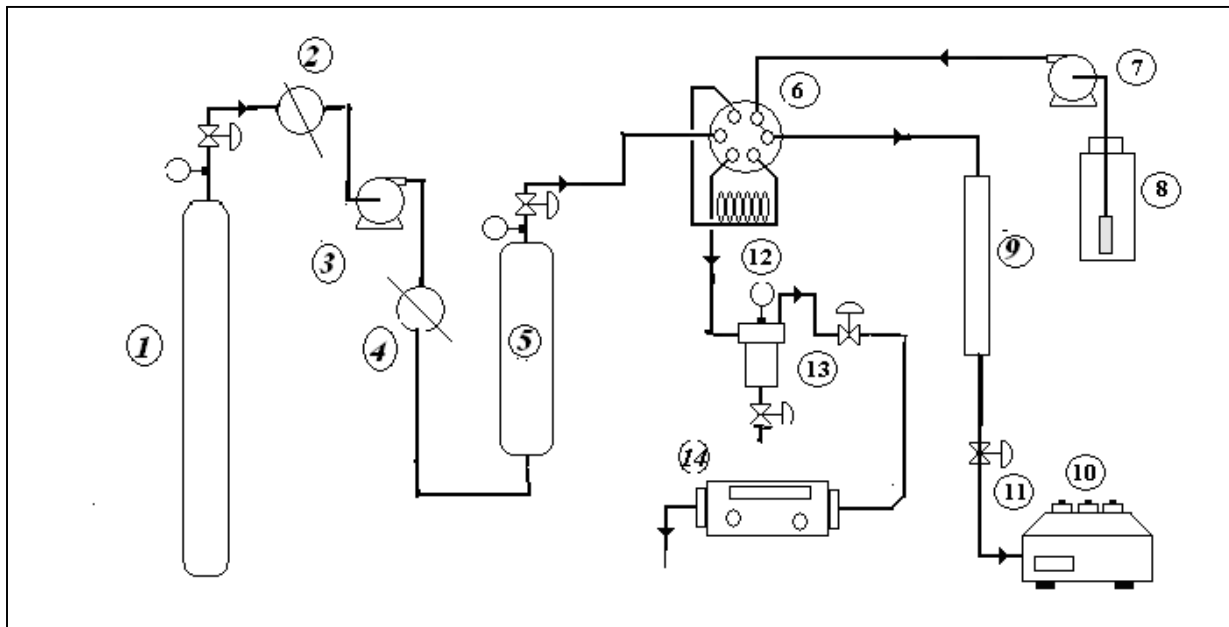
Notre travail consistera à modéliser la cinétique de désorption sur charbon activé en grain en se basant sur des résultats expérimentaux. Nous commençons par la présentation du dispositif et procédé expérimental. La modélisation de la cinétique de désorption dans un grain bidispersé est décrite par l'écriture des équations des bilans de transfert de masse dans l'adsorbant. La solution de ces équations est réalisée dans le cas où la diffusion interne dans les microparticules et dans les macropores sont du même ordre de grandeur. Avec l'effet des paramètres tels que la pression, la température sur le rendement théorique. La diffusion interne dans les microparticules est l'étape limitante après le calcul du rapport du temps caractéristique de diffusion entre les microparticules et les macropores sont présentés.

### IV.1. Appareillage et procédure expérimentale

Les expériences ont été menées au niveau du laboratoire de Thermodynamique des milieux polyphasés de l'ENSIC-Nancy, par Benkhadda.J (2000), (Equipe Fluides Supercritiques). Elles sont effectuées par l'adsorption avec le m-xylène dans un courant d'azote à T= 35 °C, à pression atmosphérique, un débit de 200 ml/mn et une concentration de 0,246 mole.m<sup>-3</sup>. Une fois que le charbon activé en grain est saturé dans ces conditions, Il est retiré et rempli dans la colonne de désorption. Les expériences de désorption (régénération) sont réalisées dans des conditions opératoires fixées.

### IV.1.1. Appareillage

Le dispositif expérimental utilisé lors des essais d'adsorption-désorption est présenté sur la figure suivante. (TEGGUER, Z. 2007)



**Figure IV.1 : Dispositif expérimental** (TEGGUER, Z. 2007)

1 : Bouteille de CO<sub>2</sub>, 2 et 4 : échangeurs de chaleur, 3 : Pompe d'alimentation, 5 : Colonne de désorption, 6 : Vanne à 6 voies, 7 : Pompe HPLC, 8 : Réservoir de solvant, 9 : Colonne HPLC, 10 : Intégrateur calculateur, 11 : Vannes, 12 : Boucle d'injection, 13 : Séparateur, 14 : Compteur.

### IV.1.2. Procédure expérimentale pour la désorption par CO<sub>2</sub>-SC

La figure (IV, 1) présente le dispositif expérimental. L'alimentation de la colonne de désorption en dioxyde de carbone (pureté : 99,995%) est réalisée par une pompe à membrane. Le liquide est pompé puis envoyé par le biais d'un échangeur de chaleur, afin d'atteindre l'état supercritique. Le CO<sub>2</sub> supercritique traverse une colonne de désorption thermostatée avec des extrémités frittées de forme cylindrique de diamètre intérieur de 19 cm, de 290 mm de hauteur, contenant du charbon activé. La colonne est fixée à la sortie à une vanne à 6 voies permettant le passage du mélange CO<sub>2</sub>-SC m-xylène par trois voies possibles, où un dispositif de HPLC alimente une boucle de prélèvement. Un passage par les séparateurs cyclones à détentes successives où le piège froid contenant le solvant éthanol est mis en œuvre.

La mesure de débit est effectuée par un débitmètre massique, et à l'aide de vanne micrométrique, la détente de la pression opératoire à la pression atmosphérique est mesurée.

## IV.2. Conditions opératoires

Les différentes conditions opératoires testées dans le présent travail sont présentées dans le tableau (IV.1)

**Tableau IV.1:** Variables opératoires

P (atm)	T (K)	Débit
150	313,15	Q <sub>m</sub> =9g/min
128	313,15	
100	313,15	
100	323,15	
100	333,15	

## Caractéristiques du charbon activé

Le tableau (IV, 2) montre les caractéristiques des particules granulaires du charbon activé choisie dans notre étude.

**Tableau IV.2 :** Caractéristiques des particules du charbon activé. (Benkhadda.J, 2000).

Symbole	Désignation	Valeur
V <sub>pst</sub> (m <sup>3</sup> /kg)	Volume poreux spécifique total /Kg de solide	9,46 * 10 <sup>-4</sup>
V <sub>psM</sub> (m <sup>3</sup> /kg)	Volume poreux spécifique macroporeux	5,99*10 <sup>-4</sup>
V <sub>psm</sub> (m <sup>3</sup> /kg)	Volume poreux spécifique microporeux	3,47*10 <sup>-4</sup>
ρ <sub>p</sub> (kg/m <sup>3</sup> )	Masse volumique apparente des particules	586,64
ρ <sub>s</sub> (kg/m <sup>3</sup> )	Masse volumique du solide	1318
ρ <sub>mp</sub> (kg/m <sup>3</sup> )	Masse volumique apparente des microparticules	904,4
a <sub>p</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Surface spécifique de la particule	1300
d <sub>p</sub> (m)	Diamètre moyen de la particule	4,96 10 <sup>-3</sup>
d <sub>mp</sub> (m)	Diamètre moyen de microparticule	5 10 <sup>-6</sup>
d <sub>M</sub> (m)	Diamètre moyen de macropore	1,8 10 <sup>-6</sup>
d <sub>m</sub> (m)	Diamètre moyen de micropore	12,56 10 <sup>-10</sup>
ε <sub>p</sub>	Porosité totale de la particule	0,5549
ε <sub>M</sub>	Macroporosité rapportée à la particule	0,3513
ε <sub>mi</sub>	Microporosité rapportée à la particule	0,2036
ε <sub>m</sub>	Microporosité rapportée à la microparticule	0 ,3138

## Propriétés du m-xylène

Le soluté utilisé dans notre étude est le m-xylène ou 1,3-Diméthylbenzène. Il est l'un des isomères du xylène, et sa formule semi développée est  $C_8H_{10}$ . Dans le tableau (IV.3), on peut trouver les propriétés physico-chimiques du m-xylène.

**Tableau IV.3** : Propriétés physico-chimiques du soluté m-xylène. (Benkhadda.J, 2000).

Masse molaire [g/mole]	Masse volumique [kg/m <sup>3</sup> ]	Température de fusion [°C]	Volume critique (m <sup>3</sup> /kmol)	Température d'ébullition normale [°C]	Tension de vapeur à 20°C [kPa]	Viscosité [MPa.s]
106,16	860	- 48	0,377	139	0,8	0,6 - 0,8

## Propriétés du Solvant

Le solvant utilisé est le CO<sub>2</sub> à l'état supercritique (CO<sub>2</sub>-SC). Ses caractéristiques physico-chimiques varient selon les conditions opératoires. Les viscosités ( $\mu_f$ ) et les masses volumiques ( $\rho_f$ ) sont données dans le tableau (IV.4).

**Tableau VI.4**:Caractéristiques physico-chimiques du CO<sub>2</sub>-Sc

P (atm)	T (K)	$\rho_f$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\mu_f 10^6$ (Pa.s)
150	313,15	776	68,1
128	313,15	743	60,74
100	313,15	622	45,39
100	323,15	416	35,83
100	333,15	324	29,89

Notons que les résultats de simulation que nous présentons dans la suite du chapitre sont comparés avec les résultats expérimentaux pour toutes les conditions testées. Les valeurs expérimentales sont tabulées dans l'annexe (1).

### IV.3. Modélisation de la cinétique de désorption dans un grain bidispersé

La colonne est le coeur de tout procédé d'adsorption ou désorption, le grain d'adsorbant est l'élément principal de la colonne. La modélisation dynamique de la colonne de désorption consiste à décrire mathématiquement l'ensemble des phénomènes qui se produisant dans celle-ci, en établissant les bilans pour chaque phase le long de la colonne. Les modèles qui sont associés

au grain sont donc la base sur laquelle se construit le modèle de la colonne, puis du procédé de régénération.

On considère deux types de colonnes : celles remplies des particules monodisperses ; qui présentent une seule structure poreuse (adsorbants homogènes), dans ce cas on compte trois phases : la phase fluide extra-granulaire, la phase fluide intra-granulaire et la phase adsorbée. A ces trois phases correspondent deux coordonnées spatiales : celle associée au lit,  $z$ , et celle associée à la particule,  $r_p$ . Et celles remplies de particules bidispersés présentant deux structures poreuses (adsorbants hétérogènes), dans ce cas, on dénombre également trois phases : la phase fluide extra-granulaire, la phase fluide macroporeuse et la phase adsorbée dans les microparticule. A ces phases correspondent cette fois trois coordonnées spatiales : celle associée au lit,  $z$ , celle associée au grain,  $r_g$ , et celle associée à la microparticule,  $r_c$ .

La plupart des études dans la littérature considèrent le grain d'adsorbant comme une particule monodispersée présentant une seule structure poreuse. Dans notre étude, on veut envisager le grain comme une particule d'adsorbant bidispersé présentant deux structures poreuses.

Les équations des bilans de transfert de masse dans un adsorbant bidispersé sont présentées dans le chapitre (III) paragraphe (4). On peut avoir des solutions analytiques pour ces équations de transfert de masse après avoir posé certaines simplifications. Parmi ces simplifications, on peut envisager que la diffusion interne dans les microparticules et dans les macropores sont du même ordre de grandeur. D'après les résultats du rapport du temps caractéristique de diffusion entre les microparticules et les macropores, on peut distinguer que l'une des étapes de transfert dans les macropores ou dans les micropores est l'étape limitante.

### **IV.3.1. Diffusion interne dans le grain**

Dans la suite du calcul, nous prenons en considération les diffusions internes dans les microparticules et dans les macropores sont significatifs.

Un grain bidispersé de rayon  $R_g$  est composé d'un ensemble des microparticules ou des cristaux de rayon  $r_c$  qui sont caractérisés par un coefficient de diffusion intercrystalline  $D_c$ . Il a un coefficient de diffusion poreuse  $D_M$  et une porosité  $\epsilon_M$ , les bilans de transfert de masse dans le grain sont donnés par les équations suivantes.

### IV.3.1.1. Bilan global dans le grain

- **Le bilan dans le cristal**

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

Conditions aux limites

$$\begin{aligned} q(r_c, 0) &= q_0 \\ \frac{\partial q}{\partial r}(0, t) &= 0 \\ q(r_c, t) &= Kc(R, t) \end{aligned} \quad (\text{IV.2})$$

- **Le bilan dans le macropore**

$$\frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 D_M \frac{\partial c}{\partial R} \right) = \frac{\partial c}{\partial t} + \left( \frac{1 - \varepsilon_M}{\varepsilon_M} \right) \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \quad (\text{IV.3})$$

Conditions aux limites

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial R}(0, t) &= 0 \\ c(R_g, t) &= c_0 \\ q(r_c, 0) &= f(c(R, 0)) \end{aligned} \quad (\text{IV.4})$$

Pour un système infini, la concentration à la surface externe du grain est constante, la solution est donnée par l'expression suivante:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{18}{\beta + 3\alpha} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{n^2 \pi^2}{P_{n,m}^4} \right) \frac{e^{-P_{n,m}^2 D_c t / r_c^2}}{\left\{ \alpha + \frac{\beta}{2} \left[ 1 + \frac{\cot P_{n,m}}{P_{n,m}} (P_{n,m} \cot P_{n,m} - 1) \right] \right\}} \quad (\text{IV.5})$$

Où  $P_{n,m}$  sont des racines de l'équation algébrique transcendentes :

$$\alpha P_{n,m}^2 - n^2 \pi^2 = \beta (P_{n,m} \cot P_{n,m} - 1) \quad (\text{IV.6})$$

Les paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  sont définis par les expressions suivantes

$$\alpha = \frac{D_c / r_c^2}{D_M / R_g^2}, \quad \beta = \frac{3\alpha(1 - \varepsilon_M)}{\varepsilon_M k}$$

Si l'accumulation dans les macropores est négligée ( $\beta \gg \alpha$ ), l'équation se simplifie à :

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{36 n^2 \pi^2 \exp(-P_{n,m}^2 D_c t / r_c^2)}{\beta^2 P_{n,m}^4 \left[ 1 + \frac{\cot P_{n,m}}{P_{n,m}} (P_{n,m} \cot P_{n,m} - 1) \right]} \quad (\text{IV.8})$$

Où  $P_{n,m}$  sont obtenues par la solution de l'équation algébrique transcendante suivante :

$$-n^2\pi^2 = \beta(P_{n,m}\cot P_{n,m} - 1) \quad (\text{IV.9})$$

$\frac{m_t}{m_\infty}$  Représente le rendement de désorption ( $W_{th}(t)$ ) et  $m_\infty$  est la quantité maximale extractible.

D'après les résultats expérimentaux qui donnent la variation du rendement de désorption du soluté  $W_{th}(t)$  en fonction du temps, on ajuste le coefficient de diffusion intercrystalline  $D_c$ , en minimisant la fonction « erreur relative moyenne » comme suit :

$$Er(\%) = \sum \frac{|W_{exp} - W_{th}|}{W_{exp} + W_{th}} \cdot \frac{1}{n} \cdot 100 \quad (\text{IV.10})$$

et calcul le coefficient de diffusion dans les macropores  $D_M$  par l'équation :

$$D_M = \varepsilon_M^2 D_{Mol} \quad (\text{IV.11})$$

La constante d'équilibre  $k$  est obtenue par l'application de la formule suivante :

$$k = 0,0501 \rho_r^{5.1145} \exp \frac{6,8170 + 3,4931 \ln \rho_r}{T_r} \quad (\text{IV.12})$$

avec

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_c} \text{ est la masse volumique réduite et } T_r = \frac{T}{T_c} \text{ est la température réduite du fluide}$$

Pour le fluide utilisé,  $T_c = 304,35 \text{ K}$  et  $\rho_c = 468 \text{ kg/m}^3$

Les résultats de calcul de la constante d'équilibre  $k$ , pour chaque système expérimental sont donnés dans le tableau suivant :

**Tableau IV.5** : Constante d'équilibre k

P (atm)	T(K)	$\rho_f(\text{kg/m}^3)$	$T_r$	$\rho_r$	$k(C^*/C_M)$
150	313,15	776	1,028	1,658	15,833
128	313,15	743	1,028	1,587	17,062
100	313,15	622	1,028	1,329	23,162
100	323,15	416	1,061	0,888	38,152
100	333,15	324	1,094	0,692	51,481

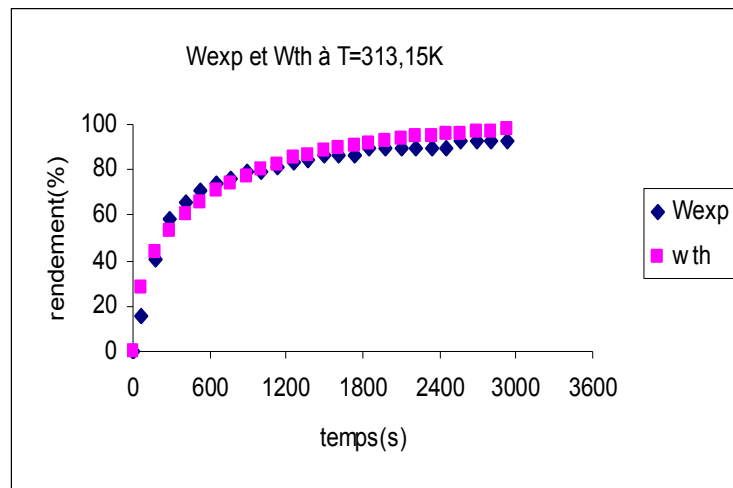
Les coefficients de diffusivités ( $D_c$ ,  $D_M$ ) calculées pour chaque système expérimental et l'erreur ( $Er$ ) calculées, sont présentés dans les tableaux (IV.6, IV.7).

**Tableau IV.6** : Coefficients de diffusivités dans le grain et l'erreur relative moyenne à  $P=100$  atm et  $Q_m=9$ g/min

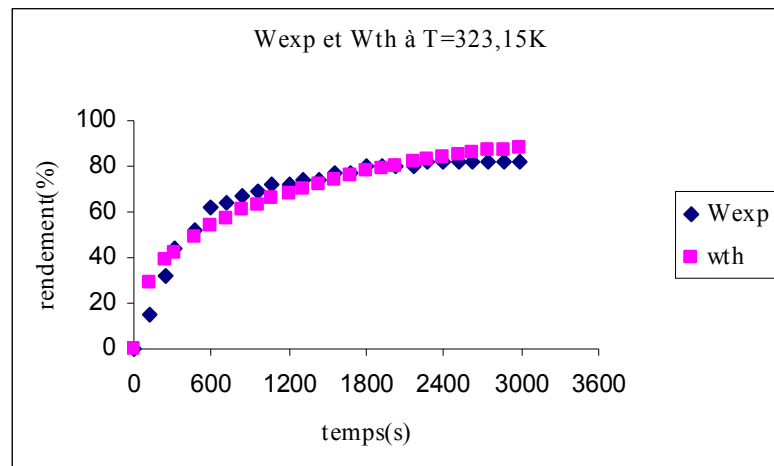
T (K)	$D_M 10^9$ [ $\text{m}^2/\text{sec}$ ]	$D_c 10^{16}$ ( $\text{m}^2/\text{sec}$ )	$\rho$ ( $\text{kg/m}^3$ )	Erreur relative (%)
313,15	2,22	6,78	622	7,82
323,15	2,77	3,37	416	9,37
333,15	3,29	3,35	324	9,76

La comparaison entre le rendement théorique et expérimental pour le modèle de diffusion interne dans le grain bidispersé pour le système expérimental ( $Q_m = 9$  g/min,  $P = 100$  atm) à différentes valeurs de température ( $T=313,15\text{K}$ ,  $T=323,15\text{K}$  et  $T=333,15\text{K}$ ) est représentée par les figures ci-dessous.

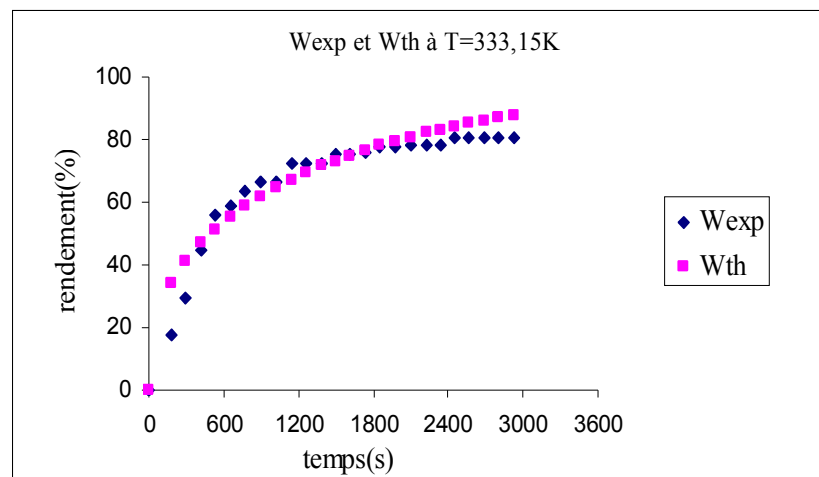




**Figure IV.2 :** Variation du rendement expérimental ( $W_{exp}$ ) et théorique ( $W_{th}$ )  
à  $T=313,15K$ ,  $D_c=6,7810^{-16} \text{ m}^2/s$ ,  $\rho = 622\text{kg/m}^3$



**Figure IV.3 :** Variation du rendement expérimental ( $W_{exp}$ ) et théorique ( $W_{th}$ )  
à  $T=323,15K$ ,  $D_c=3,3710^{-16} \text{ m}^2/s$ ,  $\rho = 462\text{kg/m}^3$

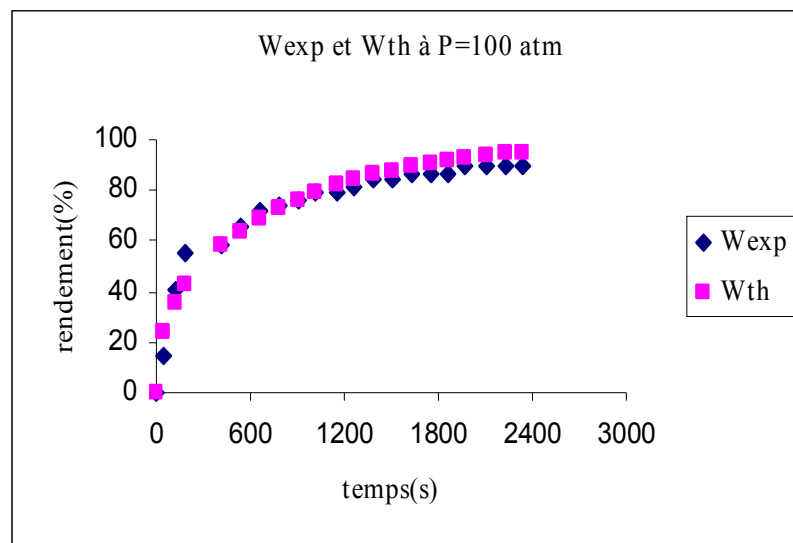


**Figure IV.4 :** Variation du rendement expérimental ( $W_{exp}$ ) et théorique ( $W_{th}$ )  
à  $T=333,15K$ ,  $D_c=3,3510^{-16} \text{ m}^2/s$ ,  $\rho = 324\text{kg/m}^3$

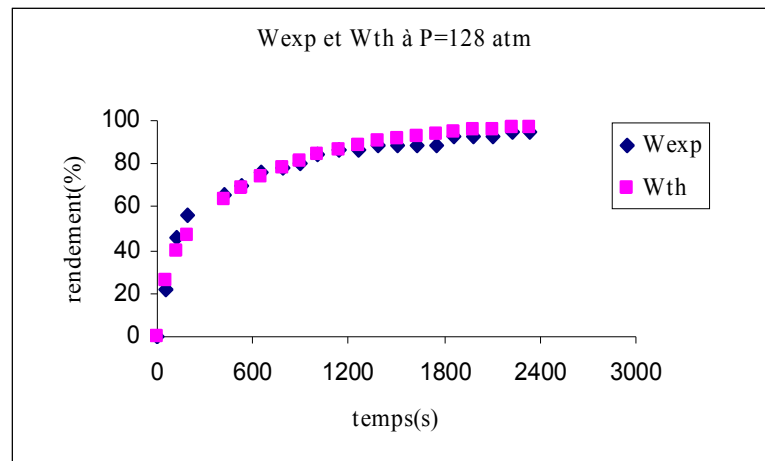
**Tableau IV.7:** Coefficients de diffusivité ( $D_c$ ,  $D_M$ ) dans le grain  
à  $T=313,15K$  et  $Q_m=9g/min$ .

P (atm)	$D_M 10^9$ [m <sup>2</sup> /sec]	$D_c 10^{16}$ [m <sup>2</sup> /sec]	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	Erreur relative (%)
100	2,22	6,78	622	8,03
128	1,76	7,16	743	5,03
150	1,61	9,81	776	3,35

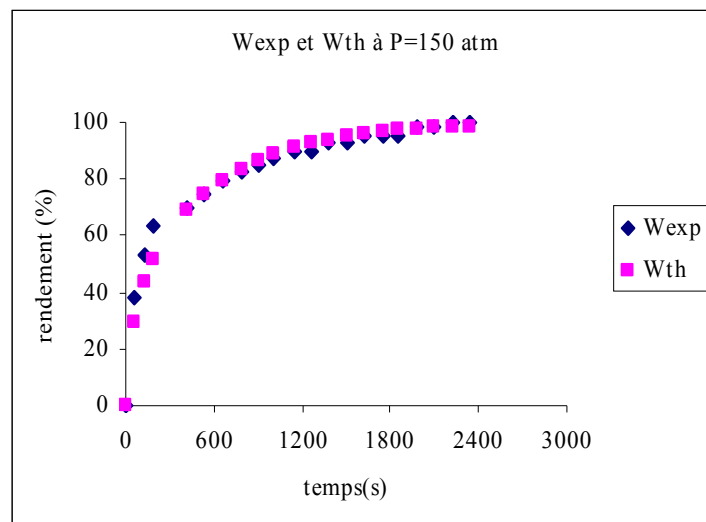
La comparaison entre le rendement théorique et expérimental pour le modèle de diffusion interne dans le grain bidispersé pour le système expérimental ( $Q_m = 9 g/min$ ,  $T = 313,15K$ ) à différentes valeurs de pression ( $P=100 atm$ ,  $P=128 atm$  et  $P=150 atm$ ) est représentée par les figures ci-après.



**Figure IV.5 :** Variation du rendement expérimental ( $W_{exp}$ ) et théorique ( $W_{th}$ )  
à  $P=100 atm$ ,  $D_c=6,78 10^{-16} m^2/s$ ,  $\rho = 622 kg/m^3$



**Figure IV.6 :** Variation du rendement expérimental ( $W_{exp}$ ) et théorique ( $W_{th}$ )  
à  $P=128$  atm,  $D_c=7,16 \cdot 10^{-16}$  m<sup>2</sup>/s,  $\rho = 743$  kg/m<sup>3</sup>



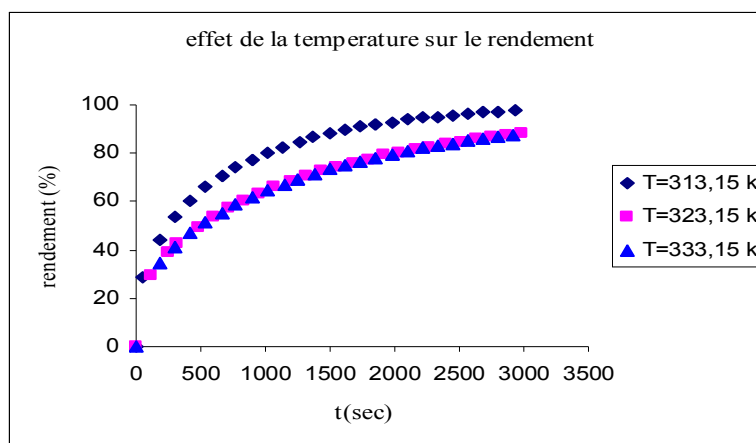
**Figure IV.7 :** Variation du rendement expérimental ( $W_{exp}$ ) et théorique ( $W_{th}$ )  
à  $P=150$  atm,  $D_c=9,81 \cdot 10^{-16}$  m<sup>2</sup>/s,  $\rho = 776$  kg/m<sup>3</sup>

En se basant sur les résultats de calcul de  $D_M$ ,  $D_c$  et les valeurs de l'erreur relative moyenne obtenues, on observe que les résultats expérimentaux et théoriques coïncident assez bien, pratiquement durant tout le temps d'exposition, et que l'élévation de la pression favorise une élévation du coefficient de diffusivité  $D_c$ , et une diminution du valeur du coefficient de diffusion macroporeuse  $D_M$ , par contre pour une élévation de la température, le coefficient de diffusivité  $D_c$  est diminué,  $D_M$  augmente.

### VI.3.1.2. Les effets des paramètres opératoires sur le rendement théorique

Les résultats de la simulation du modèle de diffusion interne dans le grain bidispersé sont présentés ci-dessous avec la présentation des effets des paramètres opératoires tel que la température et la pression à un débit  $Q_m=9$ g/mn :

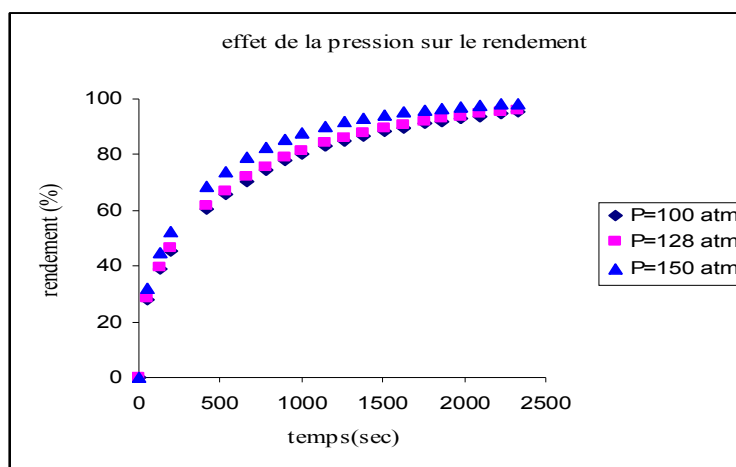
### VI.3.1.2.1.Effet de la température



**Figure VI.8 :** Effet de la variation de la température sur le rendement

L'effet de la température sur la désorption a été étudié à une pression de 100 atm. La figure (VI.8) met en évidence que le rendement théorique de la désorption diminue lorsque la température augmente. À des pressions proches de la pression critique, le fluide est hautement compressible et une faible augmentation de la température entraîne une forte diminution de la masse volumique et parallèlement la solubilité du composé diminue dans le fluide supercritique. Lorsque la pression est plus grande, il semble qu'il existe une température optimale de désorption (Tan et Liou, 1989). Ceci est l'influence simultanée de deux paramètres, la masse volumique et la viscosité du fluide. Une forte masse volumique augmente le pouvoir solvant du CO<sub>2</sub>-Sc, donc favorise la régénération, alors qu'une forte viscosité a un effet néfaste.

### VI.3.1.2.2.Effet de la pression



**Figure VI.9 :** Effet de la variation de la pression sur le rendement

L'effet de variation de la pression sur le rendement de la désorption par le dioxyde de carbone supercritique a été étudié à la température de 313.15 K. On observe que dans les conditions isothermes, une augmentation de la pression provoque une augmentation de désorption et s'expliquent par l'augmentation de la masse volumique, et donc une augmentation du pouvoir solvant. Ces résultats sont en accord avec les observations de Tan et Liou (1989).

La cinétique de désorption dans un grain bidispersé est contrôlée par le transfert de masse interne (microporeux et macroporeux), l'importance de la résistance diffusionnelle interne des micropores par rapport à celle des macropores est caractérisée par le rapport des temps de diffusion dans les micropores ( $t_m$ ) et dans les macropores ( $t_M$ ).

$$\frac{t_m}{t_M} = \frac{\frac{r_c^2}{D_c}}{\frac{r_g^2}{D_M}} \quad (\text{IV.13})$$

avec :  $t_m$  est le temps caractéristique de diffusion dans les micropores,  $t_M$  est le temps caractéristique de diffusion dans les macropores,  $D_M$  ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) coefficient de diffusion apparente macroporeuse,  $D_c$  ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) coefficient de diffusion intercrystalline

Si l'on a  $t_m \ll t_M$ , la résistance diffusionnelle interne dans les micropores est négligeable devant celle des macropores.

Si l'on a  $t_m \gg t_M$ , la résistance diffusionnelle interne dans les macropores est négligeable devant celle des micropores.

## IV.3.2. Calcul du temps caractéristique de diffusion

### IV.3.2.1. Dans les macropores

Pour un grain de forme sphérique de rayon  $R_g$ , le temps caractéristique de diffusion dans les macropores est donné par la formule suivante :

$$t_M = \frac{3}{5D_M} \left( \frac{r_g}{3} \right)^2 \quad (\text{IV.14})$$

$D_M$  ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) coefficient de diffusion apparente macroporeuse

### IV.3.2.2. Dans les microparticules

Pour une microparticule de forme sphérique de rayon  $r_c$ , le temps caractéristique de diffusion dans les microparticules est donné par la formule suivante

$$t_m = \frac{3}{5D_c} \left( \frac{r_c}{3} \right)^2 \quad (\text{IV.15})$$

$D_c$  (m<sup>2</sup>/s) coefficient de diffusion intercrystalline.

Les résultats de calcul du temps caractéristique de diffusion dans les macropores, dans les microparticules et le rapport entre eux sont présentés dans le tableau (IV.8), avec le pourcentage de participation de chaque phase.

**Tableau IV.8** : Rapport des temps caractéristiques de diffusion.

P (atm)	T (K)	$\rho_f$ (kg/m <sup>3</sup> )	$D_M$ [(m <sup>2</sup> /s)10 <sup>9</sup> ]	$D_c$ [(m <sup>2</sup> /s)10 <sup>16</sup> ]	$t_m$ (s)	$t_M$ (s)	$\frac{t_m}{t_M}$	% $t_m$	% $t_M$
150	313,15	776	1,61	9,81	6371,04	3820,12	1,66	62,515	37,484
128	313,15	743	1,76	7,16	8729,05	3494,54	2,49	71,411	28,588
100	313,15	622	2,22	6,78	9218,28	2770,45	3,32	76,891	23,108
100	323,15	416	2,77	3,37	18545,99	2220,36	8,35	89,307	10,692
100	333,15	324	3,29	3,35	18656,71	1869,42	9,97	90,892	9,107

D'après les résultats de calcul de temps caractéristique dans les deux phases, on constate que le temps caractéristique de diffusion dans les micropores est plus grand que le temps caractéristique de diffusion dans les macropores, pour les deux systèmes expérimentaux

( $Q_m = 9$  g/min,  $P = 100$  atm pour,  $T=313,15K$ ,  $T=323,15K$  et  $T=333,15K$ ) et ( $Q_m = 9$  g/min,  $T = 313,15K$  pour,  $P=100atm$ ,  $P=128atm$  et  $P=150atm$ )

On a  $t_m \gg t_M$ , la résistance diffusionnelle interne dans les macropores est moins importante devant celle de la microparticule. Alors la diffusion interne microporeuse est limitante, pour la modélisation de la cinétique de désorption du charbon activé granulaire par le CO<sub>2</sub>-Sc.

### IV.3.3. Diffusion dans les microparticules

Dans le cas où l'on considère que le phénomène de diffusion dans les microparticules est l'étape limitante, la résistance diffusionnelle interne dans les macropores est négligeable devant la résistance diffusionnelle interne dans les micropores. Dans ces conditions,  $C_M = C_0$  (concentration initiale du soluté dans la phase fluide externe). Pour le transfert du soluté à l'intérieur des microparticules, en introduisant une diffusivité apparente liée à la phase adsorbée  $D^*$ .

L'écriture du bilan de masse dans les microparticules suffit pour décrire la cinétique de désorption. En absence de fluide dans les micropores et pour une microparticule sphérique, diffusion unidirectionnelle radiale, l'équation constitutive du flux résultant s'écrit :

$$J = -D^* \frac{\partial C^*}{\partial r} \quad (\text{IV.16})$$

Le bilan de transfert de masse (ENTRÉE-SORTIE = ACCUMULATION), s'écrit :

$$-\text{div}(J) = \frac{\partial C^*}{\partial t} \quad (\text{IV.17})$$

Le bilan de masse deviendra :

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} = D^* \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C^*}{\partial r} \right) \right) \quad (\text{IV.18})$$

$D^*$  Diffusivité apparente de l'adsorbat dans les microparticules

$C^*$  est la concentration du soluté adsorbé sur le solide constituant les microparticules

Pour les différentes géométries de la microparticule ainsi que les différentes conditions initiales et aux limites, la résolution de l'équation (IV.18) a été décrite par Crank, Les différentes conditions initiales et aux limites découlent des hypothèses suivantes :

- a) La concentration du soluté est uniforme à travers toute la microparticule au début de l'opération et égale à  $C_0^*$  à  $t = 0$  ;
- b) Les résistances dans le milieu entourant la microparticule sont négligeables, de telle sorte que la concentration à la surface de la microparticule demeure constante et égale à  $C^* = f(C_M)$  en équilibre avec la phase continue (ou phase fluide supercritique) qui demeure, elle-même constante du fait des faibles concentration en soluté ;
- c) La diffusion est radiale.

Ces hypothèses se traduisent par :

$$\begin{aligned} t = 0, \quad C^*(r, t = 0) &= C_0^* \\ r = r_c, \quad C^*(r_c, t) &= f(C_M) \\ r = 0, \quad \frac{\partial x^*}{\partial r} \Big|_{r=0} &= 0 \end{aligned} \quad (IV.19)$$

La solution est donnée par l'expression de Crank :

$$\frac{\overline{C^*(t)} - C_0^*}{f(C_0) - C_0^*} = \frac{m(t)}{m_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D^* t}{r_c^2}\right) \quad (IV.20)$$

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

#### IV.3.3.1. Estimation de coefficient de diffusivité apparente $D^*$

D'après les résultats expérimentaux qui donnent la variation du rendement de désorption du soluté  $W(t)$  en fonction du temps, on peut estimer le coefficient de diffusion apparente lié à la phase adsorbée  $D^*$  par un critère de convergence. On minimise la fonction « erreur relative moyenne » calculée comme suit :

$$Er(\%) = \sum \frac{|W_{\text{exp}} - W_{\text{th}}|}{\frac{W_{\text{exp}} + W_{\text{th}}}{2}} \cdot \frac{1}{n} \cdot 100 \quad (IV.21)$$

Le coefficient de diffusivité apparente «  $D^*$  », obtenu pour chaque système expérimental et l'erreur relative moyenne (sur le rendement) sont résumés dans les tableaux (IV.9, IV.10).

**Tableau IV.9:** Coefficient de diffusivité apparente  
à  $T=313,15\text{K}$  et  $Q_m=9\text{g/min}$ .

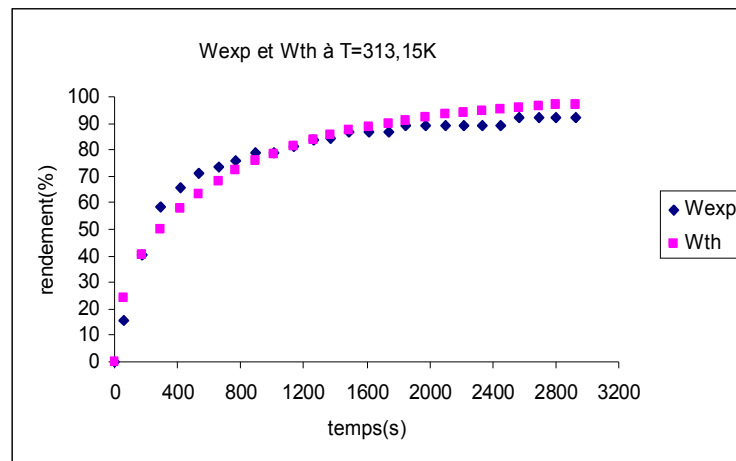
P (atm)	$\rho_f$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$D^* \cdot 10^{16}$ [m <sup>2</sup> /sec]	Erreur relative (%)
100	622	6,79	6,82
128	743	8,45	4,79
150	776	10,66	4,50



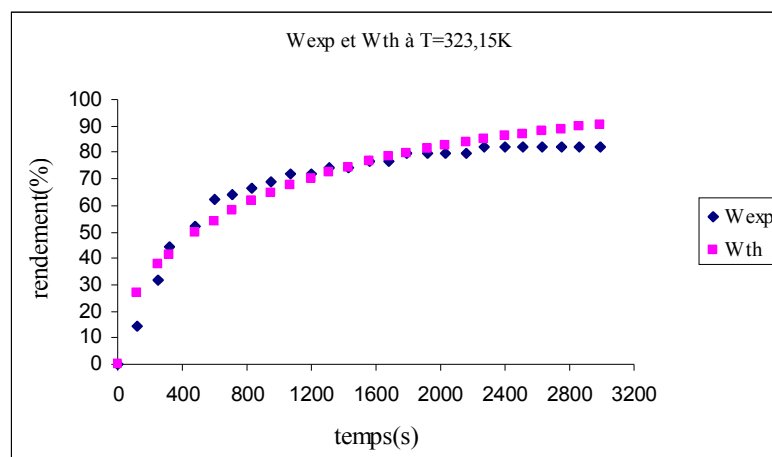
**Tableau IV.10** : Coefficient de diffusivité apparente à P=100 atm et  $Q_m=9\text{g/min}$ 

T [K]	$\rho_f$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$D^* \cdot 10^{16}$ [m <sup>2</sup> /sec]	Erreur relative (%)
313,15	622	6,60	6,19
323,15	416	3,93	7,84
333,15	324	3,53	10,86

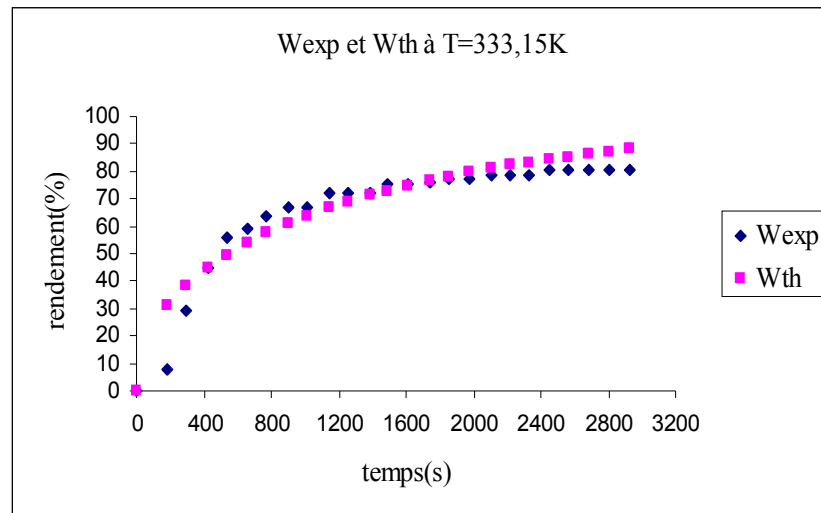
Les figures ci-dessous représentent la comparaison entre le rendement expérimental et le rendement théorique calculé pour le modèle de diffusion interne dans les microparticules pour le système expérimental suivant ( $Q_m = 9 \text{ g/min}$ ,  $P = 100 \text{ atm}$ ) à différentes valeurs de température  $T = 313,15\text{K}$  ;  $T = 323,15\text{K}$  et  $T = 333,15 \text{ K}$ .



**Figure IV.10** : Variation du rendement expérimental ( $W_{\text{exp}}$ ) et théorique ( $W_{\text{th}}$ ) à  $T=313,15 \text{ K}$   $D^*=6,6 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $\rho = 622 \text{ kg/m}^3$



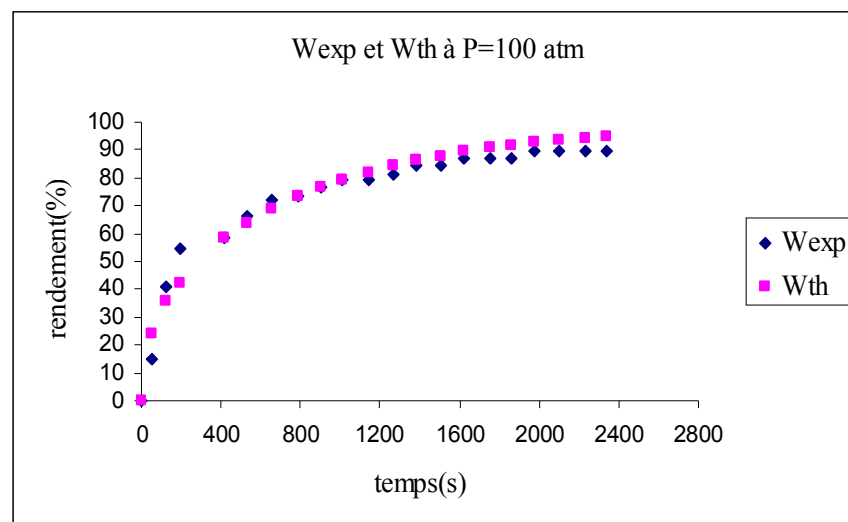
**Figure IV.11** : Variation du rendement expérimental ( $W_{\text{exp}}$ ) et théorique ( $W_{\text{th}}$ ) à  $T=323,15 \text{ K}$   $D^*=3,93 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $\rho = 416 \text{ kg/m}^3$



**Figure IV.12** : Variation du rendement expérimental ( $W_{exp}$ ) et théorique ( $W_{th}$ )

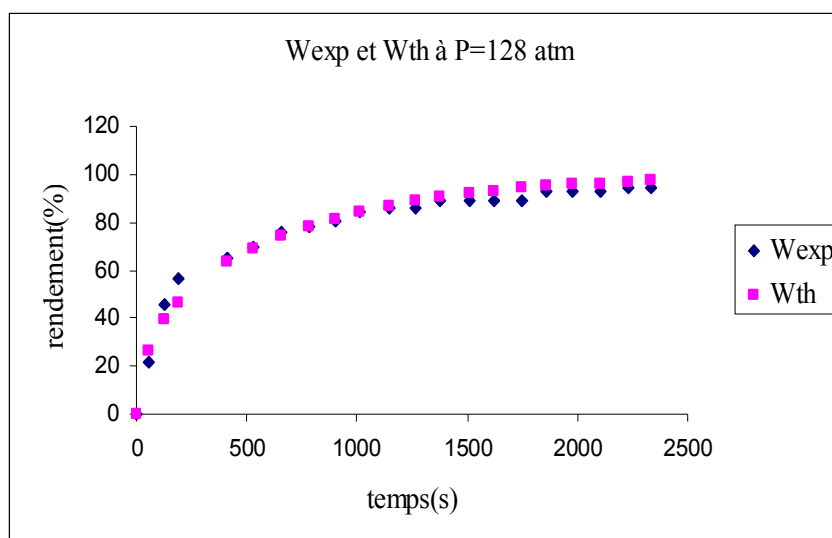
$$\text{à } T=333,15 \text{ K, } D^*=3,53 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s, } \rho = 324 \text{ kg/m}^3$$

Les figures suivantes représentent la comparaison entre le rendement expérimental et le rendement théorique calculé pour le modèle de diffusion interne dans les microparticules pour le système expérimental suivant ( $Q_m = 9 \text{ g/min}$ ,  $T = 313,15\text{K}$ ) à différentes valeurs de pression  $P=100 \text{ atm}$ ,  $128 \text{ atm}$  et  $150 \text{ atm}$ :

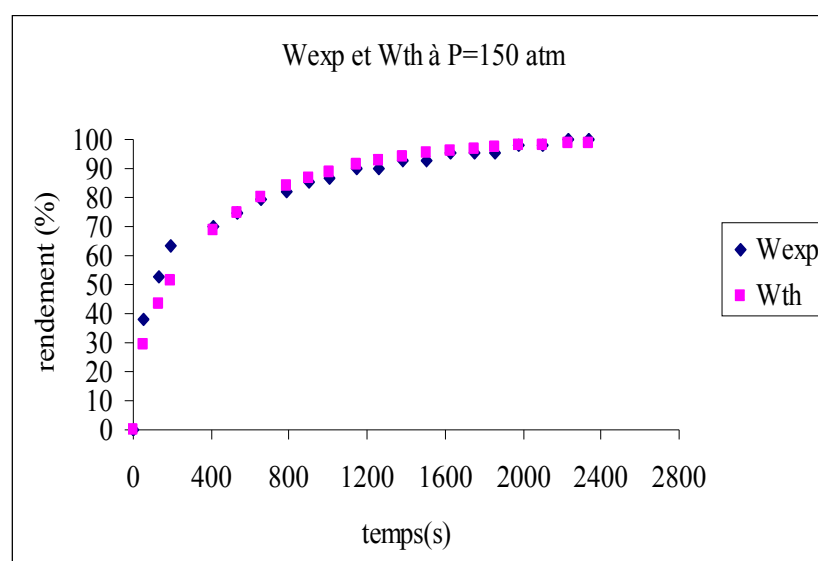


**Figure IV.13** : Variation du rendement expérimental ( $W_{exp}$ ) et théorique ( $W_{th}$ )

$$\text{à } P=100 \text{ atm, } D^*=6,79 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s, } \rho = 622 \text{ kg/m}^3$$



**Figure IV.14 :** Variation du rendement expérimental ( $W_{exp}$ ) et théorique ( $W_{th}$ )  
à  $P=128\text{atm}$ ,  $D^*=8,45 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $\rho = 743\text{kg}/\text{m}^3$



**Figure IV.15 :** Variation du rendement expérimental ( $W_{exp}$ ) et théorique ( $W_{th}$ )  
à  $P=150 \text{ atm}$ ,  $D^*=10,66 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $\rho = 776\text{kg}/\text{m}^3$

En se basant sur les résultats obtenus et les valeurs de l'erreur relative moyenne calculées [4,5% ÷ 11%], on remarque que les résultats expérimentaux et théoriques sont en bonne concordance, pratiquement durant tout le temps d'exposition, et on remarque également qu'une augmentation de la pression favorise une augmentation du coefficient de diffusivité apparente  $D^*$ , par contre pour une augmentation du température, le coefficient de diffusivité apparent est diminué

Il faut souligner donc, que le modèle de diffusion interne dans les microparticules (pratiquement, pour toutes les conditions expérimentales) donne des valeurs proches aux points expérimentaux.

Les conditions expérimentales mises en œuvre, au cours de cette étude n'ont pas mis en évidence la présence des résistances de transfert de masse dans le lit (transfert externe)

### VI.3.3.2. Effet de la température

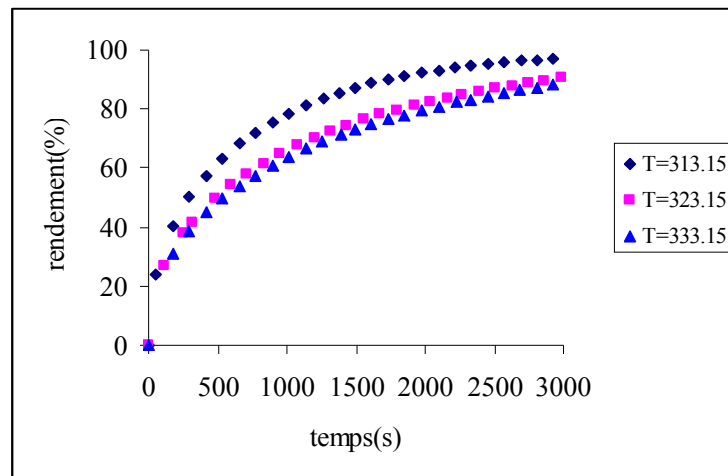


Figure IV.16 : effet de la température sur le rendement

### VI.3.3.3. effet de la pression

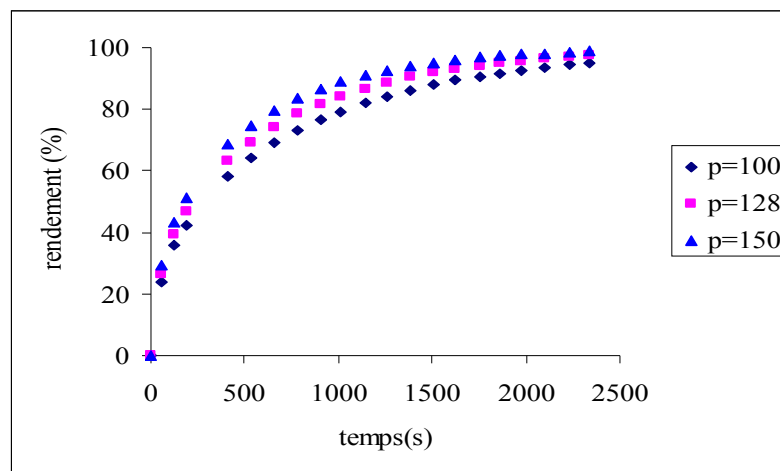


Figure IV.17 : effet de la pression sur le rendement

On remarque que l'influence de la variation des conditions opératoires, température, pression sur l'évolution du rendement théorique pour les deux systèmes est le même que celui de la diffusion interne dans le grain.

## Conclusion

L'étude entreprise est portée dans ce chapitre concerne la modélisation de la cinétique de désorption du charbon activé en grain bidispersé par le CO<sub>2</sub>-SC. Dans un premier temps, nous avons considéré que la diffusion interne macroporeuse et microparticule sont significatives et contribuent à la désorption. Nous avons corrélé les résultats expérimentaux avec les résultats des simulations du modèle diffusion interne dans le grain. Nous avons déterminé l'effet des différents paramètres, la température et la pression, intervenant dans la désorption du m-xylène dans le CO<sub>2</sub>-SC sur le charbon activé en grain. Nous avons conclu que le rendement théorique de désorption augmente avec l'augmentation de la pression et diminue avec l'augmentation de la température.

D'après les résultats des simulations et le calcul du rapport du temps caractéristique pour les deux systèmes testés, nous avons constaté que le temps caractéristique de diffusion dans les microparticules est plus grand que le temps caractéristique de diffusion dans les macropores, donc, on peut conclure que le modèle de la diffusion interne microporeuse décrit bien les résultats expérimentaux.

# Conclusion

## Conclusion

Ce travail s'inscrit dans le contexte de la réduction des émissions de composés organiques volatils (COV) par adsorption sur charbon actif granulaire 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 (CO<sub>2</sub>-SC).

Le but de notre travail étant l'étude de la modélisation de la cinétique de désorption du charbon activé granulaire par un solvant supercritique, en utilisant le dioxyde de carbone supercritique comme solvant et le m-xylène comme soluté ;

Les équations des bilans de transfert de masse dans un adsorbant bidispersé peuvent avoir des solutions analytiques. Nous considérons en premier lieu que la diffusion interne dans les microparticules et dans les macropores sont du même ordre de grandeur. Nous avons commencé par le calcul des racines de l'équation transcendante (IV.9) par une méthode numérique de NEWTON-RAPHSON, ensuite on ajuste le coefficient de diffusion intercrystalline  $D_c$ . Après le calcul de la constante d'équilibre ( $k$ ) par la relation (IV.12), le coefficient de diffusion dans les macropores  $D_M$  est calculé par l'équation (IV.11), pour tous les systèmes donnés aux expériences (température, pression, débit et masse volumique). Puis nous avons comparé les résultats de la simulation de ce modèle avec les résultats expérimentaux.

Le rendement théorique obtenu  $W_{th}$  pour le modèle de diffusion interne dans le grain bidispersé pour les deux systèmes expérimentaux ( $Q_m = 9$  g/min,  $P = 100$  atm,  $T=313.15K$ ,  $T=323.15K$  et  $T=333.15K$ ) et ( $Q_m = 9$  g/min,  $T = 313.15K$ ,  $P=100atm$ ,  $P=128atm$  et  $P=150atm$ ) est en bonne concordance avec le rendement expérimental  $W_{exp}$ .

La cinétique de désorption dans un grain bidispersé est contrôlée par le transfert de masse interne (microporeux et macroporeux), l'importance de la résistance diffusionnelle interne des micropores par rapport à celle des macropores est caractérisée par le rapport des temps de diffusion dans les micropores( $t_m$ ) et dans les macropores( $t_M$ ).

D'après les résultats du calcul du rapport du temps caractéristique de diffusion entre les deux phases, on saisit que le temps caractéristique de diffusion dans les microparticules est plus grand que le temps caractéristique de diffusion dans les macropores( $t_m > t_M$ ) pour tous les systèmes expérimentaux.

Dans la deuxième partie, nous avons considéré que la modélisation de la cinétique de désorption de charbon activé granulaire par le CO<sub>2</sub>-SC portait le transfert de masse interne microporeux comme étape limitante. On ajuste le coefficient de diffusivité apparente « $D^*$ » lié à

---

**Modélisation de la Cinétique de Désorption du Charbon Activé Granulaire par Solvant Supercritique**

## **Conclusion générale**

---

la microparticule, pour chaque système expérimental cité auparavant et l'erreur relative moyenne sur le rendement théorique. Les résultats obtenus permettent de conclure que le modèle de diffusion interne dans les microparticules établi est en concordance avec les résultats expérimentaux.

Nous avons conclu que le modèle de diffusion interne dans les microparticules est bien adapté à la description de la cinétique de désorption du charbon activé granulaire par CO<sub>2</sub> –SC pour toutes les conditions expérimentales.

Il serait également intéressant de travailler sur d'autres adsorbants bidispersés en utilisant la technologie des fluides supercritiques pour l'élimination des composés organiques volatiles, et faire une modélisation de la cinétique globale sur la colonne remplie d'adsorbant bidispersés.



# Références bibliographiques

### Références bibliographiques

- Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **69**, 311 ,**1971**
- AVOM, J. KETCHA MBACDAM, J. MATIP, M. R. 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, **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, 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. Thèse de doctorat, université de Lorraine, Paris. **2000**.
- BERGEOT .V. Polymérisation par ouverture du cycle de l' $\epsilon$ -caprolactone dans le dioxyde de carbone supercritique. Thèse de doctorat, **2002**.
- Bird, R. B., Stewart, W. E., et Lightfoot, E. N. Transport Phenomena (**2002**).
- BRENNECKE J. F, Chateauneuf J. E. 'Chem. Rev', (**1999**).
- BRUNAUER S., EMMETT P.H. et TELLER E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. J. Am. Chem. Soc. 60, p. 309-319, **1938**.
- BRUNAUER, S. The adsorption of gases and vapours. Oxford University Press. (**1944**).
- 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.
- Catchpole and King, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 1828 (**1994**).
- CATCHPOLE, O. J.Packed bed mass transfer using a near critical fluid solvent. Ph.D. dissertation, PhD Thesis, University of Birmingham, U.K., **1991**.
- CHITOUR, C.E.Chimie des surfaces, introduction à la catalyse, 2<sup>ème</sup> édition OPU (**1981**).
- COMTE., S. Couplage de la chromatographie gazeuse inverse à un générateur d'humidité : étude de l'hydrophilie de surface de solide divisés et des limites se la technique. Thèse de Doctorat, l'institut national polytechnique de Toulouse. **2004**.
- Crank. J. The mathematics of diffusion, Clavedon, Oxford. (**1975**). p 91
- DARENSBOURG.D.J, R. Mackiewicz. Role of the Cocatalyst in the Copolymerization of CO<sub>2</sub> and Cyclohexene Oxide Utilizing Chromium Salen Complexes. J. Am. Chem. Soc (**2005**).

- DO. D. D. Adsorption analysis: Equilibria and kinetics. Imperial college Press, London. **1998**. ISBN: 1-86094-130-3.
- DUBININ (M.M). The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces'. **1960**, Chem. Rev. 60, p. 235.
- DUBININ. M. M, STOECKLI. H. F. Homogeneous and heterogeneous micropore structure in carbonaceous adsorbents'. Journal of colloids interface science. **1980**.
- DUBININ. M. M, Zaverina. E. D, Radushkevich. L. V, zh. Fiz. Khim., 21, 1351, **1947**
- ELLINGTON. J. B et J. F. Brennecke' J. Chem. Soc. Chem. Commun', **1993**.
- ERKEY, C. Supercritical carbon dioxide extraction of metals from. Aqueous solutions .a review. J. supercritical fluids. **2000**, 17, 259-282
- Funazkri, T et Wakao, N. Effect of fluid dispersion coefficients on particle to fluid mass transfer coefficients in packed beds. Chemical Engineering Science, (**1978**)
- 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**.
- HAND D. W., CRITTENDEN J. C. and THACKER W. E. Simplified Models for Design of Fixed-Bed Adsorption Systems, Journal of the Environment Engineering, 110(2), 440-456. (**1984**)
- HAZOURLI, S. Adsorption de quelques composés organiques sur charbon actif en grains .Thèse de doctorat, université de PAU et des pays de l'ADOW (Bordeaux) , **1991**
- HIRSCHFELDER, J. O.; CURTISS, C. F.; BIRD, R. B. "Molecular Theory of Gases and Liquids". John Wiley & Sons, New York. (**1954**)
- Honig and Reyerson, *J. Phys. Chem.*, **56**, 140 , **1952**.
- HUBERT. P, O. G. Vitzthum 'Extraction with Supercritical Gases', **1980**.
- JANKOWSKA. H, A. Swiatkowski and J. Choma; 'Active Carbon'. Military Technical Academy, Warsaw, Poland, (**1991**).
- JESSOP, P. G., Topics in Catalysis, 5, **1998**, 95.
- KÄRGER, J. et Ruthven, D. M. Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids. John Wiley and Sons, New York. (**1992**).
- KASZUBA. J. P, 'Experimental evaluation of mixed fluid reactions between supercritical carbon dioxide and a NaCl brine: relevance to geologic aquifer carbon sequestration, The Geological Society of America, Denver annual meeting, Oct. **2002**, Denver, CO.

- KEDZWALD.J, 'Coagulation in drinking water treatment: particles organic and coagulants ' .Int.assoc (1992).
- KING, M. B., BOTT. T. R, CATCHPOLE. O. J. Extraction of natural products using Near-Critical solvents, (eds), Blackie Academic & Professional, Glasgow. Chap 7. 1993.
- KRISHNA, R. A unified approach to the modelling of intraparticle diffusion in adsorption processes. Gas Separation and Purification, 7(2). (1993).91–104.
- KRISHNA, R.et Wesselingh, J. A. The Maxwell-Stefan approach to mass transfer. Chemical Engineering Science, 52.(1997) .861–911.
- LANGMUIR, L. The constitution and fundamental proprieties of solids and liquids” J. Am. Chem. Soc. vol 40.1361.(1918)
- POLANYI. Verh. Deut. Physics. Gas. 16, 1012. (1914).
- LE CLOIREC. P .Les composés organiques volatils dans l’environnement’, collection Tech &Doc, Lavoisier Ed, 1998.
- LEINEKUGEL, D. ‘Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d’un procédé d’adsorption modulée en pression (P.S.A.)’.Thèse de Doctorat .L’université Claude Bernard – Lyon 1. 2004
- LI. P. QUINLIVAN. P.A. et KNAPPE. D.R.U, ‘Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution’. Carbon 40 (12) (2002) .2085-2100.
- LUMIA,G.Utilisation du CO2 supercritique comme solvant de substitution. (2002).
- MEDINA- GONZALEZ, Y. Etude des phénomènes de solubilisation de pré-polymère de résine époxy dans les esters d’acide gras comme biosolvants. Thèse de Doctorat, l’institut national polytechnique de Toulouse (2005).
- MONTANARI. S, M. Vignon, S. Samain, J. S. Condoret, ‘ Procédé d’oxydation contrôlée des polysaccharides ‘, (2004).
- MOORE, S., SAMDANI, S., ONDREY, G., PARKIINSON, G., "New role for Supercritical", Chemical Engineering, mars 1994, 945.
- MYERS, A. L. et PRAUSNITZ, J. M.’Prediction of the adsorption isotherm by the principle of corresponding states’. Chemical Engineering Science, 20. (1965) .549–556.
- NEWCOMBE. G, HAYES. R, DRIKAS. M. Granular actived carbon, Importance of surface proprieties in the adsorption of natural occurring organics, colloids and surfaces, physicochemical and engineering aspects, 78, 65.1983.

- NOLL, K. E. ; GOURANIS, V. ; HOU, W. Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control. LEWIS Publishers Ed, INC, USA. **(1992)**
- OAKES. R. S., Clifford A. A., Rayner C. M., J. Chem. Soc., 1, **2001**, 917.
- PERRUT.M, '2<sup>ème</sup> colloque sur les fluides supercritiques, Edition I.N.P.L **1991**, 11-27.
- PERRUT.M, 'Extraction par fluide supercritique' Technique de l'ingénieur, J 2770,**1996**
- POLANYI .M, Verh. Deut .Physik .Ges.,16,1012,**1914**
- REID. R. C, PRAUSNITZ. J. M, POLING. B. E.: The properties of gases and liquids.3<sup>th</sup>edition.Mc Graw-Hill.**1977**.
- ROBERT.L. Opération unitaire. 'Adsorption'. Technique de l'ingénieur, J 2730, traité génie et procédés chimique. **(1988)**.
- RUTHVEN (D.M.). – Principle of Adsorption and Adsorption Processes. Wiley, New York, **1984**.
- SAVENKO,P. chimie colloïdale .**1974**
- SCHNEIDER, G. Physico-chemical principles of supercritical fluid separation processes ed. Verlag chemie **1987**.
- SLADEK, K.J., GILLILAND, E.R; BADOUR, R .F. "Diffusion on surfaces. II. Correlation of diffusivities of physically and chemically adsorbed species". Ind. Eng. Chem. Fund. , 13, **(1974)** 100-105.
- SLASLI.A.M. ' Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : approche théorique et expérimentale. Thèse de Doctorat Université de NEUCHÂTEL **2002**.
- STOECKLI.F,'Introduction à la thermodynamique chimique (deuxième édition) ' . Novembre **(1975)**
- SUN .L-M et Francis MEUNIER, Opération unitaire, Extractions fluide-fluide et fluide-solide'Adsorption ; aspect théorique', Techniques de l'Ingénieur, J 2730, traité Génie des procédés **1996**.
- Sun et Chen, Ind. Eng. Chem. Res., **26**, 815 **(1987)**.
- TALU. O et Myers, A. L." Rigorous thermodynamic treatment of gas adsorption" A.I.Ch.E. Journal, 34(11),1887–1893. **(1988)**.
- TAN. C. S, LIOU. D.C .Modeling of desorption at supercritical conditions.Vol 35.N°6. **1989**.
- TEGGUER, Z. "Contribution à l'Etude de la Régénération du Charbon Granulaire Activé par Désorption par CO<sub>2</sub> Supercritique ", Thèse de magister, Université Hassiba Benbouali. Chlef. **2007**

- TIEN C. Adsorption Calculations and Modeling, Butterworth-Heinemann Series in Chemical Engineering, Butterworth-Heinemann Publishers, USA. **(1994)**.
- VARGAFTIK, N.B' Table on the thermophysical properties of liquids and gases', Hemisphere Publishing Corporation, London. **(1975)**
- VIEVILLE.C, 'Etude de la réactivité de l'acide oléique avec les monoalcools en présence de catalyseurs acides sulfoniques homogène et hétérogène en milieu hexane et en milieu dioxyde de carbone supercritique, Thèse INPT Décembre **1994**.
- WEBER W.J. and SMITH E.H., Simulation and Design Models for Adsorption Processes, Environmental Science and Technology, 21(11), **(1987)** 1040-1050.
- ZOULALIAN,A. Transfert de matières et de chaleur au sein des adsorbants, 'Catalyse' Technique de l'ingénieur, J 1 302. **(1996)**.

# Annexes

**Annexe 1 :**

1. Rendement expérimental en fonction du temps à différentes température (313,15k, 323,15k, 333,15k) pour une pression  $P= 100$  atm et un débit massique de  $Q=9$ g/mn

Temps (sec)	T= 313,15 k	Temps (sec)	T= 323,15 k	Temps (sec)	T= 333,15 k
	$W_{exp}$ [%]		$W_{exp}$ [%]		$W_{exp}$ [%]
56	15,50	119	4,65	0	0
175	40,31	252	31,78	182	7,75
294	58,13	315	44,18	294	29,45
414	65,89	477	51,93	421	44,96
533	71,31	596	62,01	533	55,81
659	73,64	715	64,34	659	58,91
771	75,96	834	66,66	771	63,56
897	78,68	953	68,99	897	66,66
1009	79,06	1072	72,09	1016	66,66
1136	81,39	1199	72,09	1143	72,09
1262	83,72	1311	74,41	1255	72,09
1374	84,1	1430	74,41	1388	72,09
1493	86,82	1556	76,74	1493	75,19
1612	86,82	1675	76,74	1612	75,19
1738	86,82	1794	79,84	1738	75,96
1850	89,14	1921	79,84	1850	77,51
1977	89,14	2033	79,84	1977	77,51
2103	89,14	2159	79,84	2103	78,29
2215	89,14	2271	82,17	2222	78,29
2334	89,14	2397	82,17	2334	78,29
2453	89,14	2509	82,17	2453	80,62
2565	92,24	2629	82,17	2565	80,62
2692	92,24	2748	82,17	2685	80,62
2804	92,24	2860	82,17	2804	80,62
2930	92,24	2986	82,17	2923	80,62



2. Rendement expérimental en fonction du temps à différentes pression (100 atm, 128 atm et 150 atm) pour une température  $T=313,15\text{ k}$  et un débit  $Q_m=9\text{g/mn}$

Temps (sec)	P=150(atm)	P=128(atm)	P=100(atm)
	$W_{\text{exp}} [\%]$	$W_{\text{exp}} [\%]$	$W_{\text{exp}} [\%]$
0	0	0	0
53	37,79	21,73	15,1
127	52,91	45,35	40,62
191	63,30	56,69	54,80
414	69,92	65,19	58,58
531	74,64	69,92	66,14
658	79,37	75,59	71,81
786	82,20	78,42	73,70
902	85,03	80,31	76,53
1009	86,92	84,09	79,37
1147	89,76	85,98	79,37
1264	89,76	85,98	81,25
1380	92,59	88,81	84,09
1508	92,59	88,81	84,09
1625	95,43	88,81	86,92
1752	95,43	88,81	86,92
1858	95,43	92,59	86,92
1975	98,26	92,59	89,76
2103	98,26	92,59	89,76
2230	100	94,48	89,76
2336	100	94,48	89,76

3. Rendement expérimental en fonction du temps à différents débit (9g/mn, 3,6g/mn.) pour une pression P= 100 atm et une température T=313,15 k

$Q_m = 3,6\text{g/min}$		$Q_m = 9\text{ g/min}$	
Temps (sec)	$W_{\text{exp}} [\%]$	Temps (sec)	$W_{\text{exp}} [\%]$
236	12,94	131	5,17
354	20,71	157	14,67
472	25,89	197	22,44
590	36,25	236	31,07
707	38,84	262	36,25
812	44,02	288	40,57
914	47,48	314	46,61
1061	50,07	341	50,93
1192	55,25	367	54,38
1310	57,84	419	57,84
1664	63,02	472	61,29
1546	63,02	537	64,74
1415	63,02	603	67,33
1900	65,61	655	70,79
1782	65,61	707	72,51
2044	68,20	773	74,24
2371	70,79	825	75,97
2253	70,79	891	77,69
2135	70,79	943	79,42
2607	73,38	996	79,85
2489	73,38	1061	81,15
3105	75,97	1114	82,87
2987	75,97	1179	83,74
2856	75,97	1231	84,60
2725	75,97	1297	85,46
3694	78,56	1362	86,33
3590	78,56	1415	87,19
3459	78,56	1467	88,05
3341	78,56	1651	88,92
3223	78,56	1729	88,92
4297	81,15	1782	89,78
4179	81,15	1834	90,64
4061	81,15	1886	91,51
3943	81,15	2017	91,51
3825	81,15	2070	92,37
5515	83,74	2253	92,37
5332	83,74	2306	93,23
5266	83,74	2358	94,10
5148	83,74	2489	94,96
5031	83,74	2568	95,82
4900	83,74	2856	95,82
4769	83,74	2921	96,69
4664	83,74	2987	97,55
4546	83,74	3021	97,55
4415	83,74	3383	97,55

## Annexes

5633	86,33	3443	97,55
		3503	97,55
		3563	97,55
		3624	97,55
		4045	97,55
		4106	97,55
		4166	97,55
		4769	97,55
		4834	97,55
		4900	98,41
		4965	99,28
		5502	99,28

### Annexe : 2

1. Le rendement théorique dans le cas où la diffusion interne dans les microparticules et dans les macropores est du même ordre de grandeur. pour le système ( $Q_m = 9$  g/min.  $P=100$  atm.  $T=313,15$  K,  $323,15$  K et  $333,15$  K).

Temps (s)	$W_{th}\%$ $T=313,15$ k	Temps (s)	$W_{th}\%$ $T=323,15$ k	Temps (s)	$W_{th}\%$ $T=333,15$ k
0	0	0	0	0	0
56	28,46	119	29,24	182	34,23
175	43,98	252	38,89	294	41,09
294	53,39	315	42,33	421	47,03
414	60,33	477	49,44	533	51,35
533	65,82	596	53,68	659	55,50
659	70,58	715	57,33	771	58,71
771	74,13	834	60,55	897	61,92
897	77,55	953	63,41	1016	64,62
1009	80,16	1072	65,99	1143	67,21
1136	82,72	1199	68,46	1255	69,30
1262	84,93	1311	70,47	1388	71,57
1374	86,64	1430	72,43	1493	73,22
1493	88,25	1556	74,34	1612	74,95
1612	89,66	1675	76,01	1738	76,65
1738	90,96	1794	77,55	1850	78,05
1850	91,98	1921	79,06	1977	79,51
1977	92,99	2033	80,31	2103	80,87
2103	93,88	2159	81,62	2222	82,07
2215	94,57	2271	82,71	2334	83,12
2334	95,22	2397	83,85	2453	84,16
2453	95,79	2509	84,80	2565	85,09
2565	96,26	2629	85,74	2685	86,01
2692	96,73	2748	86,63	2804	86,87
2804	97,10	2860	87,41	2923	87,67
2930	97,47	2986	88,23		

2. Le rendement théorique dans le cas où la diffusion interne dans les microparticules et dans les macropores est du même ordre de grandeur. pour le système ( $Q_m = 9$  g/min,  $T = 313,15K$ ,  $P=100$  atm, 128 atm et 150 atm).

Temps (s)	$W_{th}\%$ P=100 atm	$W_{th}\%$ P=128 atm	$W_{th}\%$ P=150 atm
0	0	0	0
53	27,88	28,49	31,95
127	38,94	39,79	44,72
191	45,45	46,42	52,08
414	60,36	61,55	68,37
531	65,75	66,99	73,99
658	70,55	71,82	78,83
786	74,56	75,83	82,70
902	77,68	78,92	85,59
1009	80,16	81,38	87,79
1147	82,93	84,11	90,14
1264	84,96	86,09	91,77
1380	86,74	87,82	93,13
1508	88,43	89,46	94,36
1625	89,80	90,77	95,29
1752	91,09	92,01	96,13
1858	92,05	92,91	96,71
1975	92,98	93,78	97,25
2103	93,88	94,62	97,74
2230	94,65	95,34	98,15
2336	95,23	95,86	98,43

**Annexe 3 :**

1. Le rendement théorique pour le modèle de diffusion interne dans les microparticules pour le système ( $Q_m = 9$  g/min,  $T = 313,15K$ ,  $P=100$  atm, 128 atm et 150 atm).

Temps (s)	$W_{th}\%$ P=100 atm	$W_{th}\%$ P=128 atm	$W_{th}\%$ P=150 atm
0	0	0	0
53	23,89	26,44	29,41
127	35,59	39,18	43,30
191	42,47	46,59	51,27
414	58,24	63,24	68,72
531	63,94	69,11	74,65
658	69,01	74,24	79,70
786	73,25	78,42	83,69
902	76,53	81,60	86,62
1009	79,15	84,08	88,83
1147	82,07	86,77	91,15
1264	84,21	88,69	92,73
1380	86,09	90,33	94,03
1508	87,88	91,84	95,18
1625	89,31	93,02	96,04
1752	90,67	94,11	96,80
1858	91,68	94,89	97,33
1975	92,66	95,63	97,80
2103	93,60	96,31	98,23
2230	94,42	96,89	98,57
2336	95,02	97,30	98,80

2. Le rendement théorique pour le modèle de diffusion interne dans les microparticules pour le système ( $Q_m = 9$  g/min.  $P=100$  atm ;  $T = 313,15$ K,  $T=323,15$  K et  $T=333,15$  K).

Temps (s)	$W_{th}\%$ T=313,15 k	Temps (s)	$W_{th}\%$ T=323,15 k	Temps (s)	$W_{th}\%$ T=333,15 k
0	0	0	0	0	0
56	24,18	119	26,94	182	31,17
175	40,42	252	37,76	294	38,58
294	50,29	315	41,60	421	44,97
414	57,57	477	49,49	533	49,62
533	63,35	596	54,16	659	54,07
659	68,36	715	58,17	771	57,51
771	72,11	834	61,67	897	60,94
897	75,72	953	64,78	1016	63,82
1009	78,50	1072	67,56	1143	66,57
1136	81,21	1199	70,21	1255	68,80
1262	83,56	1311	72,34	1388	71,21
1374	85,39	1430	74,42	1493	72,95
1493	87,11	1556	76,43	1612	74,78
1612	88,62	1675	78,16	1738	76,57
1738	90,03	1794	79,76	1850	78,04
1850	91,13	1921	81,31	1977	79,57
1977	92,22	2033	82,59	2103	80,99
2103	93,18	2159	83,91	2222	82,23
2215	93,93	2271	85,00	2334	83,33
2334	94,64	2397	86,14	2453	84,41
2453	95,27	2509	87,08	2565	85,37
2565	95,79	2629	88,00	2685	86,31
2692	96,31	2748	88,86	2804	87,20
2804	96,72	2860	89,61	2923	88,03
	2930	97,12	2986	90,39	

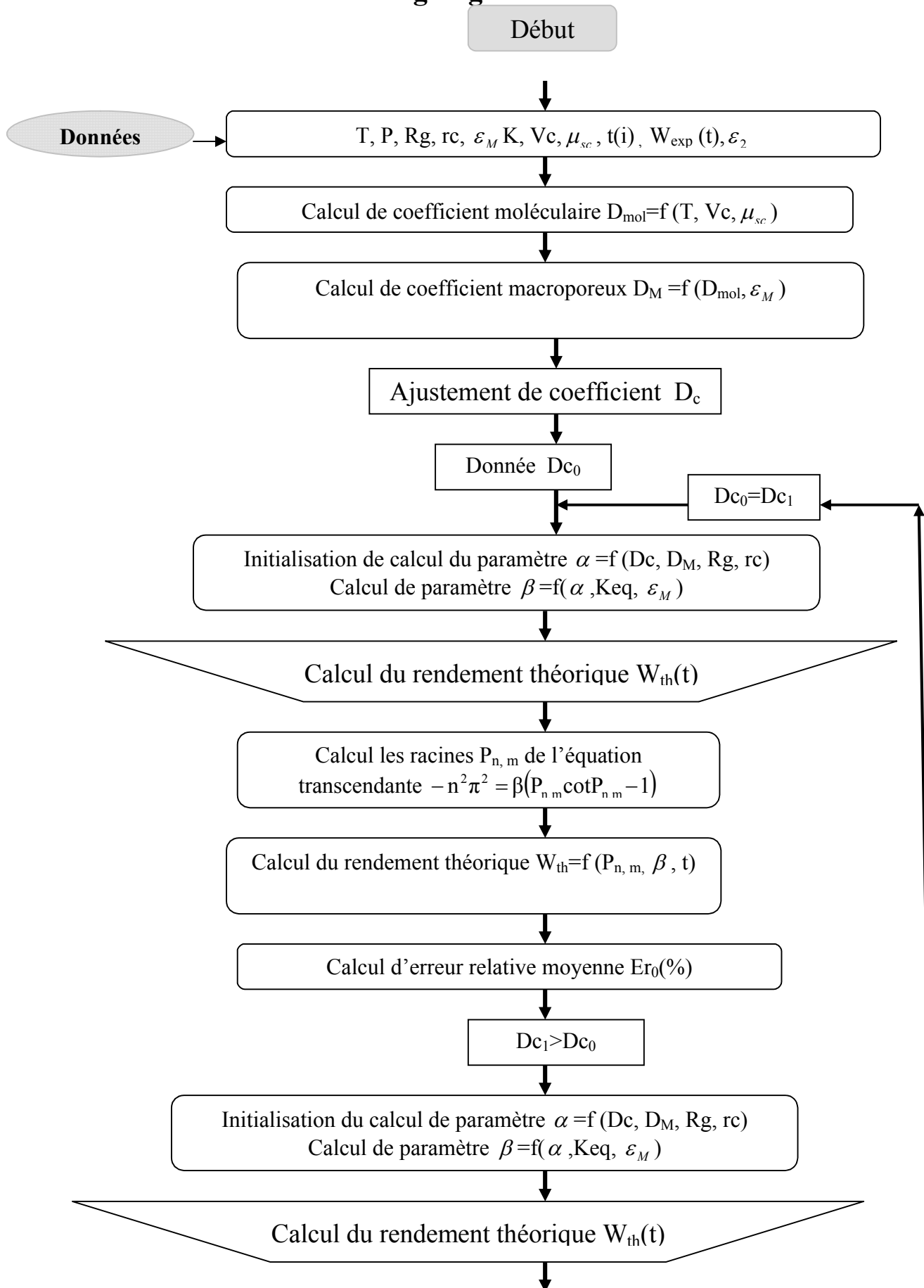
**Annexe 4 :**

**Algorithme de calcul du rendement théorique  
(Diffusion interne dans le grain)**

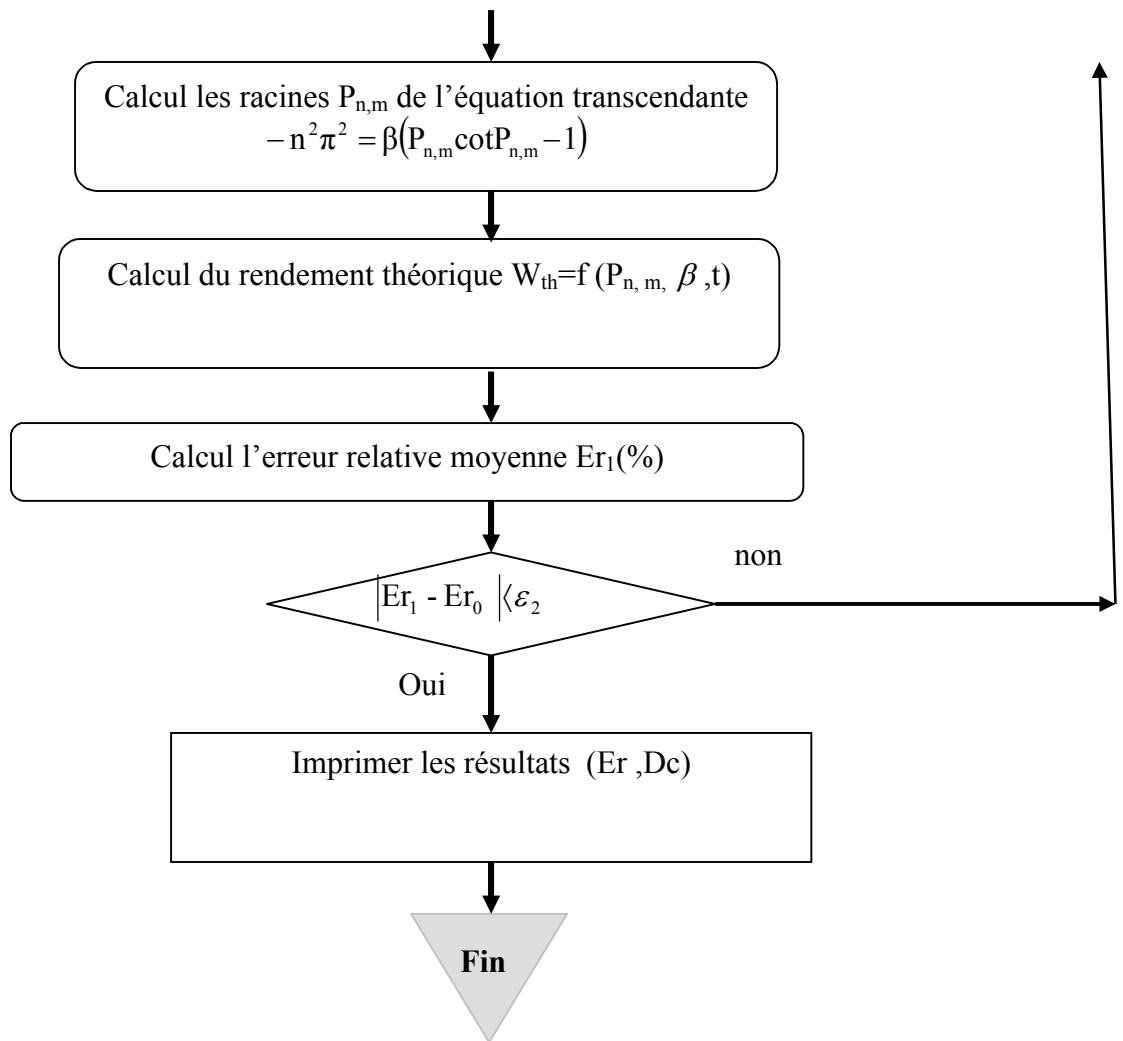
1. Introduction des données expérimentaux ( $T, P, R_g, r_c, W_{exp}(i), t(i), \rho, \mu, \varepsilon_M$ )
2. Calcul le coefficient moléculaire  $D_{mol}$  (III.24)
3. Calcul le coefficient de diffusion macroporeux  $D_M$ (VI.11)
4. Calcul la constante d'équilibre  $k$ (VI.12)
5. Introduction des valeurs du coefficient de diffusion intercrystalline  $D_c$
6. Résolution de l'équation (VI.9)
7. Calcul le rendement théorique  $W_{th}$  (VI.8)
8. Optimisation d'erreur relative moyenne  $Er$  (%) (VI.10)

## Annexe 5 :

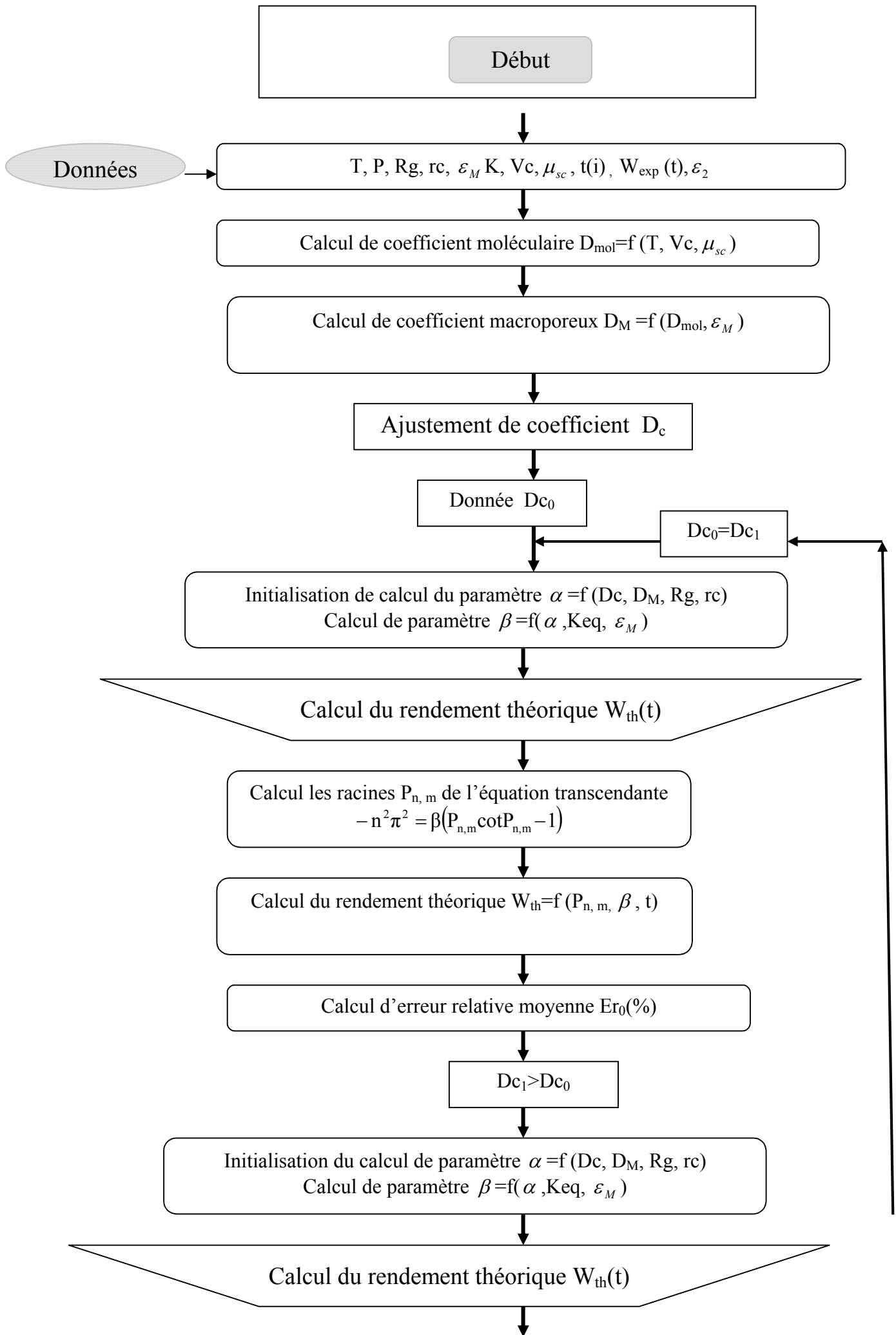
## Organigramme de calcul

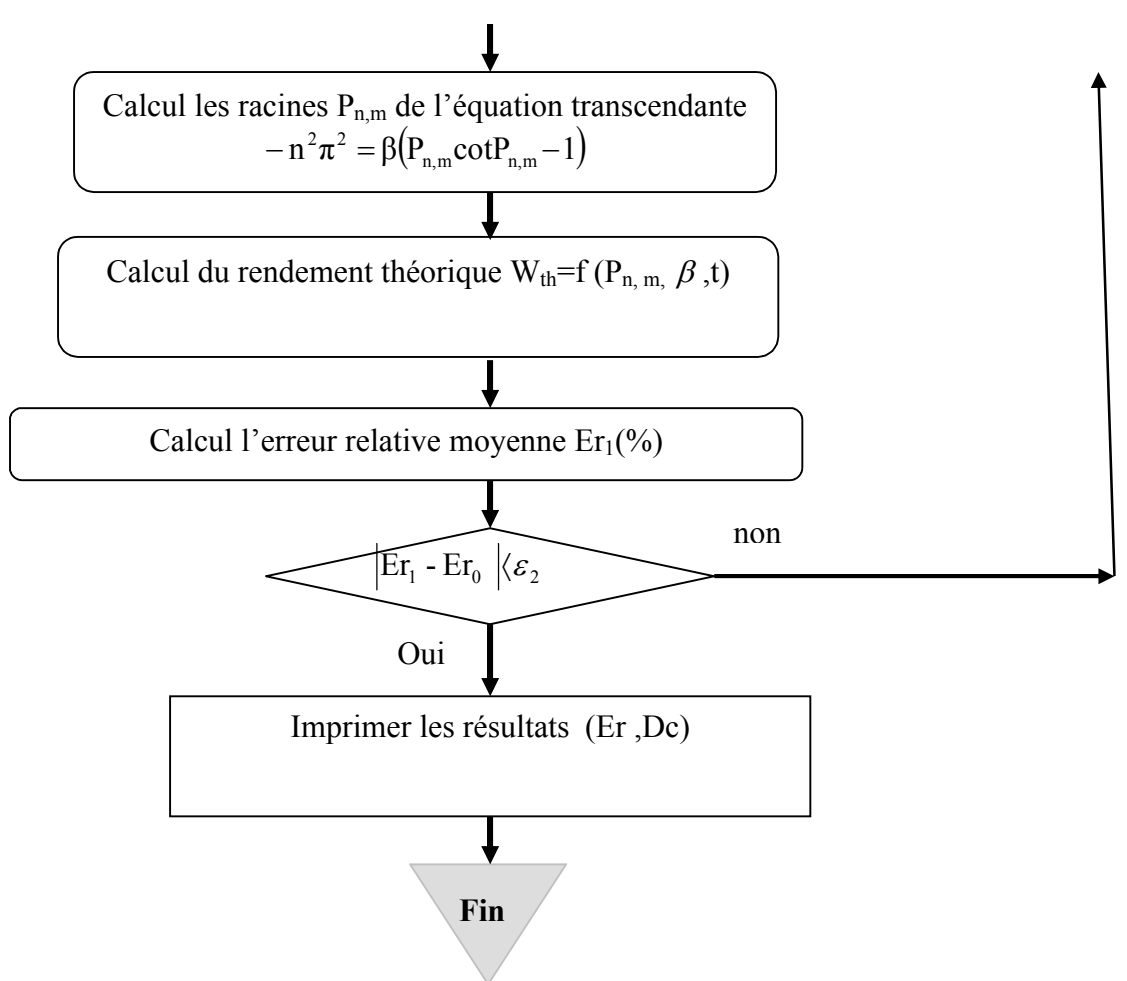






# Organigramme de calcul





## Résumé

Du fait du prix du charbon activé et d'autres adsorbants, la désorption de ces adsorbants est une étape essentielle pour les récupérer en vue d'une réutilisation dans une application ultérieure.

L'utilisation de la technologie des fluides supercritiques pour la désorption des adsorbants telle que le charbon activé en grain est très intéressante. Elle présente des avantages indéniables par rapport aux méthodes de désorption traditionnelle. Cependant, le développement de cette technologie nécessite, la modélisation de la cinétique de désorption, permettant une prédiction fidèle du comportement du grain d'adsorbant (grain bidispersé) afin de pouvoir extrapoler les résultats et analyser l'effet des variables opératoires sur l'efficacité du processus de désorption.

L'objectif de ce travail est la détermination d'un modèle de cinétique de désorption du charbon activé granulaire par un fluide supercritique ( $\text{CO}_2\text{-Sc}$ ). On fait la résolution analytique des systèmes établis et de comparer les résultats obtenus avec les résultats expérimentaux.

## Abstract

Because of the price of the activated carbon and other adsorbents, the desorption of these adsorbents is an essential stage for them to recover for a re-use in a later application.

The use of the technology of the supercritical fluids for desorption of the adsorbents such as the activated carbon in grain is very interesting. It has undeniable advantages compared to the methods of traditional desorption. However, the development of this technology requires, the modeling of the kinetics of desorption, allowing a faithful prediction of the behavior of the grain of adsorbent (grain bidisperse) in order to be able to extrapolate the results and to analyze the effect of the operational variables on the effectiveness of the process of desorption.

The objective of this work is to determinate a model of kinetics of desorption of the granular activated carbon by a supercritical fluid ( $\text{CO}_2\text{-Sc}$ ). One makes the analytical resolution of the established systems and to compare the results obtained with the experimental results.