

République Algérienne Démocratique et Populaire

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

CENTRE UNIVERSITAIRE D'EL-OUED

INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Mémoire de fin d'étude

Présenté pour l'obtention du diplôme de

LICENCE ACADEMIQUE

Domaine : Sciences Techniques

Filière : Hydrocarbures et Chimie

Spécialité : Raffinage

Thème

**Purification des coupes pétrolières par
adsorption**

Présente par:

- ATALLAH Elyas
- BELAID Khaled
- HASSAN Abdallah

Encadré par:

- LAMMY Nassima

2010-2011



REMERCEMENT

**Au terme de ce modeste travail, nous tenons à remercier
vivement notre promoteur**

M^{ELLE} :Lammy Nassima pour le suivit, le conseil et les efforts
Qui nous ont permis d'accomplir cette étude ainsi durant les
étude universitaire.





Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

- ◆ *A mes très chères parents et grands parents qui m'ont aidés et m'encouragé durant toutes mes études.*
- ◆ *A mes chères frères et mes chères sœurs, ainsi que mes chères tentes.*
- ◆ *A toute la famille HASSAN ABDALLAH ainsi que tous mes proches.*
- ◆ *A tout mes amis, avec lesquelles j'ai partagés mes meilleurs moments.*





Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

- ◆ *A mes très chères parents et grands parents qui m'ont aidés et m'encouragé durant toutes mes études.*
- ◆ *A mes chères frères et mes chères sœurs, ainsi que mes chères tentes.*
- ◆ *A toute la famille ATALLAH ELYAS ainsi que tous mes proches.*
- ◆ *A tout mes amis, avec lesquelles j'ai partagés mes meilleurs moments.*





Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

- ◆ *A mes très chères parents et grands parents qui m'ont aidés et m'encouragé durant toutes mes études.*
- ◆ *A mes chères frères et mes chères sœurs, ainsi que mes chères tentes.*
- ◆ *A toute la famille BELAID KHALED ainsi que tous mes proches.*
- ◆ *A tout mes amis, avec lesquelles j'ai partagés mes meilleurs*



Résumé

L'objectif de ce travail est de faire une étude bibliographique sur les différents procédés de séparation afin de produire des produits pétroliers de haute pureté.

Les traitements que subit le pétrole brut sont suivis généralement par des traitements de purification pour améliorer la qualité des produits fabriqués.

Il existe plusieurs méthodes de séparation utilisant différents phénomènes chimiques mais dans ce contexte on s'intéresse aux procédés basés sur l'adsorption. Ces traitements sont différents et dépendent de chaque nature du produit fini mais nécessitent toujours des traitements de purification parmi lesquels qui sont généralement basés sur le phénomène d'adsorption.

Le choix du procédé réside dans la concentration du composant à éliminer, son affinité vis-à-vis de l'adsorbant et de la nature du fluide à traiter.

Mots clé : adsorption, adsorbant, purification, séparation.

Abstract

The objective of this work is to do a literature review on various methods of separation to produce petroleum products of high purity.

The treatments undergone by the crude oil are usually followed by purification treatments to improve the quality of manufactured products.

There are several different methods of separation using chemical phenomena, but in this context one is concerned with methods based on adsorption. Such treatment is different and depends on the individual nature of the finished product but still needs purification treatments among which are that it is usually based on the adsorption.

The selection process is the concentration of the component to eliminate its affinity towards the adsorbent and the nature of the fluid being treated.

Keywords: adsorption, adsorbant, purification, séparation.

Sommaire

Résumé

Introduction générale

Chapitre I: Généralités sur le pétrole et le raffinage

I-1- Origine du pétrole brut.....	1
I-2-Composition du pétrole brut.....	1
I-2.1- Les hydrocarbures paraffiniques « Alcanes ».....	2
I-2.2-Hydrocarbures naphthéniques « Cyclanes »	2
I-2.3-Hydrocarbures aromatiques	2
I-2.4-Hydrocarbures insaturés (oléfine).....	2
I-2.5-Composés oxygénés	2
I-2.6-Composés azotés	3
I-2.7-Substances résineuses et asphaltiques.....	3
I-2.8-Substances minérales	4
I-3. Classification des pétroles bruts.....	4
I-3.1-Classification industrielle	4
I-3.2-Classification chimique	5
I-3.3-Classification technologique.....	5
I-4- Spécification du pétrole.....	6
I-4-1-La densité (specific gravity).....	6
I-4-2-Point d'écoulement.....	6
I-4-3- Viscosité.....	7
I-4-4-Tension de vapeur et point d'éclair.....	7
I-4-5-Teneur en soufre.....	7
I-4-6-Teneur en azote.....	7
I-4-7-Teneur en eau sédiment et sels.....	8

Chpître II: Phenomene d'adsorption

II-1- Definition.....	9
II-2- Les differents types d'adsorption.....	9
II-3- Les isothermes d'adsorption.....	10
II-3-1- Isotherme de Langmuir.....	11
II-3-2- Isotherme de Freundlich.....	11
II-3-3- Isotherme de Brunauer, Emmett et Taller (BET).....	12
II-3-4- Isotherme de Temkin.....	13
II-4-Differents types d'isothermes d'adsorption.....	13
II-5- Les facteurs influençant sur l'adsorption.....	14
II-6- Les grandes separation effectuees par adsorption.....	16
II-6-1-Procédés à déplacement.....	17
II-6-2-Procédés chromatographique.....	18
II-6-3-Pompage paramétrique et adsorption cyclique par zone.....	19
II-6-4-Procédés continus: lit mobile et lit mobile simulé.....	19
II-6-4-1-Procédés à lit mobile.....	19
II-6-4-2-Procédésà lit mobile simulé.....	23
II-7-Les adsorbants.....	24
II-7-1-CaractéristiqueetPerformances des adsorbants.....	24
II-7-2-Le différentsadsorbants utilisés.....	25
II-7-2-1-Le charbon actif.. ..	26
II-7-2-2-Tamis moléculaires carbonés.....	27
II-7-2-3-Alumine activée.....	28
II-7-2-4-Gel de silice.....	28

II-7-2-5-Zéolithes « tamis moléculaire ».....	29
---	----

Chpitre III: Procedes de purification par adsorption

III-Procedes de purification par adsorption.....	33
III-1.Procédé de base de l'adsorption.....	33
III-1-1- Déshydratation.....	34
III-1-2-Désulfuration.....	37
III-1-3-Décarbonatation de gaz.....	39
III-2- Colonne d'adsorption gaz /solide.....	40
III-2-1Thermodynamique de l'adsorption Gaz/Solide.....	40
III-2-2-Description.....	41
III-3-Cas de colonne d'adsorption liquide/solide.....	46
III-4- Principe de la régénération.....	47
III-4-1- Augmentation de la température.....	47
III-4-2- Diminution de la pression totale.....	48
III-4-3- Stripping par un inerte.....	48
III-4-4- Déplacement par un composé adsorbable.....	48
III-4-5-Procédés TSA et à purge par un gaz inerte.....	48
III-4-6- Procédés PSA.....	50
III-5- Problème D'exploitation Des Colonnes D'adsorption.....	52

Conclusion

Référence

INTRODUCTION:

Le pétrole brut est constitué par un mélange complexe de très nombreux composés, hydrocarbures pour la plupart. L'obtention des produits pétroliers répondant à des spécifications données nécessite une séparation préalable en différentes fractions ou coupes, lesquelles doivent être purifiées, où subir des transformations notamment en vue de besoins pétrochimiques ultérieurs.

Dans le cas proprement dit du raffinage du pétrole, les procédés de séparation assurent trois fonctions principales : fractionnement qui permet de fractionner le pétrole brut en différentes coupes plus le recyclage c'est une étape de séparation nécessaire pour séparer les constituants non convertis et la purification pour éliminer certaines impuretés toxiques, nuisibles pour l'environnement ou incompatibles avec l'usage final du produit. Cette étape peut être nécessaire en vue d'une opération ultérieure et enfin, certains produits doivent être obtenus avec une pureté élevée pour des besoins pétrochimiques.

L'industrie du raffinage du pétrole et du gaz fait largement appel aux procédés d'adsorption, à la fois pour des opérations de purification poussée (séchage, désulfuration..) et pour des séparations de masse (production d'hydrogène, n/isoparaffines...)

Au cours des 30 dernières années, l'adsorption est devenue une technique de séparation clef dans l'industrie pétrolière et gazière. Ses domaines d'application privilégiés sont :

- ❖ La purification poussée de charges : obtention de la fraction non adsorbée avec une grande pureté (séchage de l'air, traitement du gaz, traitement des liquides)
- ❖ Le fractionnement de mélanges difficilement séparables par distillation (mélanges d'isomères de point d'ébullition voisins).

L'adsorption peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface des solides. Lorsqu'un solide rentre en contact avec un composé gazeux ou liquide, des forces s'exercent sur la surface du solide et ce corps, entraînant la formation de liaisons. Ces liaisons sont plus ou moins fortes, en fonction de la nature des composés et du solide mis en jeu.

Dans le présent travail, on se propose d'étudier le phénomène d'adsorption en s'appuyant sur leur intérêt dans le raffinage an tant que méthode de séparation et de purification.

Pour atteindre les objectifs cités ci-dessus, on a structuré notre mémoire de la manière suivante :

Après une introduction générale, le premier chapitre est réservé aux généralités sur le pétrole brut comme : son origine, ses caractéristiques,...etc.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons la théorie du phénomène d'adsorption

Nous intéresserons dans le troisième chapitre aux procédés industriels utilisés dans le raffinage et basés sur le phénomène d'adsorption.

Et enfin nous terminerons par une conclusion générale.



Introduction Générale



Chapitre I :
***Généralités sur le pétrole et
le raffinage***

I- GENERALITES SUR LE PETROLE ET LE RAFFINAGE

I-1- Origine du pétrole brut :

Depuis sa découverte, ainsi que son importance, plusieurs savants se sont penchés sur le problème de l'origine de cette source d'énergie. Pour cela de nombreuses théories étaient émises, mais seules deux d'entre elles étaient prises en considération.

La première, celle de l'origine minérale défendue autrefois par de notables savants tels que MOISSAN et SABATIER.

Quant à la deuxième, le vrai semblable aujourd'hui, défendue autrefois par ENGLER et HOFER. En effet, ces deux savants ont réussi à obtenir au laboratoire des hydrocarbures à partir des végétaux et des poissons, ce qui a permis d'expliquer l'élaboration des immenses nappes de pétrole.

I-2-Composition du pétrole brut :

Les éléments essentiels composant le pétrole sont le carbone (83 à 87%) et l'hydrogène (11 à 14%) qui forment les divers groupements d'hydrocarbures.

Parmi les composants du pétrole, on compte également des composés d'oxygène, de soufre et d'azote (au total jusqu'à 6 ou 7%).

On a pu constater la présence dans les cendres du pétrole, de chlore, phosphate, silicium et des métaux tels que : K, Na, Ca, Fe, Ni.....etc.

Les hydrocarbures contenus dans le pétrole appartiennent aux trois groupements principaux suivants :

- Les alcanes (paraffines) ou hydrocarbures saturés.
- Les naphènes et les hydrocarbures aromatiques.

I-2.1- Les hydrocarbures paraffiniques « Alcanes » :

Ces hydrocarbures sont saturés ayant la formule générale C_nH_{2n+2} , la teneur de ces hydrocarbures dans le pétrole brut est variable, si cette teneur supérieure ou égale à 50%, on dit que le pétrole est paraffiniques, on distingue :

- Les paraffines gazeuses.
- Les paraffines liquides.
- Les paraffines solides.

I-2.2-Hydrocarbures naphthéniques « Cyclanes » :

Ce sont des hydrocarbures cycliques saturés ayant la formule générale C_nH_{2n} , ces hydrocarbures sont présentés dans le pétrole sous forme de dérivés du cyclohexane et cyclopentane, ils sont divisés en naphthéniques monocycliques, bicyclique, polycycliques, si la teneur est environ 50% dans le pétrole, on dit qu'il est naphthénique.[1]


I-2.3-Hydrocarbures aromatiques :

Ce sont des hydrocarbures cycliques non saturés de formule générale C_nH_{2n-6} , ces hydrocarbures sont présentés dans le pétrole sous forme de (benzène, toluène, xylène) et leurs dérivés, Si la teneur de ces hydrocarbures est d'environ 35% dans le pétrole, on dit qu'il est aromatique.

I-2.4-Hydrocarbures insaturés (oléfines) :

Le pétrole ne contient pratiquement pas d'hydrocarbures insaturés ; ils sont surtout produits par le traitement des produits pétroliers dans les procédés thermiques et thermo catalytiques.

I-2.5-Composés oxygénés :

Ces composés sont représentés dans le pétrole sous forme de phénol et des acides naphthéniques CH_2  $COOH$, $R-COOH$. Leur teneur dans le pétrole est faible (1 ÷ 2%).

I-2.6-Composés azotés :

Ce sont des composés hétérocycliques contenant l'élément d'azote, leur teneur dans le pétrole est d'environ 2,5%.

I-2.7-Substances résineuses et asphaltiques :

Ces substances sont présentées dans le pétrole sous forme d'un mélange très complexe de composés hétérocycliques à noyau contenant le soufre, l'azote, l'oxygène et les métaux, leur teneur varie entre (10 et 20%).

I-2.8-Substances minérales :

Le pétrole brut contient de l'eau dont la combinaison donne une émulsion qui peut être stable, il contient aussi des sels et des impuretés.[1]

I-3. Classification des pétroles bruts :

Après la découverte d'un gisement de pétrole, on fait subir des analyses de celui-ci afin de le classer. Cette classification a une grande importance dans la détermination de son schéma de traitement. Pour cela, il existe trois méthodes de classification qui sont :

I-3.1-Classification industrielle :

Les pétroles sont répartis dans la pratique industrielle en : légers, moyens, et lourds, déterminés par simple mesure de densité tels que :

- Pétrole léger avec $\rho_{15}^{15} < 0.828$
- Pétrole moyen avec $0.828 < \rho_{15}^{15} < 0.884$
- Pétrole lourd avec $\rho_{15}^{15} > 0.884$

Les pétroles légers contiennent une quantité relativement importante des fractions claires (essences, kérosènes, gas-oils). Ils sont paraffiniques peu sulfureux, peu gommeux, le NO est faible, l'IC très bon et élevé.

Les pétroles lourds sont aromatiques (asphaltiques) contenant beaucoup de cire. Ils donnent peu de fractions claires (NO élevé, IC bas), une quantité importante de gommes, un rendement élevé en coke ainsi qu'un bitume de bonne qualité.

Cette classification qui ne tient compte que de ρ_{15}^{15} reste incomplète.

I-3.2-Classification chimique :

Cette classification est basée sur la prédominance d'une ou plusieurs familles d'hydrocarbures.

On peut distinguer les pétroles suivants :

- Pétrole paraffinique (Etats unies)
- Pétrole naphénique (république d'Azerbaïdjan)
- Pétrole aromatique (Indonésie)
- Pétrole paraffino-naphténique (Algérie)
- Pétrole naphteno-aromatique (la Californie)
- Pétrole paraffino-naphteno-aromatique.

La classification chimique ne reflète pas la vraie nature du pétrole, car la répartition des hydrocarbures dans les fractions est différente ainsi les fractions lourdes contiennent des hydrocarbures mixtes, donc cette classification ne peut pas nous renseigner complètement sur la quantité et la qualité des produits à obtenir.

I-3.3-Classification technologique :

La méthode est basée sur la connaissance de la :

- Teneur potentielle en soufre
- Teneur potentielle en fractions claires avec PF=350°C
- Teneur potentielle en fractions d'huile de base et leur qualité
- Teneur potentielle en paraffines.

a- D'après la teneur en soufre :

Le pétrole se divise en trois classes :

- Pétrole peu sulfureux si la teneur ne dépasse pas 0.5% (% massique).

- Pétrole très sulfureux si sa Pétrole sulfureux, si la teneur est comprise entre 0.5-2%
- teneur >2%

b- Selon la teneur potentielle en fractions claires PF=350°C :

- Teneur élevée PF = 350°C >45% (pétrole léger)
- Teneur moyenne entre 30 et 45% (pétrole moyen)
- Teneur faible <30% (pétrole lourd)

c- Selon la teneur en fraction d'huile de base et leur qualité :

En fonction de la teneur en huile de base et de huile résiduelle en distingue quatre groupes, et en fonction de leurs qualités (indice de viscosité) on distingue deux sous groupes :

Groupe	Teneur en huile de base par rapport au pétrole	Teneur en huile de base par rapport au mazout	Sous groupe	Indice de viscosité
M ₁	>25	≥45	I ₁	>85
M ₂	15-25	≥45		
M ₃	15-25	30-45	I ₂	40-85
M ₄	<15	<30		

d- Selon la teneur potentielle en paraffines :

En fonction de la teneur en paraffines et de la possibilité de la fabrication des carburateurs et des carburants diesel et des huiles de distillat de base à partir du pétrole brut, avec ou sans déparaffinage, en distingue trois espèces de pétrole :

P₁- pétrole peu paraffinique ≤1.5%

P₂- pétrole paraffinique 1.5-6%

P₃- pétrole très paraffinique >6%

Remarque :

La méthode technologique est la plus complète et permet de choisir le schéma adéquat de traitement.

La nature du brut peut être aussi déterminée à partir du facteur de caractérisation (K_{uop}). Ce facteur était proposé par NELSON, WATSON, et MURPHY de la société UOP pour classer les bruts selon la prédominance d'une famille chimique.

Le K_{uop} est déterminé par cette relation mathématique :

$$K_{uop} = (T_b)^{1/3} / sp_{gr60/60}$$

Où

T_b : est la température exprimée en degré Rankine

- $K_{uop}=13$ pour les paraffiniques normales et iso
- $K_{uop}=12$ pour les hydrocarbures mixtes ou le cycle et la chaîne sont équivalents
- $K_{uop}=11$ pour les aromatiques et les naphthéniques légèrement substitués
- $K_{uop}=10$ pour les aromatiques.[1]

I-4- Spécification du pétrole:

I-4-1-La densité (specific gravity):

La connaissance de la densité à une importante valeur commerciale car la cotation des pétroles bruts dépendent de cette propriété, souvent exprimer en degré API.

Dans une même région géographique, d'un gisement la densité du brut varie à un autre même, on observe aussi des variations de densité d'un puits à un autre dans le même champ.

I-4-2-Point d'écoulement:

Lorsque le pétrole brut est exposé au froid, on n'observe pas, comme pour un produit pur, un passage net de l'état liquide à l'état solide. Il apparait d'abord une augmentation plus ou moins importante de la viscosité, si l'abaissement de la température est suffisant, le pétrole brut cesse d'être fluide et s'approche à l'état solide.

Le point d'écoulement des pétroles bruts est mesuré pour donner une indication approchée sur la pompabilité .en fait, l'agitation du fluide provoquée par le pompage, peut empêcher ou détruire la formation des cristaux de paraffines, conférant ainsi aux bruts une certaine fluidité au-dessous de la température d'écoulement mesurée

Le point d'écoulement des pétroles bruts se situent généralement dans un intervalle compris entre: -600C et +300C

I-4-3- Viscosité:

La mesure de la viscosité des pétroles bruts à différentes température est particulièrement important pour le calcul des pertes de charge dans les pipelines ainsi pour la spécification des pompes et des échangeurs. La viscosité d'un brut paraffinique augmentera rapidement si la température baisse, par contre pour le brut naphthénique ou mixte l'accroissement de la viscosité sera plus progressif.

I-4-4-Tension de vapeur et point d'éclair:

La mesure de la tension de vapeur et du point d'éclair du pétrole brut permet d'estimer la teneur en hydrocarbure.

On admet généralement que le pétrole brut ayant une tension de vapeur supérieure à 0.2 bars à 37.80C a un point d'éclair inférieur à 200C.

I-4-5-Teneur en soufre:

Le pétrole brut contient des hydrocarbures sulfuré, de l'hydrogène sulfuré dissous et parfois même du soufre en suspension.

D'une manière générale, la teneur total en soufre d'un est compris entre 0.05 et 5% en poids, le rapport qui s'accorde avec la teneur en soufre des débris organiques qui à l'origine du pétrole brut.

I-4-6-Teneur en azote:

Le pétrole brut renferme des hydrocarbures azotés sous forme basique (quinoléine, iso quinoléine, pyridyne) ou neutres (pyrrole, indole, carbazole). Ces composés peuvent être malodorants ou avec une odeur agréable.

Il se décompose sous l'action de la chaleur pour donner des basses organiques ou de l'ammoniac qui réduisent l'acidité des catalyseurs des unités de transformation.

I-4-7-Teneur en eau sédiment et sels:

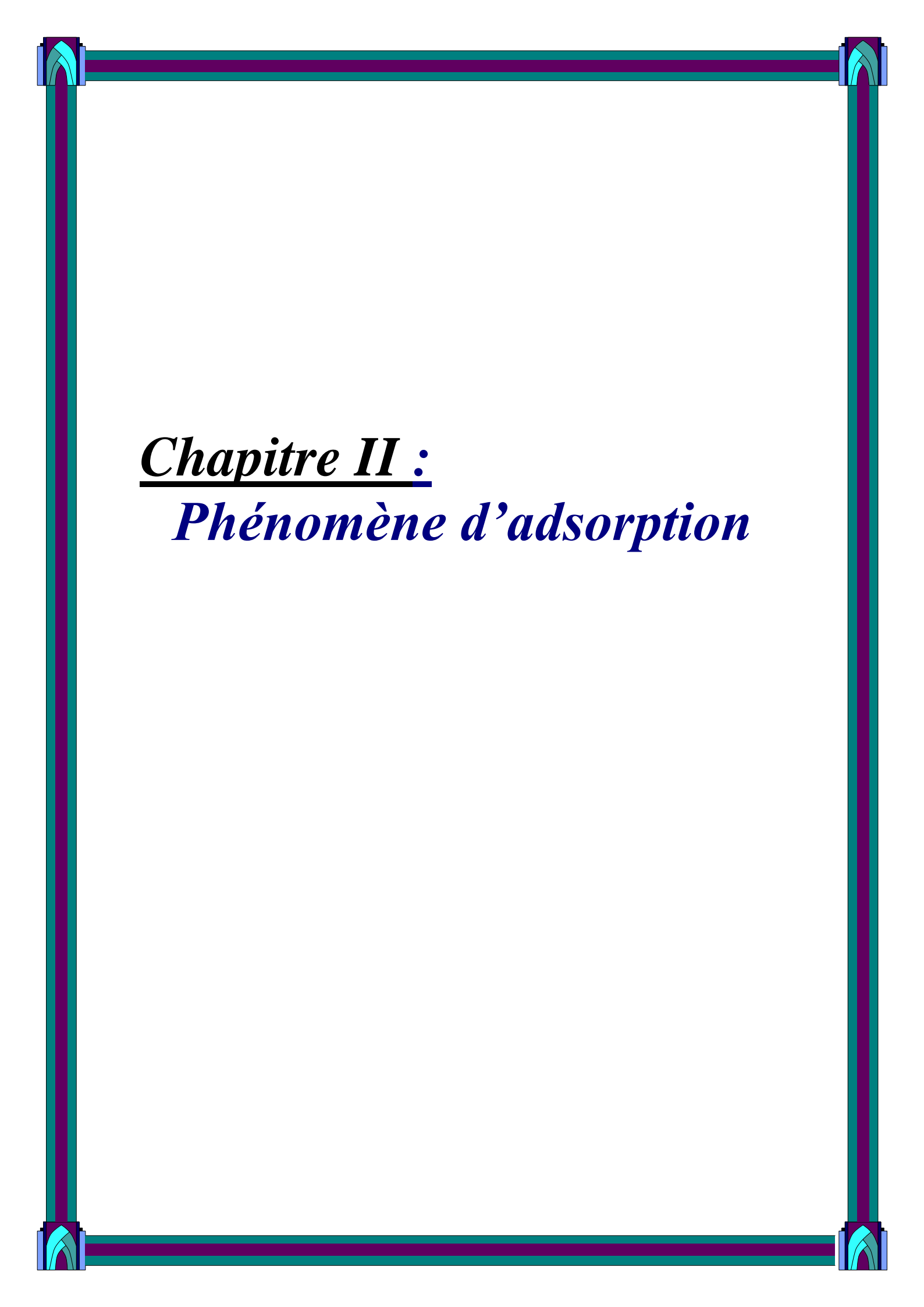
Le pétrole brut contient, en très faible quantités, de l'eau, des sédiments et des sels minéraux dont la majeure partie est dissoute dans l'eau, le reste se trouvant sous forme de cristaux très fins. Ces produit peuvent détériorer les équipements: corrosion, érosion, dépôt et bouchage.

Dans le brut l'eau se trouve en partie dissoute ou sous forme d'émulsion plus ou moins stable, cette stabilité est due à la présence d'asphaltènes ou de certains agents tensioactifs comme les mercaptans ou les acides naphthéniques.

Les sédiment sont des produits solides non solubles dans les hydrocarbures ou dans l'eau, peuvent être entraînés avec le brut. Ce sont de fines particules de sable, de boue de forage ou de débris de roche. La présence de tels produits dans le pétrole est extrêmement Gênante puisqu'ils peuvent boucher les tuyauteries et détériorer la qualité des fuels.

La présence de sels minéraux dans le pétrole pose de sérieux problème lors du traitement, bien qu'ils soient relativement en faible quantités, de l'ordre de quelques dizaines de PPM.[2]

Dans le chapitre suivant nous présenterons une étude théorique sur les phénomènes d'adsorption ainsi que les différentes méthodes de séparation basée sur ce phénomène dans le domaine du pétrole.



Chapitre II :
Phénomène d'adsorption

II- PHENOMENE D'ADSORPTION:

II-1- Definition:

L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Le phénomène est général pour toutes les surfaces Mais on cherche à l'exploiter en le magnifiant par l'emploi de solides à porosité élevée.

Aux interfaces les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surfaces : on dit qu'elles s'adsorbent.

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. [3]

II-2- Les différents types d'adsorption :

L'étude expérimentale de nombreux cas d'adsorption permet de distinguer deux types principaux d'adsorption: L'adsorption physique et l'adsorption chimique.

- **L'adsorption physique :**

Les liaisons mises en jeu et responsables de l'adsorption sont des forces de Van der Waals et électrostatiques, dues à la polarité des surfaces. Les liaisons intermoléculaires ainsi formées sont de faible valeur dont les énergies associées à ces liaisons sont relativement faibles et ne dépassent pas 5K cal/mol et peuvent par conséquent être rompues facilement.

L'adsorption physique a généralement lieu à basse température où la réversibilité peut être facilement réalisée.

- **L'adsorption chimique:**

Les forces de **liaisons** impliquées dans l'adsorption chimique résultent par contre, d'un transfert ou d'une mise en commun d'électrons entre les deux partenaires de la réaction. En conséquence la particule adsorbée se trouve dans un état nettement différent de son état dans la phase gazeuse.

Les énergies mises en jeu peuvent être importantes (10-150Kcal/mole) [4]

La sorption de molécules gazeuses sur la surface du solide peut bien sûr ne pas se limiter à une seule couche mono moléculaire, mais plutôt à un ensemble de couches qui se déposent les unes sur les autres ; c'est l'hypothèse des multicouches. Bien évidemment, ce type d'isotherme n'est pas compatible avec la chimisorption. Figure II- 1 montre la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression.

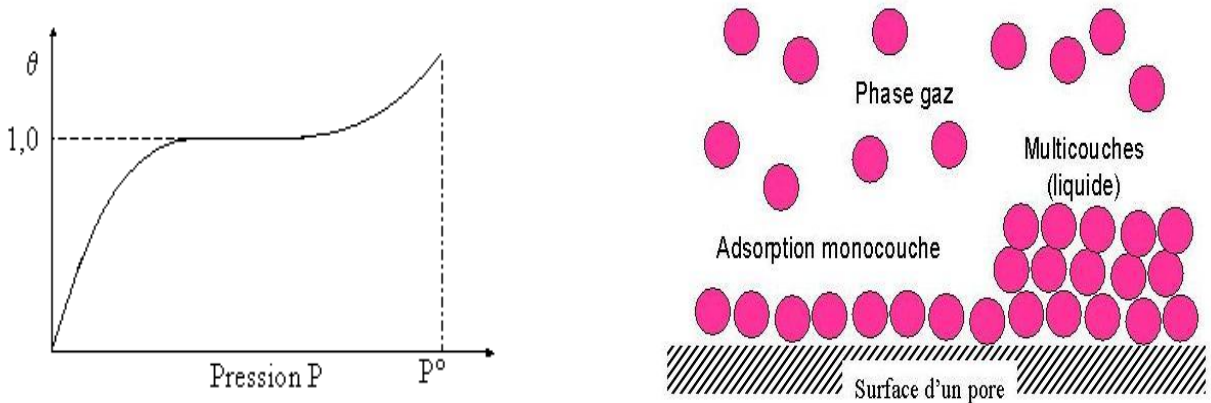


Figure II- 1 : la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression.

II-3- Les isothermes d'adsorption:

Le phénomène d'adsorption quand il correspond à un état d'équilibre (cas de la physisorption mais pas nécessairement de chimisorption) est généralement représentée par une courbe isotherme de la variation à une température constante T, de la quantité Q adsorbée par unité de masse de solide en fonction de la concentration d'impuretés en solution.[5]

La quantité adsorbée est calculée à l'aide de l'équation suivante:

$$x = (C_0 - C_e) * V$$

Où :

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg/l);

C_e : concentration finale de l'adsorbat (mg/l);

V : volume de l'adsorbat adsorbées (mg).

Une isotherme est donc une courbe qui représente la variation de masse d'adsorbat x adsorbée par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration d'adsorbat à l'équilibre C_e .

Les isothermes les plus connues sont celles de Langmuir, de Freundlich, Brunauer Emmett et Taller et Tamkin.

II-3-1- Isotherme de Langmuir :

Les hypothèses émises par Langmuir pour établir cette isotherme sont les suivantes :

- * La particule adsorbée est située sur un site bien défini du substrat (adsorption localisée)
- * Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une particule adsorbée
- * L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des particules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interaction entre particules adsorbées). [4]

Langmuir propose le modèle suivant : [6]

$$\frac{1}{q_{ads}} = \left[\left(\frac{1}{q_{max} \cdot K_L} \right) \cdot \frac{1}{c_e} + \left(\frac{1}{q_{max}} \right) \right]$$

Où :

C_e : la concentration à l'équilibre (mg / l)

q_{ads} : la masse de l'adsorbat adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g)

K_L : constante d'équilibre ;

q_{max} : la capacité maximale d'adsorption ;

Si l'équation de LANGMUIR est vérifiée $\frac{1}{q} = f\left(\frac{1}{c_e}\right)$ est une droite, dont la pente est

$$\frac{1}{q_{max} \cdot K_L} \text{ et l'ordonnée à l'origine est } \frac{1}{q_{max}}$$

II-3-2- Isotherme de Freundlich:

Il est basé sur les deux hypothèses suivantes : [7]

- ✓ La quantité des sites susceptibles d'adsorber le composé est illimitée
- ✓ Les affinités chimiques des sites décroissent lorsque la quantité adsorbée augmente Cette équation de l'isotherme, est la plus utilisée pour représenter les données expérimentales Les concentration adsorbées et en solution sont liées par la relation:

$$q_{ads} = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

D'où :

K_F et n sont les constantes de Freundlich en portant $\ln q$ en fonction de $\ln C_e$.

Les paramètres K_F et n sont déterminés expérimentalement à partir de la forme linéaire de l'isotherme. La linéarisation de cette équation implique un passage des termes sous forme logarithmique. On obtient une droite de pente $\frac{1}{n}$ et ordonnée à l'origine $\ln k_F$

$$\ln(q_{ads}) = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

II-3-3- Isotherme de Brunauer, Emmett et Teller (BET) :

Pour retrouver les formes de ces isothermes diverses théories ont été émises, dont celle Brunauer, Emmett et Teller qu'apparaît la plus importante malgré les hypothèses simplificatrices utilisées :

- Les molécules peuvent venir s'adsorber sur des molécules déjà adsorbées ;
- Chaque couche ainsi formée obéissant à l'équation (isotherme) de Langmuir.
- Les molécules de la couche en contact direct avec la surface du solide libérant une chaleur d'adsorption différentielle Q_d constante.

Tandis que pour les molécules de toutes les autres couches.

- La chaleur d'adsorption est égale à l'enthalpie de liquéfaction Q_l .
- En admettant que le nombre de couches formées peut être très grand, on arrive à l'expression suivante de l'isotherme :

$$m = m_0 \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)}$$

Avec:

m_0 : représente la masse (en grammes) d'adsorbat pour formée une couche monomoléculaire complète sur la surface d'un gramme de solide.

C : Constante de BET. [3]

$$c = \exp\left(\frac{Q_d - Q_l}{RT}\right)$$

Q_d : chaleur d'adsorption différentielle

Q_l : l'enthalpie de liquéfaction.

II-3-4- Isotherme de Temkin :

L'équation de Temkin a été transposée à la phase liquide par Zarrouki.[8]

$$\theta = \frac{RT}{\Delta Q} \text{Ln} k_0 c_e \quad (6)$$

Où :

θ : est le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant (q / q_0), K_0 la constante d'équilibre et ΔQ la variation de l'énergie d'adsorption.

En traçant, $\theta = f(\ln c_e)$ la pente conduit à $RT / \Delta Q$ et l'ordonnée à l'origine à $RT / \Delta Q \ln k_0$.

La valeur de q_0 qui l'on va introduire dans le degré de recouvrement est déterminée à partir de l'équation de Langmuir

II-4-Différents types d'isothermes d'adsorption :

On peut classer les isothermes d'adsorption des gaz en cinq types d'après la classification de Brunauer. Figure II -2

- * Le type I ne s'observe qu'avec des adsorbants microporeux (charbons actifs, tamis moléculaires) où l'adsorption est limitée par effet d'encombrement stérique d'une ou deux couches de molécules.
- * Les types II et III concernent l'adsorption où le nombre de couches de molécules adsorbées n'est, en principe, pas limité (adsorbants non poreux ou, tout au moins, à larges pores).
- * Les types IV et V représentent une adsorption multicouche avec condensation capillaire dans les pores de l'adsorbant;

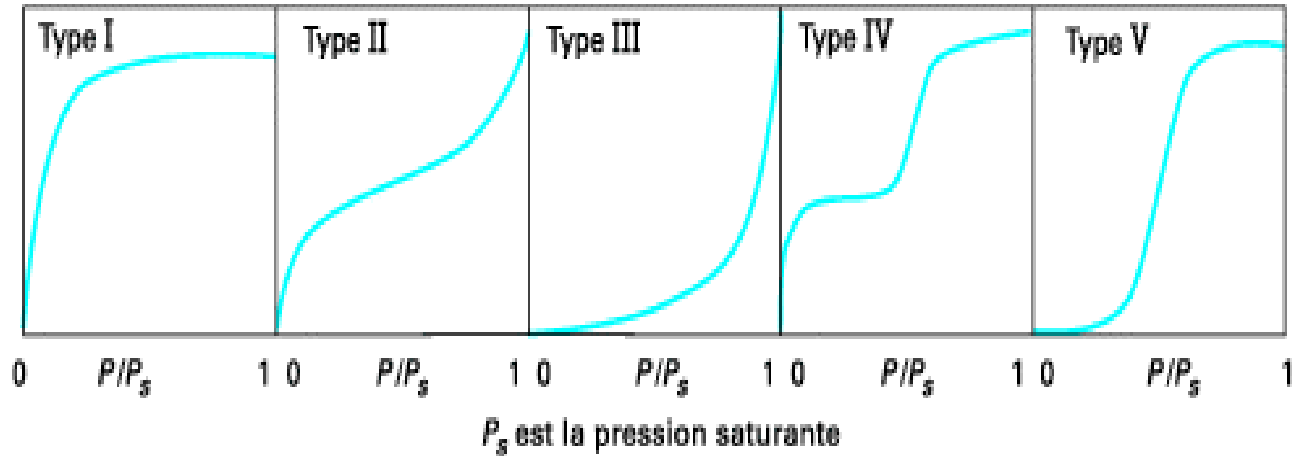


Figure II -2 : Classifications des isothermes d'adsorption observées pour les systèmes d'adsorption gazeux. [3]

II-5- Les facteurs influençant sur l'adsorption :

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbé, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après. Il faut cependant se souvenir qu'une réaction entre l'adsorbant et l'adsorbé (chimisorption) se superpose parfois à l'adsorption simple.

a)- la surface spécifique :

L'adsorption lui est proportionnelle.

b)- nature de l'adsorbé :

Règle de lundeur : " moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle adsorbe " par exemple, les acides gras inférieures de 1 à 4 sont de mieux en mieux adsorbés à partir de leur solution aqueuse, et de moins en moins bien à partir de leurs solutions toluéniques : pour adsorber, il faut d'abord rompre le lieu avec le solvant.

Règle troube : " l'adsorption à partir des solutions aqueuses croit lorsqu'on parcourt une série d'homogène ". Ceci est dû à la dimension des molécules, et au poids du groupe polaire par rapport au reste de la chaîne est plus important que la forme de celle-ci.

c)- PH:

L'adsorption est maximum au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimum.

d)- Polarité :

Un soluté polaire a plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant, selon lequel est le plus polaire par exemple : l'alumine est un adsorbant polaire et le graphite un non polaire.

e)- Température:

L'adsorption est exothermique, d'où les résultats sont meilleures à froid. Les enthalpies AH sont du même ordre que pour la condensation ou la cristallisation (99 Kcal / mole).

La vitesse d'adsorption est du type d'Arrhenius, ce facteur à trente fois peu d'importance pratique.

La chimisorption par contre est endothermique.

f)- Nature de l'adsorbant :

" Tout solide est un adsorbant potentiel " un exemple de ceci est à la difficulté de doses des polluants à l'état de traces à cause de l'adsorption dont ils sont l'objet de la part du flacon qui les contient. [9]

g)- La structure moléculaire :

- l'adsorption diminue lorsque la solubilité du soluté augmente.
- les chaînes carbonées ramifiées sont généralement mieux adsorbées que les chaînes carbonées linéaires. la solubilité diminue lorsque la longueur de la chaîne augmente.
- Lorsque l'action filtrante des pores n'intervient pas, les grosses molécules sont plus adsorbables que les molécules de petites dimensions de même nature chimique.

C'est attribué à l'existence d'une liaison plus forte entre le soluté et le charbon actif rendant ainsi la désorption plus difficile.

D'une façon générale, les formes ioniques sont plus difficilement adsorbées et les molécules non dissociées seront donc mieux adsorbées.

- Les molécules peu polaires sont facilement adsorbées.
- La nature des groupes fonctionnels influe sur l'adsorption.

Fonction	Effet
Hydroxyle	Réduit généralement l'adsorption, cette diminution est liée à la structure de la molécule de base.
Amine	Influence analogue (mais, plus prononcée) à celles des fonctions hydroxyles, la plupart des acides aminés ne sont pas adsorbés, du moins de façon appréciable.
Carboxyle	Effet variable selon la nature de la molécule. l'acide glyoxlique est plus adsorbé que l'acide acétique. cet effet particulier n'a pas été pour les acides à chaîne carbonée plus grande.
Double liaisons	Variable
Halogène	Variable
Sulfonique	Diminue généralement l'adsorption.
Nitro	Augmente généralement l'adsorption.

Tableau (II- 1) : Influence de groupements fonctionnels sur l'adsorption. [6]

II-6- Les grandes separation effectuees par adsorption:

Comme il est illustré dans le tableau, les procédés d'adsorption peuvent être classés en fonction de nombreux critères .l'arrangement mécanique de l'unité sont les caractéristiques les plus importants pour décrire les techniques de base de mise en œuvre de l'adsorption.

Charge	Produit principal	Phase	Adsorbant	Produit le plus adsorbé (type de sélectivité)	Méthode de régénération	Type de procédé
Air	O ₂	Gaz	Zéolithe 4A, 5A	N ₂ (équilibre)	PSA	Cyclique
Air	N ₂	Gaz	Tamis carboné	O ₂ (cinétique)	PSA	Cyclique
H ₂ /CH ₄	H ₂	Gaz	Zéolithe 3A, 4A Tamis carboné	CH ₄ (équilibre)	PSA	Cyclique
n/isoparaffines C ₄ -C ₆	Isoparaffines	Gaz	Zéolithe 5A	n-paraffines (formes)	PSA	Cyclique
	isoparaffines	Liquide	Zéolithe 5A	n-paraffines (formes)	Déplacement	CCS
n/isoparaffines C ₁₀ -C ₁₄	n-paraffines	Gaz	Zéolithe 5A	n-paraffines (formes)	Déplacement	Cyclique
	n-paraffines	Liquide	Zéolithe 5A	n-paraffines (formes)	Déplacement	CCS
n- C ₄ =/i- C ₄ =	n- C ₄	Gaz	Zéolithe 5A	n- C ₄ (formes)	Déplacement	Cyclique
Oléfines/ Paraffines	Oléfines	Liquide	Zéolithe X	Oléfines (équilibre)	Déplacement	CCS
Aromatiques en C ₈	paraxylène	Liquide	Zéolithe X, Y	Paraxylène (équilibre)	Déplacement	CCS
Glucose/ Fructose	Fructose	Liquide	Zéolithe X	Fructose (équilibre)	Déplacement	CCS

Tableau (II-2): principales séparations par adsorption.

II-6-1-Procédés à déplacement:

La figure (II-3) présente un schéma de principe de procédé cyclique à déplacement. Au cours de la régénération, l'agent de déplacement D s'adsorbe partiellement et provoque la désorption de l'adsorbat A. Inversement, lors de l'étape d'adsorption, D est déplacé par l'adsorbat

A et se retrouve mélangé au produit le moins adsorbé B. il faut donc associer aux adsorbants deux colonnes à distiller pour le désorbant D et purifier les produits.

Le choix de l'agent de déplacement est soumis à deux contraintes: il doit présenter une affinité vis-à-vis de l'adsorbant voisine de celle de l'adsorbat et il doit pouvoir être séparé aisément de A et B par distillation.

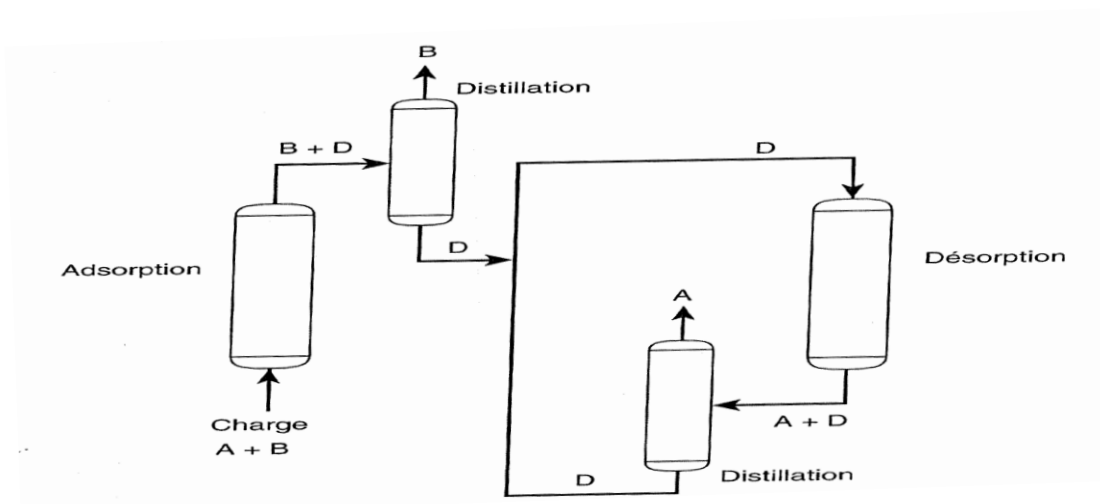


Figure II-3 : procédé cyclique à déplacement.

Bien que lourd, en raison des opérations de distillation qui sont associées, ce procédé est utilisé dans des séparations d'hydrocarbures sur tamis moléculaires lorsque la désorption de l'adsorbat est difficile ou peut entraîner des problèmes de cokages de l'adsorbant: séparation *n*/isoparaffines lourdes, paraffines/oléfinés. Les agents de déplacement utilisés sont des hydrocarbures, l'ammoniac. Ces procédés sont généralement mis en œuvre en cycles isothermes et isobares.

II-6-2-Procédés chromatographiques:

La chromatographie, en phase gazeuse ou en phase liquide, est une technique de séparation très efficace grâce à la mise en œuvre d'un très grand nombre d'étages théoriques. Elle permet ainsi de tirer partie de sélectivités d'adsorption relativement faibles et de réaliser des séparations difficiles.

Les nombreux efforts d'extrapolation de cette technique (Valentin, 1981; Ganetsos et Barker, 1993) ont débouché sur des procédés de chromatographie préparative industrielle

utilisées principalement dans le domaine de la chimie fine pour des productions de faible tonnage. Ces procédés ne se sont pas développés dans le domaine pétrolier, caractérisé par des capacités de traitement élevées, où ils sont concurrencés par les procédés continus à lit mobile simulé.

II-6-3-Pompage paramétrique et adsorption cyclique par zone:

Le pompage paramétrique met en œuvre l'adsorption avec un seul lit d'adsorbant soumis à des inversions très rapides du sens des flux, couplées avec des variations de température ou de pression.

L'adsorption cyclique par zone utilise les mêmes principes de variation de température ou de pression entre différentes zones, mais sans inversion du sens d'écoulement des flux.

II-6-4-Procédés continus: lit mobile et lit mobile simulé:

Dans les procédés cycliques à lit fixe, la composition et les débits des différents flux varient au cours du cycle, ce qui rend parfois difficile leur intégration dans une chaîne de procédés. Par ailleurs, l'utilisation de l'adsorbant est loin d'être optimisée, car certaines parties du lit sont mal utilisées pendant une partie du cycle.

Un lit mobile d'adsorbant s'écoulant à contre-courant du fluide permet au contraire d'établir un régime stationnaire et, en principe, d'utiliser l'adsorbant de manière plus efficace en maîtrisant les conditions opératoires dans les différentes zones de l'adsorbeur. En pratique, les lits mobiles réels sont peu utilisés industriellement, notamment à cause des problèmes de transport et d'attrition des adsorbants. Leur utilisation est limitée au traitement de gaz. Les procédés à lit mobile simulé permettent d'éviter ces inconvénients tout en conservant l'avantage du contre-courant (Broughton et Gembicki, 1984). Ils sont utilisés pour des séparations en phase liquide.

II-6-4-1-Procédés à lit mobile:

Le premier exemple d'adsorption en lit mobile réalisé industriellement est le procédé Hypersorption (Berg, 1951; Szirmay, 1975), mis en œuvre dans les années 1950 pour la récupération d'éthylène de gaz de FCC à l'aide de charbon actif. La circulation du solide permet de matérialiser quatre zones dans l'adsorbeur, soit, de haut en bas: une zone de refroidissement,

une zone d'adsorption, une zone de rectification, une zone de chauffage et stripping. Ce procédé a été abandonné en raison de problème de tenue mécanique de l'adsorbant.

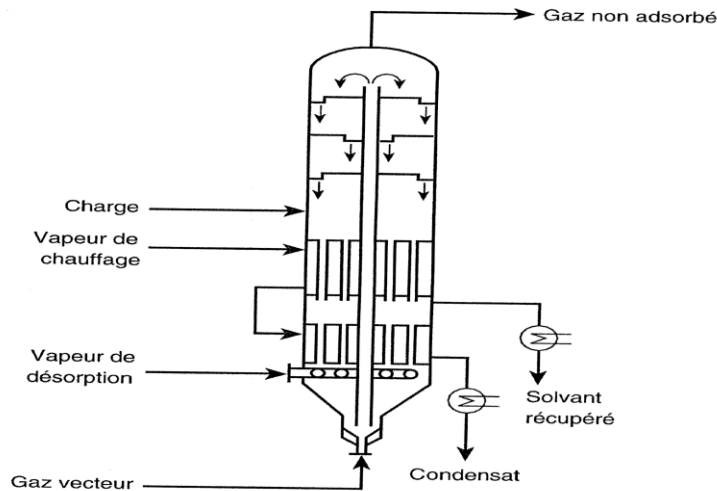


Figure II-4: Procédés à lit mobile fluidisé. procédé Puerais HR.

Basé sur le même principe, le procédé **Purasiv HR** (fig. II-4) comporte une série de lits fluidisés de billes de charbon actif circulant à contre-courant du gaz. Il est utilisé pour la récupération de vapeurs de solvants à partir d'air pollué. Le principal avantage de cette technologie est de permettre de faire varier la température entre la zone d'adsorption et la zone de régénération.

Dans ce domaine de la purification de l'air, se développe de plus en plus une technologie d'adsorbant tournant inspirée de l'échangeur de chaleur rotatif: l'adsorbant est disposé en lit fixe dans différents secteurs d'un adsorbant en forme de roue qui tourne lentement sur son axe. L'adsorbant «circule» ainsi entre une zone de l'air chaud. L'emploi de cette technologie est limité au traitement d'effluents pour lesquels ne se posent pas de problèmes d'étanchéité.[10]

II-6-4-2-Procédés à lit mobile simulé:

Le lit mobile simulé (LMS) ou contre-courant simulé (CCS) est à la base de la famille des procédés **sorbex** développés par UOP dans les années 1960. Bien qu'en théorie il puisse s'appliquer en phase gazeuse, son emploi est aujourd'hui limité à des séparations en phase liquide.

La régénération de l'adsorbant fait à la technique de déplacement par un désorbant qui pouvoir être séparé par distillation l'extrait et du raffinat.

Pour comprendre le fonctionnement du LMS, il est utile d'analyser le fonctionnement d'un contre-courant réel entre l'adsorbant et la phase liquide (fig. II-5). On cherche à séparer une charge contenant au moins deux constituants A et B en deux fractions. Pour cela, on dispose d'une colonne dans laquelle circulent, de haut en bas, un adsorbant sélectif vis-à-vis de A et, de bas en haut, une phase fluide enrichie en désorbant D en bas de colonne. Le flux d'adsorbant a tendance à entraîner le produit A, le plus fortement adsorbé, vers le bas de la colonne tandis que le produit B, moins fortement adsorbé, est entraîné vers le haut par le flux de liquide. Vers le bas de la colonne, le produit A est déplacé par D, ce qui permet de soutirer un extrait composé A+D et de renvoyer vers le haut de la colonne un adsorbant régénéré. Au-dessus du point d'injection de charge, on soutire un raffinat composé de B et de D.

On distingue finalement dans le contre-courant réel quatre zones ayant chacune un rôle distinct et dans lesquelles les débits et composition du liquide sont différents:

- Zone 1: Adsorption de A qui remplace progressivement D dans les pores de l'adsorbant.
- Zone 2: Désorption de B de manière à permettre de soutirer un extrait ne contenant plus de B.
- Zone 3: Désorption de A qui est déplacé par D.
- Zone 4: Déplacement de D par B ce qui permet de recycler une partie de D vers la zone 3 et réduit la consommation d'énergie pour régénérer D.

On a présenté ici un schéma de fractionnement avec quatre zones, mais, dans certains cas, on a recours à une configuration simplifiée à trois zones ou à une configuration à cinq zones, avec injection d'un reflux de produit A permettant d'accroître la pureté de l'extrait.

Lorsque le système est en régime, des profils de concentration fixes s'établissent et on prélève un extrait un raffinat de composition moyennes constantes. Le problème consiste à trouver les débits de solide et des différents fluides permettant de récupérer la totalité de A dans

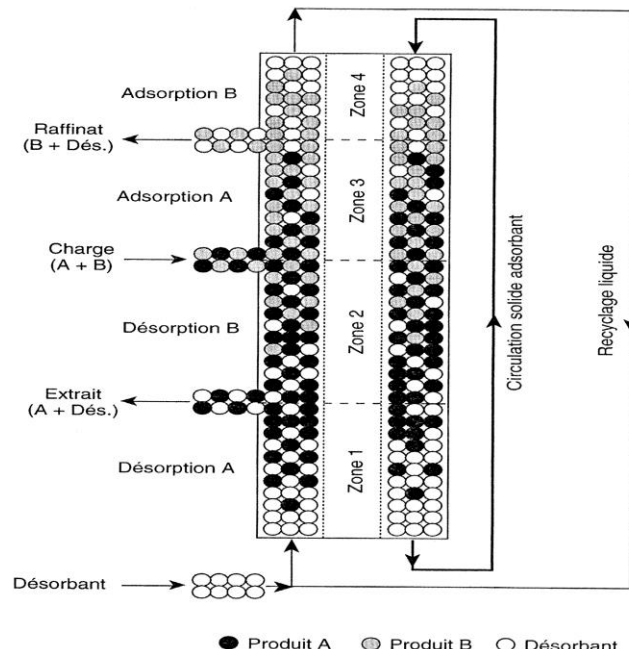


Figure II-5: Principe du contre-courant réel.

En pratique, la mise en circulation de l'adsorbant pose des problèmes d'attrition et perturbe les fronts de concentration. C'est pourquoi on a recours à la technique du lit mobile simulé.

Dans cette technique, le solide reste fixe dans la colonne, où il est réparti différents lits ou chambres, entre lesquels se trouvent des connexions permettant d'injecter ou de soutirer un liquide. Le contre-courant est simulé artificiellement en déplaçant périodiquement, à co-courant du fluide, les points d'introduction de désorbant et de charge, ainsi que les points de soutirage d'extrait et de raffinat. Ceci est équivalent à un déplacement périodique d'une certaine quantité d'adsorbant à contre-courant du fluide. Plus les périodes de permutation sont courtes et plus on se rapproche du fractionnement en contre-courant réel.

Dans un tel système, les profils de concentration ne plus sont plus fixes, mais se déplacent le long de la colonne (figure. II-6). Lorsque le régime pseudo-permanent est établi, le point de prélèvement d'extrait doit toujours se trouver dans la zone où le produit B vient de disparaître,

alors que le point de prélèvement de raffinat suit la zone où le produit A a disparu. Comme précédemment, la qualité de la séparation est conditionnée par un réglage adéquat des débits des fluides pour une période de permutation donnée.[10]

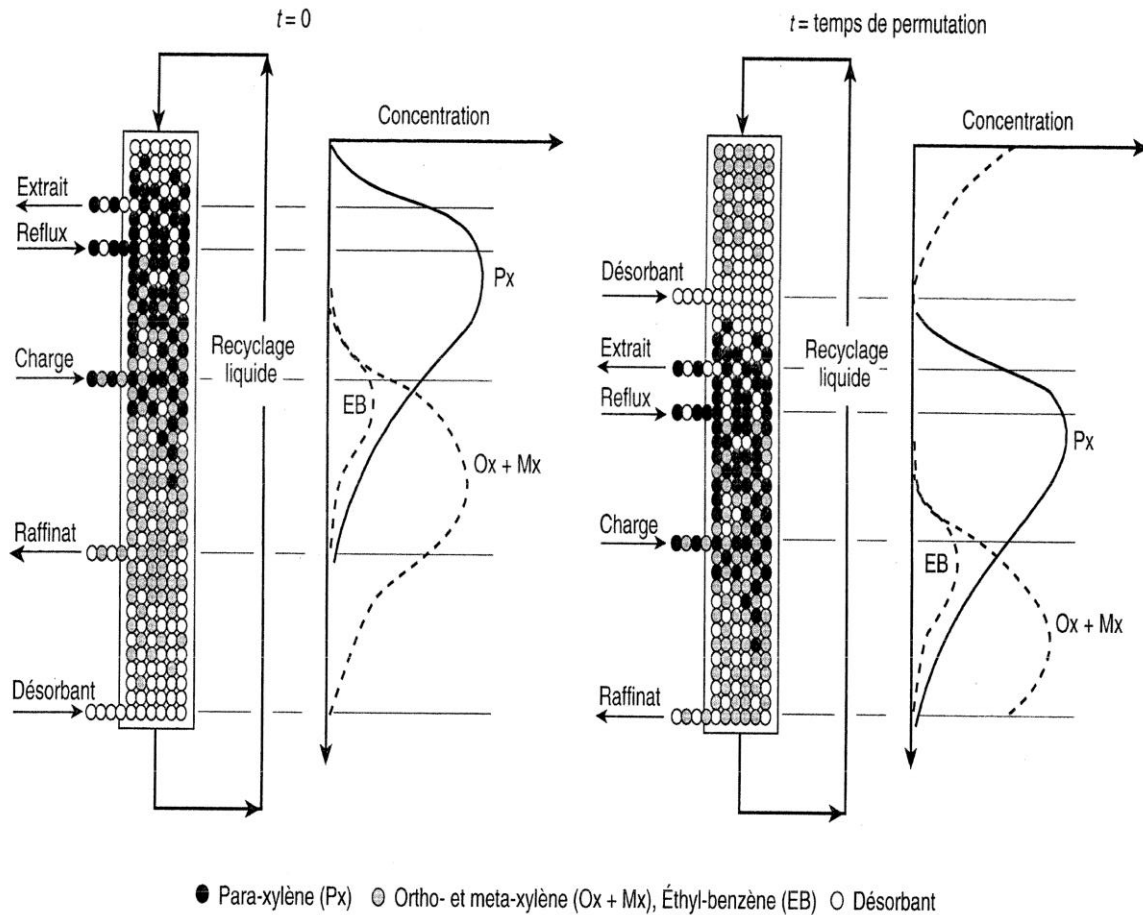


Figure II-6: schéma de principe de contre-courant simulé

La figure (II-7) présente un schéma de mise en œuvre de ce concept dans le procédé **Sorbex** (Broughton, 1978). Selon les applications, l'adsorbant peut comporter de 8 à 24 lits. Une vanne rotative y assure la distribution des quatre flux (cinq dans certaines versions avec reflux). Dans le nouveau procédé **Eluxyl** développé par l'Institut français du pétrole pour la séparation du paraxylène, la distribution est gérée à l'aide de vannes tout ou rien individuelles, commandées par ordinateur (Hotier et *al.*, 1994). C'est aussi le cas dans le procédé **Aromax** mis au point par

Toray Industrie qui, en outre, utilise un ensemble d'adsorbants dans lesquels le liquide s'écoule horizontalement (Otani et *al.*, 1971).

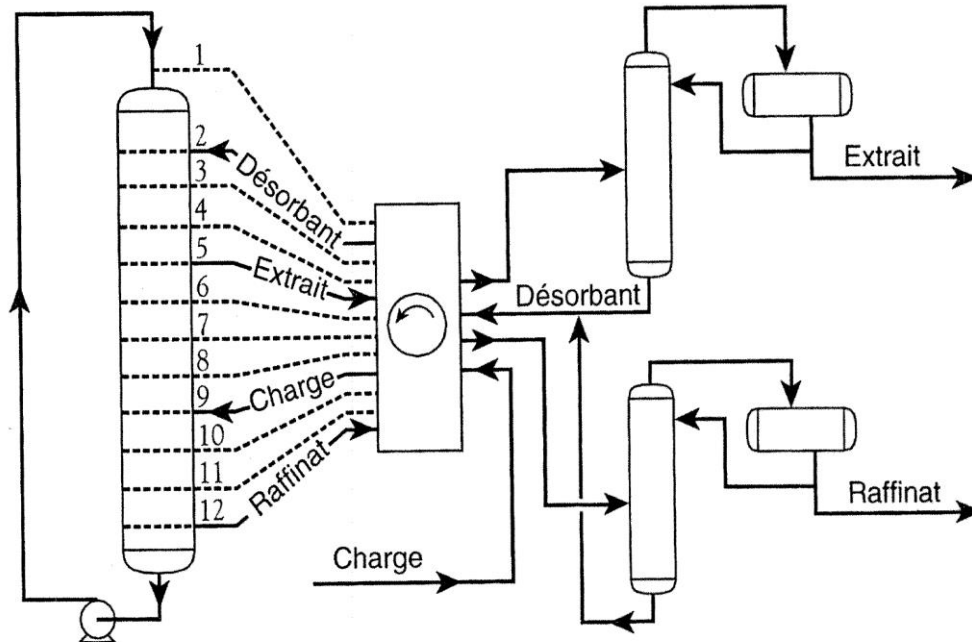


Figure II-7: le procédé Sorbex d'adsorption en lits mobile simulé.[10]

II-7-Les adsorbants:

II-7-1-Caractéristiques et Performances des adsorbants:

Un adsorbant doit présenter les caractéristiques suivantes :

- capacité importante d'adsorption à l'équilibre.
- Adsorption réversible permettant de régénérer l'adsorbant.
- Cinétique d'adsorption rapide.
- Perte de charge acceptable.
- Résistance à l'attrition.
- Inertie chimique.

- Pas d'effets de dilatation de volume avec la température et la saturation.
- Les critères de performance d'un adsorbant sont :
 - ⋆ La capacité d'adsorption pour les composants à retenir.
 - ⋆ La sélectivité entre les composants à adsorber et les constituants à laisser passer.
 - ⋆ La désorbabilité (capacité à la désorption dans des conditions de température et de pressions acceptables) des composants retenus qu'il est nécessaire de récupérer lorsque l'adsorbant est saturé.[11]

II-7-2-Les différents adsorbants utilisés :

Les adsorbants utilisés industriellement sont des solides microporeux, généralement de synthèse : charbon actif, tamis moléculaires carbonés, alumine activée, gel de silice, zéolithes, terres décolorantes. Ils sont le plus souvent agglomérés à l'aide de liants sous forme de billes, extrudés, pastilles, de tailles appropriées à l'application envisagée.

Les caractéristiques physiques les plus importantes des adsorbants sont le volume poreux, la distribution poreuse et la surface spécifique, pour la mise en œuvre, il est important également de connaître la densité de remplissage (DR), la résistance à l'écrasement et à l'érosion.

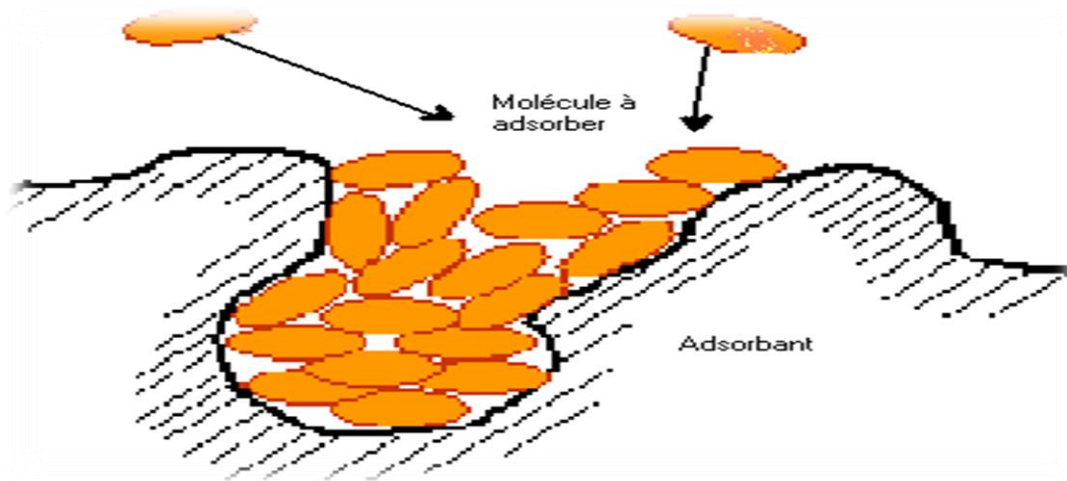


Figure II-8: Image montrant des molécules gazeuses se fixent sur un adsorbant-

Adsorbant	Surface BET m ² /g	Volumes de micropore cm ³ /100g	Diamètre des micropores	Principales applications
Charbon Actif	300-500	50-60	10-30	Organique/air Organique/eau CH ₄ .CO/H ₂
Tamis carbo	1200-200	15-25	3,5-6,5	O ₂ /N ₂
Alumine activée	250-350	20-35	10-80	H ₂ O/gaz et liquide
Silica-gel	700-850	40-50	22-26	H ₂ O/gaz
Zéolithe 3A (K)	500-600	28	3	H ₂ O/oléfine alcool
Zéolithe 4A (Na)	500-600	28	4	H ₂ O ,CO ₂ /gaz naturel Air solvant
Zéolithe 5A Ca/Na	500-600	28	5	H ₂ O ,CO ₂ H ₂ O /gaz Naturel N ₂ /O ₂ ,CH ₄ ,CO/H ₂ n/isoparaffines
Zéolithe 13X (Na)	500-600	30	10	H ₂ O,H ₂ S,RSH/gaz naturel LPG, H ₂ O, CO ₂ ,/air

Tableau (II-3): suivant présentes les caractéristiques types et applications des principaux adsorbants industriels

II-7-2-1-Le charbon actif :

Le charbon actif est obtenu après plusieurs opérations (pyrolyse et Oxydation ménagée) qui permettent de le rendre plus poreux. La structure poreuse permet d'augmenter notablement la surface d'échange avec l'eau. Il se présente alors comme sous forme de poudre ou de grains très légers. La très grande porosité du charbon actif, de l'ordre de 500 à 1500 m² par gramme charbon, lui confère un grand pouvoir d'absorption.

Ce processus est utilisé dans les filières d'eau potable pour fixer les substances impossible à éliminer par un traitement classique. Les composés retenus sont les adsorbats et le charbon adsorbant.

La structure du charbon actif sous forme de grains ou de poudre après un traitement initial et mise en forme, interviennent une étape de carbonisation à 400-500°C pour éliminer le grosses matières volatiles, puis une étape d'activation partielle à 800-1000°C pour développer la porosité

et la surface. Divers agents de gazéification tels que le CO₂, vapeur d'eau, gaz de combustion sont utilisés.

Le charbon actif fabriqué selon ce procédé est utilisé surtout pour les adsorptions de gaz et de vapeurs.

Les propriétés spécifiques du charbon actif sont liées à sa surface qui, contrairement à celle des principaux autres absorbons, est non polaire ou faiblement polaire, ce qui lui confère une faible infinité pour l'eau et sa grande surface spécifique (300 à 3000m/g) permet d'adsorption de grande quantités de produit non polaire, même en présence d'eau .ceci explique son utilisation privilégiée pour adsorption de produit organiques dans des procédés de traitement d'eau et des gaz humides.

La polarité de la surface peut cependant être augmentée par les traitements tel que: l'oxydation, l'échange d'ionsetc.

La distribution poreuse est généralement de type polymodale, avec la plus grande partie du volume poreux comprise dans les micropores de 10 à 25 Å°, pour les charbons utilisés en phase gazeuse .pour applications en phase liquide, on vise des micropores un peu plus grands (environ 30Å° à cause de la diffusion plus lente qu'en phase gazeuse. Ces micropores débouchent dans des micropores ouverts qui permettent l'accès de l'adsorbat à l'ensemble de la particule.

Les charbons actifs et, dans une moindre mesure les gels de silice macroporeux, adsorbent très bien les composés organiques tels que les alcanes, les alcènes, les acides et autres composés oxygénés. Ils peuvent donc être utilisés dans la purification de gaz et liquides, notamment dans les raffineries et la pétrochimie ou bien dans l'industrie alimentaire. [11]

II-7-2-2-Tamis moléculaires carbonés :

Les tamis moléculaires carbonés (MSC) sont des charbons actifs dont la tailles des micropores a été ajustée par des traitements spécifiques pour permettre des séparations sur la base du tamisage moléculaire (diamètre de pores de 3.5 à 6.5Å°) ils peuvent être préparés par de nombreuses méthodes telles que la carbonisation de polymères, de cellulose, d'anthraciteetc.

Les produits commerciaux résultent de la modification de la procédure de fabrication du charbon actif à partir de charbon, notamment par dépôt de coke à l'entrée des micropores, de manière à en restreindre le diamètre d'accès. Ces dépôts carbonés sont obtenus par craquage d'hydrocarbures tels que le méthane, l'isobutane dans des conditions soigneusement contrôlées.

La principale application des MSC est aujourd'hui la production d'azote à partir de l'air : le diamètre des pores d'environ 5Å du MSC utilisé permet une adsorption plus rapide de l'oxygène que de l'azote.

II-7-2-3-Alumine activée :

L'alumine activée est produit par déshydratation thermique du tri hydrate d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$, selon la température d'activation (400 à 800°C), des produits présents une surface de 250 à $350\text{m}^2/\text{g}$, plus ou moins amorphes, peuvent être préparés. Une variété impure est également fabriquée par activation thermique de la bauxite.

L'alumine activée possède un réseau microporeux de 10 à 50Å mais une partie très importante du volume poreux correspond à des pores plus grands.

Elle présente une grande infinité pour l'eau, d'où son utilisation principalement dans le séchage de gaz. La régénération se fait par voie thermique à 200 - 250°C pour les séchages très poussés, on lui préfère des zéolithes dont la régénération est cependant plus difficile.

Les alumines microporeux sont de bons agents déshydratants, en ce sens qu'ils retiennent l'eau assez fort pour qu'elle s'adsorbe complètement, et cependant peuvent être régénérés par chauffage modéré.

II-7-2-4-Gel de silice:

Le gel de silice préparé par addition d'un acide minéral dilué (HCl ou H_2SO_4) à une solution de silicate. Il se forme un gel qui en suite lavé puis séché et grillé. Le produit obtenu sous forme de grains translucide reforme environ 60% d'eau résiduelle, constituée en fait essentiellement d'une mono couche de groupes hydroxyles liés aux atomes de silicium de surface sous de groupes silanol Si-OH .

Il existe deux variétés commerciales : le silica-gel courant (surface 700 - $850\text{m}^2/\text{g}$, diamètre de pore moyen 21 - 26Å) et un produit dit de basse densité (surface 300 - $350\text{m}^2/\text{g}$ et diamètre de pore moyen 100 - 150Å)

Comme l'alumine, le silica-gel est un bon adsorbant pour le séchage. Il caractérise par une grande capacité d'adsorption aux moyennes pressions partielles d'eau et une faible chaleur d'adsorption ($46\text{KJ}/\text{mole}$ d'eau) qui permet une régénération facile par chauffage à 150 - 200°C au lieu de 250 - 300°C pour les zéolithes (chaleur d'adsorption de l'eau : $73.4\text{kJ}/\text{mole}$).

Les gels de silice microporeux comme les alumines sont de bons agents déshydratants, en ce sens qu'ils retiennent l'eau assez fort pour qu'elle s'adsorbe complètement, et cependant peuvent être régénérés par chauffage modéré.[1]

II-7-2-5-Zéolithes « tamis moléculaire » :

Il faut ici introduire rapidement les tamis moléculaires. À l'instar des tamis dont on a parlé un peu plus haut, les tamis moléculaires sont des structures moléculaires cristallines, poreuses et complexes. Leur formule chimique est du type $M_x[(AlO_2)_x(SiO)_y]_n \cdot nH_2O$. À cause de cette structure cristalline, les cavités qui communiquent entre elles, ont des dimensions extrêmement bien calibrées et toutes de même taille (figure). Dépendant du diamètre des ouvertures de ces cavités, les molécules peuvent ou non pénétrer dans ces cavités. La propriété intéressante est que le diamètre des cavités est de l'ordre du dixième de nanomètre, donc de l'ordre de grandeur de petites molécules. Ils ont la particularité d'être relativement sélectifs. N'entre pas dans les alvéoles n'importe qu'elle molécule. Le tableau (II-4) donne quelques tamis moléculaires avec certaines de leurs caractéristiques.

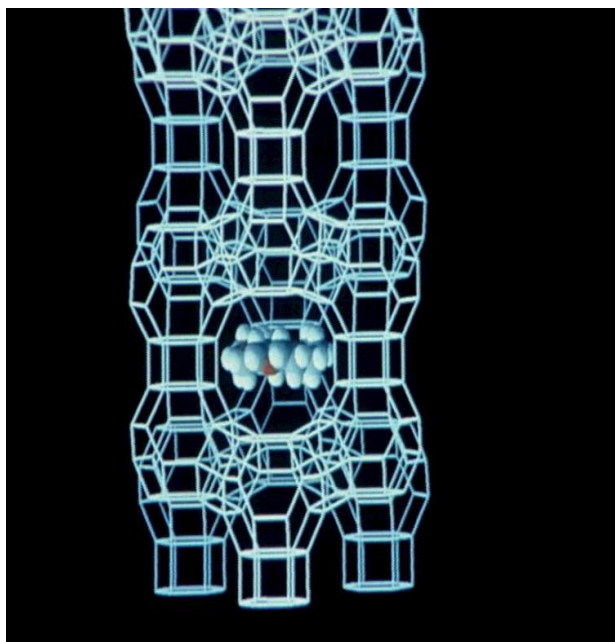


Figure II-9 : Image montrant la structure des zéolithes

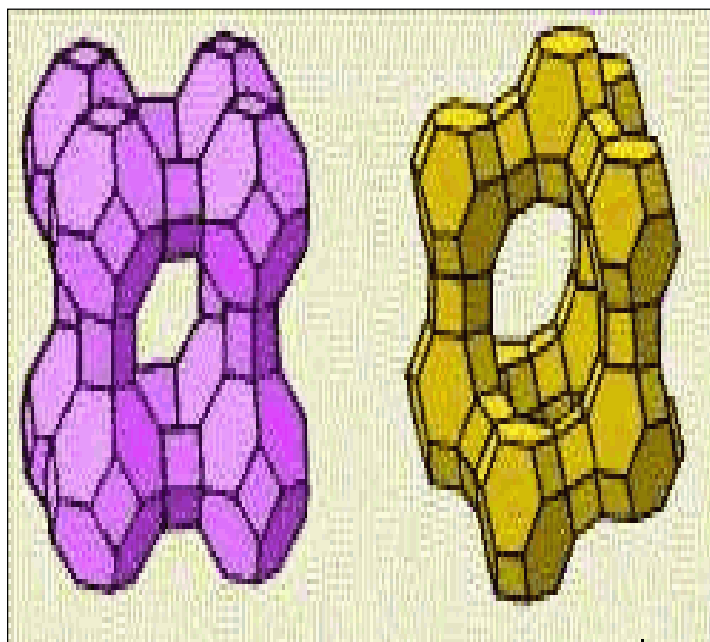


Figure II-10: Schéma des structures zéolithes de type A (à gauche) et de type X (à droite)

Tamis	X	Y	N	Diamètre des alvéoles (nm)	Molécules adsorbées	Molécules exclues
3A				0,3	H ₂ O, NH ₃	C ₂ H ₆
4A	12	12	27	0,4	C ₂ H ₅ OH, H ₂ S, CO ₂ , SO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₆	C ₃ H ₈
5A				0,5	C ₃ H ₈ , C ₄ H ₉ OH, n-C ₄ H ₁₀ , ...C ₂₂ H ₄₆	iso-C ₄ H ₁₀
10X				0,8	iso-C ₄ H ₁₀ et iso-alcanes, C ₆ H ₆	di-n-butylamine
13X	86	106	276	1,0	...	(C ₄ F ₉) 3N

Tableau (II-4): Quelques exemples de tamis moléculaires

La polarité et la charge électrique sont des propriétés qui interfèrent aussi avec les propriétés des zéolithes. Cette habileté à adsorber sélectivement des molécules par leur dimension et leur polarité est utilisée dans leur utilisation comme desséchant ou pour purifier des liquides et des gaz. En synthétisant sur mesure de zéolithes artificielles, ils peuvent être ajustés aux caractéristiques d'adsorption désirées. Ils ont donc de nombreuses applications industrielles.

Des zéolithes naturelles ont été formées dans des temps préhistoriques lorsque des eaux faiblement alcalines ont réagi au fond des mers avec des cendres volcaniques pour former des cristaux.

➤ **Propriétés spécifiques des zéolithes :**

En étudiant la structure atomique des zéolithes naturelles, nous avons très vite compris que l'existence d'un réseau de cavités était à l'origine de leurs remarquables Propriétés physico-chimiques. L'exceptionnelle mobilité des cations et des molécules d'eau dans les tunnels a trouvée de multiples applications industrielles.

Les zéolithes trouvent de nos jours un vaste champ d'application dans l'industrie.

Ces propriétés découlent de 3 grandes caractéristiques :

▪ Une porosité parfaitement calibrée :

Les zéolithes ont une porosité interne très importante qui est liée à la structure cristalline. En effet, la grandeur de leur cage zéolithique qui se situe entre 3 et 8 Angström et leur procure la possibilité de tamiser des molécules selon leur taille, et ce à l'échelle atomique. Les zéolithes sont sélectives : les cations trop gros ne passent pas par la fenêtre.

▪ La présence de charges dans le réseau :

Ces charges sont dues à la présence de l'aluminium puisqu'un réseau purement SiO₂ est neutre. La conséquence directe de la présence de charges est la création de sites actifs utilisés en :

- ⤴ Catalyse (proton, acide de Lewis) : technique utilisée dans le cracking
- ⤴ Adsorption (cations, défauts) : technique utilisée dans le séchage
- ⤴ Echange ionique (cations échangeables) : technique utilisée dans les détergents.

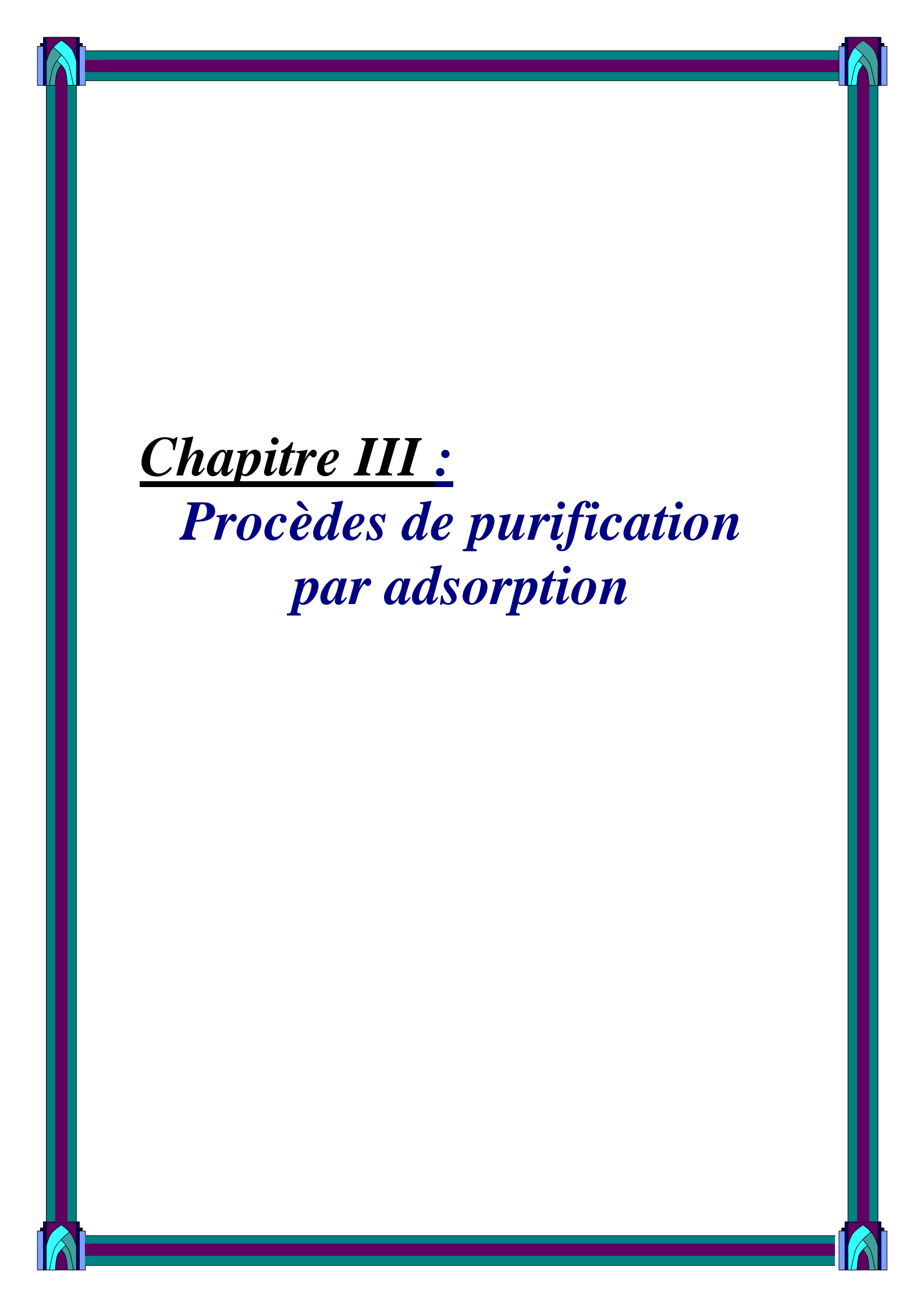
Les ions sodiques hydratés sont mobiles et sont capables de traverser les fenêtres, c'est d'ailleurs ce qui confère aux zéolithes les propriétés d'échange ionique. Ainsi, la zéolithe A est capable d'échanger les ions Na⁺ contre d'autres cations, que ceux-ci soient chargés +1, +2, +3. Ce ne sont donc pas uniquement les cations chargés +1 qui seront échangés contre les ions sodiques chargés eux-mêmes +1. Il est important de noter que le cation ne doit pas être agressif (ion H⁺). En milieu acide, la zéolithe se dissoudrait.

▪ L'absence de charges dans le réseau :

L'absence de charges dans le réseau élimine toutes les interactions ions/dipôles. Seules subsistent les interactions de Van der Waals qui privilégieront l'adsorption de grosses molécules aux dépens des petites. La conséquence directe de cette absence de charges est qu'il y a peu d'interaction avec les molécules polaires. Cette propriété peut être utilisée lors de la dépollution de l'air ou de l'eau.

Les zéolithes possèdent la propriété de séparer les gaz peu condensables (O₂, N₂, Ar, CH₄) sur la base de leurs propriétés de polarisabilité et de moment électrique dipolaire ou quadripolaire. De par leur structure cristalline ils présentent des pores de taille et d'orientation bien organisés et peuvent ainsi servir de tamis moléculaires pour séparer les molécules suivant leur taille et leur forme. [1]

Dans le chapitre suivant nous présenterons les différents procédés basé sur la séparation par adsorption comme phénomène principale dans le domaine du raffinage de pétrole.



Chapitre III :
***Procèdes de purification
par adsorption***

III-PROCEDES DE PURIFICATION PAR ADSORPTION :

L'industrie du raffinage du pétrole et du gaz fait largement appel aux procédés d'adsorption, à la fois pour des opérations de purification poussée (séchage, désulfuration...) et pour des séparations de masse (production d'hydrogène, *n*/isoparaffines...).

III-1.Procédé de base de l'adsorption:

Trois types de procédés à adsorption « physique » sont utilisés, suivant la nature et les conditions du traitement :

- Les procédés à variation de pression (PSA) pour les gaz. Dans ce cas, l'adsorption est réalisée à haute pression, et la désorption a lieu par abaissement de pression.
- Les procédés à variation de température (TSA) pour les gaz et liquides. La désorption est effectuée par élévation de température et balayage de fluide.
- Les procédés à charge perdue. L'adsorbant est éliminé après saturation.

Le choix du procédé réside dans la concentration du composant à éliminer, son affinité vis à vis de l'adsorbant, de la pression du gaz, et bien sûr de la nature du fluide à traiter.

Les adsorbants « chimiques » peuvent être soit éliminés, soit plutôt régénérés par action d'un traitement chimique qui rend à l'adsorbant ses propriétés initiales. Par exemple, un adsorbant contenant du cuivre métallique peut être employé pour éliminer des traces d'oxygène qu'il captera en formant de l'oxyde CuO, lui-même régénéré par action du d'hydrogène dilué dans l'azote avec formation d'eau.

Les procédés de régénération TSA et PSA seront bien détailler dans la suite du chapitre.

Critères de Performances D'un procédé :

Les critères de performance d'un procédé sont:

- ♣ La productivité, c'est-à-dire la quantité de fluide traité par unité de masse d'adsorbant.
- ♣ Le rendement, c'est-à-dire la proportion du gaz pur produit sur la quantité totale de gaz traité.
- ♣ L'énergie consommée par unité de volume de gaz pur produit

III-1-1- Déshydratation

Les gels de silice, l'alumine et les zéolithes peuvent être utilisés pour le séchage des hydrocarbures gazeux et liquides. Le choix parmi ces produits n'est pas simple. C'est une question de compromis entre les besoins et le coût, mais les problèmes de co-adsorption de certains constituants et de désactivation de l'adsorbant peuvent être déterminants.

Les zéolithes constituent la solution la plus sûre car elles permettent d'atteindre la déshydratation la plus poussée, grâce à la possibilité de choisir le diamètre de pores, d'éviter la co-adsorption de composés pouvant induire une désactivation de l'adsorbant au cours du temps. Cette solution est aussi la plus coûteuse en raison du prix d'achat de l'adsorbant et de la dépense énergétique pour sa régénération qui sont les plus élevés.

Le choix des zéolithes s'impose en général pour déshydrater un fluide de manière très poussée, éventuellement à température supérieure à 50 ° C, ou lorsque la charge contient des oléfines (3A), des aromatiques (5A). C'est aussi le cas lorsque l'on veut réaliser simultanément la déshydratation et la désulfuration d'une charge.

Dans la grande majorité des cas, le procédé utilisé est de type TSA ou combinaison TSA-PSA avec un lit en adsorption, un lit en désorption et éventuellement un troisième lit en refroidissement (figure III-1) la durée de cycle généralement de quelques heures.

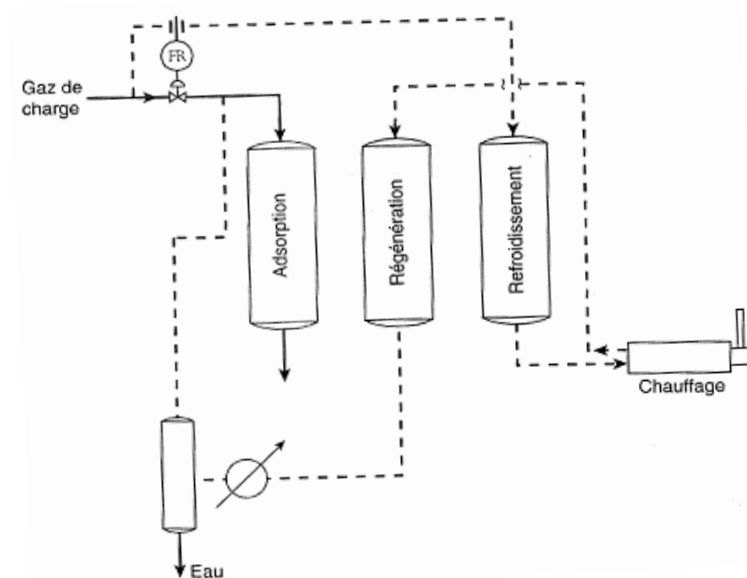


Figure III-1: unité d'adsorption à trois lits pour déshydratation du gaz naturel.

Pour tout les agents de déshydratation utilisés, l'eau est notamment plus fortement adsorbée que les autres constituants de la charge (CO_2 , H_2S) au fur et à mesure de l'avancement de l'étape d'adsorption, il déplace donc les autres adsorbant et la capacité d'adsorption de l'eau n'est que faiblement influencée par la co-adsorption. La (figure III-2) présente à titre d'exemple l'évolution des profils de concentration en H_2O , H_2S et CO_2 dans le lit d'adsorbant, au cours de l'étape d'adsorption, lors du traitement d'un gaz naturel par un tamis moléculaire. On y distingue six zones d'adsorption:

- zone de saturation en H_2O .
- zone de H_2O déplace H_2S .
- zone de co-adsorption de H_2S et H_2O .
- zone ou H_2S déplace H_2S .
- Zone de saturation en CO_2 .
- Zone de transfert de masse en CO_2 .

Si l'on vise seulement la déshydratation de gaz la phase adsorption pourra être plonger jusqu'à se que le front de saturation en eau atteint la sortie du lit.

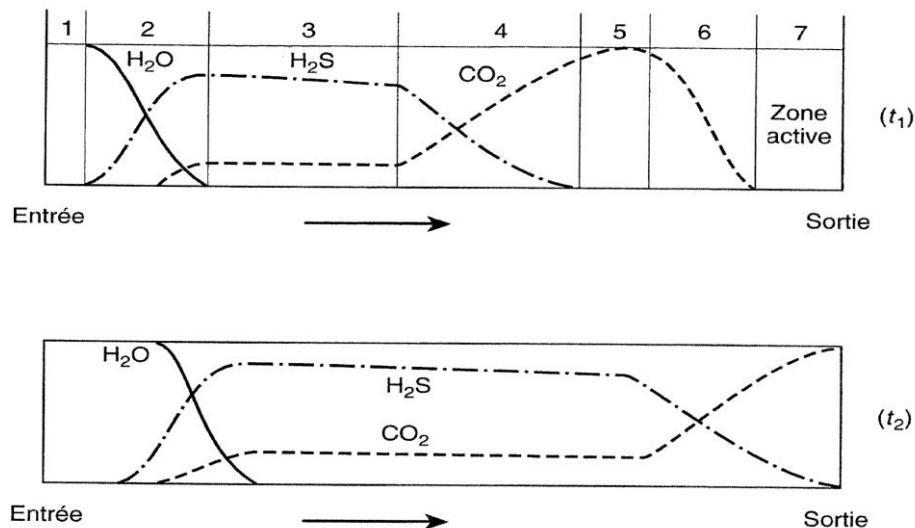


Figure III-2: profils de concentration en H_2O , CO_2 , H_2S dans le lit, aux temps t_1 et t_2 pendant la face adsorption.

La figure (III-3) présente les isothermes d'adsorption d'eau de différentes zéolithes.

Les principales applications de la déshydratation par adsorption concernant le raffinage portent sur:

- L'air instrument: alumine ou tamis 4A;
- L'hydrogène: alumine ou tamis 4A, dans certains cas alumine ou tamis 4A spéciaux résistant à l'acide chlorhydrique;
- Les charges des unités de reformage et isomérisation : on utilise l'alumine ou plus souvent le tamis 4A qui permet d'éviter la co-adsorption des hydrocarbures;
- Les charges d'unités d'alkylation: tamis 4A ou plus souvent 3 A à cause de la présence d'oléfines;
- Les gaz de craquage avant séparation par cryogénie: alumine ou plus généralement tamis 3A pour limiter le cokage lors de la régénération. Les oléfines doivent être soigneusement purgées avant de commencer la phase de chauffage de manière à éviter de les polymériser;
- Les produits finis, GPL, solvants, kérosène, BTX, oléfines: tamis 4A ou 3A;

Le gaz naturel: gel de silice, tamis 4A, 5A. Dans ce domaine, les tamis moléculaires s'imposent chaque fois que l'on recherche un point de rosée très bas, notamment en tête d'une unité de production de gaz naturel liquéfié ou de récupération poussée d'éthane. Dans certains cas où l'on vise simultanément la déshydratation et élimination d'H₂S, le tamis 5A est préféré au tamis 4A. Le tamis 13X est utilisé lorsque des mercaptans ou du CO₂ doivent aussi être éliminés. Lors de la déshydratation de gaz contenant H₂S et CO₂, il peut apparaître un problème de formation de COS selon la réaction: $H_2S + CO_2 \rightleftharpoons COS + H_2O$

Cette réaction est catalysée par les zéolithes et les liants minéraux intervenant dans la formulation des adsorbants. COS n'étant que faiblement adsorbé, il s'en suit une fuite de soufre dans le gaz épuré avant la percée du front de H₂S. Le tamis 5A est réputé avoir une activité catalytique plus faible que le 4A et que le 13X. L'utilisation de liants spéciaux a permis aussi de produire des tamis moléculaires à activité catalytique très réduite.

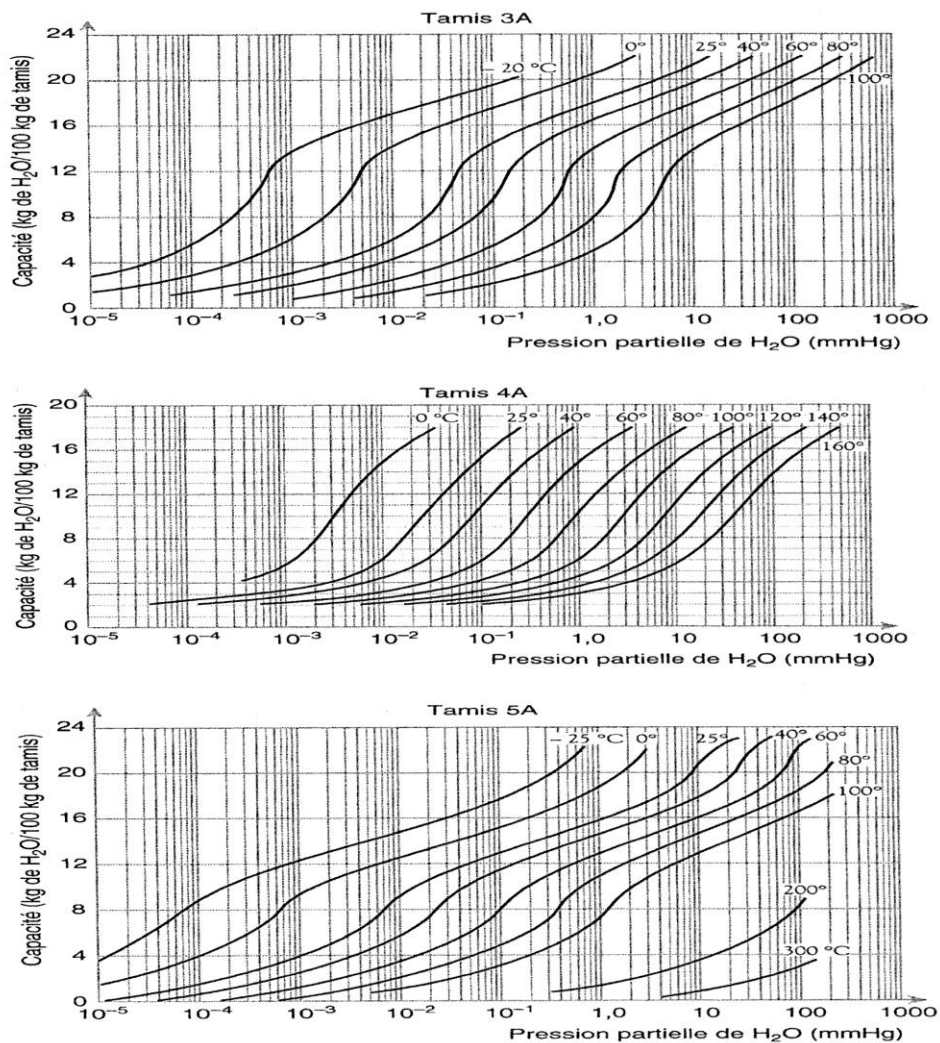


Figure III-3: Les isothermes d'adsorption d'eau de différentes Zéolithes.

III-1-2-Désulfuration:

Grâce à leur affinité pour les produits polaires, les tamis moléculaires sont employés pour éliminer divers produits soufrés contenus dans les hydrocarbures gazeux et liquides: H_2S , CO_2 , mercaptans. Comme on l'a vu précédemment figure (III-2), la charge est alors déshydratée simultanément. Les figures (III-4) et (III-5) présentent quelques isothermes de H_2S et CO_2 sur tamis 4A, 5A et 13X.

Les principales applications portent sur:

- ❖ Les charges de divers procédés catalytiques très sensibles au soufre (isothermes, oligomérisation ...), et les gaz de pétrole liquéfiés (GPL). Ces charges, contenant des

composés organo-soufrés peu polaire (sulfures, mercaptans lourds ...), en faible quantité, sont traitées dans une hydrosulfuration suivie d'une élimination de H₂S par adsorption sur un tamis 5A. L'adsorption est plus efficace que le lavage aux amines et permet d'obtenir directement une charge déshydratée.

- ❖ Les charges ne contenant que H₂S et des mercaptans légers sont traitées directement sur le 13X. L'adsorption sur le tamis moléculaire élimine partiellement le COS.

il existe plusieurs unités fonctionnant sur GPL récupéré à partir du gaz naturel, ainsi sur des coupes C₃-C₄ de raffinerie contenant des oléfines. dans ce dernier cas il faut prendre les précautions à la régénération pour limiter la polymérisation des oléfines.

- ❖ L'hydrogène de raffinerie; l'élimination des traces d'H₂S est obtenue en même temps que la déshydratation en utilisant un tamis 5A.
- ❖ Le gaz naturel. La désulfuration de gaz renfermant des quantités importantes de H₂S est généralement réalisée par adsorption à l'aide de solvants physiques ou chimiques.

Le procédé utilisé en désulfuration est en général voisin de celui utilisé en déshydratation, c'est-à-dire une combinaison TSA-PSA- PURGE, la régénération nécessite l'emploi d'un gaz déjà épurée (figure III-6). La durée de vie normale des tamis moléculaires est de 3 à 5 ans, mais elle peut être considérablement raccourcie dans certains cas: présence d'oxygène (entraînant la formation de soufre), de glycol et dérivés, de mercaptans générateurs de coke.

Les tamis moléculaires sont également utilisés pour éliminer (jusqu'à moins de 0.5 ppm vol) tous les composés soufrés contenus dans des charges de gaz naturel.

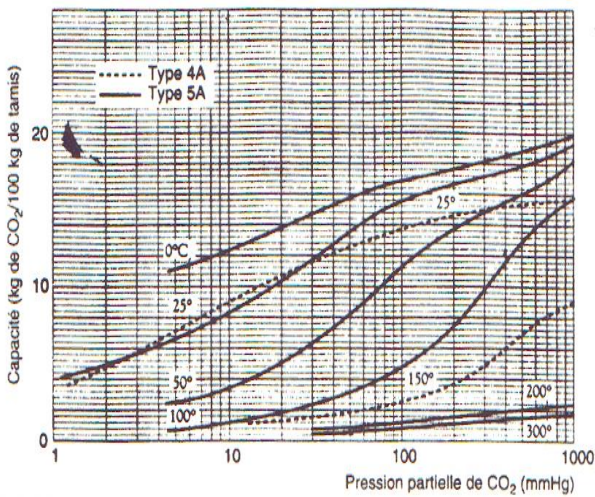


Figure III-4: isotherme d'adsorption de H₂S sur tamis moléculaire 4A,5A et 13X

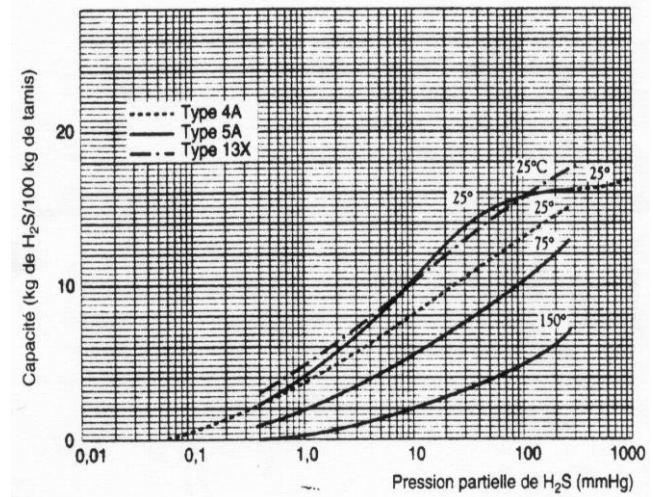


Figure III-5: isotherme d'adsorption de CO₂ sur tamis moléculaires 4A et 5A

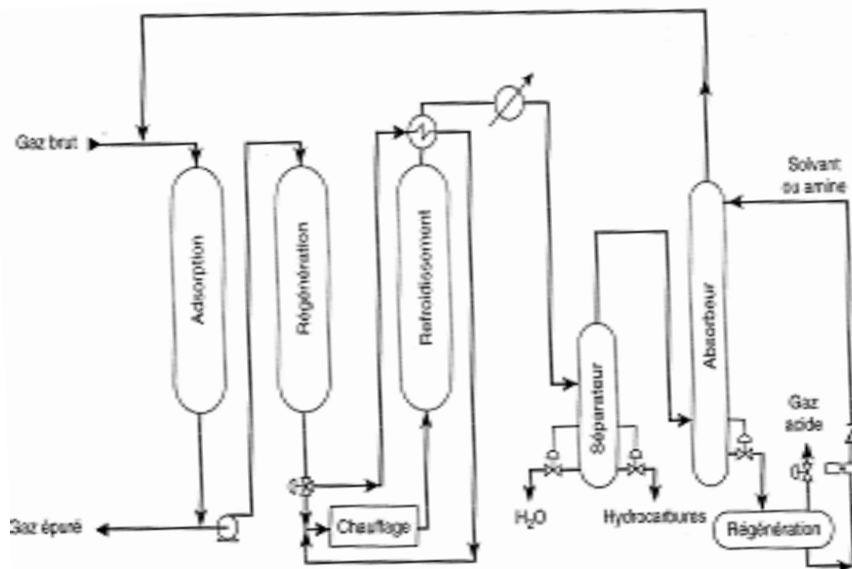


Figure III-6:procédé combiné adsorption-absorption de déshydratation et de désulfuration sélective de gaz naturel

III-1-3-Décarbonatation de gaz:

Les tamis moléculaires (4A, 5A, 13X) sont employés dans de nombreuses installations pour l'élimination simultanée du CO₂ et de la vapeur d'eau des gaz soumis à une étape cryogénique, de manière à éviter la formation de givre sur les échangeurs: liquéfaction d'air, de gaz naturel.

Des teneurs en CO_2 et H_2O inférieures à 1 ppm vol sont couramment obtenues. La figure (III-7) présente un exemple d'unité à 4 lits adaptée à une installation de liquéfaction de gaz naturel par cycle de détente. La régénération des tamis est effectuée par TSA et purge à l'aide du gaz de queue de l'unité de liquéfaction. La décarbonatation de gaz par adsorption est également utilisée en purification d'hydrogène.[1]

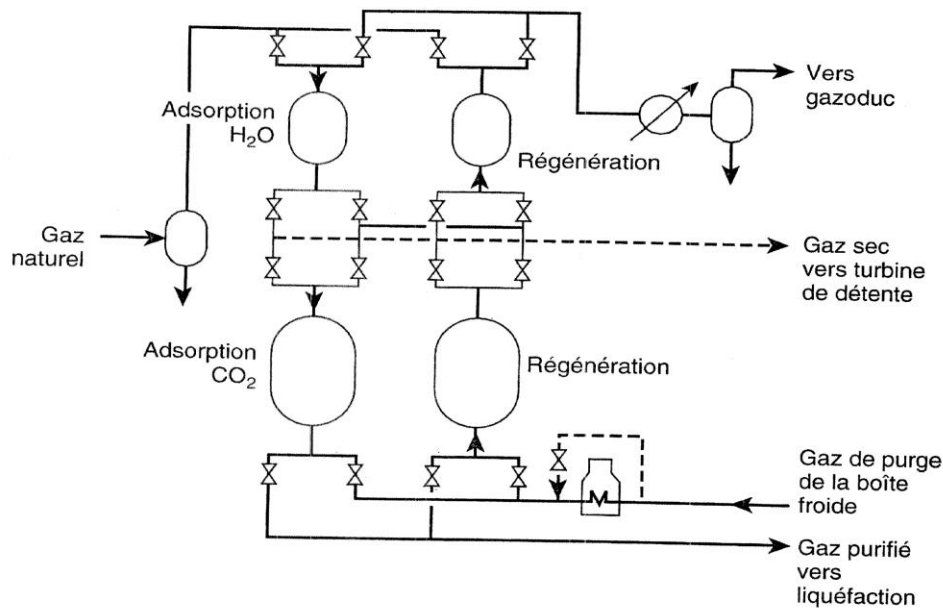


Figure III-7 : unité de déshydratation et de décarbonatation de gaz naturel adaptée à un cycle de liquéfaction par détente

III-2- Colonne d'adsorption gaz /solide :

Lors de l'adsorption d'un gaz par un solide, trois natures de phases sont en présence:

- La phase gazeuse constituée des molécules de gaz
- L'adsorbât (ou la phase adsorbée) formé des molécules adsorbées à la surface ou à l'intérieur du solide
- La phase solide qui est l'adsorbant

L'équilibre entre la phase gaz et la phase adsorbée pour un constituant pur est représenté par une équation appelée isotherme d'adsorption.

III-2-1 Thermodynamique de l'adsorption Gaz/Solide

Les isothermes prises en compte dans le modèle thermodynamique de l'adsorption gaz-solide sont les suivantes :

- isotherme de Langmuir (modifiée Sips 1948)
- Isotherme de Toth (1971)
- Isotherme de Dubinin-Radushkevich.
- Isotherme de Langmuir à deux types de site d'adsorption
- Isotherme linéaire

III-2-2-Description:

Une colonne d'adsorption est constituée essentiellement de support lit ; qui suppose des poutres et des grilles capables de supporter ce lit ; puis de la toile de 10 à 20 mesh ; placée sur les grilles ; dont le périmètre est calfeutré avec un cordon d'amiante.

Pour des raisons de bon fonctionnement et de sécurité l'adsorbant ne doit pas être placé directement sur la toile métallique car :

- L'adsorbant et l'acier ont des coefficients de dilatation thermique, si bien il y a broyage et formation de poussières durant le cycle thermique.
- La poudre du tamis moléculaire formée colmate les ouvertures des grilles. Cela aura comme conséquence la diminution de débits ou de créer de tuyère à gaz avec les ouvertures restantes.

Il est ainsi recommander de supporter l'adsorbant par au moins 15 cm de billes de céramique (alumine ou mullite), cet emploi de billes comme support ne minimise pas seulement la formation de poussière au niveau de la surface métallique, mais amélioration de la distribution gazeuse.

Pendant la régénération la perte de charge à travers le lit et le support doit au moins être de 0,01 psi/ft, mesurée de l'entrée jusqu'à la sortie de l'adsorbeur.

Cette perte de charge est obtenue seulement par un accroissement important du débit, ce qui a une influence sur le four de régénération. Une alternative peut être de placer dans le bidon des supports de lit de petite granulométrie qui provoque plus de résistance. La distribution du gaz d'alimentation à grande vitesse n'est pas normalement un problème s'il y a au moins un

mètre « 1 m » entre l'entrée du gaz au distributeur et le sommet du lit d'adsorbant. Si cela n'est pas réalisé, les turbulences créées risquent de provoquer une perturbation comme celle montrée dans la -figure A-, ainsi la crainte de la formation de « dunes » de 30 cm. une hauteur de lit est ainsi inefficace pour l'adsorption.

Pour éviter ce problème, on remède à placer sur le lit d'adsorbant une grille flottante surmontée d'une couche de 15 cm de billes de céramique -figure B-, cela crée un problème pour prendre des échantillons du lit, mais accroît par contre l'efficacité de l'adsorbant.

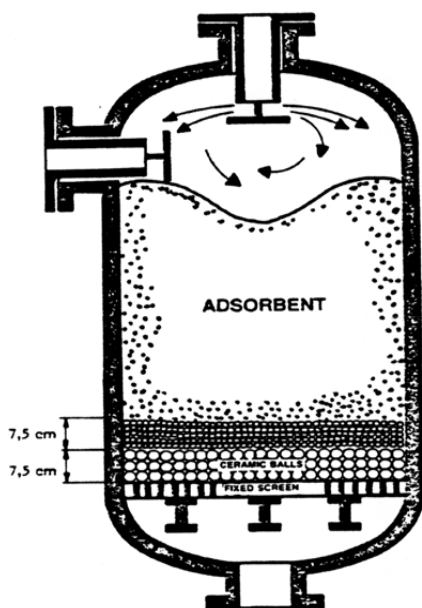


Figure III-8: adsorbeur avec distribution du gaz inadéquate

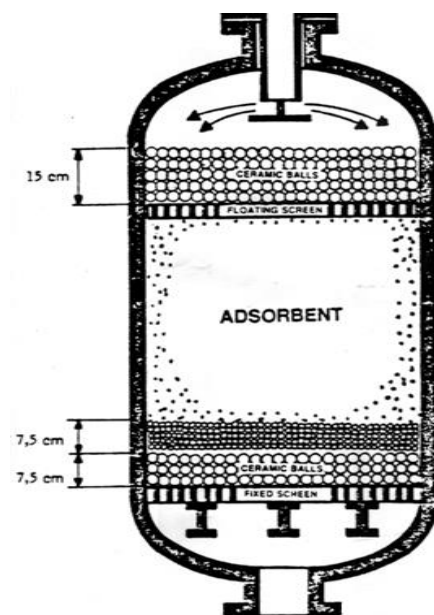


Figure III-9: adsorbeur avec grille flottant et bille céramique améliorant la distribution de gaz

L'adsorption d'un mélange gazeux peut être menée de deux façons différentes:

En régime statique ou dynamique.

- L'adsorption en régime statique est effectuée dans un espace clos dans lequel l'adsorbant est mis au contact avec du mélange gazeux.
- L'adsorption en régime dynamique s'effectue avec forçement du mélange gazeux de traverser un lit d'adsorbant.

Les performances d'une unité d'adsorption sont influencées par un certains nombre de facteurs. A une situation donnée, plusieurs de ces facteurs et parfois tous, peuvent avoir une

influence sur le succès de l'opération. Certains facteurs dépendent du système y compris l'adsorbât, d'autres dépendent de la spécificité de l'adsorbant utilisé. Bien que ces facteurs et leur influence respective soient étroitement liés, la meilleure façon de procéder est de les analyser séparément.[11]

A. Zone de transfert de masse « ZMT » :

A l'intérieur de la colonne d'adsorption contenant du tamis moléculaire, le transfert de matière pouvant être adsorbée du fluide porteur au lit de tamis moléculaire, s'effectue au sein d'une zone appelée : zone de transfert de masse.

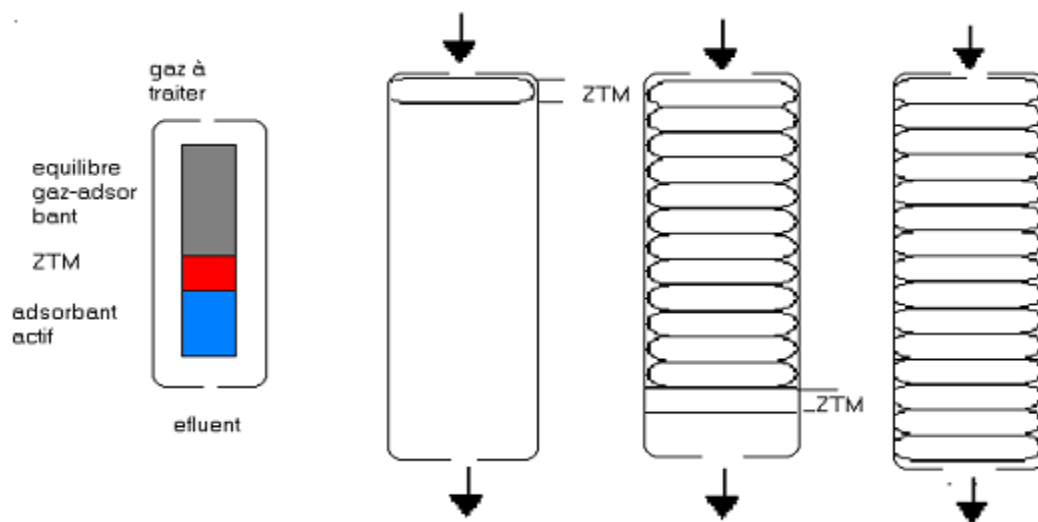


Figure III-10:avancement de la zone de transfert de masse dans la colonne

Par définition, cette zone est la partie du lit dans laquelle la teneur en adsorbât diminue de la concentration initiale (à l'entrée) à la concentration finale (à la sortie).

La zone de transfert de masse est influencée par :

- La vitesse superficielle du fluide à traiter
- La concentration de l'adsorbât dans la charge
- Pureté attendue de la charge (présence de molécules concurrentes)

❖ Evolution de la concentration de l'adsorbât au cours de l'adsorption :

La zone de transfert de masse subit une variation, les couches de l'adsorbant se saturent, ceci s'accompagne d'un déplacement de la ZMT jusqu'à atteindre la sortie de la colonne.

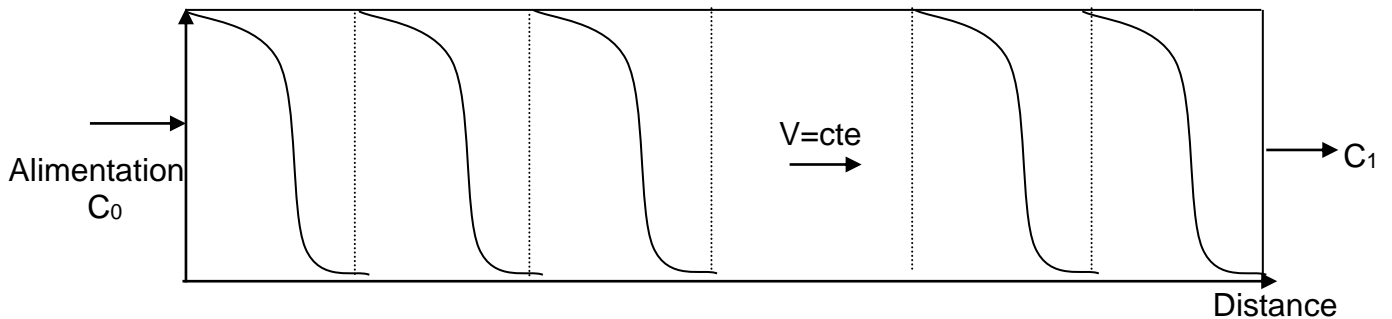


Figure III – 11: Evolution de la concentration de l'adsorbat au cours de l'adsorption

A l'instant où l'eau apparaît dans la charge à la sortie de la section de déshydratation s'appelle temps de rupture et il s'obtient quand le rapport $C_1/C_0 = 5\%$.

Si la charge continue son passage à travers le lit, on arrive à un instant où la concentration de l'eau dans l'effluent est presque égale à celle contenue dans la charge ($C_1/C_0 = 95\%$)

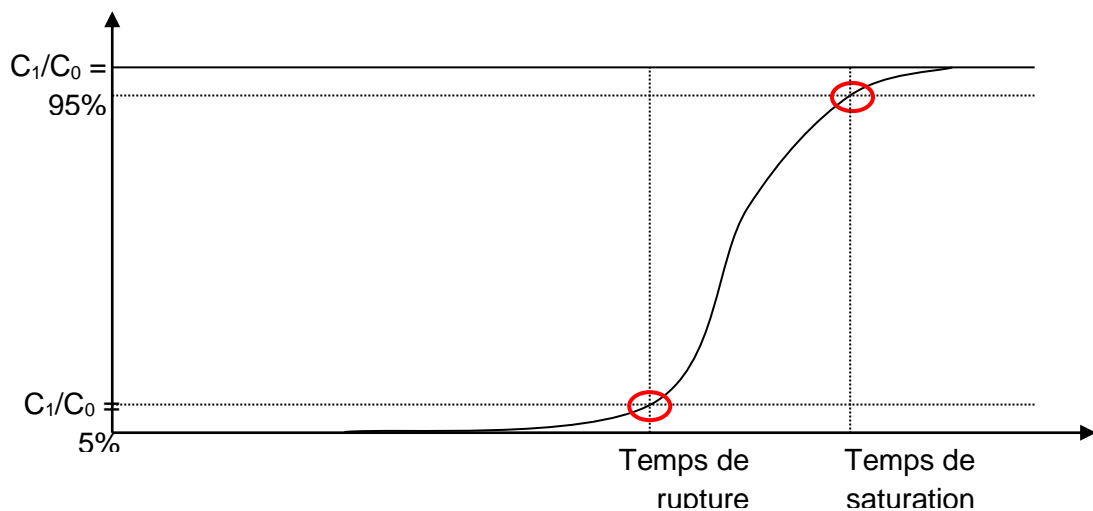


Figure III- 12: Représentation d'une courbe de perçage.

Le transfert des particules à adsorber s'effectue au sein d'une zone appelée « zone de transfert de masse ZTM ». Cette zone est celle de la partie du lit dont la teneur en adsorbat diminue de la concentration initiale (à l'entrée) à la concentration (à la sortie).

La hauteur de cette zone est déterminée par:

- ✓ De la vitesse superficielle du fluide à traiter.
- ✓ Des performances requises en sortie de colonne.
- ✓ De la vitesse de transfert entre le fluide et le tamis.
- ✓ Du type de tamis moléculaire et de la polarité de l'adsorbat.

Souvent à l'intérieur de la ZTM, la concentration en adsorbat dans le fluide à traiter décroît de 95% à 5% de la valeur initiale. En effet si l'on accroît les exigences de pureté du courant porteur à la sortie de la zone, cette dernière s'allonge jusqu'à avoir plusieurs fois sa valeur normale selon les conditions requises. Ceci provient du fait que la vitesse du transfert de l'adsorbat diminue quand sa concentration dans le fluide traité devient proche de celle qui est en équilibre avec l'adsorbant actif.

La quantité adsorbée augmente avec le temps, et par conséquent une partie toujours plus grande de la zone d'entrée se sature alors que la ZTM se déplace continuellement de l'entrée vers la sortie de la colonne. Lorsque la limite de la zone atteint la fin de la colonne, le lit peut être considéré comme saturé, et qu'il convient de régénérer les tamis moléculaires.

B. Température :

La capacité à l'équilibre des tamis moléculaires décroît au fur et à mesure que la température augmente. Tout phénomène d'adsorption s'accompagne d'un dégagement de chaleur (chaleur d'adsorption) et il en résulte une élévation de température. A cause de cet effet thermique, la capacité utile de l'adsorbant se trouve donc réduite.

C. Pression :

La pression de service n'a pas une grande importance en ce qui concerne le comportement des tamis moléculaires, à partir du moment où elle se situe dans la gamme des valeurs habituellement utilisées dans les installations industrielles de traitement de gaz et de liquides. Toutefois, une augmentation de la pression globale du système provoque un accroissement de la pression partielle du produit à adsorber, et l'on prévoit dans ce cas une capacité d'adsorption plus élevée.

D. Concentration :

La capacité d'adsorption des tamis moléculaires augmente si la concentration du produit à adsorber croît.

Le plus grand avantage des tamis moléculaires réside dans l'obtention de capacités d'adsorption élevées pour de faible concentration du produit à adsorber.

E. Phase :

La phase (liquide ou gazeuse), dans laquelle les tamis moléculaires opèrent influence très largement la hauteur de la zone de transfert de masse. La vitesse d'adsorption en phase liquide est pratiquement égale à 1/10 de la vitesse d'adsorption en phase gazeuse. Ceci signifie que la vitesse de passage d'un système liquide doit être relativement faible pour maintenir la hauteur de la zone de transfert de masse, et par conséquent celle de la colonne, dans un ordre de grandeur raisonnable.

F. Vitesse de passage :

La possibilité de compenser une vitesse de transfert de masse faible par un temps de contact prolongé est applicable dans certaines limites.

Une vitesse de passage trop faible pourrait soulever des problèmes de distribution. En phase gazeuse, les vitesses superficielles les plus favorables varient entre 5 et 15 mètre par minute. Par ailleurs, on ne doit pas descendre en dessous de limite correspondant au régime turbulent, car au régime laminaire, le transfert de masse s'effectue dans des mauvaises conditions. Par contre, une vitesse de passage trop élevée pourrait entraîner la formation de tourbillons.

G. Impuretés :

Dans certaines applications, il arrive que des impuretés, présentes dans le fluide à traiter ou dans le gaz de régénération, s'accumulent dans les pores des tamis moléculaires et par conséquent, diminution de la capacité d'adsorption.[11]

III-3-Cas de colonne d'adsorption liquide/solide:

Pratiquement n'est utilisable que dans les cas des mélanges où apparaît le phénomène d'adsorption préférentielle. L'adsorption des mélanges liquides est assimilée à celle des mélanges gazeux, point qu'elles se différencient dans :

- la pression n'est un paramètre important en phase liquide, alors qu'il est essentiel en phase gazeuse.

- Le mouvement de la surface de l'adsorbant par les molécules d'adsorbat est total au contact d'une phase liquide ce qui n'est jamais le cas en phase gazeuse.

Dans ce cas, la vitesse d'adsorption en phase liquide est pratiquement égale au 1/10 de la vitesse d'adsorption en phase gazeuse. Cela signifie que la vitesse de passage d'un système liquide doit être relativement faible pour maintenir la hauteur de la zone de transfert de masse, et par conséquent celle de la colonne dans un ordre de grandeur raisonnable.[11]

III-4- Principe de la régénération:

Quatre méthodes sont utilisées pour désorber les produits adsorbés. La figure (III-13) 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'adsorbat ou encore par une combinaison de ces moyens.

III-4-1- 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.

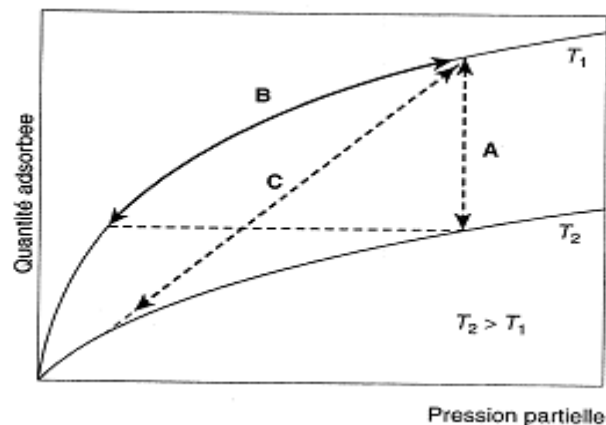


Figure III-13: méthodes de régénération d'un adsorbant .A. augmentation de la température (TSA).B. diminution de la pression(PSA) ou purge par un gaz inerte. C. combinaison TSA-PSA ou purge par un gaz inerte chaud

III-4-2- 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.

III-4-3- 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'adsorber, 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.

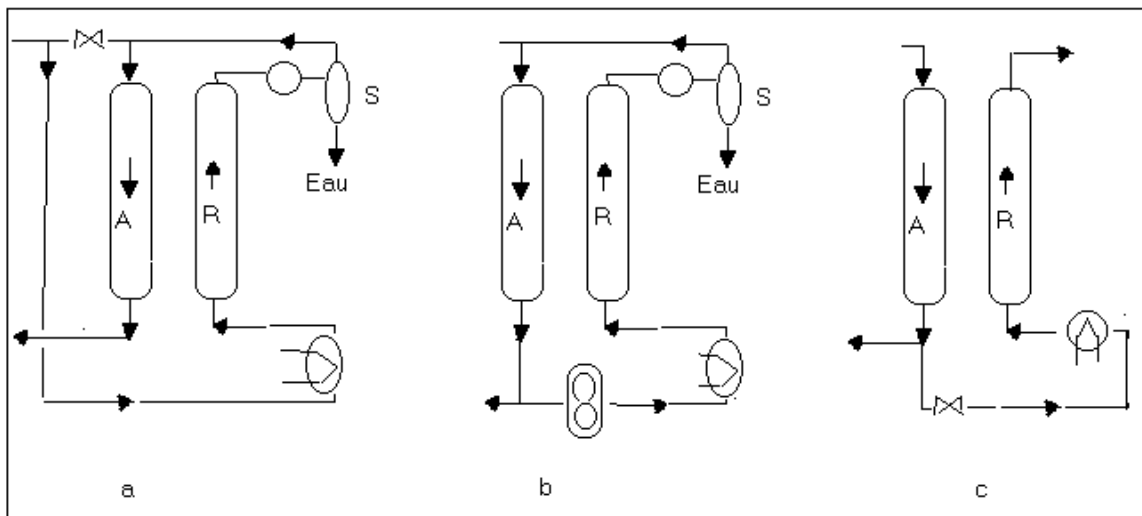
III-4-4- Déplacement par un composé adsorbable:

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-4-5- Procédés TSA et à purge par un gaz inerte:

C'est l'ancien cycle utilisé en adsorption. Il nécessite au minimum deux adsorbants fonctionnant alternativement en adsorption et désorption. Le chauffage du lit à régénérer est assuré par le gaz préchauffé venant en circulation, soit en boucle ouverte ou fermée avec un sens inverse de celui de l'étape d'adsorption. Les gaz utilisés en régénération sont plusieurs tels que : air, azote, vapeur d'eau, gaz de charge et raffinat de l'adsorption.

Ces gaz différents donnent plusieurs exemples de schémas illustrés en figure suivante



- a. regeneration par la charge a la meme pression
 b. regeneration par le produit a la meme pression
 c. regeneration par le produit apres detente

FIGURE III-14: Procédés TSA .exemple fonctionnement pour déshydratation d'un gaz.

Dans les cycles TSA, l'étape de régénération nécessite du temps pour chauffer, désorber et refroidir le lit. Ce temps n'est généralement pas inférieur à huit heures. La durée des deux étapes est pratiquement la même.

Pour rester dans des tailles d'adsorbants raisonnables, ce procédé sera limité à la purification de charge contenant de faibles quantités de produits adsorbables.

La consommation de gaz de purge, la durée de l'adsorption et la température, sont les principales données de la régénération.

- La durée de l'adsorption et la consommation de gaz diminuent lorsque la température progresse.
- La température opératoire et son choix dépend du coût relatif de l'énergie et du gaz de purge, ainsi que des problèmes de dégradation de l'adsorbant avec la formation du coke.

Cette technique est généralement utilisée dans les procédés de purification:

- séchage.
- Désulfuration de gaz et liquide.

Dans certains cas, la régénération par purge avec un inerte est réalisée à la même température de celle d'adsorption. Le fait d'opérer en isotherme permet d'effectuer des cycles

plus rapides qu'en TSA et ainsi, de traiter des charges riches en produits adsorbables. ce principe est appliqué dans les procédés de séparation n/iso paraffines.[1]

III-4-6- Procédés PSA:

Dans ce procédé, deux cycles sont connus :

Skarstrom et Guerin-Domine.

Le cycle Skarstrom est le plus simple, utilisé pour le séchage de l'air, il utilise deux lits d'adsorbants, en deux étapes pour chaque lit (figure III-15):

- Pressurisation par la charge puis injection de charge par le bas et production pour le lit I,
- Pressurisation par le bas puis purge de haut en bas par une partie du produit pour le lit II.

Chaque lit a deux demi cycle d'une durée égale.

Les améliorations apportées par ce cycle de base résultent dans :

- La dépressurisation à co-courant de l'étape d'adsorption, permet d'augmenter la récupération de l'espèce la moins adsorbée en évacuant partiellement les volumes interstitiels. Ainsi elle permet d'augmenter la pureté de l'espèce la plus adsorbée récupérée de la régénération. Il est noté d'inhiber la phase d'adsorption avant qu'elle atteigne trop la sortie du lit.
- L'étape d'égalisation de pression entre deux lits a pour but de minimiser la consommation de l'énergie mécanique du cycle. Un lit à haute pression, en préparation pour la régénération est mis en connect avec un lit déjà régénéré, à plus basse pression, de manière à le repressuriser partiellement en vue de la prochaine étape d'adsorption. L'économie d'énergie de compression est d'autant plus important que cette égalisation de pression est réalisée entre un plus nombre de lits.

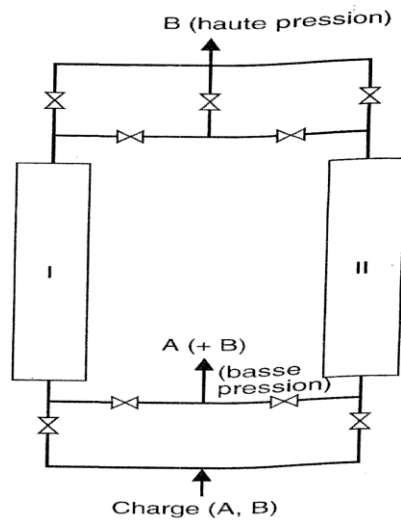


Figure III-15: Le cycle Skarstorm du procédé PSA

La figure (III-16) présente un exemple d'unité à 4 lits (procédé Union Carbide), utilisée pour la purification d'hydrogène, ainsi que les différentes séquences du cycle (Cassidy et Holmes, 1984). Chaque lit subit alternativement les étapes suivantes:

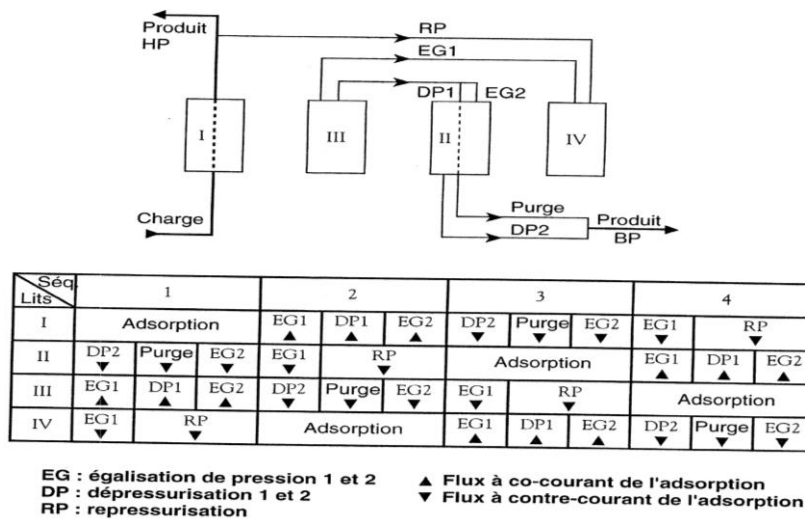


Figure III-16: Procédés TSA séquences d'un cycle à quatre lits et deux étapes d'égalisation de pression.

- Lit I : Adsorption à haute pression avec une partie du produit utilisée pour repressuriser IV.

- Lit III: Dépressurisation à co-courant avec égalisation de pression avec IV, suivie par une nouvelle dépressurisation avec utilisation de l'effluent pour purger II.
- Lit II: Evacuation à courte-courant puis purge.
- Lit IV: Repressurisation à courte-courant par égalisation de pression avec III puis par du produit venant de I.[1]

III-5- Problème D'exploitation Des Colonnes D'adsorption :

Les problèmes d'exploitation sont liés au vieillissement prématuré du lit par contamination .cette contamination est généralement causée par l'entrée, et l'adsorption, de composé qui ont un effet résiduel sur l'adsorbant, même après régénération, ces contaminants peuvent être la cause de 90% des cas de mauvais fonctionnement des tamis moléculaires. Ces derniers peuvent être sous différentes formes solide -solide, liquide- gaz.

Les contaminants sont : huile, amines, eau, sel, oléfines, glycol, composés soufrés et l'oxygène.

A. Huile:

Ce terme comprend toutes les entités à point d'ébullition élevée qui peuvent prévenir des systèmes de garnissage de compresseurs ou des installations d'adsorption. ce sont également tous les composés hydrocarbonés à point d'ébullition élevé dans le lit d'adsorbant sous forme de gouttelettes ou d'aérosols, au mieux il seront adsorbés et par le liant ou dans les néocéphores des tamis moléculaires .ces composés ne sont pas complètement désorbés au cours de la régénération , et finalement craquent, se polymérisent ou subissent un certain nombre de réaction qui aboutissent à la formation de coke .ce dernier se forme sur la surface externe du tamis et empêche la diffusion vers les points d'adsorption d'où un ralentissement conséquent de la cinétique de la réaction et la zone de transfert de masse devient important . dans l'un ou l'autre de ces cas, il en résulte une diminution de la capacité d'adsorption, et les lit de tamis présentent une fuite prématurée de l'adsorbant .quand cela se produit sur des types de tamis thermiquement stable, les hydrocarbures lourds peuvent être éliminés par combustion sous atmosphère d'oxygène contrôlée.

B. Amines :

Les amines adsorbées par des tamis se décomposeront pendant la régénération et contribueront avec les hydrocarbures à la formation de coke .de plus, l'ammoniac formé attaquera chimiquement la silice dans les tamis moléculaires les plus utilisés contenant des liants, et affaiblira la structure physique de ceux-ci. Quand l'eau est également présente, l'ammoniac peut effectuer un échange d'ions avec le cation du tamis moléculaire (en particulier le K dans le 3 A°) pour former une structure cristalline hydrogénée instable du tamis, qui va rapidement disparaître laissant une argile amorphe à la place du tamis moléculaire .il est donc recommandé d'utiliser de grand épurateurs et de faire des lavages à l'eau pour réduire au plus bas niveau ces contaminants.

C. Glycols, diglycolamine (DGA), di-isopropylamine (DIPA), et produits associés :

Les éléments qui sont souvent entraînés depuis les étapes de traitement précédentes ou un comportement similaire à celui des huiles lourdes , il sont très facilement adsorbés dans les macropores , ou même les micropores de certain tamis .pendant les cycles normaux de régénération , il se décomposent , et passe par diverses réactions de condensation ou de polymérisation , qui se traduisent par un dépôt de coke important sur la surface de tamis ,un blocage de macropores , et dans les cas graves , par une cimentation des particules entre elles pour former des agglomérats, d'où des chemins préférentiels du gaz, il reste dans des zones de tamis non régénéré qui peuvent libérer partiellement leur adsorbat pendant l'adsorption . Ceci, cumulé avec la formation de chemin préférentiels du produit en traitement, peut mener à un percement prématuré, quand il n'est pas possible d'optimiser le procédé qui permet l'introduction de contaminants, il est conseillé d'utiliser des filtres ou des épurateurs à eau.

D. Composés soufrés lourds et l'oxygène :

De nombreuses unités d'adsorption par tamis moléculaires sont conçues pour éliminer les composés soufrés des hydrocarbures, malheureusement, les mercaptans lourds et autres composé soufrés à larges molécules, à point d'ébullition élevé, ne sont pas éliminés de façon efficace au cycle de régénération de routine des tamis moléculaires .il en découle un vieillissement prématuré du lit et une diminution de capacité.

S'il y'a de l'oxygène dans le système ou dans le gaz de régénération , cet élément réagira avec l'H₂S ou les autres produits sulfurés à la surface des tamis , et il y'aura alors formation d'un dépôt de soufre élémentaire. Ceci ne bloquera pas seulement les macro et micropores,

mais aussi l'espace entre les particules de tamis, entraînant ainsi une prise en masse du tamis qui ne pourra être enlevé qu'au pie et à la pelle. La réaction de l'oxygène avec les hydrocarbures, présente, en particulier au moment du cycle de régénération où la température est élevée, peut se traduire par un dépôt important de coke et par un encrassement des tamis. Il est recommandé de faire un dosage de l'oxygène au cours des analyses de routine car sa détection assez tôt pourrait éviter de graves dommages au tamis.

E. Oléfines, dioléfines, aromatiques, etc.... :

La plupart des unités d'adsorption fonctionnent dans des systèmes exempts de ces hydrocarbures très réactifs à un point d'ébullition élevé. Cependant, quelques systèmes, comme les sécheurs de gaz de craquage, sont dotés de façon permanente. Ne peuvent être éliminés en tête d'unité, ils doivent être tolérés. Les problèmes qu'ils créent sont doubles, et les méthodes utilisées pour minimiser leurs effets sont opposées. Si on considère les molécules réactives comme les dioléfines, en présence de chaleur et de pression, elles peuvent polymériser sur n'importe quelle surface. Comme la surface des tamis est quelque peu catalytique, elle facilite cette réaction. Quand une polymérisation de cette nature se produit à l'intérieur des pores des tamis moléculaire, alumine ou autre adsorbant, le polymère résultant en général est trop large pour « s'en aller par le chemin par lequel il est venu », ou il est caractérisé par un point d'ébullition si élevé que la température normale de régénération ne le déplacera pas de sa place.

F. Les sels:

Le sel dissout dans l'eau, pénètre en général sur les lits d'adsorbants, le sel solide s'accumule et bloque les pores et les macropores, il y'aura une réduction de la capacité d'adsorption et il faudra remplacer l'adsorbant.

G. Eau:

L'eau peut être un contaminant sérieux pour une unité d'adsorption, si elle arrive sur l'adsorbant qualité superflue, elle peut avoir de nombreuses conséquences graves. Étant donné que le tamis moléculaire adsorbe l'eau, par préférence à n'importe quelle autre molécule, l'eau prendra la place réservée à l'adsorbat pour lequel l'adsorbant a été conçu, le CO₂ par exemple. Le résultat sera une fuite prématurée de l'adsorbat, de l'eau dans un système de régénération, et la possibilité d'obtenir un lit qui ne soit pas complètement régénéré pour le cycle suivant.[3]



Conclusion Générale

Conclusion:

Le raffinage du pétrole est une étape essentielle afin d'obtenir des produits utilisables dans la vie quotidienne, malgré que le raffinage du pétrole est basé essentiellement sur la distillation atmosphérique mais ce fractionnement doit être suivi par une série de traitements afin de fabriquer des produits qui répondent aux besoins du marché.

Ces traitements sont différents et dépendent de chaque nature du produit fini mais nécessitent toujours des traitements de purification parmi lesquels qui se sont généralement basés sur le phénomène d'adsorption.

Trois types de procédés à adsorption sont utilisés, suivant la nature et les conditions du traitement :

- Les procédés à variation de pression (PSA) pour les gaz.
- Les procédés à variation de température (TSA) pour les gaz et liquides.
- Les procédés à charge perdue.

Le choix du procédé réside dans la concentration du composant à éliminer, son affinité vis-à-vis de l'adsorbant, de la pression du gaz, et de la nature du fluide à traiter.

La vieillissement peut réduire la capacité d'adsorption de l'unité à tel point que l'adsorbant doit être remplacé. On doit préserver le plus longtemps possible la durée de vie des lits d'adsorbants. Pour cela, il est préférable de travailler avec des procédés de régénération.



Annexe

LISTE DES FIGURES

<i>N° Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
II.1	montre la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression.	10
II.2	Classifications des isothermes d'adsorption observées pour les systèmes d'adsorption gazeux.	14
II.3	procédé cyclique à déplacement.	18
II.4	Procédés à lit mobile fluidisé. procédé Puerais HR.	20
II.5	Principe du contre-courant réel.	22
II.6	schéma de principe de contre-courant simulé.	23
II.7	le procédé Sorbex d'adsorption en lits mobile simulé.	24
II.8	Image montrant des molécules gazeuses se fixent sur un adsorbant.	25
II.9	Image montrant la structure des zéolithes	29
II.10	. Schéma des structure zéolithes de type A (à gauche) et de type X (à droite).	29
III.1	unité d'adsorption à trois lits pour déshydratation du gaz naturel.	34
III.2	profils de concentration en H ₂ O, CO ₂ , H ₂ S dans le lit, aux temps t ₁ et t ₂ pendant la face adsorption.	35
III.3	Les isothermes d'adsorption d'eau de différentes Zéolithes	37
III.4	isotherme d'adsorption de H ₂ S sur tamis moléculaire 4A,5A et 13X.	39
III.5	isotherme d'adsorption de CO ₂ sur tamis moléculaires 4A et 5A.	39
III.6	procède combiné adsorption-absorption déshydratation et désulfuration sélective de gaz Natural.	39
III.7	unité de déshydratation et de décarbonatation de gaz naturel adaptée a un cycle de liquaéfaction par détente.	40
III.8	adsorbateur avec distribution du gaz inadéquate	42

<i>N° Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
III .9	adsorbeur avec grille flottant et bille céramique améliorant la distribution de gaz .	42
III .10	avancement de la zone de transfert de masse dans la colonne	43
III. 11	Evolution de la concentration de l'adsorbat au cours de l'adsorption	44
III.12	Représentation d'une courbe de perçage	44
III.13	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	47
III.14	Procédés TSA .exemple fonctionnement pour déshydratation d'un gaz.	49
III.15	Le cycle Skarstorm du procédé PSA.	51
III.16	Procédés TSA séquences d'un cycle à quatre lits et deux étapes d'égalisation de pression.	51

LISTE DES TABLEAUX

<i>N° Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
II.1	Influence de groupements fonctionnels sur l'adsorption.	16
II.2	principales séparations par adsorption.	17
II.3	suivant présentes les caractéristiques types et applications des principaux adsorbants industriels.	26
II.4	Quelques exemples de tamis moléculaires.	30

SYMBOLES ET ANNOTATIONS

Symbole	Désignation et NOMENCLATURE	Unité
Tb	la température exprimée en degré Rankine	degré Rankine
NO	Indice d'octane	----
UOP	Société	----
IC	Indice de cétane	----
ρ_{15}^{15}	La densité à température égale 15°C	----
BET	Brunauer , Emmett et Taller	----
DCO	matières organiques réfractaires	----
AH	les enthalpies	Kcal / mole
F(t)	La vitesse d'adsorption du type d'Arrhenius	----
HR	procédé Puerais	----
LMS	Le lit mobile simulé.	----
CCS	contre-courant simulé.	----
DR	la densité de remplissage	----
DG	la densité de grain.	----
DSK	la densité de squelette.	----
R	rayon du pore.	Nm
P	Pression.	Bar
σ	tension interfaciale.	0,48 N/m
θ	angle de contact .	180°
MSC	Molecular Sieve Carbon.	----
N	n étant la valence du cation M.	----
x et y	nombres entiers avec y/x égale ou supérieur à 1	----
Symbole	Désignation et NOMENCLATURE	Unité
W	le nombre de molécules d'eau par maille.	----
M	la valence du cation	----
Co	concentration initiale de l'adsorbat .	mg/l
Ce	concentration finale de l'adsorbat .	mg/l
V	volume de l'adsorbat adsorbées (mg).	Mg
X	La quantité adsorbée	----
q ads	la masse de l'adsorbat adsorbée par unité de masse d'adsorbant .	mg/g
KL	constante d'équilibre	----
Qmax	la capacité maximale d'adsorption	----

KF et n	les constantes de Freundlich.	----
Ql	l'enthalpie de liquéfaction.	----
m_0	représente la masse (en grammes) d'adsorbat.	----
C	Constante de BET.	----
Qd	chaleur d'adsorption différentielle.	----
θ	le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant (q / qo).	----
Ko	la constante d'équilibre.	----
ΔQ	la variation de l'énergie d'adsorption.	----
Ps	pression de saturante	----
qH2O	la quantité d'eau .	Kg
XH2O	une capacité effective de l'adsorbant retenu.	Kg
M	la masse d'adsorbant par lit.	----
V	le volume .	----
L	la longueur du lit.	----
GPL	les gaz de pétrole liquéfiés.	----
COS	la chaux sodée.	----
ZTM	la zone de transfert de masse.	----
TSA	Température Swing Adsorption.	----
PSA	Pressure Swing Adsorption	----

BIBLIOGRAPHIE

- [1]: J. Pierre WAUQRUIR(1998), Le Raffinage du pétrole «
procédés de séparation ».,
-B.Boudjemaa,D.Ramdane(2009).Dimensionnement d'une unité de
dessalage électrostatique du pétrole brut,Mémoire d'ingénieur,Universite
Ouargla,p9 .
- [2]: La fiche technique de la région chimique de HOUD BERKAOUI.
- [3]: Technique d'ingénieur,Génie des procédés,J.2.I.8(1993)
-F.Edline,l'épuration physico-chimique des eaux,2^{ème} édition
- [4]:J.ouadar(1973),la chimie de surface, dépôt –l'egal,1^{ere} édition
- [5] :G.Scacki,M.Bouchy,J.F.Foucant,D.Zahra(1996),cinitique et
catalyse,technique et documentation.
- [6]:Langmuire(I),Modelisation of adsorption.Phys.Rev.6,79(1915)
- [7]:Freundlich h,on adsorption in solution,z.Physik.Chem.57,385(1906)
- [8]:M.I.Temkin,adsorption equilibre and kineetices of process on
nonhomogeneous surfaces.and in the interaction between adsorbed
mols,J.Phys.Chem.USSR,15,296(1941)
-M.Zarrouki(1990),etude de l'adsorption dans un système liquide-
solide:solution d'ions dicyanurate-charbon actif,thèse de doctorat de l'école
national supérieur des mines de st Etienne
- [9]:W.W.Eckerifelder,gestion des eaux usées urbaines et industrielles,technique
et documentation.lavoisier(1982)
- [10]: P. WUITHIER(1972), Raffinage et génie chimique Tome I etII
,Paris,p585
- [11]: La fiche technique de l'unité de Sonatrach