

Chapitre 2. Dynamique de l'adsorption

2.1. Généralités

L'importance du problème de l'adsorption dynamique ne fait aucun doute. Il suffit de rappeler brièvement quelques aspects de son application industrielle :

- ✓ La récupération des vapeurs de solvants,
- ✓ La sélection de mélanges gazeux,
- ✓ La purification des gaz et liquides, la catalyse.

Le présent chapitre ne veut aborder que l'adsorption dynamique de gaz ou de mélanges de gaz. Pour saisir la différence presque essentielle qui sépare l'adsorption dynamique de l'adsorption statique nous voulons citer le travail de B. Amphoux. Il y a lieu d'établir une distinction fondamentale entre les deux méthodes, les résultats pouvant être tout à fait contradictoires en apparence. Il obtient par la méthode statique une plus forte adsorption de l'eau par rapport aux trois premiers alcools gras. Par contre, la méthode dynamique voit ce rapport se modifier en faveur de ces derniers. Il attribue cette différence au rôle que joue la vitesse d'adsorption. Selon les connaissances habituelles deux corps de même point d'ébullition sont adsorbés de façon analogue. Or, B. Amphoux ne constate en effet aucune sélectivité par la méthode statique d'un mélange de vapeurs de benzène et de cyclohexane. Mais les vitesses d'adsorption de ces corps étant différentes, la méthode dynamique obtient une certaine séparation. Dans un système éthanol-benzène il y a même renversement complet des capacités d'adsorption, selon qu'on travaille avec une méthode ou avec l'autre.

Alors que dans la méthode dynamique la vitesse d'adsorption joue un rôle prépondérant dans l'établissement de l'équilibre d'adsorption, elle n'est d'aucune influence pratique sur la méthode statique.

2.2. Notions particulières & l'adsorption dynamique

La méthode dynamique provoque des effets inconnus de l'adsorption statique. Il y a donc lieu de préciser quelques nouvelles notions.

a) La rupture, l'efficacité et le temps de rupture

La rupture est le phénomène caractérisé par l'apparition du composant à adsorbé dans le gaz porteur sortant. A partir de la rupture, l'efficacité de la colonne adsorbante, jusqu'alors de 100 %, diminue pour devenir nulle, lorsque l'équilibre dynamique d'adsorption sera uniforme dans toute la colonne.

Le temps de rupture est le temps qui s'écoule depuis le début de l'adsorption jusqu'à la rupture. W. Mecklenburg (16), en s'appuyant sur des essais de P. Ku- belka, établit une équation pour le temps de rupture t en minutes :

$$t = (k \cdot Q \cdot h - R) \cdot 1 / (v \cdot c_0)$$

où v est la quantité de mélange en litres qui passe pendant 1 min, c_0 la quantité de gaz à adsorber liquéfié en cm par litre de mélange, k la capacité d'adsorption en cm de gaz liquéfié pour 1 cm d'adsorbant, Q et h la section et la hauteur de la colonne adsorbante en cm^2 et cm, R la capacité de reste en cm^3 .

Cependant E. Engel note dans ses essais de sensibles désaccords. L'explication est que W. Mecklenburg a mis à la base de sa théorie la seule condensation capillaire. N.Schilow, L.Lepin & W. Wosnessensky trouvent une bonne concordance de certains de leurs résultats (mélange chlore-air) avec la relation :

$$c_0 \cdot t \approx k$$

où c_0 est la concentration initiale du gaz à adsorber dans le mélange, t le temps de rupture pour une colonne adsorbante déterminée, k une constante.

b) La capacité à la rupture, la capacité totale et la capacité de reste

La capacité à la rupture est la charge partielle de la colonne adsorbante au moment de la rupture. La capacité totale est la charge d'équilibre de la colonne lorsque l'efficacité devient nulle. La capacité de reste est la capacité totale moins la capacité à la rupture.

c) La vitesse de migration

Cette notion peut s'appliquer à la poursuite, le long de la colonne, d'une valeur définie soit de la concentration, soit de la température, aussi bien à l'adsorption qu'à la désorption.

d) La zone d'adsorption

La zone d'adsorption est la tranche de la colonne adsorbante dans laquelle l'efficacité passe de 100 % à zéro, donc où la charge nulle au début atteint sa valeur maximum. Dans la technique, il importe d'avoir une zone d'adsorption la plus courte possible, afin d'obtenir une meilleure utilisation de la capacité d'adsorption de la colonne. Les facteurs qui provoquent la grandeur de la zone d'adsorption sont, en plus de la nature de l'adsorbant et du corps à adsorbé, les conditions de travail comme température et vitesse du courant, dont J. E. Ahlberg a constaté la très grande influence.

e) L'isoplane, l'isobare et l'isochrone

Parmi les recherches dynamiques les plus intéressantes, se classent les travaux effectués par E. Wicke et E. Weyde. E. Wicke travailla avec du CO₂, et N₂, comme gaz porteur inerte. La colonne d'adsorption longue de 20 cm jusqu'à 10 m, avait un diamètre variant de 0,8 à 1,6 cm. Le courant du mélange était de l'ordre de 0,5 à 10 cm /sec (1,8 à 36 l/h). Ceci lui permit de travailler de façon isothermique. Il emploie ici des termes nouveaux.

Ainsi il introduit le mot d'isoplane pour la fonction :

$$c/c_0 = f(t)_x$$

C'est-à-dire la variation du rapport entre la concentration momentanée c du mélange gazeux et la concentration initiale c_0 avec le temps t , pour une section déterminée de la colonne.

L'isobare (ce terme a déjà été utilisé par W. Ostwald et repris par H. Freundlich, mais avec une autre signification) représente l'équation :

$$c/c_0 = \text{const.} = f(x, t)$$

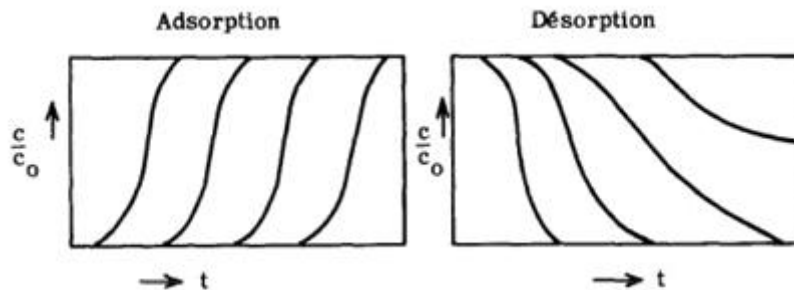
C'est-à-dire la progression d'une concentration donnée le long de la colonne en fonction du temps.

Et enfin l'isochrone est la relation :

$$c/c_0 = f(x, t)$$

C'est-à-dire la concentration existant le long de la colonne pour un temps donné.

L'adsorption livre des isoplanes dont les profils sont symétriques et presque identiques pour toutes les sections envisagées. Par contre la désorption voit les isoplanes s'allonger et s'aplatir :



D'autre part E. Wicke fait une constatation intéressante: la concentration $c/c_0 = 0,5$ progresse dans les deux cas avec la même vitesse constante; l'isobare est donc une droite.

Selon le même auteur, la raison de la différence entre les isoplanes d'adsorption et de désorption ne doit pas être recherchée dans les conditions de transport du gaz, soit dans la colonne, soit à l'intérieur de l'adsorption. Sa conviction est basée sur des essais sur lesquels nous ne voulons pas nous attarder. Les vitesses d'adsorption et de désorption sont égales.

Par contre, il attribue à la courbure de l'isotherme d'adsorption la cause de cette divergence.

Voyons son raisonnement à l'image de ses essais. Et tout d'abord considérons la désorption. Il est certain qu'une quantité définie de gaz désorbant (air), par exemple 1 L, se charge de CO_2 en fonction de sa pression partielle, donc pour une pression partielle de 100 mm de mercure :

$$100 \text{ mm Hg} / 760 \text{ mm Hg} = X / 1000 \text{ cm}^3$$

c'est-à-dire env. 13 cm^3 de CO_2 .

Or 1 g de charbon adsorbe une quantité d a (ici $1,3 \text{ cm}^3$ de CO_2 , donné par l'isotherme mesurée par E. Wicke) en passant d'une pression partielle de 90 à 100 mm Hg. A cette pression, le gaz désorbant s'étant chargé de 13 cm^3 de CO_2 , aura désorbé 10 g de charbon. Donc, en ce point, la courbe des concentrations, après le passage d'un litre de gaz désorbant, aura avancé d'une valeur correspondant à cette quantité de charbon.

D'autre part le gaz désorbant, s'enrichissant de CO_2 , en passant d'une pression partielle de 0 à 10 mm Hg, se charge évidemment de 13 cm^3 de CO_2 . Mais à 1 g de charbon et pour une même variation de pression, correspond un d a plus grand (ici 4 cm^3), à cause de l'inclinaison de l'isotherme à cet endroit. Donc en ce point le gaz désorbant chargé de 13 cm^3 de CO_2 l'aura fait au détriment d'env. 3 g de charbon (13/4). A cela correspondra un avancement plus petit de la courbe des concentrations.

Cette différence provoque donc un aplatissement de la courbe et un allongement de la "queue".

Il serait donc possible de calculer l'allure de ces courbes en partant de l'isotherme. Le calcul concorde avec les mesures pour des concentrations $c/c_0 \leq 0,5$. Plus haut, contrairement aux prévisions mathématiques, la courbe s'incurve. Il faut en voir la raison dans le rôle de plus en plus prépondérant que prend la diffusion du gaz de la surface à l'intérieur de l'adsorbant, ce qui freine l'établissement de l'équilibre.

Pour l'adsorption le phénomène est le même. La capacité d'adsorption du charbon est plus petite pour de hautes que pour de basses pressions partielles. La courbe a donc tendance à se dresser de plus en plus et même à se renverser, ce qui naturellement n'est pas concevable. Là de nouveau, la diffusion agit comme frein, mais en sens inverse. Plus la courbe d'adsorption se redresse, plus la diffusion retarde le remplissage des pores, et plus son effet d'aplatissement se fait sentir. On se trouve ainsi en face de deux effets contraires :

- a) le redressement de la courbe des concentrations à cause de la courbure de l'isotherme,
- b) l'aplatissement à cause de la résistance opposée par la diffusion.

E. Wicke émet donc la supposition qu'il doit exister à partir d'un moment un équilibre dynamique entre ces deux influences. Il constate effectivement, pour une colonne de 9,5 m, pour des points situés à 1, 5, 3,5, 5,5 et 7, 5 m, une concordance parfaite des courbes. Les déductions se rapportent à n'importe quel charbon granuleux et mélange gazeux.

Si l'isotherme d'adsorption est une droite, on obtiendra pour l'adsorption et la désorption des courbes symétriques.

Si par contre l'isotherme prend, contrairement à celle qui a été étudiée, une allure convexe, il faudra s'attendre à ce que l'adsorption traîne en longueur, alors que la désorption se fera relativement vite.

2.3. La désorption sélective

G. Damkôhler et H. Theile étudient la désorption sélective d'un mélange en partant des suppositions initiales suivantes : adsorbant homogène (c'est-à-dire qui n'a que des centres actifs de même sorte); en chaque point actif de l'adsorbant, il y a équilibre entre la phase adsorbée et la phase gazeuse; on se trouve dans la région linéaire de l'isotherme d'adsorption.

Ces deux auteurs concluent que seul un lavage par un gaz inerte (analogie à la chromatographie) garantit une désorption sélective d'un mélange. Admettons une répartition initiale des corps adsorbés I et II selon la figure 1.

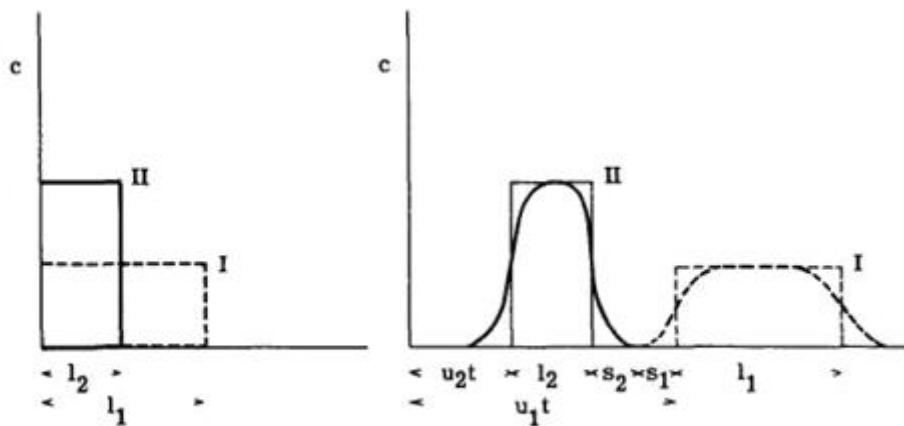


Fig. 1 Charge initiale de la colonne

Fig. 2 Profils des concentrations après séparation

La vitesse avec laquelle chaque profil avance le long de la colonne est proportionnelle à la vitesse du gaz, et inversement proportionnelle à la rétention du corps transporté par l'adsorbant. La vitesse de migration est donc différente pour deux corps adsorbés différemment forts. Il y aura séparation quand

$$u_1 * t - u_2 * t = l_2 + (s_1 + s_2)$$

où t est le temps écoulé. u_1, u_2 les vitesses de migration des corps I et II. l_1, l_2 la largeur des profils initiaux. s_1, s_2 l'allongement des profils, dû à l'aplatissement par la diffusion.

E. Wicke soumet le travail de G. Damköhler & H. Theile à une critique. Le fait de considérer l'isotherme comme une droite ne correspond pas à la règle générale. Or il a précisément montré (plus haut) l'influence de la courbure de l'isotherme sur le profil des concentrations.

Il n'y aura donc plus symétrie entre les profils d'adsorption et de désorption. Voyons la migration du profil des concentrations d'un corps selon E. Wicke.

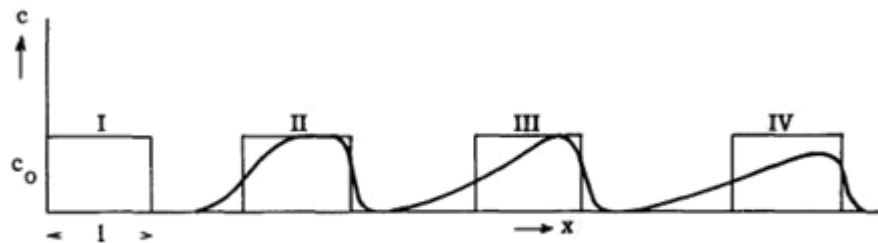


Fig. 3 Migration du profil des concentrations d'un corps

I représente le profil de la charge initiale. Après un certain temps, le profil aura été déplacé par le gaz de lavage. Or, tandis que le front du profil qui correspond à une adsorption voit seulement s'arrondir les angles, l'arrière, qui est soumis à une désorption, s'aplatira de plus en plus en une longue queue (II-III). Finalement l'adsorption et la désorption se confondront et le maximum de la courbe s'abaissera au-dessous de c_0 , c'est-à-dire de la concentration initiale.

L'arrière du profil (désorption).

E. Wicke, pour attaquer le problème mathématique, se fixe les simplifications suivantes :

a) La quantité du gaz qui se trouve dans les interstices est très petite par rapport à l'adsorbat proprement dit.

b) Les perturbations dues au courant peuvent être négligées ;

c) Il y a toujours équilibre entre la phase gazeuse dans les interstices et la phase dans les pores.

d) La concentration du gaz à adsorber est petite par rapport au mélange.

a), b) et c) correspondent assez bien à la réalité.

Le point de départ est l'équilibre entre la quantité désorbée par unité de temps et de volume, et la quantité emportée par le gaz porteur. Il arrive ainsi à l'équation :

$$\frac{x}{t} (c) = \frac{w_0 \cdot L}{m_A} \cdot \frac{1}{N' (c)}, \quad (A)$$

c'est-à-dire la vitesse de migration $x/t = u$ d'une concentration déterminée c ($\text{cm}^3 \text{ NTP}/\text{cm}^3$) est inversement proportionnelle au coefficient angulaire N' de la tangente à l'isotherme au point correspondant à c . w_0 est le courant 3 du gaz porteur ($\text{cm}^3 \text{ NTP}/\text{sec}$), L la longueur de la colonne adsorbante (cm) et m_A la quantité d'adsorbant (g).

Donc dans le cas des isothermes habituelles (concaves vers l'axe des c) la vitesse de migration des hautes concentrations est plus grande que celle des petites, ce qui provoque l'aplatissement du profil.

Si on laisse tomber la simplification d), il faut adjoindre au membre de droite de l'équation le facteur de correction :

$$\frac{1}{\left(1 - \frac{c}{C}\right)^2}$$

où C est la concentration ($\text{cm}^3 \text{ NTP}/\text{cm}^3$) donnée par la pression totale et la température pour le gaz porteur plus le gaz à adsorber.

On peut donc apprécier d'après la forme de l'isotherme le degré de désorption possible. Considérons la concentration $c = 0$, c'est-à-dire la queue du profil de désorption et demandons-nous quelle est la vitesse de migration. La réponse sera donnée par la connaissance de $N'c = 0$. Si l'isotherme suit une fonction exponentielle, nous aurons $N' = \infty$ et donc $u = 0$, c'est-à-dire qu'il n'y aura jamais désorption complète de l'adsorbant. Il faut donc influencer dans ce cas l'isotherme d'adsorption.

Le front du profil (adsorption)

On retrouve aussi dans ce cas, pour l'isotherme concave vers l'axe des concentrations, des vitesses de migration plus grandes aux hautes concentrations. Comme il doit subsister à tout prix une répartition stable de la concentration ($\delta^*c / \delta^*x < 0$), on assistera tout au plus au redressement du profil. Par suite des effets contraires de la diffusion, il y a équilibre, ce qui se traduit par la migration d'un profil pour ainsi dire de forme constante.

Il n'est plus possible d'admettre ici la simplification c). Par contre a) et b) peuvent subsister. Laissons de côté le raisonnement pour ne prendre que le résultat :

$$\frac{d\left(\frac{c}{c_0}\right)}{\frac{N}{N_0} \cdot \frac{C - c}{C - c_0} - \frac{c}{c_0}} = x \cdot dt ,$$

où N est la charge (cm^3 NTP/g d'adsorbant) à la concentration d'équilibre c , N_0 la charge pour la concentration initiale c_0 , x le point considéré de la colonne.

Le cas IV de la figure 3

Ce cas est obtenu quand la hauteur l de la colonne adsorbante chargée initialement est petite par rapport à la hauteur totale L de la colonne. Le sommet du profil est déjà tombé en-dessous de c_0 . Pour simplifier on peut admettre le profil de front comme perpendiculaire.

Aussi l'intégrale de la quantité adsorbée le long du profil arrière de $c=0$ à $c=c_s$ [$c_s (< c_0)$ est la concentration au sommet] correspond à la charge initiale (cas I) $m = q \cdot l \cdot \gamma \cdot N_0$, où q est la section de la colonne (cm^2), γ la densité au tassement (g/cm^3) :

$$m = q \cdot \gamma \cdot \int_0^{c_s} N(c) \cdot \frac{dx}{dc} \cdot dc$$

Il reste à introduire pour $N(c)$ l'équation de l'isotherme considérée. Si on remplace dans cette équation la variable d'intégration x par la concentration c au moyen de l'équation (A), on obtient :

$$m = -w_0 \cdot t \int_0^{c_s} \frac{N \cdot N''}{N'^2} \cdot dc$$

et par intégration :

$$m = -w_0 \cdot t \cdot \left(\frac{N_s}{N'_s} - c_s \right);$$

Élimination de t de nouveau au moyen de l'équation (A) :

$$\frac{m}{m_A} = N_s - c_s \cdot N'_s$$

La solution de c_s se fait graphiquement. On prend m/m_A (cm^3 NTP/g) S/A comme ordonnée à l'origine sur l'axe des $N(c)$ du diagramme de l'isotherme :

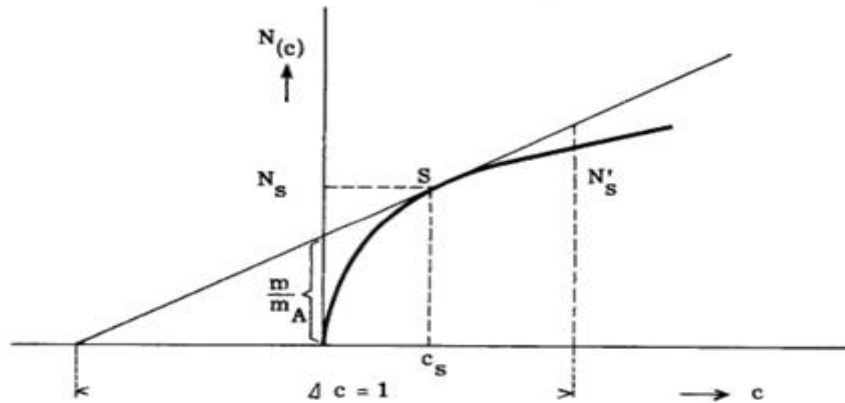


Fig. 4 Solution graphique de la valeur c_s (concentration au sommet du profil)

et de là, la tangente à l'isotherme. Le point commun S correspond avec N_s et c au sommet du profil. Le temps de rupture du sommet sera d'après l'équation (A) :

$$t_s = \frac{m_A}{w_0} \cdot N'_s$$

Le coefficient angulaire N' se laissera lire aisément en posant dans le diagramme $\Delta c = 1$.

Le temps total de désorption sera :

$$t(O) - t_s = \frac{m_A}{w_0} \cdot (N'(O) - N'_s)$$

Le coefficient angulaire $N'(O)$ se déduira d'une façon analogue en traçant à l'origine la tangente à l'isotherme.

Il est donc maintenant possible de fixer les conditions d'une désorption sélective d'un mélange. Il faudra que le temps de migration $t_{1t}(O)$ du composant 1 plus volatil, soit plus petit, ou tout au moins égal au temps de migration t_s du sommet du profil du composant 2 moins volatil.

$$t_{1t}(O) \leq t_s$$

Il faut encore considérer que la "queue" de désorption du composant 1 parcourt toute la longueur L de la colonne, alors que le sommet du composant 2 ne parcourt que $L - 1$. Donc avec l'équation (A) et après simplification :

$$N'_1(O) \leq \left(1 - \frac{1}{L}\right) \cdot N'_s$$

Ceci permet donc de déterminer la longueur de la colonne L nécessaire à une désorption sélective d'une charge initiale commune de hauteur 1.