

## **Partie I : Procédés d'adsorption**

### **Chapitre 1 : Introduction à l'adsorption industrielle**

**1- Définition :** L'adsorption c'est le processus d'extraction des composés chimiques d'un liquide ou d'un gaz sur la surface d'un corps solide appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbat. Il existe deux types d'adsorption :

- L'adsorption physique ou adsorption de Van der Waals : est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée. Si les forces intermoléculaires fluide-solide sont supérieures à celles qui existent entre les molécules du fluide lui-même, il pourra y avoir condensation à la surface du solide. Cette condensation libère une quantité de chaleur un peu plus grande que la chaleur de liquéfaction normale du soluté. La substance adsorbée ne pénètre pas dans le réseau cristallin du solide mais elle reste à la surface. Toutefois, si le solide est poreux et contient de nombreuses capillarités, la substance adsorbée peut pénétrer dans les interstices.

- L'adsorption chimique ou chimisorption : résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée. A titre d'exemple, nous donnons les enthalpies de transformation accompagnant la condensation d'azote sur du fer divisé :

- liquéfaction normale  $\Delta H = - 1360$  kcal/mol

- adsorption physique  $\Delta H = - 2000$  kcal/mol

- adsorption chimique  $\Delta H = - 3500$  kcal/mol

### **2- Utilisations industrielles de l'adsorption :**

**2-1- Séparations gazeuses :** La principale opération de ce type est la déshumidification de l'air ou d'autres gaz. On peut également citer l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération de solvants et le fractionnement des hydrocarbures.

**2-2- Séparations liquides :** Dans ce type d'opération entrent l'élimination d'odeurs et des goûts, l'élimination des traces d'humidités dans les essences, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures.

### **3- Principaux adsorbants industriels :**

Les adsorbants industriels doivent avoir les qualités suivantes :

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

Les adsorbants les plus utilisés sont :

- **Les charbons actifs** : à base de carbone, préparés à haute température sont utilisés pour la régénération des solvants, la purification de CO<sub>2</sub> et des gaz industriels et le fractionnement des hydrocarbures.
- **Les oxydes d'aluminium (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O)** : sont des corps extrêmement poreux, amorphes et partiellement hydratés. Ils sont couramment employés pour le séchage des gaz et l'élimination de l'eau dans les liquides.
- **Les silices (silica gel : SiO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O)** : fabriqués à partir de solutions colloïdales d'acide silicique et employés pour le séchage des gaz et la séparation des hydrocarbures.
- **Les tamis moléculaires** : ce sont des alumino-silicates de sodium ou de calcium qui ont subi un traitement thermique pour éliminer l'eau d'hydratation. Ils sont utilisés pour le traitement des gaz ou la déshumidification des liquides organiques.

#### **4- Equilibres d'adsorption :**

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

##### **4-1- Modes de représentation :**

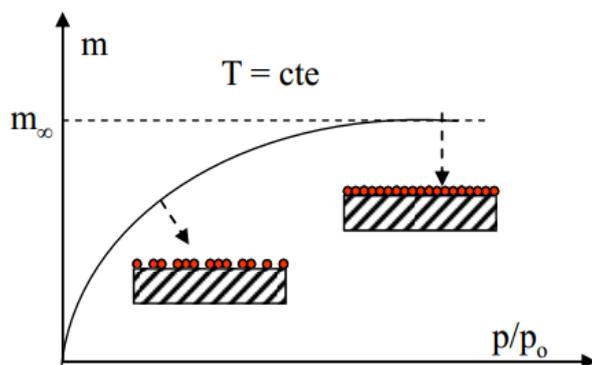
L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique. Il rend compte de la relation entre la concentration en soluté adsorbé et la concentration en soluté dans la phase fluide. Il y a trois grandes familles de représentation de l'équilibre :

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

##### **4-2- Les isothermes:**

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

- Type 1 : c'est le type de LANGMUIR. La forme est hyperbolique et la courbe  $m = f(P/P_0)$  approche asymptotiquement une valeur limite constante. Ce type d'isotherme se rencontre lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbat, caractéristique des solides non poreux ou ayant des pores de très petits (microporeux) dans lesquels les molécules de gaz ne peuvent pas pénétrer.



Remarque :

$m$  : la masse de soluté (ou le volume  $v$ ) adsorbé par l'unité de masse de l'adsorbant

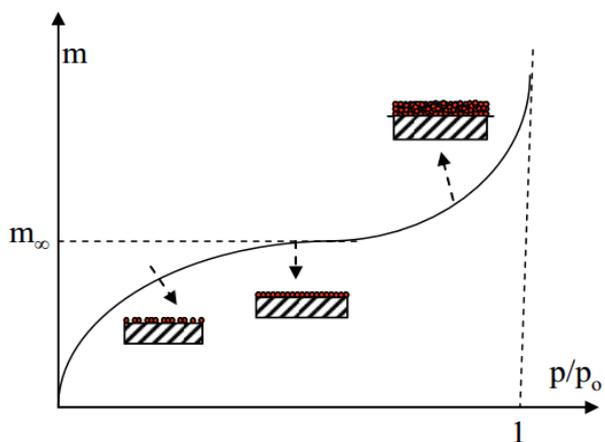
$m_{\infty}$  : la masse nécessaire pour que toute la surface d'un gramme d'adsorbant soit recouverte d'une couche monomoléculaire

$P$  : la pression partielle du soluté (gaz)

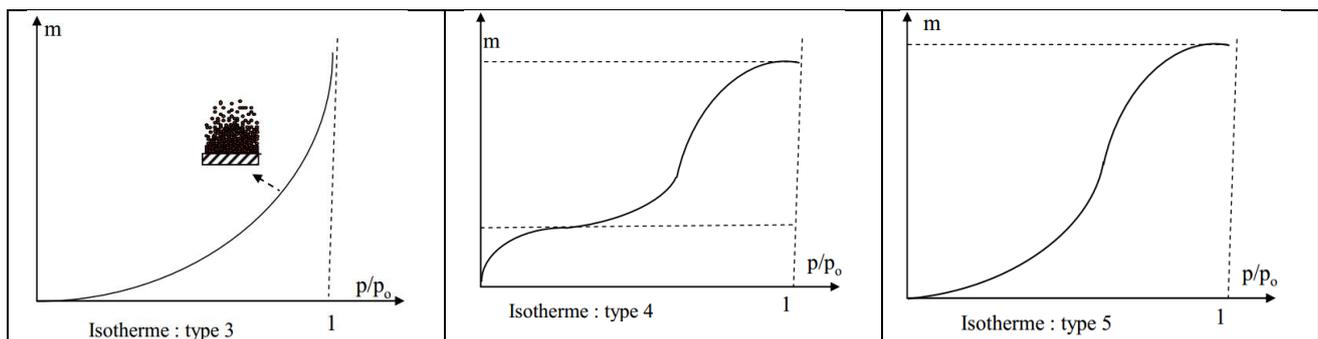
$P_0$  : la tension de vapeur du soluté ou pression de vapeur saturante ( $P < P_0$ )

$P/P_0$  l'activité ou saturation relative du soluté.

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



- Type 3, Type 4, Type 5 :



### 4-3- Equations de l'adsorption (théorie) :

#### a) Equation de LANGMUIR :

Elle s'écrit :

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

$k_L$  : constante spécifique du système

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

Si la pression partielle  $P$  est très faible, l'équation s'écrit :  $m = m_{\infty} k_L P$  (loi d'HENRY)

#### b) Equation de B.E.T :

BRUNAUER, EMMETT et TELLER ont proposé une généralisation de la théorie de LANGMUIR à l'adsorption en couche multimoléculaires à la surface du solide, elle s'écrit :

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

$C$  : constante

#### c) Equation de FREUNDLICH :

Elle s'écrit :  $m = k P^{1/n}$

$k$  et  $n$  : sont des constantes

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

$$m = k C^{1/n} \quad \text{ou} \quad V (C_0 - C_e) = k C_e^{1/n}$$

$C_0$  : la concentration initiale en soluté dans le liquide

$C_e$  : la concentration à l'équilibre en soluté dans le liquide

$V$  : volume de la solution par unité de masse d'adsorbant

### 4-4- Surface spécifique:

$$S = n_m A_m N_A$$

$S$  : surface spécifique ( $m^2/g$ )

$A_m$  : aire occupée par une molécule de gaz ( $m^2/molécule$ )

$n_m$  : capacité d'une monocouche ( $mol/g$ )

$N_A$  : nombre d'Avogadro