

I- L'absorption

L'application du principe d'absorption repose sur la mise en contact de la phase gazeuse et de la phase liquide dans un « contacteur gaz-liquide ». Cette mise en contact sera d'autant plus efficace que la surface d'échange sera importante.

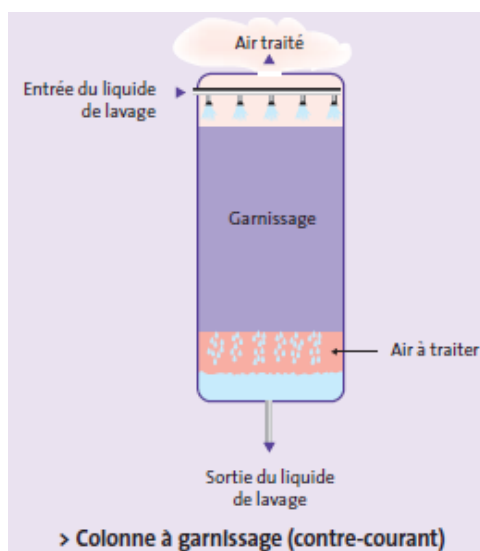
Il existe plusieurs types de contacteurs gaz-liquide. Les absorbeurs les plus couramment utilisés sont les colonnes à garnissage, fonctionnant à contre-courant, les colonnes à plateaux, les colonnes à pulvérisation, les laveurs Venturi ou les mélangeurs statiques.

Colonne à garnissage

Le gaz et le liquide circulent en général à contre-courant. Le liquide s'écoule par gravité sur un garnissage en formant un film de grande surface. La taille et le matériau du garnissage sont très divers. Le débit de liquide doit être suffisant pour assurer le

> Garnissages classiques

Formes	Matériaux
Anneaux de Rashig, Pall...	Métal
Selles de Berl, Intalox	Céramique Polypropylène

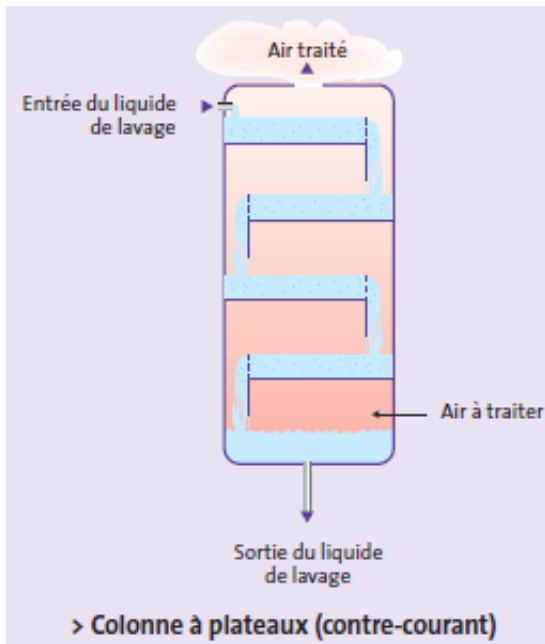


Colonne à plateaux

Ce type d'absorbeur ne fonctionne qu'à contre-courant. À l'intérieur de la colonne, des plateaux percés d'orifices et placés en quinconce permettent le passage du gaz. Le liquide s'écoule par gravité sur ces plateaux en formant une couche liquide à travers laquelle les bulles de gaz se dispersent.

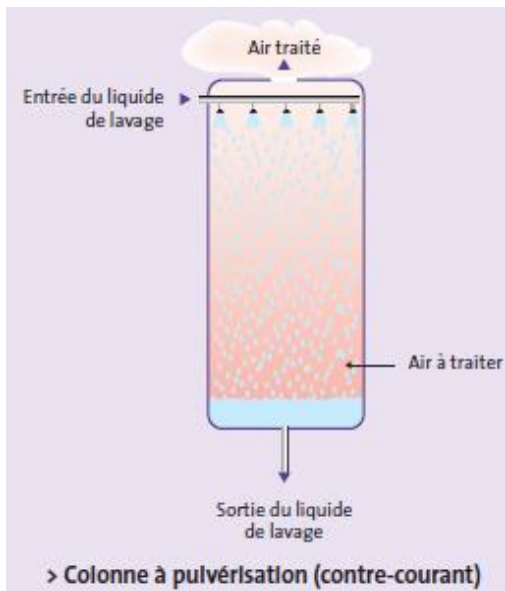
Ces colonnes trouvent leur application dans les domaines de débit de liquide où la colonne à garnissage ne peut pas être utilisée ou pour des diamètres de colonne (D_c) supérieurs à 1,5 m.

D'un coût plus élevé (sauf pour $D_c > 1,5$ m), cette colonne présente d'autres désavantages : formation de mousses, pertes de charge importantes, nécessité d'un grand volume de liquide...



Colonne à pulvérisation

Le liquide est ici pulvérisé, sous forme de gouttelettes, en tête d'une colonne vide dans laquelle circule à contre-courant le gaz à traiter. En fonction de leur taille, les gouttelettes vont soit descendre au pied de la colonne, soit être entraînées par le flux gazeux. Dans ce dernier cas, elles devront être récupérées par un dévésiculeur. Le système fonctionne donc en régime mixte contre-courant et co-courant.



Un compromis sera à rechercher car l'efficacité de ce type de contacteur est fonction de deux paramètres opératoires concurrents. Il faut en effet veiller à conserver une surface d'échange importante (gouttelettes les plus fines possible) tout en privilégiant le régime à contre-courant (gouttelettes descendantes), qui s'avère plus efficace si l'absorption est de nature physique.

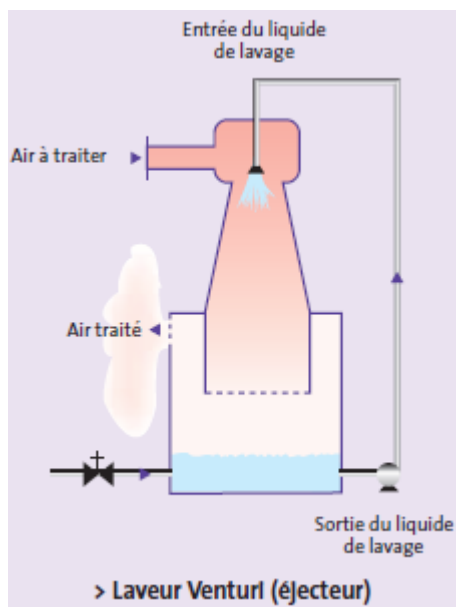
Ce procédé est utilisé lorsque la résistance au transfert est entièrement dans le film gazeux (composés très solubles en phase liquide). L'intérêt de cette technique se situe au niveau des pertes de charge extrêmement faibles et des temps de résidence relativement longs (quelques secondes).

Une des limites du procédé est la tendance des gouttes à coalescer, ce qui réduit considérablement la surface d'échange.

Laveur Venturi

Pour le laveur de type Venturi classique, l'énergie est fournie au gaz qui pulvérise le liquide ajouté au col de l'appareil par une ou plusieurs buses. Dans le type éjecteur, l'énergie est fournie au liquide qui, en se pulvérisant, entraîne et lave le gaz à traiter.

Ce système permet d'obtenir une aire interfaciale importante, mais le temps de contact entre les phases est faible et le fonctionnement se fait à co-courant. De plus, l'énergie à fournir est importante et les pertes de charge sont élevées. Ce type d'appareil sera surtout utilisé pour le dépoussiérage ou lors d'opérations impliquant une réaction chimique rapide.



Mélangeurs statiques

Ce sont des contacteurs directement placés dans les canalisations. Ils permettent d'obtenir des aires d'échange très élevées en contrepartie de pertes de charge importantes.

Encore peu répandus lorsque la phase continue est un gaz, ils peuvent être utilisés pour une installation très compacte en présence d'une réaction chimique rapide.

Choix d'un contacteur

Le choix d'un type d'absorbeur dépend d'un grand nombre de critères et en particulier du régime d'absorption. Par exemple, les colonnes à pulvérisation et les laveurs Venturi ne seront utilisables que pour l'absorption avec réaction chimique très rapide. Pour l'absorption en régime physique, les colonnes à garnissage ou à plateaux seront plus adaptées.

Avantages et Inconvénients

L'absorption permet de répondre aux exigences réglementaires de rejet dans l'environnement. Elle peut, par ailleurs, permettre un traitement simultané des poussières et des polluants gazeux.

L'absorption physique (sans réaction chimique) est une technique non destructive. Elle permet, par la régénération du liquide, de recycler l'espèce polluante dans le procédé. Ceci représente à la fois un intérêt technique et économique.

Appareil	Usage	Pertes de charge et coûts énergétiques
Colonne à garnissage	<ul style="list-style-type: none">• Appareillage le plus classique• Tous les usages	Moyens
Colonne à plateaux	<ul style="list-style-type: none">• Remplace la colonne garnie pour les diamètres élevés ou si le débit est trop faible pour mouiller le garnissage	Moyens
Colonne à pulvérisation	<ul style="list-style-type: none">• Traitement des composés à très grande solubilité• Recommandé lorsqu'il y a une réaction chimique	Faibles
Laveur Venturi	<ul style="list-style-type: none">• Recommandé lorsqu'il y a une réaction chimique	Élevés
Mélangeurs statiques	<ul style="list-style-type: none">• Recommandé lorsqu'il y a une réaction chimique	Élevés

Description :

Principe de fonctionnement

L'absorption est un procédé de transfert de matière d'un composé présent dans une phase gazeuse vers une phase liquide par dissolution. L'opération inverse de transfert d'un gaz dissous par un gaz inerte est appelé désorption. Ces procédés sont effectués dans une colonne à garnissage entre un effluent gazeux ascendant et une solution ou un solvant descendant (fonctionnement à contre-courant). La présence de garnissage augmente la surface d'échange liquide - gaz, donc les transferts de matière. Un échangeur de chaleur en pied de colonne permet de refroidir la solution sortante (l'absorption est une réaction exothermique); en fonctionnement discontinu cet échangeur permet de vérifier l'influence de la température sur l'efficacité de l'absorption. Un mélangeur statique, situé en amont de l'introduction de gaz dans la colonne, sert à diluer le gaz à traiter avec un gaz inerte (air ou azote).

Généralités sur l'absorption chimique

L'absorption par réaction chimique est adoptée si

- La récupération du solvant n'exige pas une grande quantité d'énergie;
- Les constituants devant être séparés sont fortement acides et subissent une réaction thermique réversible avec le solvant;
- Les constituants à séparer à partir du mélange d'alimentation sont présents en faible concentration sous une basse pression

Exemple

Absorption avec réaction chimique comme Absorption de CO₂ par une solution de MEA

L'absorption chimique consiste à absorber le CO₂ contenu dans les fumées dans un solvant caractérisé par une réaction chimique rapide et réversible. Les solvants chimiques les plus connus sont les solvants aqueux contenant une alcanolamine

Parmi les amines, les amines primaires sont les plus utilisées pour les procédés de captage de CO₂ par leur grande réactivité avec le CO₂ comme la solution de MonoEthanolAmine (MEA) dans une colonne à garnissage.

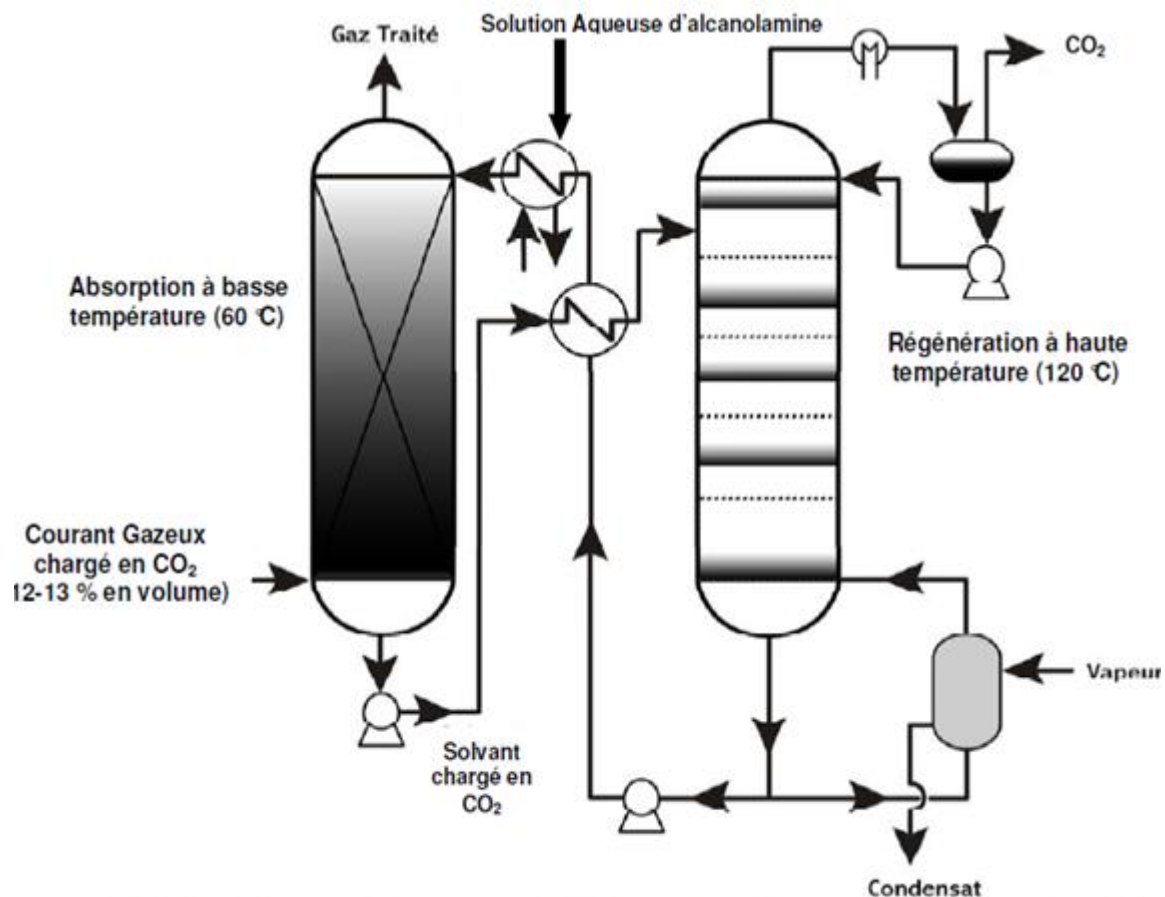
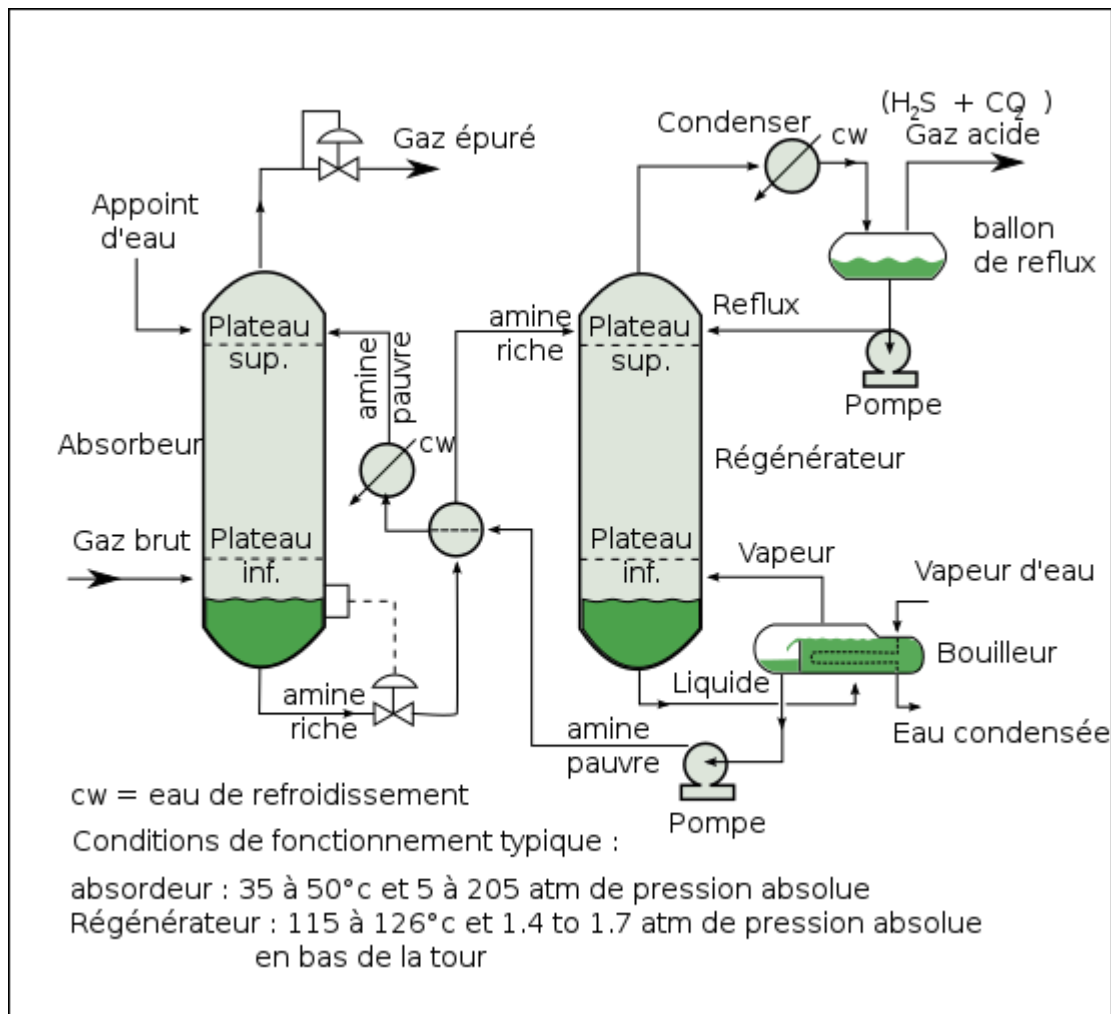


Figure : Schéma de principe simplifié d'un procédé d'absorption/désorption de CO₂ par des solutions d'alcanolamines.



- Alcanolamines

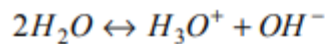
Bottoms a été le premier, dès 1931, à étudier les amines dans le traitement de gaz. En effet, il montre que les éthanolamines ont une grande capacité d'absorption des gaz acides (Bottoms, 1931). C'est lui qui dépose le 1^{er} brevet pour le procédé d'absorption des gaz acides par les éthanolamines.

Après les travaux de Bottoms, d'autres alcanolamines ont été étudiées et leurs solutions aqueuses sont devenues les solvants les plus utilisés dans les procédés de traitement des gaz. Les alcanolamines possèdent deux types de fonctions : une fonction amine qui assure la basicité de la molécule et une fonction alcool permettant d'assurer une forte solubilité de l'amine dans l'eau.

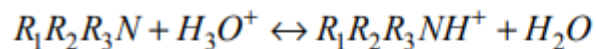
Les amines peuvent être classées en trois grandes familles : les amines primaires, secondaires et les tertiaires. On trouve notamment: la monoéthanolamine (MEA, alcanolamine primaire), la diglycolamine (DGA, alcanolamine primaire) la diéthanolamine (DEA, alcanolamine secondaire), la diisopropanolamine (DIPA, alcanolamine secondaire) et la methyldiethanolamine (MDEA, alcanolamine tertiaire).

A l'équilibre en solution aqueuse, les réactions entre les gaz acides (CO_2 et H_2S) et les alcanolamines ($\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}$) peuvent être décrites par l'intermédiaire des équilibres chimiques suivants :

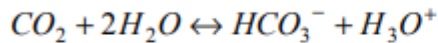
Dissociation de l'eau :



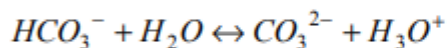
Protonation de l'alcanolamine :



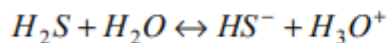
Hydrolyse du dioxyde de carbone :



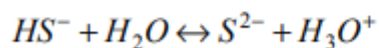
Dissociation de l'ion bicarbonate :



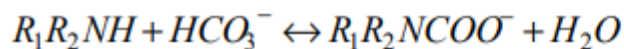
Dissociation du sulfure d'hydrogène :



Dissociation de l'ion HS⁻ :



Hydrolyse du carbamate (dans le cas d'alcanolamines primaires et secondaires):



La formation du carbamate est une étape cinétiquement rapide. La vitesse d'absorption de CO₂ par les amines primaires et secondaires est donc plus rapide que dans le cas de l'absorption par des amines tertiaires où il n'y a pas de formation du carbamate.

Le choix d'une amine lors du traitement du gaz dépend essentiellement du flux à traiter ainsi que des coûts de fonctionnement. En effet, l'étape de la régénération des amines nécessite un apport énergétique important au niveau de la colonne (stripper).

La mise en œuvre d'un mélange d'amines dans certaines applications peut s'avérer intéressante vis à vis de la réduction des coûts. Par exemple, une amine tertiaire (MDEA) est sélective de H₂S car l'hydrolyse de CO₂ est plus lente que celle de H₂S. De plus il n'y a pas formation de carbamate avec les amines tertiaires, d'où l'intérêt porté sur l'utilisation des mélanges d'amines (MDEA + DEA par exemple) dans les procédés d'absorption de mélange H₂S+CO₂.

Pour améliorer l'absorption de CO₂, d'autres types d'amines sont développés. Il s'agit des amines à encombrement stérique.

Mise en œuvre du lavage des gaz acides par des solutions aqueuses d'amines

La figure ci-dessous représente le schéma simplifié d'une opération d'élimination des gaz acides par les solutions aqueuses d'Alcanolamines.

Sur cette figure, on reconnaît l'étape d'absorption, où le courant gazeux chargé en gaz acide à traiter est introduit en bas de la colonne et est mis en contact à contre courant avec la solution d'amine. La pression au sein de la colonne dépend principalement du flux de gaz à traiter, tandis que la température est de l'ordre de 313K. Une fois que la solution d'amine est chargée

en gaz acides, elle passe au travers d'un échangeur de chaleur afin d'augmenter sa température (de l'ordre de 393K) avant d'être introduite en haut de la colonne de régénération. Dans cette dernière, la solution est mise en contact à contre courant avec de la vapeur d'eau produite dans le bouilleur à une pression réduite. L'énergie apportée par la vapeur d'eau lors du contact avec la solution permet alors de déplacer les réactions dans le sens de la désorption des gaz acides. La solution d'alcanolamine récupérée est refroidie avant d'être réintroduite en tête de la colonne d'absorption.

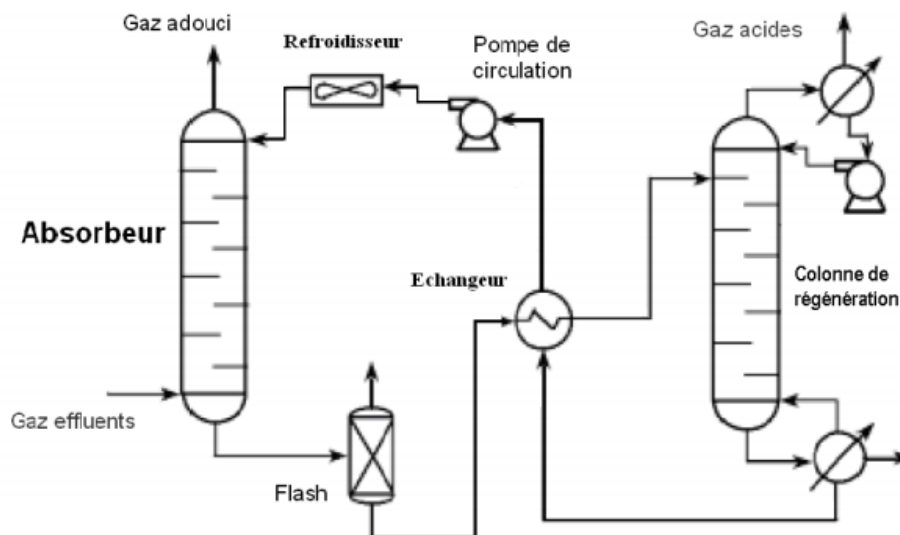


Figure : Schéma de principe simplifié d'un procédé d'absorption/désorption de gaz acide par des solutions d'Alcanolamines.

· Absorption chimique

Dans l'industrie du traitement des gaz acides, l'absorption chimique permet l'élimination des composés acides par réaction avec une entité basique présente dans le solvant. Différentes bases peuvent être utilisées :

Soude caustique

Le lavage à la soude caustique (NaOH) est utilisé pour éliminer CO₂, CS₂, H₂S et les mercaptans dans le traitement du gaz naturel.

Le procédé se base sur un contact à contre courant entre le flux gazeux à traiter et une solution de soude caustique dans une colonne à plateaux ou à garnissage

En fonction du degré d'élimination des gaz acides, la colonne peut contenir un ou plusieurs étages. Généralement, le système multi-étagé utilise un gradient de concentration de la soude caustique afin d'augmenter l'efficacité d'absorption tout au long de la colonne. Ainsi, la concentration en soude est de 4 à 6% en masse pour le 1^{er} étage et de 8 à 10% en masse pour les étages suivants.

La régénération de la solution dépend principalement du gaz acide présent dans le flux gazeux à traiter. En effet, dans le cas des mercaptans, par exemple, la solution est régénérable assez facilement. Par contre, si c'est du CO_2 , il y a formation de (Na_2CO_3) qui précipite et la solution ne peut être régénérée. Après chaque lavage, le gaz naturel est souvent lavé à l'eau pour éliminer toute trace de soude. La figure ci-dessous représente le schéma du procédé de traitement à la soude caustique non régénérable (figure 2).

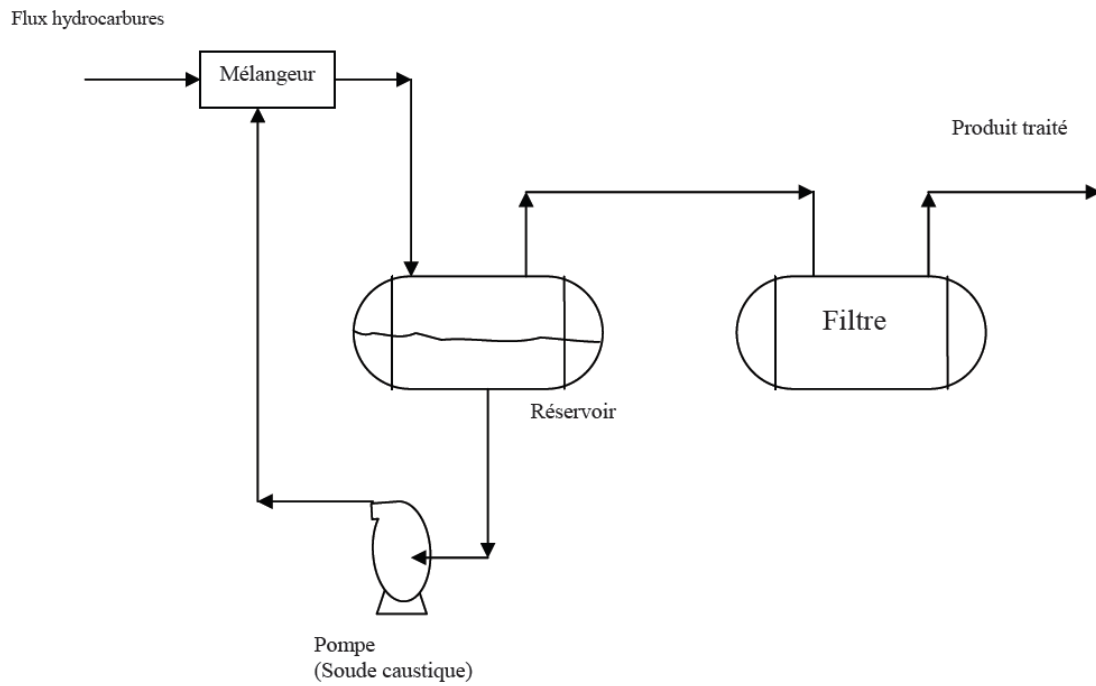


Schéma simplifié du traitement du gaz naturel par la soude caustique non régénérable

II.5. Absorption des gaz acides par une solution d'amine

Les gaz acides accompagnant le gaz naturel sont généralement nuisibles le sulfure d'hydrogène (H_2S) est très corrosif et il représente un des poisons les plus dangereux pour les catalyseurs notamment les adsorbants ; le dioxyde de carbone (CO_2) est un gaz corrosif et il peut former des hydrates carboniques en présence de l'eau ($CO_2 \cdot 7H_2O$), et entraîne par conséquent des bouchages de conduite et/ou des équipements. L'élimination du gaz carbonique est généralement appelée une décarbonatation.

L'élimination des gaz acides s'effectue par le lavage du gaz naturel avec une solution d'amine dans un absorbeur à contre courant.

Deux types de solution sont utilisés :

- La mono-éthanol-amine (M.E.A) : $(OH-C_2H_4-NH_2)$ est utilisée sous forme d'une solution diluée de 15 à 20% massique par l'eau distillée.
- La di-éthanol-amine (D.E.A) : $(OH-C_2H_4)_2-NH$ est utilisée sous forme d'une solution diluée de 20 à 30% massique par l'eau distillée.

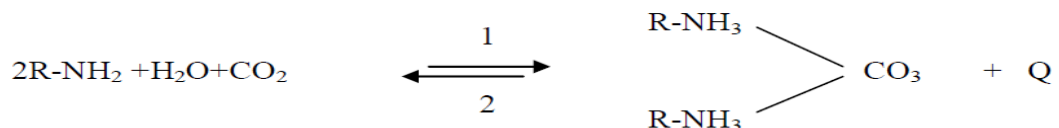
Pour établir les réactions chimiques entre la solution diluée d'amine et les gaz acides, et pour simplifier l'écriture on pose : $(OH-C_2H_4) \equiv R$ et par conséquent on aura :

- (M.E.A) $\equiv (R-NH_2)$ et
- (D.E.A) $\equiv (R)_2-NH$

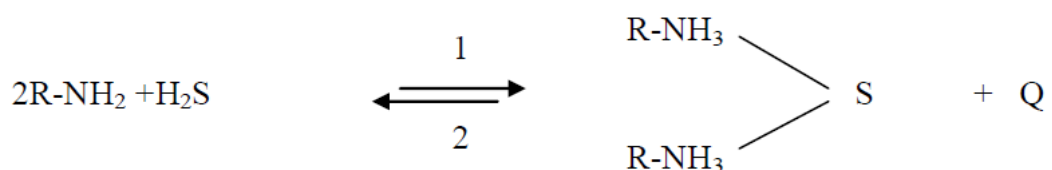
Réactions d'absorption

1/Absorption avec la (M.E.A) :

a/Absorption de (CO_2) :



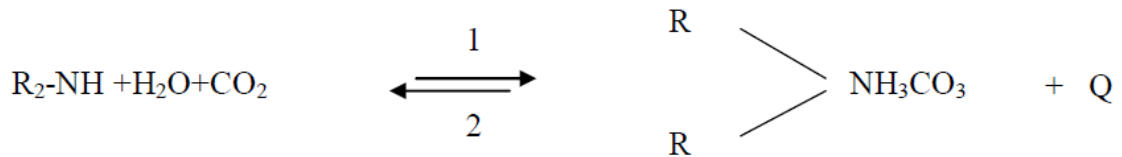
b/Absorption de (H_2S):



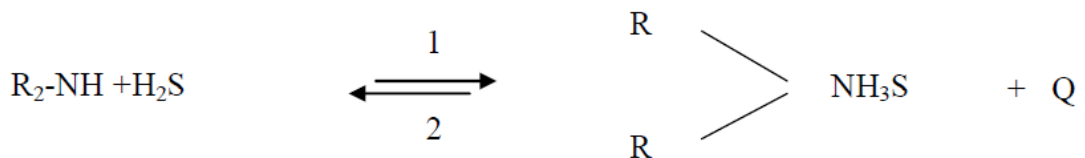
La réaction d'absorption (sens1) est généralement favorisée à basse température et à haute pression ; dans notre cas on travaille à une pression supérieure à 12 bars et une température comprise entre 25 et 50°C. La réaction d'absorption est accompagnée d'un dégagement de chaleur (Q) dite chaleur d'absorption.

2/Absorption avec la (D.E.A) :

a/Absorption de (CO₂) :



b/Absorption de (H₂S):



II.5.1. choix de l'absorbant, problèmes et résolutions

Lorsque le gaz à traiter est impropre (contient des composés soufrés), l'utilisation de la (M.E.A) n'est pas recommandée car cette dernière est sensible vis-à-vis des produits soufrés notamment le COS et le CS₂ qui forment avec la (M.E.A) des composés non régénérables, alors dans ce cas on utilise la (D.E.A) malgré la faible quantité qu'on doit utiliser de la (M.E.A) comparé avec la quantité de la (D.E.A).

L'autre problème rencontré avec la (M.E.A) c'est le moussage qui réduit le phénomène de l'absorption.

Nombreuses sont les applications industrielles où une espèce gazeuse est transférée d'un mélange de gaz dans une phase liquide contenant un ou plusieurs réactifs avec le(s)quel(s) le gaz dissous peut réagir. On peut citer, par exemple, les procédés en phase liquide comme les hydrogénations, les oxydations, les halogénations... ou encore les procédés de lavage de gaz (H₂S, SO₂, NO_x, Cl₂, HCl, HF, COV (*))... dans la lutte contre la pollution de l'air, voire les procédés biologiques ou les procédés de fabrication de produits purs.

Nota :

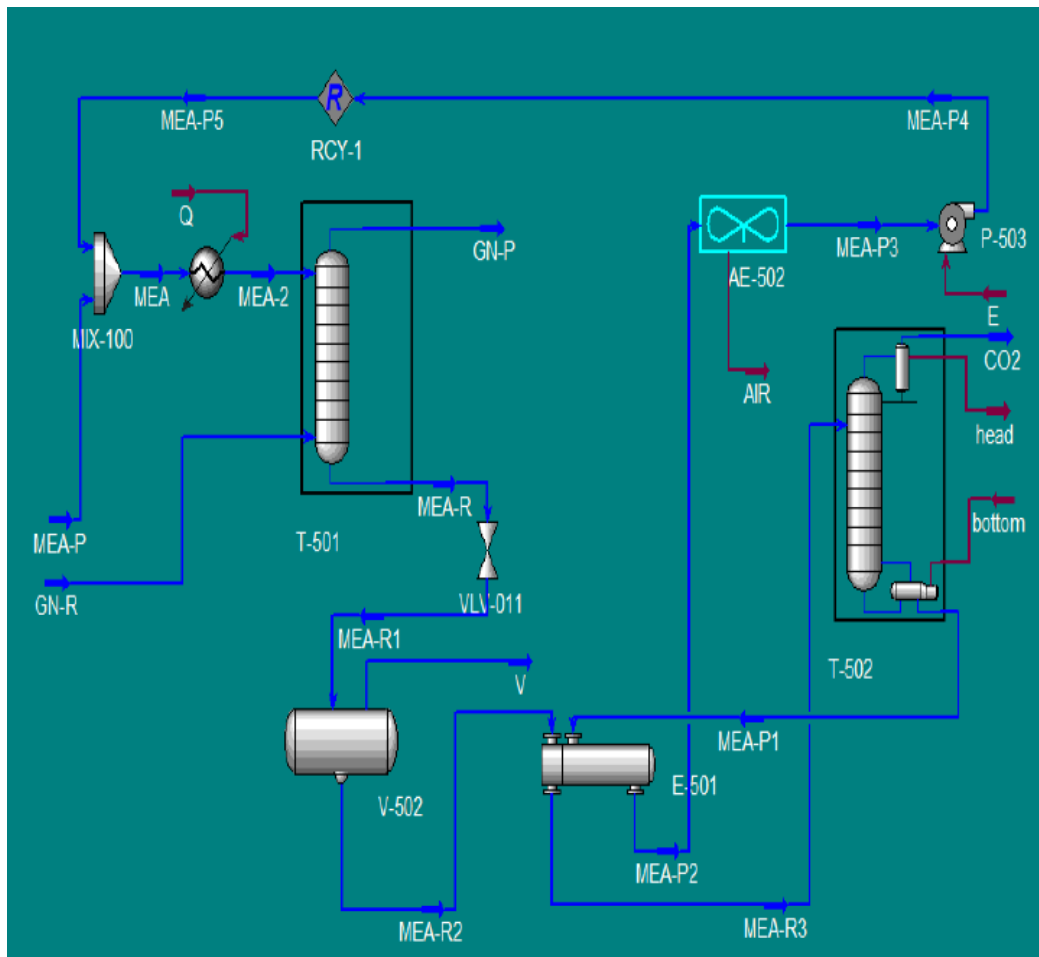
(*) COV : composés organiques volatils.

Les performances globales de l'absorbant, rendements et sélectivité, dépendent des phénomènes mis en jeu :

- équilibres thermodynamiques à l'interface (solubilités) ;
- lois de transport dans les phases (diffusivités) ;

- lois de transfert au voisinage des interfaces (coefficients de transfert, aires interfaciales) ;
- cinétiques des réactions chimiques (schémas réactionnels, constantes cinétiques, ordres de réactions).

Schéma du procédé de décarbonatation du gaz naturel :



Légende :

T-501 : absorbeur.

VLV-011 : valve de détente.

V- 502 : ballon de détente des hydrocarbures.

E-501 : échangeurs à MEA.

532-C : refroidisseur de MEA.

P-503 : pompe de solution MEA.

T-502 : colonne de régénération.

RCY-1 : recycleur.

GN-R : gaz naturel riche en CO₂.

GN-P : gaz naturel pauvre en CO₂.

MEA-P : monoéthanolamine pauvre.

MEA-R : monoéthanolamine riche.

II.5.2. Calcul d'une colonne d'absorption

Le calcul quantitatif et qualitatif d'une colonne d'absorption nécessite les connaissances suivantes :

a/ Données de base

Comme données de base il faut connaître :

- La capacité de traitement qui est exprimée en débit massique ou molaire du gaz riche.
- La composition du gaz riche.
- La température et la pression de service.
- Le pourcentage molaire de CO_2 dans le gaz pauvre.

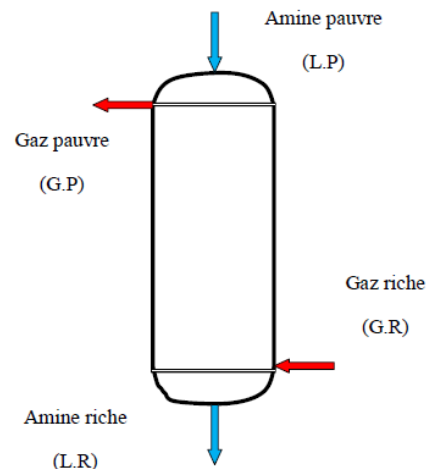


Fig. II.3 Schéma d'un absorbeur

b/ Bilan de matière de l'absorbeur

Le bilan de matière global de l'absorbeur est donné par la relation:

$$G_R + L_P = G_P + L_R \quad (II.1)$$

En utilisant les abaques et la pression partielle de (CO_2) dans le gaz riche, on tire le taux d'absorption (T_{Abs}) qui est :

$$T_{Abs} = \frac{N_{(CO_2)}(absorbés)}{N_{(MEA)}(pauvre)} \quad (II.2)$$

c/ Bilan thermique de l'absorbeur

Le bilan thermique de l'absorbeur comprend les débits calorifiques entrants et sortants en ajoutant comme débit calorifique entrant l'effet thermique de l'absorption (chaleur d'absorption), alors on peut écrire :

$$Q_{L.P}^* + Q_{G.R}^* + Q_{Abs}^* = Q_{L.R}^* + Q_{G.P}^* \quad (II.3)$$

Les débits calorifiques du gaz et/ou du liquide sont généralement connus en connaissant leurs températures leurs débits massiques et leurs chaleur massiques soit à l'entrée ou à la sortie, donc généralement on a :

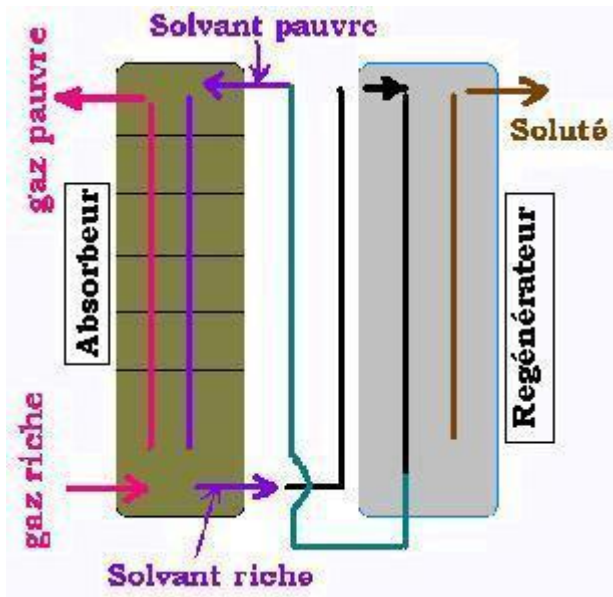
$$Q_L^* = m_L^* C_{pL} T_L \quad (II.4)$$

Et aussi :

$$Q_G^* = m_G^* C_{pG} T_G \quad (II.5)$$

Les chaleurs massiques du gaz et de l'absorbant respectivement : C_{pG} et C_{pL} sont évaluées entre la température d'entrée et celle de la sortie.
 Pour évaluer la température de sortie de l'absorbant riche, on tiendra compte de la chaleur d'absorption :

$$T(\text{sortie})_{L,R} = T(\text{entrée})_{L,P} + \frac{Q_{Abs}^*}{m_{L,R}^* C_{pL,R}} \quad (II.6)$$



II : Adsorption (déshydratation des gaz :GPL & GN)

Introduction

Les techniques d'adsorption sont largement répandues dans l'industrie. Elles sont souvent conduites en lit fixe, de manière cyclique. Les procédés d'adsorption trouvent des applications aussi bien dans le domaine du traitement des liquides que dans celui des gaz.

Dans le domaine du traitement des liquides, ces procédés sont utilisés pour le séchage, l'élimination des goûts ou des odeurs dans les eaux de consommation, l'épuration des eaux résiduaires ou des effluents industriels, l'élimination des composés organiques volatiles. Ils sont également utilisés dans les industries chimique et pharmaceutique.

Dans le domaine des gaz, les applications sont nombreuses : désulfuration du gaz naturel, production d'oxygène et d'azote à partir de l'air, purification d'hydrogène de procédés, désodorisation, élimination de gaz toxiques (masques à gaz), récupération et/ou concentration de Composés Organiques Volatils (COV)...

I- Adsorption physique et chimique

Lorsqu'un gaz est mis en contact avec une surface solide, une partie des molécules se fixe sur la surface pour former une couche adsorbée. Le solide est généralement appelé substrat ou adsorbant. Les molécules adsorbées forment ce qu'on qualifie d'adsorbat. La nature des forces mises en jeu permet de distinguer deux types d'adsorption :

L'adsorption physique ou physisorption est due à des forces de van der Waals, responsables des attractions moléculaires dans tous les gaz et de leur condensation sous forme de liquide ou de cristaux moléculaires. La formation d'un film physisorbé peut être comparée au phénomène de condensation d'une vapeur en liquide.

L'adsorption chimique ou chimisorption entraîne un transfert d'électrons entre le solide et le gaz. C'est une véritable réaction chimique. Plusieurs critères permettent de distinguer entre ces deux phénomènes, parmi lesquels on peut citer :

- **La physisorption** est un phénomène général qui se produit avec tout **système gaz solide ou gaz-liquide** quand les conditions de température et de pression sont convenables (où l'effet de l'agitation thermique est atténué). Par contre, la chimisorption ne se produit que si les molécules de gaz et les atomes de surface peuvent former des liaisons fortes.

- **La physisorption** est un phénomène réversible, comme le phénomène de condensation. Les molécules adsorbées peuvent être enlevées de la surface ou désorbées en abaissant la pression par un simple pompage. La vitesse de désorption quant à elle, dépend de la structure du solide et parfois des propriétés de condensation du gaz ; elle peut donc se révéler lente en raison du phénomène de diffusion. **En revanche, le retrait d'une couche chimisorbée** nécessite des conditions plus dures. Parfois, ce processus peut même être irréversible, comme c'est le cas par exemple **du système oxygène- charbon de bois**, dans lequel la désorption produit du CO et du CO₂ et non de l'oxygène.

- **Généralement**, l'adsorption d'un gaz est un phénomène exothermique, avec une chaleur de physisorption inférieure à 40 kJ.mol⁻¹, qui est du même ordre de grandeur que la chaleur de liquéfaction. En revanche, la chaleur de chimisorption est souvent supérieure à 100 kJ.mol⁻¹.

I.1. Les adsorbants

Le choix d'un adsorbant dépend de beaucoup de critères à commencer par sa capacité d'adsorption et la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption est elle-même fonction de la concentration de l'adsorbat et des conditions opératoires lors de l'adsorption (température, pression, composition du gaz à traiter...). Un critère également très déterminant est le degré de sélectivité souhaité. Les propriétés mécaniques et thermiques de l'adsorbant doivent aussi être prises en compte : résistance mécanique, chaleur d'adsorption, résistance thermique, conductivité thermique... Enfin, le prix de l'adsorbant constitue aussi l'un des principaux critères de choix d'un adsorbant [34].

Ce choix est souvent limité à des matériaux poreux dont les plus traditionnels sont les charbons actifs, les alumines activées, les gels de silice, les argiles activées et les zéolites. Il s'agit d'adsorbants physiques qui sont de loin les plus utilisés. Des adsorbants chimiques suscitent néanmoins de plus en plus d'intérêt.

0

Adsorbant	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbons actifs	400 à 2 000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
Tamis moléculaire carbonés	300 à 600	0.3 à 0.8	0.35 à 0.5
Zéolites	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

La **quantité adsorbée** (la quantité de gaz retenue à la surface d'un adsorbant) dépend :

- de l'étendue de l'interface solide/gaz
- de la pression du gaz
- de la température

L'*isotherme d'adsorption* est caractéristique du couple adsorbant/adsorbable étudié : Les équilibres d'adsorption sont représentés par les courbes donnant la quantité adsorbée (n^a) par gramme d'adsorbant (m_s), en fonction de la pression d'équilibre p ou la pression relative d'équilibre p/p_0 à une température T donnée

Les charbons actifs

La fabrication et l'utilisation des charbons actifs datent du dix-neuvième siècle. Ils sont préparés à partir de matières contenant du carbone comme le bois, le charbon, le coke de pétrole, la noix de coco ou les noix de certains fruits. Dans un premier temps, du charbon de bois est produit par simple pyrolyse. Ce dernier est ensuite oxydé par de la vapeur d'eau pour produire une structure microporeuse. La qualité d'un charbon actif dépend étroitement de la nature du précurseur de l'oxydation ainsi que des conditions de traitement du charbon initial.

Les alumines activées

Elles sont obtenues par déshydratation de l'hydroxyde d'aluminium(III), appelé hydrargillite, de formule $\text{Al}(\text{OH})_3$. La déshydratation peut avoir lieu à 250 °C. Dans ce cas, elle est très lente. Par contre, elle est très rapide vers 1000 °C. On obtient une structure poreuse ayant une grande surface spécifique (300 à 400 m^2/g). Il s'agit d'un adsorbant à grande affinité pour l'eau et les molécules organiques très polaires. Grâce aux groupements Al-OH qui couvrent la surface des pores, l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Elle est fortement exothermique. Ces alumines sont très utilisées industriellement notamment pour le séchage des gaz et des liquides ou comme catalyseurs dans le procédé Claus (production de soufre à partir de H_2S). Annuellement, près de 75.000 tonnes d'alumines activées sont produites.

Les gels de silice

Il s'agit d'une forme synthétique amorphe de l'acide silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$. Ce sont des réseaux rigides et continus de particules sphériques de silice colloïdale. Ces gels ont des structures poreuses très riches en SiO_2 . Leur distribution de taille de pores dépend de leur méthode de préparation. Commercialement, les gels de silice sont préparés en mélangeant une solution de silicate de sodium avec un acide minéral comme l'acide sulfurique. La réaction produit une dispersion concentrée de particules finement divisées de SiO_2 hydratées. Il existe principalement deux types de gels de silice: les microporeux, assez hydrophiles, avec une surface spécifique de 750 à 850 m^2/g et un diamètre moyen des pores de 22-26 Å et les macroporeux caractérisés par une surface spécifique de l'ordre de 300-350 m^2/g et une taille des pores entre 100 et 150 Å. Comme les alumines activées, les gels de silice sont très employés pour des opérations de séchage. Ils sont également utilisés comme phase stationnaire pour la chromatographie. Dans le monde, on produit environ 25.000 tonnes de gels de silice par an.

Les argiles activées

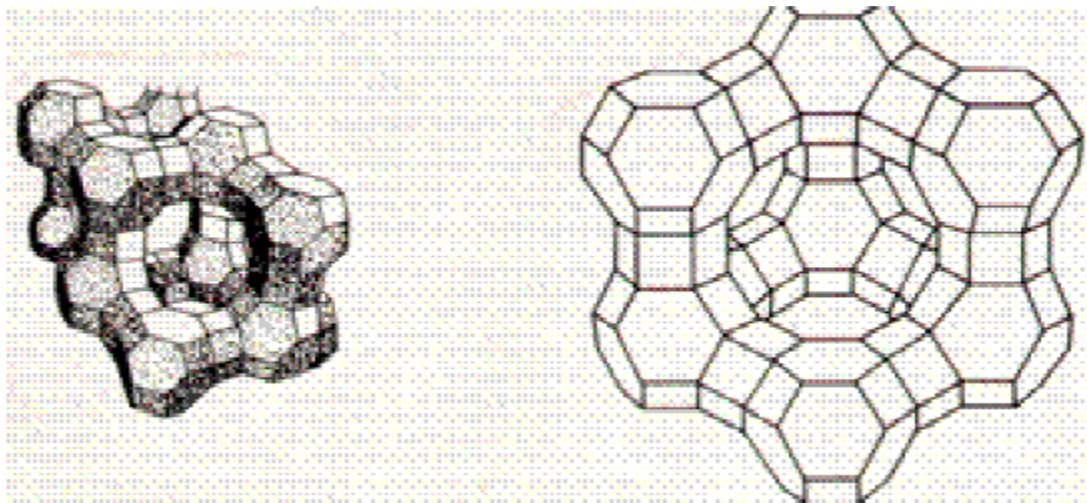
Ce sont des alumino-silicates obtenus en traitant de l'argile avec de l'acide sulfurique très concentré pour accroître les espaces entre les plaquettes d'argile et éliminer les sels minéraux qui s'y trouvent. Après son traitement à l'acide, l'argile est séchée et chauffée à 400-450 °C pendant plusieurs heures. Ainsi on obtient une argile à grande surface interne utilisée principalement pour le séchage. La production mondiale d'argiles activées dépasse les 400.000 tonnes par an.

Les zéolites

En 1997, l'Association Minéralogique Internationale (IMA) définit les zéolites comme des « substances cristallisées ayant une structure constituée de tétraèdres interconnectés, chacun consistant en 4 atomes d'oxygène emprisonnant un cation (habituellement Si ou Al) ».

Ce sont des alumino-silicates microporeux de formule globale $(AlO_2M, nSiO_2)$ ($n \geq 1$) où M est souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux.

D'après Coombs et al [7], le groupe des zéolites rassemble 83 espèces. La première zéolite naturelle fut découverte en 1756 par le suédois Cronstedt et la première zéolite synthétique fut obtenue par Deville en 1862. Les zéolites sont utilisées pour leur propriété d'échange d'ions mais également comme adsorbants, tamis moléculaires ou comme catalyseurs.



Exemples de structures de zéolites (zéolites de type X et Y)

En théorie, les zéolites sont des adsorbants pouvant être utilisés pour le traitement et la séparation de n'importe quel type de mélange gazeux. La séparation se fait en fonction de la taille. Il s'agit, du moins en théorie, d'une sorte de tamisage. Il suffit que les molécules de gaz aient une taille moléculaire plus petite que les cavités de la zéolite pour qu'elles soient retenues. Beaucoup de procédés industriels utilisent déjà les zéolites comme adsorbants. Parmi ces procédés, on pourrait citer le traitement de l'air pour la production de l'oxygène et l'azote, la purification de l'hydrogène, la séparation des n-paraffines des chaînes branchées et des hydrocarbures cycliques, la séparation des hydrocarbures aromatiques et le séchage. Il est à noter qu'il se fabrique environ 150.000 t.an⁻¹ de zéolites pour adsorption.

Adsorption d'un gaz par un solide :

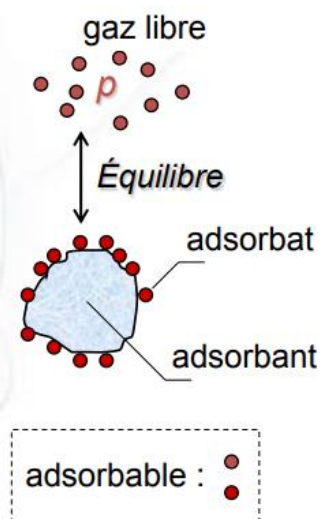
L'*adsorption* est un phénomène tout à fait général qui se produit chaque fois qu'un gaz est en contact avec un solide

Les molécules gazeuses sont retenues par les atomes superficiels du solide et se concentrent à sa surface

AD-sorption - un phénomène de surface

AB-sorption - le gaz pénètre dans la masse du solide

La *désorption* est la libération des gaz ou vapeurs retenus par adsorption à la surface d'un solide



Deux types de forces sont responsables des interactions qui peuvent s'établir entre le solide adsorbant et le gaz adsorbable :

Adsorption physique ou **Physisorption**

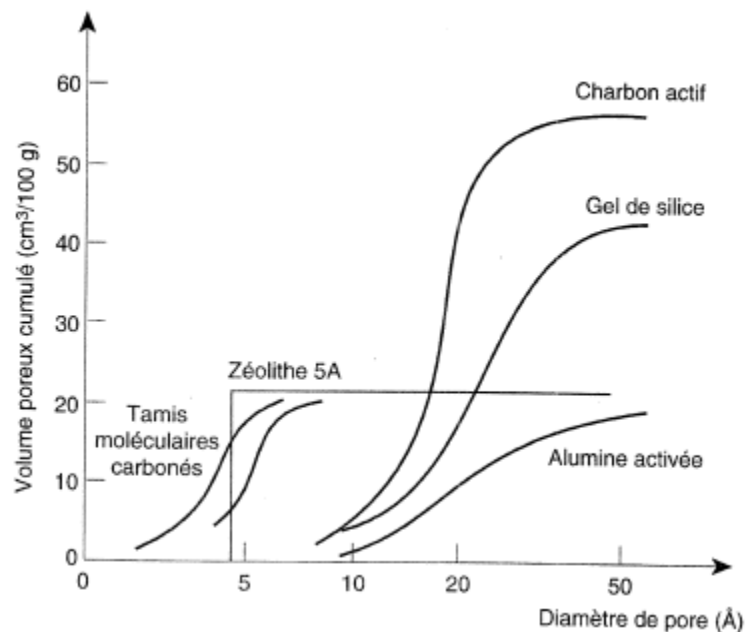
- est due à des **forces d'interaction moléculaire** (forces Van der Waals)
- présente une certaine similitude avec la **condensation d'une vapeur** et ne change pas les propriétés du matériau étudié
- est effectuée à une température constante voisine de la température de liquéfaction de l'adsorbant

Adsorption chimique ou **Chimisorption**

- met en jeu un **échange d'électrons** entre l'adsorbant et les couches atomiques superficielles de l'adsorbant (elle suppose la formation d'un composé chimique à la surface du solide, comme dans le cas d'une réaction chimique)
- modifie les propriétés du solide étudié

Physisorption : le gaz adsorbé se comporte souvent comme un liquide bidimensionnel

Chimisorption : l'adsorption est fortement localisée



Distribution en tailles de pores des principaux adsorbants

✓ **Adsorption physique :**

Dite physisorption. C'est un phénomène réversible résultant de l'existence des forces d'attractions électrostatique de type "Van der Waals". L'énergie mise en jeu dans ce cas est faible. Elle est de l'ordre de 2 à 10 Kcal/ mol .

✓ **Adsorption chimique :**

Dite chimie sorption. C'est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 Kcal/ mol.

La comparaison des deux types d'adsorption pourrait être appréciée à partir du tableau suivant.

Différences entre l'adsorption physique et chimique

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5à10Kcal/mol	20à100Kcal/mol
Température de processus	Inférieur à la température d'équilibre	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La désorption	Plus ou moins parfait	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouche	Formation de monocouche

Thermodynamique de l'adsorption

Adsorption des corps purs

Pour caractériser les phénomènes d'adsorption, on exprime la quantité adsorbée sous la forme

$$Q = f(P, T)$$

Où Q peut être exprimée en mol/g ou en g/g (soit mol/Kg ou Kg/Kg en système SI). A une température fixée, on parle d'isotherme d'adsorption.

Isothermes d'adsorption :

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté retenue par le solide (Q_e) et la concentration à l'équilibre en soluté (C_e).

On peut calculer la quantité de soluté adsorbée à l'aide de l'équation suivante :

$$Q_e = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{m}$$

- Où
- V** : Volume de la solution (l) ;
 - m** : Masse de solide adsorbant utilisé (g) ;
 - C₀** : Concentration initiale en phase liquide (mg/l) ;
 - C_e** : Concentration à l'équilibre (mg/l).

Equilibre d'adsorption monoconstituant

L'information sur l'équilibre d'adsorption est indispensable dans l'étude de la cinétique d'adsorption comme pour l'analyse et la compréhension des résultats expérimentaux notamment en colonnes. Elle l'est également pour le dimensionnement de procédés d'adsorption à l'échelle industrielle mais aussi de pilotes à l'échelle laboratoire.

Le phénomène d'adsorption est généralement représenté par une courbe dite « isotherme d'adsorption ». Cette dernière n'est autre que la variation, à une température constante, de la quantité q adsorbée ou fixée par un solide en fonction de la pression P du composé à adsorber à l'équilibre d'adsorption. Pour un système gaz-solide donné, la quantité adsorbée q à l'équilibre est fonction de la température et de la pression : $q = f(P, T)$

En accord avec la loi de Van't Hoff, le déplacement d'équilibre par augmentation de la pression à température constante se fait dans le sens d'une diminution du volume. La phase adsorbée étant plus dense que la phase gazeuse, le déplacement se fait dans le sens de l'adsorption. Ainsi, l'isotherme q(P) est une courbe continûment croissante.

Les isothermes d'adsorption ont été classées en 5 types par Brunauer, Deming, Deming et Teller. C'est une classification arbitraire connue sous le nom de « classification

B.D.D.T). Un 6^{ème} type d'isotherme a été ajouté à cette classification plus tardivement. Les différents types d'isothermes seront présentés plus loin dans cette partie.

De nombreuses théories et modèles ont été développés pour l'interprétation des isothermes d'adsorption. Les équations obtenues sont utilisées pour la prédiction de quantités adsorbées à partir d'un nombre limité d'expériences. Cependant dans certains cas cette prédiction est très délicate. En effet, presque toutes ces équations ont été obtenues par rapport à des hypothèses concernant un modèle physique du système d'adsorption. Ces modèles sont pour la plupart des résultats d'observations expérimentales. Par conséquent, le changement de couple adsorbant/adsorbé ou simplement des conditions opératoires peut complètement changer le mécanisme de l'adsorption. Par exemple, dans le cas des charbons actifs, les adsorbants qui sont de loin les plus utilisés et les plus étudiés, bien qu'il y ait énormément de données expérimentales d'adsorption disponibles, il n'existe que peu de références de choix et ce à cause de la complexité de la structure poreuse de ces adsorbants.

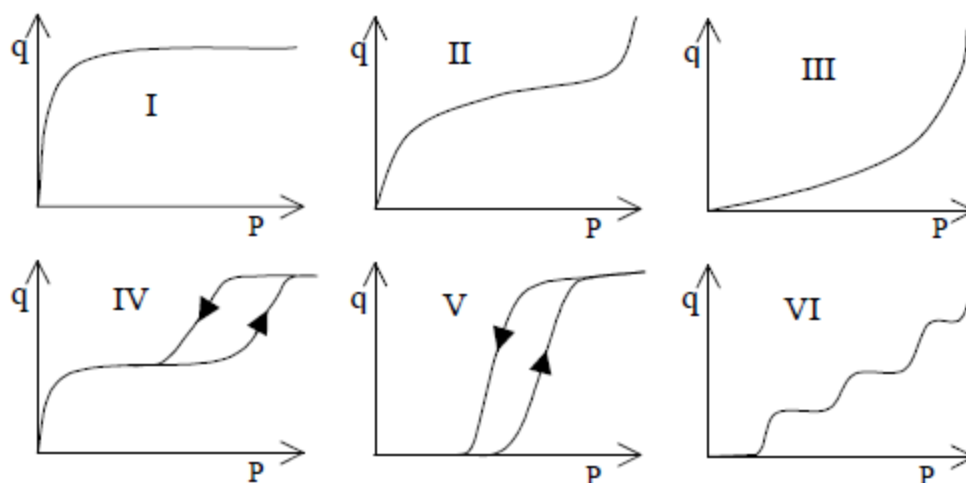
Les différents modèles utilisés pour décrire les équilibres d'adsorption peuvent être classés suivant plusieurs approches théoriques [48] en particulier :

- L'approche de Langmuir, basée sur l'équilibre dynamique du système [25]
- L'approche de Gibbs, basée sur la thermodynamique de la phase adsorbée [14]
- La théorie du potentiel, où les molécules adsorbées subissent un champ de potentiel de la part de l'adsorbant leur permettant de s'adsorber et de former un film à la surface de l'adsorbant [32] [33]

Classification des isothermes d'adsorption

La première classification des isothermes de Brunauer et *al.* [4] a été reprise par une classification officielle de l'IUPAC [18] incluant 6 isothermes et les différentes boucles d'hystérésis.

Les isothermes d'adsorption les plus couramment exploitées sont illustrées sur la figure ci-dessous



Classification B.D.D.T. des isothermes selon Brunauer et al.

Les isothermes de type I et II sont les plus souvent rencontrées en séparation des gaz. Le type I s'apparente à l'isotherme de Langmuir. Il est principalement rencontré dans le cas de solides essentiellement microporeux pour lesquels la taille des pores est proche de la taille de la molécule d'adsorbat. L'adsorption a lieu en couche mono moléculaire et se traduit par un phénomène de saturation (aplatissement du haut de l'isotherme). Tous les autres types supposent la formation d'une multicouche. Le type II est souvent rencontré dans le cas d'une adsorption sur un solide non poreux ou macroporeux. Le type III qui s'apparente au type II correspond à un cas où l'adsorption est très peu énergétique. Pour le type II et III, l'adsorption se fait par couche jusqu'à la condensation capillaire. Les isothermes de type IV et V présentent une altération de la forme typique des types II et III à des pressions relatives intermédiaires ainsi qu'un phénomène d'hystérèse dû à la présence de mésopores dans lesquels prend place une condensation anticipée. L'isotherme à marche (type VI) est obtenue sur des surfaces très homogènes. Elle traduit à la fois la formation de couches successives et les changements de phase ainsi que les réarrangements dans l'organisation de chaque couche.

Les isothermes d'adsorption sont utilisées pour comprendre les mécanismes d'équilibre entre adsorbat et adsorbant en traçant la quantité de soluté adsorbé en fonction de la concentration à l'équilibre. Elles peuvent être simulées par un modèle empirique (Freundlich, Equation 8 (Freundlich, 1906)), ou par un modèle théorique (Langmuir, Equation 9 (Langmuir, 1918)). Le premier modèle nécessite deux hypothèses : les molécules sont distribuées sur la surface selon la loi de Boltzmann et les énergies d'adsorption sont très supérieures à l'énergie thermique. Les hypothèses du modèle de Langmuir sont que l'adsorption doit être monocouche avec une molécule par site à l'équilibre et que la vitesse d'une molécule pour s'adsorber est égale à la vitesse pour se désorber. Il est supposé que tous les sites sont équivalents et qu'il n'y a pas d'interactions latérales entre les molécules adsorbées.

Approches pour les modèles d'isotherme d'adsorption

➤ *Approche de Langmuir*

- Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir reste, de nos jours, l'un des modèles formellement le plus simple pour décrire la physisorption et la chimisorption. Il s'agit d'une vision dynamique du processus d'adsorption local.

Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes [25] :

- Chaque molécule adsorbée occupe un site actif bien localisé
- Un site actif ne peut contenir qu'une et une seule particule adsorbable
- Tous les sites sont énergétiquement équivalents
- Il n'y a aucune interaction entre deux particules adsorbées sur des sites voisins

L'isotherme de Langmuir est obtenue en considérant qu'à l'équilibre les vitesses d'adsorption v_{ads} et de désorption $v_{dés}$ sont égales.

Etant donné qu'un site occupé par une particule adsorbable devient inaccessible pour une autre particule, la vitesse d'adsorption v_{ads} est proportionnelle au nombre de sites libres et à la fréquence de collision des molécules avec la surface.

$$v_{ads} = \alpha \cdot \gamma \cdot (1 - \theta) \quad (16)$$

où α est la probabilité d'adhésion à la surface, θ le taux de recouvrement de l'adsorbant et γ la fréquence de collision des molécules de gaz sur la surface de l'adsorbant

Sachant que le taux de recouvrement θ est égal à $\frac{q}{q_m}$, l'équation de l'isotherme de

Langmuir est obtenue suivant :

$$\theta = \frac{q}{q_m} = \frac{KP}{1 + KP}$$

Approche de Gibbs

L'équilibre d'adsorption peut être décrit par une approche thermodynamique dite « approche de Gibbs ». Pour cela, il est nécessaire de considérer la phase adsorbée comme une phase à part entière, tout comme une phase liquide ou gazeuse. Cette hypothèse est en général vérifiée, même si les limites entre une phase adsorbée et les phases liquide et gazeuse sont quelque peu diffuses. Une fois cette hypothèse admise, les équations fondamentales de la thermodynamique peuvent être appliquées aux équilibres d'adsorption [38].

$$n_s \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T = \frac{RT}{P} n_a \quad \text{et} \quad A \left(\frac{\partial \pi}{\partial P} \right)_T = \frac{RT}{P} n_a$$

L'équation (53) donne les 2 formes de l'isotherme d'adsorption de Gibbs. Cette dernière est une relation générale entre la pression du gaz, la pression d'étalement et la concentration de la phase adsorbée. Or la pression d'étalement n'est pas mesurable directement. Pour cela, une relation entre concentration de la phase adsorbée et la pression d'équilibre serait plus utile. Comme les systèmes gazeux qui sont caractérisés par une équation d'état $V = V(P, T)$, la phase adsorbée peut être caractérisée par une équation d'état en termes de surface recouverte par l'adsorbat, $A = A(\pi, T)$. C'est ainsi que l'expression de l'isotherme sera obtenue.

➤ Théorie du potentiel

Le concept de la théorie du potentiel a été énoncé et vérifié expérimentalement par Polanyi *et al.* [32] [33] et développé par Dubinin [11]. Les isothermes dérivées de cette théorie trouvent une utilité dans l'interprétation de l'adsorption par condensation capillaire ou par remplissage de pores [48]. Elles sont particulièrement adaptées au cas de l'adsorption sur des matériaux microporeux comme les charbons actifs. Cette théorie du potentiel est plus générale que les deux précédentes. Elle permet de prédire l'adsorption multicouche sur des surfaces non uniformes du point de vue énergétique.

Une troisième approche a été développée par Dubinin *et al.* (1960, 1965) à partir d'un postulat proposé initialement par Polanyi (Adamson, 1976). Les isothermes issues de cette théorie trouvent leur utilité dans la mesure des volumes microporeux et l'obtention de la courbe caractéristique, supposée indépendante de la température.

Polanyi a le premier représenté le champ de forces de la surface par des contours équipotentiels au-dessus de la surface, l'espace compris entre deux surfaces équipotentiels correspondant à un volume adsorbé constant. Les molécules adsorbées dans les micropores sont considérées comme en phase liquéfiée par le champ de force de l'adsorbant, donc les propriétés de cette phase liquide diffèrent de celles d'une phase liquide saturée. La différence d'énergie libre entre la phase adsorbée et la phase liquide à la même température est appelée **potentiel d'adsorption** ϵ et se calcule de la façon suivante :

$$\epsilon = RT \ln \left(\frac{f^\sigma}{f} \right) \approx RT \ln \left(\frac{P^\sigma}{P} \right)$$

où f^σ est la fugacité en phase vapeur et f la fugacité en phase adsorbée. ϵ s'exprime en J/mol.

Pour un système donné adsorbat-adsorbant, il y a une seule relation, indépendante de la température, entre le volume adsorbé W (m^3/kg) et le potentiel d'adsorption ϵ :

$$W = f(\epsilon)$$

Adsorption des mélanges

Les modèles et les corrélations décrivant l'adsorption compétitive sont très importants pour le design des unités de séparation; ils doivent être capables de prédire les quantités adsorbées pour chacun des constituants du mélange à partir des isothermes de corps purs, dans le domaine de pression et de température du procédé.

On peut utiliser les **équations de type Langmuir** : ces équations peuvent être facilement étendues au domaine des mélanges. Pour une présentation plus facile, la méthode sera donnée pour un binaire dans ce qui suit.

Le taux de couverture du constituant 1 est donné par la formule suivante :

$$\Theta_1 = \frac{B_1 p_1}{1 + B_1 p_1 + B_2 p_2} \quad (10.13)$$

p_i représentant la pression partielle du constituant i .

Le taux de couverture du deuxième constituant est obtenu de façon analogue.

Pour calculer la quantité adsorbée de chacun des constituants, il suffit d'utiliser la relation $\Theta_i = q_i/q_{i,\max}$, mais Broughton (1948) et Kemball *et al.* (1948) ont démontré que pour conserver à l'équation de Langmuir sa validité thermodynamique, il était nécessaire que pour tous les constituants : $q_{i,\max} = q_{j,\max}$.

De la même façon, le **modèle de Langmuir-Freundlich** peut être appliqué aux mélanges :

$$\Theta_i = \frac{B_i p_i^{1/n_i}}{1 + \sum_{j=1}^n B_j p_j^{1/n_j}} \quad (10.14)$$

Chaleur d'adsorption

L'adsorption est toujours accompagnée d'un dégagement de chaleur. Dans l'adsorption physique, il est égal à la chaleur latente de condensation de l'adsorbat, augmentée de la chaleur de mouillage de l'adsorbant. La chaleur de mouillage n'intervient pleinement que pour les premières molécules adsorbées et l'on constate que la chaleur d'adsorption diminue au fur et à mesure de l'adsorption, pour finalement se rapprocher de la chaleur de condensation. La connaissance de cette valeur est importante pour la simulation de procédés, car elle intervient dans les bilans enthalpiques ou bilans de chaleur.

On doit distinguer trois différentes valeurs :

- la chaleur totale d'adsorption pour une quantité adsorbée déterminée;
- la chaleur différentielle d'adsorption (dh_{ads}) relative à l'adsorption d'une molécule de gaz à une température et un taux de couverture donnés : $d(\ln P)/dT = dh_{\text{ads}}/RT^2$;
- la chaleur intégrale d'adsorption.

Les phénomènes de transfert dans les adsorbateurs

Comportement dynamique des adsorbeurs : profils de lits et courbes de perçage

La nature essentiellement non stationnaire des procédés d'adsorption en fait leur particularité et c'est pourquoi, lors de l'étude de ces procédés, il est nécessaire de réaliser des études dynamiques de l'adsorption en conditions proches des conditions réelles d'un point de vue hydrodynamique. Ces études de chromatographie frontale consistent en général en la mesure des débits de sortie en réponse à l'injection d'un échelon (courbes de perçage ou *breakthrough curves*) ou d'un créneau (*pulse test*) (fig. 10.10).

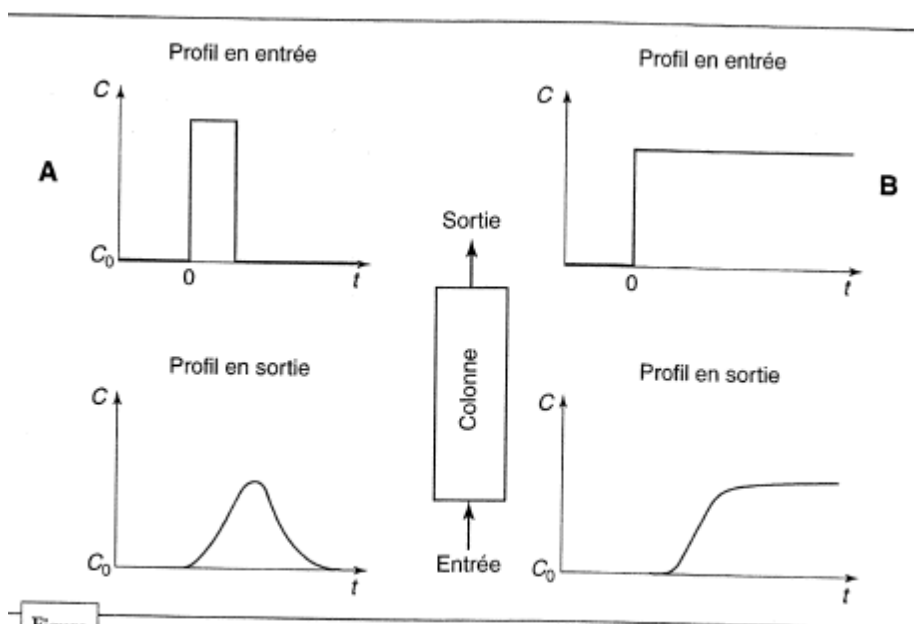


Figure
10.10

Expérimentation dynamique. A. Réponse à une impulsion (*pulse test*).
B. Réponse à un échelon. Courbe de perçage (*breakthrough curve*).

La concentration de l'adsorbant en chaque point du lit à tout instant est fonction de l'avancement du front d'adsorption dans le lit. La forme et l'abscisse des courbes de perçage est un élément crucial pour le design de procédés d'adsorption où alternent des cycles d'adsorption et de désorption, sans que le front de saturation ne doive percer à l'extrémité du lit. En effet, un front d'adsorption le plus raide possible est recherché pour obtenir une meilleure efficacité du lit. La modélisation d'une courbe de perçage pour un gaz contenant un seul adsorbant se réalise par la résolution des équations de bilans matière et thermique dans les deux phases (fixe et mobile ou adsorbée et gazeuse) et de nombreuses publications dans la littérature traitent ce problème particulier (Ruthven, 1984; Rodrigues et Tondeur, 1981). En revanche, les courbes de déperçage relatives à la désorption des espèces adsorbées font l'objet de très peu de littérature (Basmadjian, 1975). La forme de la courbe de perçage vient bien entendu de la nature et du type de l'isotherme, mais les résistances au transfert de masse et de chaleur tendent à rendre le front plus dispersif.

Différentes techniques de mise en œuvre de l'adsorption

Comme on l'a vu dans le tableau 10.1, les procédés d'adsorption peuvent être classés en fonction de nombreux critères. La méthode de régénération de l'adsorbant et l'arrangement mécanique de l'unité sont les caractéristiques les plus importantes pour décrire les techniques de base de mise en œuvre de l'adsorption.

Méthodes de régénération de l'adsorbant

Quatre méthodes sont utilisées pour désorber les produits adsorbés. La figure 10.16 montre qu'une diminution de la quantité adsorbée à l'équilibre peut être obtenue, soit en augmentant la température, soit en diminuant la pression partielle (ou la concentration) de l'adsorbant, ou encore par une combinaison de ces moyens.

- **Augmentation de la température :** elle est généralement effectuée en balayant le lit avec un gaz préchauffé (parfois un liquide). Dans la plupart des cas, l'effet d'augmentation de la température est donc amplifié par l'effet de diminution de la pression partielle. Cette méthode est à la base des procédés TSA (*Temperature Swing Adsorption*), qui sont fondamentalement de type cyclique lent en raison du temps nécessaire pour réchauffer et refroidir les lits.

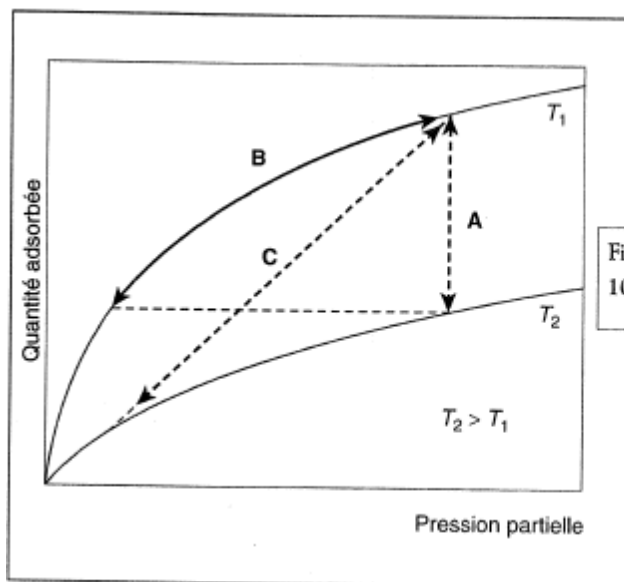


Figure 10.16

Méthodes de régénération d'un adsorbant.
 A. Augmentation de la température (TSA).
 B. Diminution de la pression (PSA) ou purge par un gaz inerte.
 C. Combinaison TSA-PSA ou purge par un gaz inerte chaud.

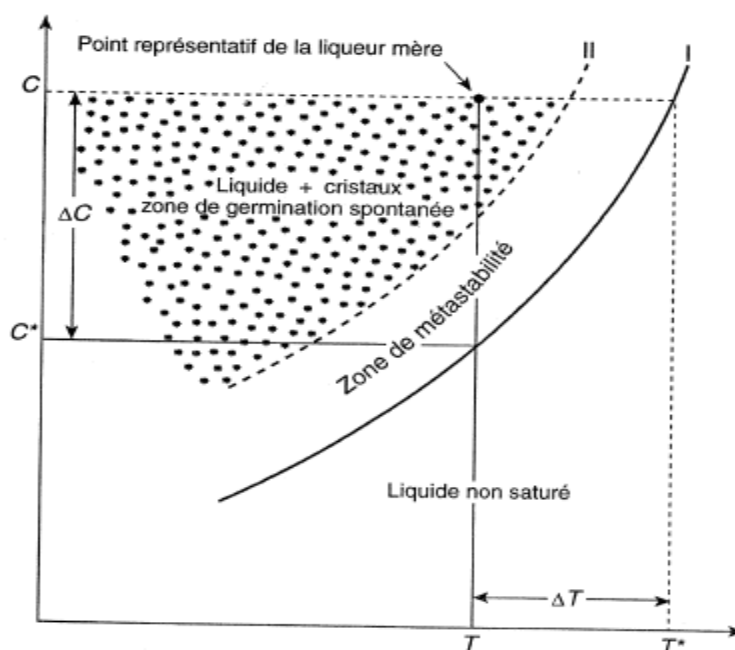
- **Diminution de la pression totale** : cette méthode est utilisée dans les procédés PSA (*Pressure Swing Adsorption*), qui fonctionnent généralement en cycles rapides adiabatiques. Elle convient lorsque l'adsorbat n'est pas trop fortement adsorbé.
- **Stripping par un inerte** : la force motrice est l'abaissement de la pression partielle de l'adsorbat sans modifier nécessairement la pression totale ou la température. Pour éviter de polluer le raffinat produit dans l'étape d'adsorption subséquente par de l'inerte emprisonné dans les volumes vides de l'adsorbeur, on utilise souvent comme gaz de purge le raffinat lui-même. Cette technique de purge est souvent utilisée en combinaison avec les techniques TSA et PSA.
- **Déplacement par un composé adsorbable** : la régénération est facilitée non seulement par la réduction de la pression partielle (ou de la concentration) de l'adsorbat mais aussi par l'adsorption compétitive de l'agent de déplacement. Celui-ci est à son tour déplacé par les espèces adsorbables au cours de l'étape d'adsorption. Cette méthode de régénération est employée lorsque l'adsorbat est très fortement lié à l'adsorbant ou présente une stabilité thermique limitée. Elle peut être mise en œuvre en phase vapeur ou en phase liquide dans des procédés cycliques, chromatographiques ou à lit mobile simulé.

III Cristallisation

La cristallisation, processus selon lequel on modifie les conditions thermodynamiques d'un système solvant-soluté de manière à précipiter au moins une partie du soluté sous forme solide, est peu utilisée à ce jour dans l'industrie pétrolière.

Équilibres liquide-solide. Écarts à l'équilibre

Si on représente sur un graphique la concentration en phase liquide d'un soluté en fonction de la température, on obtient un diagramme tel que celui présenté dans la figure



Métastabilité et sursaturation. Courbe I : courbe d'équilibre liqueur mère/cristaux. Courbe II : courbe limite de métastabilité.

La courbe I est la courbe d'équilibre vrai, telle qu'elle résulte des lois de la thermodynamique

La courbe II délimite une zone métastable. Cette zone est définie comme étant la région où il ne peut pas y avoir apparition spontanée de germes cristallins, même au bout d'un temps très long. L'imprécision de ce terme « très long » explique que la frontière délimitant la zone métastable ne puisse pas être définie avec précision : la courbe II est tracée en tiretés. Au-delà de la courbe II, la génération spontanée est possible; cette zone est parfois dénommée zone « labile ». La sursaturation peut être définie en comparant la concentration réelle du soluté régnant au sein de la phase liquide, C , à celle qui y régnerait si cette phase liquide était en équilibre avec le solide, C^* . Plusieurs expressions de la sursaturation sont possibles : C/C^* , $C - C^*$, $(C - C^*)/C^*$. Parfois même, on définit la sursaturation par $(T - T^*)$ pour une concentration donnée; il vaudrait mieux utiliser alors le terme de sous-refroidissement.