



HAL
open science

Étude de l'adsorption en lit fluidisé de traces d'anhydride sulfureux contenues dans un effluent gazeux

Samuel Elmaleh

► **To cite this version:**

Samuel Elmaleh. Étude de l'adsorption en lit fluidisé de traces d'anhydride sulfureux contenues dans un effluent gazeux. Génie des procédés. Université de Nancy 1, 1973. Français. NNT: . tel-01142892

HAL Id: tel-01142892

<https://hal.science/tel-01142892>

Submitted on 16 Apr 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ppn = 025-079-360
KK = 411605

UNIVERSITÉ DE NANCY I

U.E.R. DE P.C.B.

THESES

présentées à

L'UNIVERSITE DE NANCY I

pour obtenir le grade de

DOCTEUR-INGENIEUR

par

Samuel ELMALEH

Ingénieur des Industries Chimiques

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE
Bibliothèque du Centre SPIN

Première Thèse : ETUDE DE L'ADSORPTION EN LIT FLUIDISE DE TRACES D'ANHYDRIDE
SULFUREUX CONTENUES DANS UN EFFLUENT GAZEUX

~~Deuxième Thèse : La valorisation des déchets solides municipaux aux Etats-Unis~~

Soutenues publiquement le 19 Octobre 1973 devant la Commission d'Examen

MEMBRES DU JURY

MM. P. LE GOFF Président
 R. BEN AIM } Examineurs
 J. BORDET }
 M. TAMALET Invité

A mes chers parents,

avec toute ma reconnaissance.

Le présent travail a été réalisé sous la direction de Monsieur le Professeur Roger BEN AIM au Département de Chimie de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne ; que mon Maître trouve ici un témoignage de la gratitude que je lui voue pour l'aide qu'il m'a apportée par ses compétences scientifiques et surtout pour le soutien moral que j'ai trouvé auprès de lui, grâce à ses incomparables qualités humaines.

Cette thèse est rédigée à la mémoire de Monsieur le Professeur J. GILBERT, prématurément disparu, qui m'avait accueilli dans son Laboratoire et qui m'accordait un soutien bienveillant.

Je voudrais remercier tout particulièrement Monsieur le Professeur P. LE GOFF qui m'a fait l'honneur d'accepter la Présidence du Jury et dont l'oeuvre scientifique est un modèle pour tout chercheur en Génie Chimique.

Ma reconnaissance va également à Monsieur le Professeur J. BORDET ainsi qu'à Monsieur TAMALET qui ont bien voulu me faire l'honneur de participer au Jury.

Pendant ce travail, Monsieur NELTNER puis Monsieur VIELLEDENT ont été Directeurs de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. Qu'ils soient remerciés pour l'aide matérielle qu'ils ont bien voulu m'accorder. A ce propos, je suis reconnaissant à l'égard du Centre Interdisciplinaire d'Etudes et de Recherches des Nuisances de l'Environnement de l'Université de Saint-Etienne, grâce auquel une grande partie du matériel de recherche a pu être acquis.

La réalisation pratique de ce travail a été possible avec l'aide du personnel technique du Département de Chimie de l'Ecole des Mines. Que "l'Atelier" trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour les conseils et l'aide qu'il m'a apportés.

Le pénible travail de frappe a été réalisé par Mesdames BESSY et DELABRE. Leur gentillesse et leur compétence n'ont jamais fait défaut ; qu'elles soient remerciées pour la peine qu'elles ont bien voulu se donner.

Mes camarades de laboratoire ne doivent pas être oubliés. L'ambiance sympathique qui a régné au cours de ces années a fait naître des amitiés durables et je salue ici Messieurs LAMBERT, SOULIE, PENET et GAGNAIRE.

SOMMAIRE

*La nomenclature et la bibliographie sont rassemblées à la fin de chaque chapitre.
Les figures sont contenues dans un fascicule à part.*

INTRODUCTION	1
<u>Chapitre I</u> - ADSORPTION EN LIT FLUIDISE	5
I - Le transfert de matière en lit fluidisé	5
II - Les modèles d'adsorption en lit fluidisé	6
A. Le modèle de TODES et LEZIN	6
B. Le modèle de la diffusion interne	9
C. Autres contributions	10
D. Modèles déduits de la distribution des temps de séjour ..	11
<i>Nomenclature</i>	12
<i>Bibliographie</i>	14
<u>Chapitre II</u> - LES MATERIAUX SUSCEPTIBLES D'ADSORBER L'ANHYDRIDE SULFUREUX ...	15
I - Produits minéraux et résidus industriels	16
II - Produits inorganiques autres que les oxydes	16
III - Oxydes métalliques	18
A. Etude thermodynamique	18
B. Etude cinétique	20
C. Etude économique	21
D. Le procédé d'épuration par l'alumine alcalisée	21

IV - Eléments non métalliques	23
V - Oxydes d'éléments non métalliques	24
VI - Hydroxydes	25
VII - Solides organiques	25
<i>Bibliographie</i>	29
<u>Chapitre III</u> - APPAREILLAGE	31
I - Le réacteur	31
II - Le mélange de fluidisation	31
A. Le circuit d'air	32
B. Le circuit d'humidification	32
C. Le circuit d'anhydride carbonique	33
D. Le circuit d'anhydride sulfureux	33
E. Mélangeage des gaz et injection dans la colonne	33
III - Le circuit d'échantillonnage	33
A. La sonde	34
B. Le circuit de prélèvement	34
C. Etalonnage de l'analyseur infra-rouge	35
IV - Le régénérateur	36
<u>Chapitre IV</u> - ETUDE DE L'ADSORPTION DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX EN COUCHE FLUIDISEE	37
I - Etude des équilibres d'adsorption en couche fluidisée	37
II - Etude de la distribution des temps de séjour dans le circuit d'échantillonnage	39
III - Propriétés adsorbantes de quelques matériaux	41
A. Charbon activé	41
B. Catalyseur de cracking	43
C. Alumine activée	44

IV - Régénérabilité de l'alumine activée	46
A. Détermination de la température de régénération	46
B. Reproductibilité de la régénération Liaisons forte et faible	47
C. Etude de l'adsorption isotherme sur l'alumine activée régénérée	49
V - Influence de la vapeur d'eau et de l'anhydride carbonique sur la sorption de l'anhydride sulfureux par l'alumine activée	49
A. Influence de la vapeur d'eau	50
B. Influence de la vapeur d'eau et de l'anhydride carbonique.	50
VI - Conclusions	51
<i>Nomenclature</i>	52
<i>Bibliographie</i>	54
<u>Chapitre V</u> - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX	55
I - Adsorption de l'anhydride sulfureux par l'alumine activée ...	55
II - Interprétation des résultats par un modèle simple	55
<i>Nomenclature</i>	62
<i>Bibliographie</i>	64
CONCLUSION	65

INTRODUCTION

La combustion des combustibles fossiles tels que fuel et charbon est responsable de l'émission dans l'atmosphère d'une quantité importante d'anhydride sulfureux. La réduction de cette émission est rendue nécessaire par l'augmentation continue des tonnages de combustibles consommés dans le monde au cours des prochaines décennies et ce, malgré la part croissante prise par l'énergie d'origine nucléaire.

La réduction de cette émission peut s'effectuer, soit par une désulfuration des combustibles, soit par un traitement en cours de combustion, soit enfin par un traitement des effluents gazeux après combustion.

Si la première solution paraît la seule envisageable dans le cas des foyers domestiques, pour lesquels en dehors des réglages convenables, une réduction de l'émission d'anhydride sulfureux ne peut être obtenue de façon pratique que par la désulfuration du combustible, par contre, dans le cas des foyers importants et particulièrement des centrales thermiques, les trois méthodes sont en compétition. En toute hypothèse, la désulfuration des fuels ne peut apparaître comme l'unique solution d'une part, parce que cette désulfuration aboutit à la production de résidus à forte teneur en soufre dont la combustion serait l'utilisation la plus rentable, d'autre part, parce que le coût de l'opération augmente fortement avec le taux de désulfuration et que, dans ces conditions, des considérations économiques limiteront la désulfuration du combustible à un taux (0,8 à 1 %) provoquant encore une émission trop forte pour les normes en voie d'application dans certains pays.

De même, le traitement dans le foyer de combustion, qui pourrait être une injection de calcaire ou de dolomie, ne peut apparaître comme une solution acceptable car son efficacité est relativement faible.

C'est pourquoi, il est hors de doute que, malgré des difficultés technologiques évidentes et son caractère paradoxal, on devra recourir dans de nombreux cas à la désulfuration des fumées et que ce procédé pourrait se révéler comme le plus économique, notamment dans le cas des foyers importants.

En France, la quantité d'anhydride sulfureux émise par les centrales thermiques peut être évaluée à 25 % du total des émissions, pourcentage qui serait de 50 % aux Etats-Unis. Bien que la pollution au sol au voisinage des centrales soit en général faible et, en tout cas, inférieure au niveau atteint dans les agglomérations, il n'en reste pas moins qu'une politique nationale, européenne ou mondiale de réduction des émissions d'anhydride sulfureux passe, en particulier, par la réduction de ces émissions dans les centrales.

Cette réduction est d'autant plus délicate que les concentrations en anhydride sulfureux sont faibles, à savoir de 1 500 à 2 000 ppm pour une teneur en soufre du combustible de 3 à 4 %. Cette importante dilution est due en fait, au débit énorme des fumées qui atteint 1 300 Nm³/s ou 2 000 m³/s à 150°C pour une centrale de 1 000 MW.

La difficulté technologique se double d'une difficulté économique puisque, dans le meilleur des cas, le sous-produit récupéré est le soufre dont le marché, déjà fluctuant, risque d'être complètement perturbé par un afflux massif.

De nombreuses tentatives ont été faites et de nombreuses méthodes proposées pour résoudre ces difficultés. De multiples procédés sont actuellement en cours d'essai ou de réalisation et une première classification peut être opérée suivant la nature du sous-produit obtenu, produit soufré commercialisable ou déchet sans valeur. Dans chacun des cas, la désulfuration pourra être obtenue par mise en contact des fumées, soit avec un solide granulaire, soit avec un liquide.

Toutefois, la prise de conscience de plus en plus vive des problèmes de pollution dans leur ensemble joue en défaveur des procédés conduisant à des déchets solides et, à fortiori, à des déchets liquides.

Parmi toutes ces méthodes possibles de concentration de l'anhydride sulfureux, l'adsorption apparaît comme la plus simple ; sous des appellations diverses, ce procédé a d'ailleurs fait l'objet de réalisations industrielles dont la plupart utilisent le charbon actif comme adsorbant dans un réacteur à lit fixe. Des études de la WESTVACO Corporation portent toutefois sur l'adsorption d'anhydride sulfureux dans un lit fluidisé de charbon actif.

L'intérêt essentiel d'un réacteur à lit fluidisé réside en une perte de charge inférieure au lit fixe, à solide granulaire et vitesse de passage donnés ; la différence étant d'autant plus grande que la vitesse est plus élevée. Or, les

très grands débits des fumées des centrales thermiques incitent à rechercher des vitesses de passage aussi élevées que possible pour donner à l'unité de désulfuration des dimensions acceptables. Un autre avantage du lit fluidisé est la facilité de soutirage du solide pour sa régénération, ce qui permet un procédé en continu.

Ainsi, la concentration d'anhydride sulfureux par adsorption sur un solide granulaire semble être intéressante comme première phase d'un procédé de désulfuration des fumées, à condition que les caractéristiques suivantes soient réunies : vitesse de passage élevée, circulation facile du solide pour permettre sa régénération en continu, adsorbant efficace, peu coûteux et résistant à l'attrition.

Le réacteur à lit fluidisé répond aux deux premières conditions mais, du fait du mélangeage des solides, il est peu efficace pour le transfert de matière.

La relative inefficacité du lit fluidisé pour le transfert de matière peut cependant être compensée par l'utilisation d'un réacteur multi-étagé. La mise au point d'un procédé basé sur un tel adsorbant est le thème des recherches en cours au laboratoire de Génie chimique de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Le présent travail a pour but de choisir l'adsorbant et d'en déterminer les caractéristiques en les comparant à celles du charbon actif couramment employé dans les procédés d'adsorption. De plus, nous nous proposons de choisir un modèle d'adsorption en lit fluidisé qui rende bien compte des résultats que nous obtiendrons. C'est ainsi que nous aborderons les points suivants :

- étude critique des modèles d'adsorption en lit fluidisé présentés par la littérature,
- étude des adsorbants potentiels de l'anhydride sulfureux, de laquelle nous dégagerons l'intérêt de l'alumine activée et des silico-aluminates,
- technique expérimentale,
- étude de l'adsorption de l'anhydride sulfureux en couche fluidisée sur le charbon actif, un catalyseur de cracking et l'alumine activée,
- interprétation de nos observations.

CHAPITRE I

ADSORPTION EN LIT FLUIDISE

Les techniques de fluidisation semblent particulièrement convenir à la mise en oeuvre de réactions d'adsorption en continu. En effet, d'une part la grande homogénéité d'un lit fluidisé permet un contrôle commode des paramètres de température, concentration, composition du solide ; d'autre part, la mise en suspension du matériau granulaire facilite la charge et la décharge du réacteur. Le contrôle de la température est encore rendu aisé par l'importance des coefficients de transfert de chaleur gaz-solide et lit fluidisé-paroi. En outre, la fluidisation évite l'apparition de points chauds au sein des particules qui pourraient gêner le déroulement de la réaction d'adsorption. Au niveau de la régénération, l'importance des coefficients de transfert de chaleur permet de chauffer l'adsorbant de la manière la plus efficace. De plus, la perte de charge subie par le fluide à la traversée du réacteur est indépendante de sa vitesse.

Ces caractéristiques expliquent le développement de l'adsorption en lit fluidisé au cours de la dernière décennie. Cette technique a pu être appliquée au séchage des gaz, à la récupération des solvants et à l'épuration des effluents gazeux (1, 2, 3).

I - LE TRANSFERT DE MATIERE EN LIT FLUIDISE

Notre étude portera essentiellement sur les lits fluidisés bouillonnants. Considérons une bulle gazeuse s'élevant dans un tel lit. Le transfert de matière de cette bulle vers le solide implique les phénomènes suivants :

- convection à l'intérieur de la bulle,
- transfert à travers la frontière de la bulle vers le nuage qui l'entoure,
- convection à l'extérieur de la bulle dans l'émulsion,
- diffusion à travers un film entourant la particule solide,
- adsorption puis diffusion interne dans le solide.

La complexité de l'ensemble est accrue par les mouvements turbulents des bulles et des grains solides, la non uniformité des tailles des bulles et des dimensions du solide, ces dernières pouvant varier à la suite de l'attrition.

Les conditions dans lesquelles s'effectuent ces processus de transfert dépendent du taux de mélangeage dans le lit et, pour exprimer le transfert de matière, les hypothèses sur l'écoulement viendront se combiner aux diverses étapes.

Nous ne nous étendrons pas ici sur les différents coefficients de transfert globaux que l'on peut définir, ni sur les corrélations expérimentales qui en résultent : des études bibliographiques récentes ont été élaborées par GIBERT (1) et TURNER (3).

II - LES MODELES D'ADSORPTION EN LIT FLUIDISE

Les modèles d'adsorption en lit fluidisé visent à déterminer la réponse d'un réacteur à un échelon de concentration. Ils peuvent reposer soit sur des hypothèses hydrodynamiques et cinétiques, soit résulter de l'examen de la fonction de transfert du lit.

A - Le modèle de TODES et LEZIN

Considérons un réacteur monoétagé, isotherme, de section unité contenant un lit de particules fluidisé par un gaz à la vitesse u . Ce gaz entre dans le lit avec une concentration C_0 en une impureté susceptible de s'adsorber sur le solide (Fig. 1). Le modèle repose sur les hypothèses suivantes (4, 5) :

- les particules solides sont en agitation parfaite,
- le gaz subit autour du solide un écoulement piston,
- on exprime la vitesse d'adsorption dans le réacteur par :

$$\frac{1}{L} \int_0^L k (C - C^*) dx$$

C : concentration dans la phase gazeuse, moles/m³

C^* : concentration dans la phase gazeuse en équilibre avec la concentration adsorbée, moles/m³

k : conductance de transfert, s⁻¹

Les bilans de matière pour les phases gazeuse et solide s'écrivent (voir annexe 1) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial x} - k (C - C^*) \quad (1)$$

$$L \frac{da}{dt} = \int_0^L k (C - C^*) dx \quad (2)$$

a : concentration adsorbée, moles/m³ de volume réactionnel

L : hauteur du lit fluidisé, m

t : temps, s

x : cote repérée à partir du distributeur, m

Dans ces relations, C est fonction de x et de t mais a n'est fonction que de t.

Les conditions aux limites sont :

$$a(0) = 0 \quad ; \quad C(x, 0) = 0 \quad (3)$$

$$C(0, t) = C_0 \quad (4)$$

TODES et LEZIN ont admis que le temps de mise à l'équilibre entre la concentration adsorbée et la concentration dans le diluant est inférieur au temps de passage du gaz vecteur dans la colonne ; en admettant une isotherme de LANGMUIR, $a = \frac{AKC}{A + KC}$, pour expression de l'équilibre et en négligeant l'accumulation dans la phase gazeuse devant l'accumulation dans le solide, le traitement des équations précédentes conduit à : (voir annexe 1)

$$\frac{a}{a_0} - p \text{Log} \left(1 - \frac{a}{a_0}\right) = \frac{(p + 1) u C_0}{a_0 L} t \quad (5)$$

a₀ : concentration adsorbée en équilibre avec C₀, moles/m³

A : concentration maximale adsorbée, moles/m³

K : constante adimensionnelle

$$p : \frac{A}{KC_0}$$

Lorsque C₀ est petit, ce qui est le cas des traces d'anhydride sulfureux contenues dans les gaz de fumées, p est grand et, à la limite, (5) se réduit à :

$$- \text{Log} \left(1 - \frac{a}{a_0}\right) = \frac{u C_0}{a_0 L} t \quad (6)$$

$$(6) \text{ conduit à : } a = a_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{T}}\right) \quad (7)$$

avec $T = \frac{a_0 L}{u C_0}$

La concentration C_L sortant du réacteur étant en équilibre à chaque instant avec a , il vient :

$$C_L = C_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{T}}\right) \quad (8)$$

Le modèle présenté prévoit donc une évolution exponentielle de C_L (Fig.2) Remarquons que C_L n'est nul qu'à l'instant où commence l'injection-échelon par opposition au lit fixe où il s'écoule un certain temps avant que le lit ne soit percé.

L'équation (5) peut être mise sous la forme :

$$t = \alpha \frac{a_0}{u C_0} L \quad (9)$$

avec $\alpha = \frac{\frac{a}{a_0} - p \cdot \text{Log} \left(1 - \frac{a}{a_0}\right)}{p + 1}$

La relation (9) montre que le temps nécessaire pour atteindre une concentration C_L à la sortie du réacteur est proportionnel à la hauteur du lit. Cette propriété, découverte expérimentalement par ROMANKOV et ses collaborateurs (7) a été vérifiée par LEZIN (4) sur l'adsorption de benzène et méthanol sur du charbon actif fluidisé.

En fait, il se pourrait que la temps de mise à l'équilibre ne soit pas négligeable. La concentration C_L sortant du réacteur n'est plus alors en équilibre avec la concentration déjà adsorbée. Dans ce cas, le traitement des équations (1), (2), (3) et (4) conduit à : (voir annexe 1)

$$\frac{a}{a_0} - p \text{Log} \left(1 - \frac{a}{a_0}\right) = (1 - e^{-k\tau}) (p + 1) \frac{C_0}{a_0} \frac{t}{\tau} \quad (10)$$

$$\tau = \frac{L}{u} \quad \text{temps de passage à travers le réacteur.}$$

Lorsque p est très grand, l'équation (10) se réduit à :

$$a = a_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{T} k}\right) \quad (11)$$

avec
$$T_k = \frac{a_0 \tau}{C_0 (1 - e^{-k\tau})}$$

La réponse à l'échelon de concentration est :

$$C_L = C_0 \left(1 - (1 - e^{-k\tau}) e^{-\frac{t}{T_k}} \right) \quad (12)$$

On peut vérifier que lorsque la cinétique d'adsorption est très rapide (10), (11) et (12) se réduisent à (5), (7) et (8).

A l'instant 0, $C_L(0) = C_0 e^{-k\tau} \neq 0$. En toute rigueur, il faudrait introduire une équation de propagation dans le réacteur au début de l'injection.

Il est possible d'étendre ce modèle à un réacteur adiabatique en tenant compte de l'élévation de température engendrée par la réaction d'adsorption (8). A partir de leur modèle, les auteurs ont également calculé une colonne multiétagée d'adsorption-désorption (9, 10).

B - Le modèle de la diffusion interne

Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes (11, 12) :

- uniformité des particules solides,
- agitation parfaite de la phase granulaire,
- le degré de saturation d'un grain solide est déterminé par la profondeur z atteinte par les molécules gazeuses à l'intérieur de ses pores,
- aux vitesses d'écoulement correspondant à la fluidisation, le flux de matière à l'extérieur des pores est grand ; l'adsorption n'est alors limitée que par la diffusion interne.

Le flux de matière à l'intérieur des pores sur une hauteur dx de colonne est :

$$d\phi_1 = D_i \frac{C}{z} dF$$

C : concentration du soluté, moles/m³

D_i : diffusivité interne, m²/s

F : aire du front d'adsorption à l'intérieur des grains sur une hauteur L de colonne, m²

D'autre part, sur la hauteur dx , le flux de matière transporté par le gaz solvant est $d\phi_2 = Qdc$, Q étant le débit volumique de ce gaz (m^3/s).

En faisant $d\phi_1 = -d\phi_2$, il vient :

$$C_L = C_0 e^{-\frac{D_1 F}{Qz}} \quad (1)$$

On montre (voir annexe 2) que le temps Δt nécessaire pour faire passer le solide d'un état de saturation z_1 à un état z_2 est :

$$\Delta t = \frac{A}{D_1 C_0} (f(z_2) - f(z_1)) \quad (2)$$

avec $f(z) = \frac{z^2}{2} + \frac{3 E V_{mf} \rho_a}{2 \rho_s Q r_p^3} (r_p^2 z - r_p z^2 + \frac{z^3}{3}) \quad (3)$

$$E = \frac{3 \rho_a (r_p - z)^2 V_{mf} D_1}{\rho_s Q r_p^3 z}$$

A : concentration maximale adsorbée, moles/ m^3

r_p : rayon d'un grain de matière, m

V_{mf} : volume du lit à l'état pré-fluidisé, m^3

ρ_a : masse volumique apparente, kg/m^3

ρ_s : masse volumique du matériau solide, kg/m^3

En basant leurs calculs sur ce modèle, les auteurs ont construit un adsorbent en lit fluidisé fonctionnant en continu avec séparation centrifuge de la phase solide (13).

C - Autres contributions

En étudiant l'adsorption de la vapeur d'eau sur l'alumine activée, GIBERT (14) présente le calcul d'un étage d'adsorption en lit fluidisé valable pour une colonne adiabatique.

En lit fluidisé homogène, W.J. WEBER et ses collaborateurs (15) ont calculé des colonnes à partir de bilans très complets, en faisant diverses hypothèses quant à la cinétique d'adsorption.

C'est ainsi qu'ils ont postulé que l'ordre de la réaction d'adsorption était 1 ou 2. Certains de leurs travaux antérieurs présentaient des méthodes de calcul simplifiées (16).

VIAN et ANGUIA (17) définissent le coefficient cinétique d'adsorption par :

$$C_{ca} = r_a t_s = \frac{W}{m}$$

m : masse d'adsorbant, kg

r_a : vitesse d'adsorption, $\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$

t_s : temps de séjour dans le lit, s

W : masse de soluté retenu, kg

C_{ca} est une caractéristique de chaque matériau adsorbant indépendante du réacteur. En fait, C_{ca} représente la quantité de matière adsorbée par kilogramme d'adsorbant.

Les auteurs ont élaboré une méthode permettant d'estimer l'efficacité relative des lits fixes et fluidisés.

D - Modèles déduits de la distribution des temps de séjour

Connaissant la distribution des temps de séjour (D.T.S.) d'un traceur adsorbable dans un lit fluidisé, B. WEBER et ses collaborateurs (18, 19) ont déterminé la fonction de transfert de ce lit. Ils ont vérifié que deux paramètres seulement suffisent pour calculer une colonne d'adsorption en lit fluidisé, à savoir un paramètre cinétique et la concentration à l'équilibre déduite de l'isotherme d'adsorption.

Des travaux analogues ont été entrepris par ZALEWSKI (20) qui a mesuré la réponse en fréquence d'un lit fluidisé d'alumine activée à l'injection d'un traceur adsorbable et non adsorbable, respectivement le fréon 12 et l'hélium.

En conclusion, nous retiendrons que les modèles existants diffèrent essentiellement par leurs hypothèses sur la cinétique d'adsorption. En fait, le calcul d'une colonne d'adsorption en lit fluidisé repose sur la connaissance de l'équilibre d'adsorption et de la vitesse d'adsorption.

- NOMENCLATURE -

a	concentration adsorbée, moles/m ³
a _o	concentration adsorbée en équilibre avec C, moles/m ³
A	concentration adsorbée à la complète saturation, moles/m ³
C	concentration en phase gazeuse, moles/m ³
C _o	concentration dans l'effluent à l'entrée du réacteur, moles/m ³
C _{ca}	coefficient cinétique d'adsorption, adimensionnel
D _i	diffusivité interne, m ² /s
E	coefficient adimensionnel
F	aire du front d'adsorption à l'intérieur des pores, m ²
k	conductance de transfert, s ⁻¹
L	hauteur du lit, m
m	masse d'adsorbant, kg
n	nombre de grains solides dans le lit
p	$p = \frac{A}{KC_o}$
Q	débit volumique, m ³ /s
r _a	vitesse d'adsorption, kg/m ³ .s
r _p	rayon d'un grain solide, m
t	temps, s
t _s	temps de séjour, s
Δt	intervalle de temps, s
T	constante de temps, s
T _k	constante de temps, s
u	vitesse, m/s
V _{mf}	volume du lit au minimum de fluidisation, m ³
W	masse de soluté retenu, kg
x	cote, m
z	profondeur atteinte dans les pores, m

Lettres grecques

w aire de la section des pores, m^2

ρ_a masse volumique apparente du lit, kg/m^3

ρ_s masse volumique du matériau solide, kg/m^3

τ temps de passage, s

ε porosité

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H. GIBERT : "Contribution à l'étude de l'adsorption en lit fluidisé hétérogène." Thèse de Docteur-Ingénieur, Toulouse, 1968.
- (2) H.M. ROWSON : Brit. Chem. Eng., 1963, 8, 180.
- (3) J.H. TURNER : "Fluid bed adsorption of low concentrations of sulfur dioxide in air onto activated carbon". Clemson University, Ph. D, 1970.
- (4) O.M. TODÉS, Yu S. LEZIN : Zh. Fiz. Khim., 1966, 40 (5), 1034.
- (5) Yu S. LEZIN : Zh. Fiz. Khim., 1966, 40 (10), 2454.
- (6) P.G. ROMANKOV, V.N. LEPILIN, E.S. NEMET : Khim. Nauka i Prom., 1956, n° 3, 317.
- (7) P.G. ROMANKOV, V.N. LEPILIN, E.S. NEMET, M.I. KUROCHKINA "Trudy Konferentsii po Polucheniuyu, Strukture, i Svoistvam Sorbentov"
- (8) O.M. TODÉS, Yu S. LEZIN : Zh. Prikl. Khim., 1967, 40 (10), 2280.
- (9) O.M. TODÉS, Yu S. LEZIN : Khim. i Tekhnol Topliv i Masel, 1966, n° 3, 11.
- (10) O.M. TODÉS, Yu S. LEZIN : Khim. i Tekhnol Topliv i Masel, 1967, n° 5, 23.
- (11) V.A. ASTAKHOV, V.N. LEPILIN, P.G. ROMANKOV : Zh. Prikl. Khim., 1967, 40 (12), 2746.
- (12) P.G. ROMANKOV, V.A. ASTAKHOV, V.N. LEPILIN, V.D. LUKIN : Zh. Prikl. Khim., 1968, 41 (7), 1494.
- (13) V.A. TAN, V.A. ASTAKHOV, P.G. ROMANKOV, V.D. SUKIN, R.A. MOKHATKIN : Teor. Osnovy Khim. Tekhnologii, 1969, 3 (5), 793.
- (14) H. GIBERT : "Contribution à l'étude de l'adsorption en lit fluidisé hétérogène." Thèse de Docteur-Ingénieur, Toulouse, 1968.
- (15) W.J. WEBER, T.M. KEINATH : Journal W.P.C.F., 1968, 40 (5), 741.
- (16) W.J. WEBER, J.C. MORRIS : Journal W.P.C.F., 1965, 37 (4), 425.
- (17) A. VIAN, R. ANGUITA : Anales de Fisica y Quimica, 1964, LXI-B, 685.
- (18) B. WEBER, G. WINTERSTEIN, K. ROSE : Chem. Tech., 1970, 22 (2), 846.
- (19) B. WEBER, K. ROSE : Chem. Tech., 1970, 22 (10), 594.
- (20) W.C. ZALEWSKI : "Study of the dynamic of gas adsorption in an air fluidized bed." Doctor of Science in Chem. Eng. Thesis, Newark College of Engineering, 1970.

LES MATERIAUX SUSCEPTIBLES
D'ADSORBER L'ANHYDRIDE SULFUREUX

L'acuité du problème présenté par les émissions d'anhydride sulfureux résultant notamment de l'utilisation de combustibles fossiles justifie l'importance considérable des travaux entrepris dans l'épuration des gaz de fumées. Nous avons montré l'intérêt des procédés par voie sèche au cours desquels le matériau solide peut retenir l'anhydride sulfureux par adsorption physique ou chimique ou bien réagir chimiquement. En fait, il s'agira dans ce chapitre de sorption dans un sens très général.

Le matériau adsorbant devra respecter certaines contraintes :

- sa capacité d'adsorption sera suffisante pour que les cycles de réaction-régénération ne soient pas trop brefs,

- les débits gazeux à traiter étant généralement importants, la cinétique de la réaction doit être assez rapide pour que les installations aient des dimensions raisonnables,

- à moins que le matériau ne soit très peu coûteux, ce qui est le cas de certains résidus industriels, le coût de sa régénération doit être acceptable ; s'il s'agit cependant d'un produit bon marché non régénérable, il se posera des problèmes de déchets solides,

- le solide aura de bonnes qualités de résistance mécanique afin d'éviter des changements de granulométrie trop importants, particulièrement ceux dus à l'attrition en lit fluidisé,

- le procédé doit avoir un potentiel économique raisonnable.

La figure 1 illustre ce type de procédé et rappelle les contraintes imposées au soluté.

Le coût de l'opération est lié aux qualités que nous venons d'énumérer. Il sera d'autant plus faible que le matériau est bon marché, particulièrement s'il s'agit d'un déchet industriel.

Les différents matériaux proposés pour éliminer l'anhydride sulfureux par voie sèche peuvent se classer en :

- produits minéraux et résidus industriels,
- produits inorganiques autres que les oxydes,
- oxydes de métaux,
- éléments non métalliques,
- oxydes de non-métaux,
- hydroxydes,
- solides organiques.

I - PRODUITS MINÉRAUX ET RÉSIDUS INDUSTRIELS

Des expériences à l'échelle du laboratoire ont été entreprises par le Bureau of Mines (1, 2), afin de tester des matériaux peu coûteux à des températures élevées. Deux solides se sont révélés intéressants, à savoir les schistes bitumineux et la boue rouge, résidu solide du traitement de la bauxite. Ils sont régénérables par injection d'hydrogène vers 650°C. Le tableau 1 résume les propriétés de ces matériaux. (à consulter en fin de chapitre)

Un brevet allemand (3) décrit l'utilisation de cendres de combustibles solides ou des résidus du traitement des minerais contenant 15 à 20 % d'eau et 50 % de calcaire ou de dolomie. Le matériau est constitué de grains de 0,5 à 10 mm de diamètre.

FRIEDMAN (4) a testé des cendres volantes d'anthracite alcalisées par l'adjonction de 1 à 5 % de chaux et carbonate de sodium entre 25 et 350°C, la capacité d'adsorption du matériau n'a pas excédé 1 % en masse. Des scories phosphoreuses ne se sont pas révélées plus efficaces.

II - PRODUITS INORGANIQUES AUTRES QUE LES OXYDES

Une étude de l'adsorption de l'anhydride sulfureux et de l'oxygène sur le sulfure de zinc a été faite au Japon par des méthodes spectroscopiques (5).

Elle a montré que les molécules SO_2 adsorbées se décomposent en radicaux S et molécules O_2 .

SEIGNOLE et DELAFOSSE (6) ont étudié la chimisorption sur du sulfure de cadmium pulvérisé. Ils ont montré qu'entre 0 et 100°C , le phénomène prépondérant est la physisorption ; au-delà de 100°C l'adsorption chimique. Grâce à la grande affinité de la surface pour les accepteurs d'électrons, $\text{S}^{\cdot\cdot}$ et $\text{O}^{\cdot\cdot}$ peuvent diffuser dans les couches proches des sites actifs où ils sont retenus au moins partiellement par une liaison chimique forte impliquant un transfert électronique. FRIEDMAN (4) a vérifié qu'en général les sulfures sont de mauvais adsorbants de l'anhydride sulfureux.

La compagnie LUMMUS a déposé un brevet (7) décrivant un procédé de désulfuration à l'aide d'un carbonate métallique. Ce dernier forme, avec l'anhydride sulfureux, un sulfite métallique qui peut être réduit par le monoxyde de carbone pour régénérer le carbonate et produire du dioxyde de carbone et du soufre. On peut utiliser le carbonate de sodium ou de calcium.

Dans un autre brevet (8), on combine un additif à un sel alcalin sur un support d'alumine. L'additif est choisi parmi les métaux du groupe VIII ayant un numéro atomique supérieur à 26 (Co, Ni) ou bien parmi les métaux, oxydes ou composés métalliques des groupes I, II, IV, V, VI, ou VII. Par exemple, on précipite un carbonate double de sodium aluminium en présence de cobalt. Le précipité est filtré, lavé, séché et chauffé à 600°C . Pour des teneurs massiques de cobalt de 0 - 0,01 - 0,02 et 0,04, 100 g du solide peuvent adsorber respectivement 12 - 12,5 - 16,5 et 19,5 g d'anhydride sulfureux après quarante minutes de contact avec un gaz à épurer contenant 0,2 % SO_2 , 6 % H_2 , 6 % O_2 , 15 % CO_2 et 72,8 % N_2 .

Un brevet de la CHEVRON RESEARCH Company (9) souligne que l'efficacité de l'adsorption par le cuivre est accrue en présence de faibles quantités de monoxyde de carbone. La quantité recommandée est d'au moins 0,75 fois la quantité stoechiométriquement nécessaire pour la réduction de l'anhydride sulfureux et les autres vapeurs oxydantes dans le mélange gazeux. Dans le cas des effluents industriels, ce procédé préconise la présence de 1,5 % environ de monoxyde de carbone. On trouve une telle quantité dans la plupart des effluents.

FRIEDMAN (4) a testé de nombreux adsorbants inorganiques à l'aide d'une unité composée essentiellement d'un réacteur à lit fixe, d'un mélangeur de gaz et d'un analyseur infra-rouge dont l'indication est suivie en continue.

Le gaz synthétique est un mélange d'oxygène, azote, dioxyde de carbone, anhydride sulfureux et 1 % de dioxyde d'azote dans l'azote. Les expériences ont révélé que les propriétés adsorbantes les plus intéressantes sont celles du carbonate de sodium et du bicarbonate de sodium (voir tableau 1) dont on a imprégné un support de silicagel. L'auteur a évalué le coût de deux procédés éventuels de régénération, soit par un procédé LEBLANC modifié, soit par une réduction au moyen du carbone ou de l'hydrogène. Cependant, aucun procédé ne peut éviter la perte de carbone sous forme d'oxydes.

RUSSELL et ses collaborateurs (10) ont imprégné de carbonate de sodium une alumine poreuse. Ce produit adsorbe rapidement l'anhydride sulfureux en quantités assez notables. Cependant, il n'est régénérable qu'à haute température (700°C) et son attrition est excessive. Ils ont également testé une silice poreuse imprégnée de dérivés du cuivre et du fer ; l'adsorbant a de bonnes qualités de résistance mécanique et est régénérable à basse température ; sa capacité d'adsorption est cependant trop faible.

III - OXYDES METALLIQUES

L'étude d'un procédé d'épuration basé sur l'utilisation d'un oxyde métallique repose sur son évaluation thermodynamique, cinétique et économique.

Au cours de ces dernières années, de nombreuses études menées aux Etats-Unis ont porté sur les propriétés de l'alumine alcalisée que nous examinerons plus particulièrement.

A - Etude thermodynamique

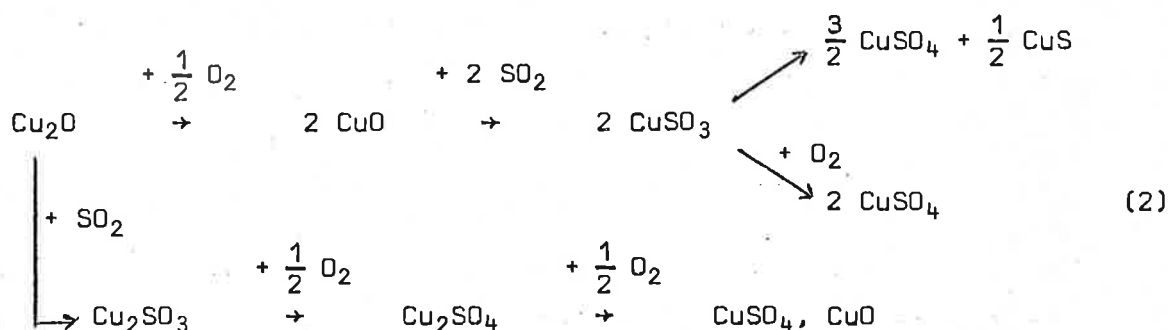
Un travail préliminaire consiste à déterminer les oxydes métalliques qui sont susceptibles de réagir avec l'anhydride sulfureux à des températures de 100 à 200°C. Pour ce, il suffit de déterminer la variation d'enthalpie libre suscitée par l'éventuelle réaction. De plus, la thermodynamique de la régénération doit également être favorable.

Une réaction sur laquelle on pourrait baser le procédé est la formation réversible de sulfite ; pour un métal M divalent :

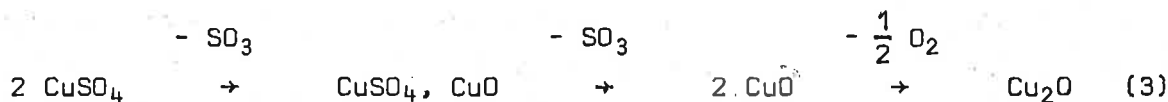


Cependant, la réaction réelle peut être plus complexe car l'effluent contient, outre l'anhydride sulfureux, des quantités relativement importantes d'eau, de dioxyde de carbone et d'oxygène. En plus des sulfites et des oxydes, les réactifs peuvent comprendre des hydroxydes, des hydrates, des carbonates et des sulfates. Les différents auteurs ont négligé l'influence de ces composés pour n'étudier que la thermodynamique de la réaction (1), admettant que les conditions qui lui sont défavorables ne permettent pas la réalisation des autres (11).

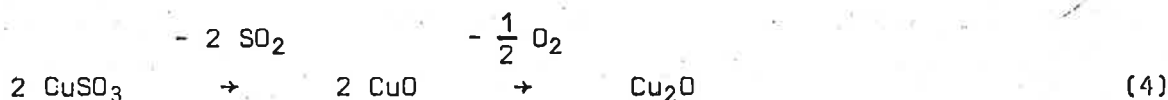
Les réactions dépendent également de l'état d'oxydation du métal. Par exemple, pour l'oxyde cuivreux, on peut s'attendre aux réactions suivantes :



Pour la régénération de Cu_2O , on aurait :



ou bien :



Cet exemple montre que la chimie du système métal - oxygène - soufre fait intervenir divers phénomènes :

- multiples états d'oxydation,
- formation d'un sulfite,
- formation d'un sulfate,
- dismutation de sulfite en sulfate et sulfure,
- décomposition du sulfate, parfois après formation d'un oxysulfate,
- oxydation catalytique de l'anhydride sulfureux.

L'étude thermodynamique d'un procédé basé sur la sorption d'un oxyde métallique repose sur les points suivants (11, 12) :

- stabilité de l'oxyde aux températures opératoires,
- formation du sulfite,
- dismutation du sulfite,
- décomposition du sulfate,
- oxydation catalytique.

En évaluant les variations d'enthalpie libre de chacune de ces étapes, THOMAS (12), LOWELL (11) et leurs collaborateurs aboutissent aux mêmes conclusions. Les oxydes thermodynamiquement les plus favorables sont ceux de: Al, Bi, Ce, C_o , C_r , Cu, Fe, Hf, N_i , Sn, Te, T_i , V, U, Zn et Z_r (voir tableau 2).

B - Etude cinétique

Le but de l'étude cinétique est la détermination de l'oxyde métallique le plus réactif avec l'anhydride sulfureux. Les réactions catalytiques gaz-solide se déroulent souvent en régime physique et dépendent donc du réacteur. THOMAS et ses collaborateurs (12) ont tenté de minimiser les effets physiques en testant des échantillons de petite taille dans un réacteur parfaitement isotherme. La réactivité de l'oxyde dépend également de ses propriétés physiques qui résultent de sa préparation. THOMAS a décomposé des produits convenables par calcination (12).

La cinétique a été étudiée en thermobalance. Les expériences ont montré qu'à l'exception de CeO_2 , les oxydes métalliques ont une faible réactivité avec SO_2 au-dessous de $325^\circ C$. Cela signifie que le temps nécessaire pour atteindre une conversion significative est de l'ordre de plusieurs heures.

Les seuls oxydes ayant une vitesse de réaction suffisante pour une application industrielle sont CuO , Fe_2O_3 , CeO_2 , Co_3O_4 , Cr_2O_3 et NiO .

Les oxydes suivants se sont révélés non réactifs : Al_2O_3 , SnO_2 , ZrO_2 , ZnO , TiO_2 , Se_2O_5 , W_xO_y et V_2O_5 . Ils pourraient cependant être préparés sous une forme plus activée, particulièrement en augmentant leur surface spécifique.

En conclusion, parmi les six oxydes réactifs, Cr_2O_3 et NiO peuvent être éliminés par leur faible capacité de sorption malgré la cinétique favorable.

CO_3O_4 a une vitesse de réaction et une capacité de rétention élevées. Cependant, CO_3O_4 réagit avec SO_4 pour donner CoSO_4 lequel est difficilement décomposable par la chaleur. La capacité d'adsorption de CeO_2 est faible mais il réagit rapidement. CuO et Fe_2O_3 sont tous deux des sorbants potentiels par leur capacité de rétention et leurs propriétés cinétiques avec un léger avantage cependant pour CuO (voir tableau 1).

C - Etude économique

La Compagnie TRACOR a étudié le coût d'une unité d'épuration des oxydes de soufre basée sur la rétention par un oxyde métallique, à savoir CuO ou Fe_2O_3 (12).

Pour une centrale de 1 400 MW, l'investissement serait de 8 millions de dollars et le coût de fonctionnement annuel est estimé à 3 millions de dollars.

D - Le procédé d'épuration par l'alumine alcalisée

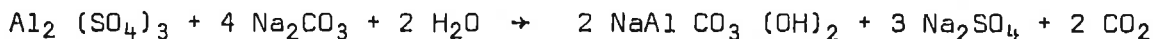
Un procédé assez prometteur a été longuement étudié ces dernières années. Les recherches sur l'alumine alcalisée en tant que sorbant solide pour l'anhydride sulfureux ont été entreprises en 1957 par le Bureau of Mines (13).

1°) Préparation de l'alumine alcalisée

Parmi les nombreuses méthodes pour préparer le produit, le procédé de BIENSTOCK et FIELD (14) donne les meilleurs résultats. C'est un coprécipité ayant la composition d'une dawsonite avec une déficience en oxyde de sodium.

Après lavage et séchage, le produit est chauffé dans une atmosphère réductrice à 600°C environ pour donner l'alumine alcalisée qui est un aluminat de sodium avec environ 20 % de sodium, soit 8 % au-dessous de la stoechiométrie.

Les équations chimiques intervenant dans ce procédé de préparation sont :

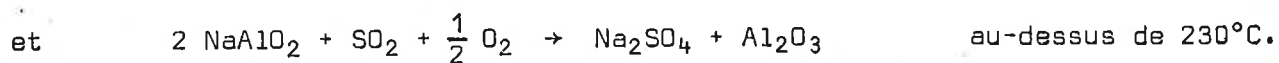


Après activation, il vient :



2°) Sorption de l'anhydride sulfureux par l'alumine alcalisée

Le mécanisme de la sorption de l'anhydride sulfureux a été rapporté par TOWN et ses collaborateurs (14). Les réactions intervenant sont les suivantes :



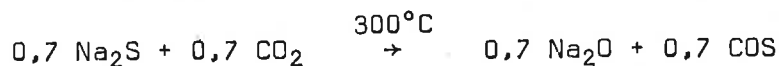
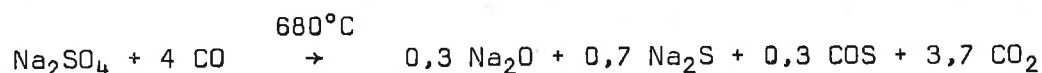
En présence d'oxydes d'azote, la seconde réaction se produit à des températures supérieures à 100°C.

La vitesse du processus de sorption a été étudiée par TOWN et ses collaborateurs (15) et par HANJU LEE (16). La cinétique est contrôlée par la réaction chimique et les processus de diffusion n'interviennent qu'en fin de réaction. Elle est suffisamment rapide pour les applications industrielles. La capacité d'adsorption est de l'ordre de 14 %.

Des procédés d'épuration basés sur la rétention par l'alumine alcalisée ont été imaginés (17) donnant lieu à la mise au point d'un modèle en lit fixe (18) et fluidisé (19, 20).

3°) Régénération et attrition

La régénération du produit nécessite une réduction par l'hydrogène ou le monoxyde de carbone. Le premier gaz réduit le sulfate de sodium formé à des températures inférieures à 700°C (21). Avec le monoxyde de carbone, la réduction a lieu vers 680°C :



Hormis ces conditions difficiles de régénération, l'opération a un rendement de 82 % ce qui entraîne une diminution des propriétés de rétention du produit

D'autre part, l'alumine alcalisée présente une forte attrition rendant délicate son utilisation en lit fluidisé. En effet, après huit heures de fonctionnement à 300°C, les pertes en masse atteignent 30 % de la charge totale (15, 22). Le matériau est donc, de ce point de vue, relativement peu intéressant.

IV - ELEMENTS NON METALLIQUES

Les adsorbants non métalliques les plus intéressants appartiennent à la famille des charbons activés, le pouvoir de rétention variant assez sensiblement avec la préparation du produit. Les matériaux de base utilisés comprennent le bois, le charbon, le coke pétrolier et les coquilles de noix de coco. L'activation est une carbonisation contrôlée et, généralement, l'oxydation des différents composants.

TURNER (23) a étudié les équilibres d'adsorption de l'anhydride sulfureux sur un charbon actif en lit fluidisé entre 36 et 82°C (tableau 1).

HARTMAN et ses collaborateurs (24) ont étudié les propriétés catalytiques du charbon actif pour la formation d'acide sulfurique en présence de vapeur d'eau. A 100°C, le pouvoir de rétention du matériau testé serait de 5 %.

SAPPOK et WALKER (25) ont opéré avec un charbon actif et un produit de carbonisation bitumineux à des températures comprises entre 600 et 800°C à la pression atmosphérique. L'anhydride sulfureux forme sur le charbon en surface, un complexe composé de H_2S , COS et CS . A 800°C, la quantité de soufre retenue est de l'ordre de 11 %. Les auteurs ont également étudié la réaction de H_2S et COS sur le charbon actif en présence d'oxygène entre 100°C et 400°C pour former du soufre. Ils ont pu ainsi présenter un procédé original d'épuration des effluents gazeux et de récupération du soufre.

On a montré (26) qu'un réacteur à lit mobile est particulièrement adapté à l'adsorption de SO_2 sur des cokes. L'efficacité de la désulfuration dépend de la distribution des temps de séjour du coke.

Des chercheurs japonais (27) ont étudié un charbon activé granulé en lit fixe, le matériau ayant été traité au préalable par l'acide sulfurique concentré à 190°C pendant deux heures. Ces recherches ont montré que l'adsorption de l'anhydride sulfureux obéit à l'équation de MAC BAIN.

L'adsorbat est en grande partie oxydé en anhydride ou acide sulfurique au-dessus de 150°C, l'adsorption maximale se produit à 250°C. Il n'y a pas de sulfuration du carbone:

Un brevet (28) décrit un procédé de désulfuration des gaz qui utilise un adsorbant carboné imprégné de composés du vanadium et du potassium.

En 1969, deux brevets ont été déposés par HITACHI LTD (29, 30) relatifs à des appareils pour la désulfuration des effluents gazeux industriels au moyen de charbon activé.

Dans la première invention, l'adsorbant est régénéré par lavage avec de l'eau circulant en circuit fermé, la même eau étant utilisée jusqu'à ce qu'une certaine acidité soit atteinte ; le liquide est alors remplacé. Dans le second procédé, l'adsorbat est régénéré par rinçage à l'eau, celle-ci pouvant être neutralisée par une base ou bien servir à récupérer l'acide.

WESTVACO a déposé un brevet (31) pour l'épuration et la récupération des oxydes de soufre contenus dans un effluent gazeux comprenant de l'oxygène. Les oxydes de soufre sont adsorbés à une température suffisamment élevée sur un solide carboné. Le produit est ensuite recyclé après réduction à température élevée pour obtenir l'anhydride sulfureux ou du soufre.

La désulfuration des effluents contenant de l'oxygène par le charbon actif fait également l'objet d'un brevet allemand (32). Le gaz de combustion est séparé en deux courants ; l'un de ces effluents traverse un lit de charbon actif humide avant de rejoindre l'autre courant. L'ensemble est alors débité sur du charbon actif sec.

BALL et ses collaborateurs (33) décrivent un procédé WESTVACO où la régénération du charbon actif est assurée par réduction à l'hydrogène.

Le charbon actif est donc un adsorbant largement utilisé dans de nombreux procédés de désulfuration des fumées. Les principaux inconvénients du produit sont l'inflammabilité et une résistance mécanique relativement faible.

V - OXYDES D'ELEMENTS NON METALLIQUES

JONES et ROSS (34) ont étudié l'adsorption de l'anhydride sulfureux sur des xerogels de silice entre -10 et 150°C obtenus par différents procédés.

Les propriétés d'adsorption de ces corps dépendent fortement de leur préparation. A 150°C, le gel de silice peut retenir environ 10 % en masse d'anhydride sulfureux.

Des chercheurs soviétiques (35) ont étudié l'action d'un mélange azote, vapeur d'eau et anhydride sulfureux sur un gel de silice de type KSM-5. Les isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau à 20,40 et 60°C montrent que la capacité de rétention de l'eau dépend peu de la température dans ce domaine. Les isothermes d'adsorption de l'anhydride sulfureux ont été construites entre 25 et 200°C.

VI - HYDROXYDES

Un brevet américain (36) décrit un procédé dans lequel l'adsorbant est un oxyde, un oxyde hydraté ou un hydroxyde d'aluminium, zinc, fer ou manganèse, ou encore un mélange de ces composés auquel on ajoute un oxyde ou un hydroxyde d'un métal alcalin ou alcalino-terreux.

VII - SOLIDES ORGANIQUES

MEYERS et ses collaborateurs (37,38) ont étudié les possibilités d'emploi de certains solides organiques comme adsorbants de l'anhydride sulfureux. Après une recherche bibliographique très exhaustive, ces auteurs ont sélectionné cinq corps susceptibles de convenir :

- les matières cellulosiques (papier journal, sciure de bois, coton),
- la nigrosine,
- le poly-N-vinylcarbazole,
- le chlorure de polyvinyle pyrolysé,
- le polyacrylonitrile pyrolysé.

Tous ces corps sont thermiquement stables à 150°C et, sauf la nigrosine, adsorbent des quantités appréciables d'anhydride sulfureux. Cependant, le papier journal est le plus sélectif, le moins coûteux, et le plus facilement régénérable par chauffage à 180°C. Sa capacité d'adsorption est de 10 % en masse.

YOUNGQUIST et GARG (39) ont étudié l'adsorption à 25°C par des résines échangeuses d'ions microréticulaires, en particulier sur l'amberlite IRA-45. La cinétique d'adsorption étant lente, ce produit est relativement peu intéressant.

En conclusion, les matériaux les plus souvent testés sont les oxydes métalliques et le charbon activé. C'est sur ce dernier en particulier que sont basés la plupart des procédés de récupération des solvants par voie sèche. D'autre part, certains produits minéraux et résidus industriels ont d'excellentes capacités d'adsorption.

Ces matériaux contiennent souvent de l'alumine, des silico-aluminates et de la silice, mais aucune recherche systématique n'a été faite dans ce domaine.

C'est pourquoi, il nous a semblé intéressant d'étudier les propriétés adsorbantes de l'alumine activée, d'un catalyseur de cracking composé de silico-aluminates et de les comparer à celle d'un charbon actif pris pour référence. De plus, ces matériaux ont souvent de bonnes qualités de résistance à l'attrition, ce qui rend possible leur utilisation en lit fluidisé.

TABLEAU 1

Adsorbant	Observations	température °C	$\frac{\text{g SO}_2}{100 \text{ g adsorbant}}$	Régénération	Références
schiste bitumineux	densité 0,86 - 0,89	600	8,9	réduction par H ₂ 630 - 650 °C	(1, 2)
boue rouge	densité 0,7 - 0,78	500	24,3 original 16,3 après rég.	réduction par H ₂	(1, 2)
silicagel imprégné de Na ₂ CO ₃	concentration en métal 6,5 % Na 10,8 % Na 25 % Na	200 200 200	3,5 8,6 12	procédé LE BLANC modifié réduction par C-CO ₂ ou H ₂ -CO ₂	(4)
silicagel imprégné de NaHCO ₃	concentration en métal 2,75 % Na 4,18 % Na 5,5 % Na 13,5 % Na 20 % Na	200 200 200 200 200	3,1 4,1 4,1 6,5 9,5		(4)
CuO	préparé par précipitation de l'hydroxyde à partir du sulfate ; l'hydroxyde est chauffé sous vide à 55°C pendant 44,5 h	325	10,1	thermolyse et oxydation	(12)
Fe ₂ O ₃	préparé par précipitation de l'hydroxyde à partir du chlorure ; l'hydroxyde est chauffé sous vide à 55°C pendant 39 h, à 120°C pendant 1,5 h et à 170°C pendant 2 h	342	10	thermolyse et oxydation	(12)
alumine alcalisée		300	14	réduction par H ₂ (< 700°C) ou CO (680°C)	(15)
charbon actif		60	3,8	lavage à l'eau réduction	(23)
silicagel		150	10	régénération très délicate aucun procédé satisfaisant actuellement	(34)
cellulose	papier journal	150	10	chauffage 180°C	(38)

Tableau 2
Oxydes métalliques thermodynamiquement favorables

Période	GROUPE																	
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII	Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	0		
1	H															H	He	
2	Li	Be										B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac															
LANTHANIDES																		
			Ce	Pr	Nd	P	Sm	Em	Gu	Td	Dy	Ho	Er	Tm	yb	Lu		
ACTINIDES																		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	Lw			

- BIBLIOGRAPHIE -

- (1) J.H. FIELD, J.G. MYERS, J.W. MULVIHILL, H.W. WAINWRIGHT : Amer. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem., Reprints 2, (4), A9-A15, 1967.
- (2) J.H. FIELD, J.G. MYERS, J.W. MULVIHILL, H.W. WAINWRIGHT : Amer. Chem. Soc. Div. Water, Air and waste Chem., Chicago, 10-15 septembre 1967.
- (3) FIRMA CARL STILL (J. SCHMIDT et W. SCHMITZ) : Absorption des oxydes de soufre contenus dans les gaz de fumée, GER, 1, 298, 673, 3 juillet 1969.
- (4) L.D. FRIEDMAN : "Applicability of inorganic solids other than oxides to the development of new processes for removing SO₂ from flue gases". Contract CPA 22-69-22, FMC Corporation, Chemical Research and Development Center, Central Research Department, Décembre 1970.
- (5) M. ADACHI, T. IMANAKA, S. TERANISHI : Nippon Kagalam Zasshi, 1969, 90 (5), 445.
- (6) J. SEIGNOLE, D. DELAFOSSE : Bull. Soc. Chim. Fr., 1968, 7, 2755.
- (7) Compagnie LUMMUS : Brit., 1, 160, 197, 30 juillet 1969, équivalent à Fr., 1, 563, 369, 11 avril 1969.
- (8) SPENCE & Sons LTD : NETH 69/09178, 17 décembre 1969.
- (9) CHEVRON RESEARCH Co, U.S. Patent 3, 454, 355.
- (10) J.H. RUSSELL, J. PAIGE, D.L. PAULSON : "Evaluation of some solid oxides as sorbents of sulfur dioxide", U.S. Bur. Mines Rep. Invest., 1971, RI-7582.
- (11) P.S. LOWELL, K. SCHWITZGEBEL, T.B. PARSONS, K.J. SLADEK : Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 1971, 10, (3), 384.
- (12) A.D. THOMAS et al : "Applicability of metal oxides to the development of new process for removing SO₂ from flue gases". TRACOR Contract PH 86-68-68, 31 juillet 1969.
- (13) D. BIENSTOCK, L.W. BRUNN, E.M. MURPHY, H.E. BENSON : "Sulfur dioxide - Its chemistry and removal from industrial waste gases". Bur. Mines Inf. Cir. 7836, 1958.
- (14) D. BIENSTOCK, J.H. FIELD : U.S. Pat. n° 2, 992, 884, juillet 1961.
- (15) J.W. TOWN, P.E. SANKER, H.J. KELLY : "Alkalized Alumina attritioning and SO₂ sorption rates", Bur. Mines Rept. of Inv., 7275, 1969.
- (16) HANJU LEE : "Rate of sulfur dioxide sorption by alkalized alumina", Important Chemical Reactions in Air Pollution Control, Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., 1970.
- (17) J.E. NEWELL : Chem. Eng. Progr., 1969, 65, (8), 62-6.
- (18) J.H. RUSSELL, J.W. TOWN, H.J. KELLY : "Mathematical evaluation of SO₂ sorption regeneration reactions with alkalized alumina", Bur. of Mines Supplement to RI 7275 et RI 7414, 1970.

- (19) J.I. PAIGE, J.W. TOWN, J.H. RUSSELL, H.J. KELLY : "Sorption of SO₂ and regeneration of alkalized alumina fluidized bed reactors", Bur. of Mines, RI 7275, 1970.
- (20) J.W. TOWN, J.I. PAIGE, J.H. RUSSELL : "Fluidization Fundamentals and Application", Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., 1970, 105 (66), 260.
- (21) M.D. SCHLESINGER, E.G. ILLIG : "Important Chemical Reaction in Air Pollution Control", Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., 1970.
- (22) J.W. TOWN, P.E. SANKER, H.J. KELLY : "Alkalized alumina attritioning and SO₂ sorption rates", Bur. of Mines, P.B. 185 548, juillet 1969.
- (23) J.H. TURNER : "Fluid bed adsorption of low concentrations of sulfur dioxide in air onto activated carbon", Clemson University, Per. D., 1970.
- (24) M. HARTMAN, J.R. POLEK, R.W. COUGHLIN : "Removal of sulfur dioxide from flue gas by sorption and catalytic reaction on carbon". Important Chemical Reactions in Air Pollution Control, Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., 1970.
- (25) R.J. SAPPOK, P.L. WALKER JR.: J. Air Pollut. Contr. Assoc., 1969, 19 (11), 856-61.
- (26) H. JUENTGEN, K. KNOBLAUCH, M. KRUEL : Chem. Ing. Tech., 1970, 42 (2), 77-81.
- (27) H. YANAI et al. Muroran Kogyo Daigaku Kenkyu Hokoku, 1968, 6 (2), 585-91.
- (28) Bergmerksverband G.M.B.H. : "Desulfurizing combustion gases", Belg. 721, 859, 14 mars 1969.
- (29) HITACHI LTD : "Method and Apparatus for Desulfurizing Waste Combustion Gases", U.S. 3, 473, 297, 21 octobre 1969.
- (30) HITACHI LTD : "Process and Apparatus for the Desulfurization of Industrial Waste Gases", U.S. 3, 486, 852, 30 décembre 1969.
- (31) WESTVACO Corp. Removal and Recovery of Oxides of Sulfur from Gaseous Oxygen containing Steams, Belg. 737, 234, 9 février 1970.
- (32) KOGYOKAIHATSU KENHYUSHO Off : Gas Treatment Plant. Ger. 1, 291, 048, 20 mars 1969.
- (33) F.J. BALL, S.L. TORRENCE, A.J. REPIK : J. Air Pollut. Contr. Assoc., 1972, 22 (1), 20.
- (34) W.J. JONES, R.A. ROSS : J. Chem. Soc. Assoc., 1967, 7, 1021-26.
- (35) Sh. O. MINASYAN et al. : Tr. Mosk. Khim. Tekhnol. Inst., 1969, n° 60, 120-2.
- (36) GRILLO-WERKE A.G. : Removal of Sulphur from Industrial Gases, U.S. 3, 492, 083, 27 janvier 1970.
- (37) R.A. MEYERS, J.L. LEWIS, J.S. LAND : "Applicability of organic solids to the development of new techniques for removing oxides of sulfur from flue gases", National Center for Air Pollution Control, PH 22-68-46, 1968.
- (38) R.A. MEYERS, A. GRUNT, M. GARDNER : "Applicability of organic solids to the development of new techniques for removing oxides of sulfur from flue gases", National Air Pollution Control Administration, PH 22-68-46, 1969.
- (39) G.R. YOUNGQUIST, S.K. GARG : Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 1972, 11 (2), 250.

APPAREILLAGE

L'unité comprend essentiellement :

- un réacteur où se réalise l'adsorption,
- une station de préparation du mélange de synthèse à épurer,
- un circuit d'échantillonnage,
- un appareil de régénération.

L'ensemble de l'installation est représenté sur la figure 1.

I - LE REACTEUR

Le réacteur est une colonne cylindrique en verre à double enveloppe. Son diamètre intérieur est de 50 mm, sa hauteur de 290 mm. Ses deux extrémités sont constituées par des embouts SOVIREL permettant de fixer des brides (fig. 2).

Le distributeur du lit fluidisé est une plaque de verre fritté SOVIREL de porosité 1 fixée à 140 mm de la base du cylindre (fig. 2).

Dans l'espace annulaire, circule une huile ESSOTHERM 500 dont la température est réglée par un thermostat SECASI MA 25 RA.

Le réacteur est fixé par des brides en acier inoxydable équipées de prise de pression reliées à un manomètre différentiel à phtalate d'octyle.

Les gaz sortant du réacteur sont débarrassés des fines entraînées par un cyclone puis évacués vers une cheminée.

La perte de charge à la traversée du réacteur varie linéairement avec le débit (fig. 3).

II - LE MELANGE DE FLUIDISATION

Le gaz de synthèse est un mélange d'air, de vapeur d'eau, d'anhydride carbonique et d'anhydride sulfureux.

A - Le circuit d'air

L'air est fourni par un compresseur rotatif dont le débit maximum est de 30 m³/h sous la pression relative de 8 bars. Cet appareil est équipé d'un détendeur permettant de soutirer l'air sous une pression de 1 bar. Le débit d'air, après déshuilage par un dévésiculeur puis séchage par un lit fixe de silica-gel, est lu sur un rotamètre. Le contrôle de ce débit s'effectue à l'aide d'une vanne à pointeau. Afin d'effectuer les corrections nécessaires sur les mesures de débit, la pression d'air est mesurée et sa température est repérée par un thermomètre à mercure.

Une dérivation sur ce circuit permet par passage à travers l'humidificateur, de saturer en vapeur d'eau une partie du débit principal.

Avant de pénétrer dans le réacteur, l'air est préchauffé par passage à travers un serpentin qui plonge dans la cuve de thermostatation de la colonne.

B - Le circuit d'humidification

Une partie du débit principal d'air peut être dirigée sur le circuit d'humidification dont la partie essentielle est une colonne à garnissage MULTIKNIT de diamètre intérieur 50 mm (fig. 4). Ce garnissage est constitué par une bande de tissu métallique à brins multiples tricotés, enroulée sur elle-même conjointement avec un cloisonnement en tissu métallique tissé jusqu'à constituer un cylindre compact et suffisamment élastique pour adhérer étroitement à la paroi intérieure de la colonne. Ce matériau offre une très grande surface de contact et une porosité très importante.

L'eau thermostatée par un thermoplongeur circule à contre-courant dans la colonne à l'aide d'une pompe centrifuge. Le retour dans la cuve est assuré par la pression que le gaz exerce sur une nappe liquide de quelques centimètres de hauteur (fig. 5), le débit vers le thermostat étant réglé par une vanne à pointeau.

Un élément de garnissage placé au-dessus de la zone d'humidification dans la colonne est destiné à dévésiculer le mélange gazeux. Toute la canalisation comprise entre la colonne d'humidification et le réacteur est entourée de cordon chauffant afin d'éviter la recondensation.

L'humidité du gaz de mélange est mesurée à l'entrée et à la sortie du réacteur par un système de thermocouples secs et humides cuivre-constantan.

C - Le circuit d'anhydride carbonique

Une bouteille de mélange 50 % N₂ - 50 % CO₂ alimente l'installation en anhydride carbonique, montée en dérivation sur le circuit principal (fig. 1). Un manomètre permet de déterminer la pression au niveau du point de branchement avec le circuit d'air.

D - Le circuit d'anhydride sulfureux

Afin d'éviter une éventuelle corrosion, les canalisations et les divers appareils où s'écoule l'anhydride sulfureux sont en acier inoxydable. Ce gaz est obtenu à partir d'une bouteille de gaz liquéfié de l'UNION CHIMIQUE. La pression de vapeur saturante est régulée par chauffage à l'aide d'un système "infra-radiant" conçu par l'OXHYDRIQUE FRANCAISE dans lequel un manostat commande le réglage par tout ou rien du chauffage (fig. 6).

Le gaz est détendu par une double détente PRIOR ATLAS et, afin d'éviter sa reliquéfaction, un cordon chauffant entoure la tuyauterie depuis la bouteille jusqu'au robinet à pointeau du détendeur.

Le débit, la pression et la température sont mesurés par des appareils analogues à ceux du circuit d'air (fig. 1).

E - Mélangeage des gaz et injection dans la colonne

Le mélange s'effectue dans le col d'une tuyère aménagée à la base du réacteur (fig. 7). L'air humide contenant de l'anhydride carbonique pénètre perpendiculairement à son axe et l'anhydride sulfureux est directement injecté dans le col de la tuyère dans la zone de turbulence maximale à travers une soupape dont l'ouverture ou la fermeture sont commandées par un système pneumatique (fig. 7).

III - LE CIRCUIT D'ECHANTILLONNAGE

Le circuit d'échantillonnage comprend une sonde et un circuit de prélèvement.

A - La sonde

Afin de prélever un échantillon représentatif du mélange gazeux à la sortie du réacteur, une sonde plonge à l'intérieur de la colonne à l'aide d'un dispositif permettant de la déplacer (fig. 8 et 9).

La sonde est constituée par un petit cylindre qui se prolonge par trois tubes de 2 mm de diamètre intérieur découpant une section du réacteur en trois couronnes circulaires (fig. 10). Les distances r_1 , r_2 et r_3 des trois embouts à l'axe du réacteur sont telles que $r_2^2 - r_1^2 = r^2 - r_3^2$, r étant le rayon de la colonne.

Les extrémités de ces trois tubes sont garnies de disques en acier inoxydable fritté qui évitent le transport de particules à l'intérieur du circuit de prélèvement.

La sonde est traversée par un thermocouple fer-constantan qui plonge à l'intérieur du lit fluidisé (fig. 10). La soudure froide étant plongée dans un vase DEWAR rempli de glace fondante, un enregistreur MECI 6 voies permet de lire la force électromotrice qui s'établit.

B - Le circuit de prélèvement

Un robinet à trois voies permet de relier soit la sonde, soit une prise placée sur la bride inférieure du réacteur au circuit de prélèvement qui comporte successivement (fig. 11) :

- un double réfrigérant à circulation d'eau et silicone, la température de ce dernier étant régulée par un thermostat-cryostat FK ; cet appareil est destiné à éliminer la vapeur d'eau jusqu'à une concentration qui ne soit pas gênante pour l'analyse infra-rouge,

- une vanne aiguille,

- une pompe à membrane,

- un analyseur infra-rouge URAS 2 HARTMANN & BRAUN,

- un débitmètre à capillaire, le liquide manométrique étant le phtalate d'octyle. Après analyse, l'effluent gazeux est dirigé vers une cheminée.

Le débit dans l'analyseur infra-rouge peut varier entre 30 et 60 Nl/h, cependant la pression dans l'appareil doit être maintenue constante. L'analyseur est équipé d'un absorbeur d'anhydride carbonique de sorte qu'il n'est sensible qu'à l'anhydride sulfureux. Il dispose de deux échelles de mesure, à savoir une petite étendue de 0 à 200 ppm et une grande étendue de 0 à 2 000 ppm. Le principe de l'analyse infra-rouge est exposé en annexe.

Les indications de l'analyseur sont suivies en continu par un enregistreur potentiométrique.

Notons que les canalisations du circuit de prélèvement sont les plus courtes possible et de diamètre très petit (2 mm) afin d'éliminer au mieux les retards d'indication et les inconvénients de l'écoulement laminaire.

C - Etalonnage de l'analyseur infra-rouge

Sachant que nous travaillons à la sensibilité 10 mV de l'enregistreur potentiométrique, nous avons déterminé la fonction χ (y) donnant la concentration en ppm, connaissant la déviation de la plume.

Les courbes d'étalonnage de l'analyseur pour les deux étendues de mesure sont présentées aux figures 12 et 13. Entre 0 et 2 000 ppm, la courbe peut être assimilée à trois segments de droite ; i étant l'intensité en milliampères du courant qui équilibre la cellule de mesure, on a :

$$\begin{array}{ll} 0 \leq i < 7,3 & \chi = 82,19 i \\ 7,3 \leq i < 13,3 & \chi = 100 i - 130 \\ i \geq 13,3 & \chi = 119,4 i - 388 \end{array}$$

La courbe d'étalonnage de la petite étendue de mesure est une droite d'équation $\chi = 20 i$.

La déviation de la plume de l'enregistreur est proportionnelle à l'intensité du courant d'équilibre et à la sensibilité considérée $y = 6,41 i$ (y en millimètres).

On en déduit les relations cherchées :

- pour la grande étendue de mesure :

$$\begin{array}{ll} 0 < y < 47 & x = 12,82 y \\ 47 < y < 85 & x = 15,6 y - 130 \\ y > 85 & x = 18,6 y - 388 \end{array}$$

- pour la petite étendue de mesure :

$$x = 3,12 y$$

IV - LE REGENERATEUR

La régénération est faite en lit fixe dans un cylindre en acier inoxydable de 50 mm de diamètre équipé d'une plaque frittée métallique (fig. 14).

Ce réacteur plonge dans un four dont la température est maintenue constante par chauffage en tout ou rien.

Une circulation d'azote à travers le solide à régénérer est assurée à l'aide d'une bouteille de gaz comprimé, les gaz sortant du régénérateur sont évacués vers une cheminée.

ETUDE DE L'ADSORPTION DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX
EN COUCHE FLUIDISEE

Le but de ce chapitre est de présenter l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus au cours de l'étude de l'adsorption en lit fluidisé de traces d'anhydride sulfureux contenues dans un effluent gazeux.

En premier lieu, nous exposerons la méthode retenue pour l'étude des équilibres d'adsorption ainsi qu'un procédé original pour l'obtention de l'isotherme d'adsorption lorsque l'équilibre est réalisé à chaque instant entre la phase gazeuse quittant le réacteur et la phase adsorbée.

Puis, afin d'évaluer l'influence de la ligne d'échantillonnage sur nos résultats, nous déterminerons la distribution des temps de séjour dans le circuit de mesure.

Nous étudierons les équilibres d'adsorption de l'anhydride sulfureux sur un charbon actif, un catalyseur de cracking et l'alumine activée. Pour ce dernier solide, en particulier, nous nous intéresserons à sa régénérabilité ainsi qu'à l'influence sur le pouvoir adsorbant de la vapeur d'eau et de l'anhydride carbonique à des concentrations voisines de celles rencontrées dans un effluent de combustion.

I - ETUDE DES EQUILIBRES D'ADSORPTION EN COUCHE FLUIDISEE

La valeur élevée des coefficients de transfert de chaleur entre le gaz et le solide ainsi qu'entre le solide en suspension et la paroi permet un contrôle particulièrement aisé de la température en tout point du matériau fluidisé. Cette remarque justifie l'utilisation d'un réacteur à lit fluide monoétagé pour l'étude des équilibres isothermes (1, 2, 3).

Considérons un réacteur dont la température est maintenue constante, contenant une masse m d'adsorbant fluidisé par un débit Q d'un mélange gazeux. A l'instant initial, on entreprend une injection échelon à la concentration C_0 d'une espèce susceptible de s'adsorber. Un analyseur placé en aval du réacteur permet de mesurer en continu la concentration C_L à la sortie de l'adsorbeur.

En admettant que les fonctions de transfert de la ligne d'échantillonnage et de l'analyseur soient connues, il est possible de déterminer la réponse individuelle de la couche fluidisée (fig. 1).

La quantité de soluté adsorbé à l'instant t est obtenue par bilan de matière :

$$n_a = Q \int_0^t (C_o - C_L) dt \quad (1)$$

Dans l'expression (1), n_a est le nombre de moles retenues à l'instant t ce qui correspond à une concentration exprimée en kilogrammes par kilogramme :

$$\gamma = \frac{n_a M}{m}$$

M étant la masse molaire du soluté.

Si l'équilibre est atteint à l'instant t , le point de coordonnées (C_o, γ) est situé, dans un repère convenable, sur l'isotherme d'adsorption. Cette dernière courbe pourra donc être obtenue en faisant varier la concentration initiale C_o .

Un cas intéressant est celui où le gaz quittant le réacteur est à chaque instant en équilibre avec le soluté adsorbé. Une seule injection-échelon permettrait alors d'obtenir l'isotherme d'adsorption.

Remarque

L'intégrale $\int_0^t (C_o - C_L) dt$ représente l'aire comprise entre la courbe réponse, son asymptote, l'axe des concentrations et la droite d'abscisse t (fig. 1)

Si l'équilibre est atteint au temps t , c'est également l'aire comprise entre les réponses indicielles de la ligne d'échantillonnage quand le réacteur est vide et de l'ensemble couche fluidisée et circuit de mesure (fig. 2). La construction de l'isotherme d'adsorption ne nécessite pas la connaissance de la fonction de transfert du circuit d'échantillonnage ; il suffit de déterminer l'aire comprise entre la courbe réponse à vide et son asymptote en fonction de C_o pour corriger l'erreur due au circuit de mesure.

La vérification d'un modèle d'adsorption en couche fluidisée nécessite cependant, la connaissance de cette fonction de transfert.

II - ETUDE DE LA DISTRIBUTION DES TEMPS DE SEJOUR DANS LE CIRCUIT D'ECHANTILLONNAGE

Nous nous proposons d'étudier la réponse indicielle de l'ensemble réacteur vide - ligne d'échantillonnage - appareil de mesure. La figure 3 représente les réponses à différents échelons de concentration (360, 580 et 1 770 ppm) pour un débit Q dans le circuit principal de 52 Nl/mn.

L'écoulement dans le réacteur vide peut être considéré en régime piston ; il n'introduit qu'un retard peu négligeable de l'ordre de 0,6 s. Nous considérerons donc que les courbes de la figure 3 sont les réponses indicielles de la ligne d'échantillonnage et de l'analyseur.

Par contre, dans le circuit de mesure, le gaz s'écoule avec un débit de 1 Nl/mn dans des canalisations de 2 mm de diamètre, ce qui correspond à un nombre de Reynolds $R_e = 770$, soit au régime laminaire. C'est le cas aussi dans la chambre d'analyse de section $3,1 \text{ cm}^2$ où $R_e = 80$.

Nous avons admis un modèle simplifié du circuit de mesure dans lequel ce dernier se compose simplement d'une canalisation de section constante et de longueur l et d'une cuve de mesure (fig. 4). Ce modèle néglige le passage du gaz dans le réfrigérant, la vanne aiguille et la pompe à membrane.

En considérant un écoulement laminaire dans ce circuit simplifié, il est possible de prévoir une réponse à l'échelon de concentration χ_0 de la forme (voir annexe 1) :

$$\begin{aligned} t &\leq \tau & \chi &= 0 \\ t &> \tau & \chi &= \chi_0 \left(1 - \frac{\tau^2}{t^2}\right)^2 \end{aligned} \quad (1)$$

τ est le paramètre unique du modèle proposé dont la valeur est obtenue par ajustement avec les réponses expérimentales à l'aide d'une méthode des moindres carrés. Le traitement des réponses aux échelons 360, 580 et 1 770 ppm fournit respectivement $\tau = 1,12$ et $0,9$ mn. Nous retiendrons donc $\tau = 1$ mn.

La fonction définie par (1) croît de 0 à χ_0 , présente un point d'inflexion à $\sqrt{\frac{5}{3}} \tau$ et admet la droite d'ordonnée χ_0 pour asymptote. Nous avons comparé sur la figure 3 les réponses expérimentales avec les courbes théoriques ; la concordance entre les différentes séries de points est excellente.

Connaissant la forme de la réponse indicielle du circuit de mesure, il nous est possible de déterminer la distribution des temps de séjour (D.T.S.) dans la ligne.

En effet, on sait que $E(t) = \frac{dF(t)}{dt}$ (4)

avec $\begin{cases} t < \tau \\ t > \tau \end{cases}$ $F(t) = \begin{cases} 0 \\ \frac{X}{X_0} = \left(1 - \frac{\tau^2}{t^2}\right)^2 \end{cases}$

il vient $\begin{cases} t < \tau \\ t > \tau \end{cases}$ $E(t) = \begin{cases} 0 \\ \frac{4\tau^2}{t^3} \left(1 - \frac{\tau^2}{t^2}\right) \end{cases}$ (2)

Le temps moyen de séjour est $E = \frac{8}{3} \tau$, et en temps réduit, les fonctions caractéristiques deviennent :

$\begin{cases} \theta < 1 \\ \theta > 1 \end{cases}$ $F = \begin{cases} 0 \\ \left(1 - \frac{9}{64} \frac{1}{\theta^2}\right)^2 \end{cases}$

et $\begin{cases} \theta < 1 \\ \theta > 1 \end{cases}$ $E = \begin{cases} 0 \\ \frac{9}{16} \frac{1}{\theta^3} \left(1 - \frac{9}{64} \frac{1}{\theta^2}\right) \end{cases}$

où $\theta = \frac{3}{8} \frac{t}{\tau}$

Terme correctif dans le dépouillement des réponses indicielles du solide fluidisé

Nous avons vu que pour corriger l'erreur due au circuit de mesure dans le dépouillement de la réponse indicielle de la couche fluidisée, il suffit de déterminer l'aire S_V comprise entre la courbe réponse à vide et son asymptote. On a :

$$S_V = \int_0^{\infty} (C_0 - C) dt = C_0 \tau + \int_{\tau}^{\infty} \left(\frac{2\tau^2}{t^2} - \frac{\tau^4}{t^4} \right) dt$$

Il vient $S_V = \frac{8}{3} C_0 \tau$

Le nombre de moles à défalquer dans le dépouillement d'une réponse individuelle sera $\frac{8}{3} Q C_o \tau$.

III - PROPRIETES ADSORBANTES DE QUELQUES MATERIAUX

Le charbon actif est utilisé dans la plupart des procédés industriels d'adsorption de l'anhydride sulfureux ; c'est pourquoi nous avons testé l'acticarbon NC40, ses propriétés adsorbantes servant de référence. Nous avons vu d'autre part que les adsorbants potentiels devaient être l'alumine, les aluminates ou des silico-aluminates, ce qui nous a conduit à expérimenter l'alumine activée et un catalyseur de cracking.

De plus, lors d'une utilisation industrielle, le choix de la température d'opération résulterait d'un compromis entre les basses températures favorables à la réaction d'adsorption et le souci d'assurer une bonne dispersion de l'effluent en évitant également la condensation de vapeur d'eau. C'est pourquoi, il nous a paru raisonnable de travailler à 110°C environ au cours de nos essais.

A - Charbon activé

Les propriétés initiales de l'acticarbon NC40 fourni par la Société CECA sont résumées dans le tableau 1 où la vitesse minimum de fluidisation a été calculée d'après la formule de DAVIDSON :

$$u_m = A \frac{g d_m^2 \rho_a}{\eta}$$

A = 0,0114, coefficient adimensionnel

d_m diamètre moyen des grains, m

g accélération de la pesanteur, m/s²

ρ_a masse volumique apparente du matériau, kg/m³

Les conditions opératoires sont :

- charge d'adsorbant : m = 50 g
- débit de fluidisation, air sec : $Q = 17 Q_m = 120,7 \text{ Nl/mn}$
- températures : 52, 86 et 104°C

Tableau 1

Granulométrie		Diamètre moyen dm en mm	Masse volumique apparente d'une particule ρ_a en g/cm ³	Vitesse minimum de fluidisation u_m en cm/s	Débit minimum de fluidisation Q_m en Nl/mn
Diamètre en mm	Fréquence en % masse				
d > 0,8	3	0,631	0,229	6	7,1
0,8 < d < 0,63	50				
0,63 < d < 0,5	33				
0,5 < d < 0,4	11				
d < 0,4	3				

Les réponses indicielles aux différentes températures ont une forme exponentielle et sont donc en concordance avec le modèle de TODES et LEZIN (fig. 6, 7 et 8).

Nous avons pu vérifier qu'à tout instant, le solide granulaire est en équilibre avec la phase gazeuse à la sortie du lit. En effet, l'isotherme 52°C peut être obtenue à partir d'une seule réponse indicielle.

On peut constater sur la figure 9 que les points obtenus sont peu dispersés autour de l'isotherme considérée.

Nous avons été ainsi amenés à construire les isothermes à 86 et 104°C à partir d'une seule courbe réponse à chaque fois (fig. 9).

A 104°C, l'isotherme d'adsorption est pratiquement linéaire dans la zone qui nous intéresse. Pour une concentration en phase gazeuse de 2 000 ppm, la capacité de rétention du charbon actif est de l'ordre de 0,03 g d'anhydride sulfureux par gramme de solide. A 640°C et pour un gaz à la même concentration, TURNER (1) a déterminé une capacité de 0,03 g/g. Cette remarque montre les différences entre les propriétés adsorbantes des différents charbons actifs ; il semblerait que les charbons à base de noix de coco, tels que l'acticarbon NC40, soient les mieux adaptés.

Remarque

Les réponses indicielles sous forme numérique figurent en annexe 2. On trouvera un exemple de dépouillement en annexe 3.

B - Catalyseur de cracking

Nous avons testé le catalyseur de cracking LAC 3 fabriqué par la Société KETJEN. C'est un silico-aluminate comportant des traces de sodium et de fer, dont les caractéristiques physico-chimiques sont résumées dans les tableaux 2 et 3.

Tableau 2

Composition chimique		
Perte au feu (1 h, 400°C)	13,9 %	produit humide
Al ₂ O ₃	14,2 %	produit sec
Na ₂ O	0,044 %	produit sec
SO ₄ ²⁻	< 0,1 %	produit sec
Fe	0,024 %	produit sec
SiO ₂	quantité suffisante	

Tableau 3

Granulométrie		Diamètre moyen dm en mm	Masse volumique apparente d'une particule ρ_a en g/cm ³	Vitesse minimum de fluidisation u_m en cm/s	Débit minimum de fluidisation Q_m en Nl/mn
Diamètre en mm	Fréquence en % masse				
0,149	60	0,182	0,54	1,1	20,4
0,105	32				
0,08	7				
0,04	0,5				
0,02	0,5				

Les conditions opératoires sont :

- charge d'adsorbant : m = 60 g
- débit de fluidisation, air sec : Q = 15,7 Q_m
- température : 110°C

Nous n'avons guère pu vérifier l'hypothèse de l'équilibre entre le gaz quittant le réacteur et la phase solide à partir des courbes de sortie obtenues (fig. 10). Nous avons donc été contraints de déterminer l'isotherme à l'aide de l'ensemble des réponses indicielles (fig. 11).

La capacité maximale de rétention est de 0,03 g/g, valeur comparable à celle observée pour le charbon actif, le silico-aluminate présentant l'avantage de n'être pas inflammable.

C - Alumine activée

Les propriétés de l'alumine activée S préparée par PECHINEY-ST.GOBAIN sont résumées dans le tableau 4.

Tableau 4

Granulométrie		Diamètre moyen dm en mm	Masse volumique apparente d'une particule ρ_a en g/cm ³	Vitesse minimum de fluidisation u_m en cm/s	Débit minimum de fluidisation Q_m en Nl/mn
Diamètre en mm	Fréquence en % masse				
0,5 < d < 0,63	6,9	0,385	1,57	12,4	14,7
0,4 < d < 0,5	30,4				
0,315 < d < 0,4	42,6				
0,25 < d < 0,315	20,1				

La distribution granulométrique du solide est représentée à l'aide d'un polygone des fréquences cumulées sur la figure 12.

1°) Détermination expérimentale du minimum de fluidisation

Nous avons étudié les variations de la perte de charge à la traversée du lit de particules en fonction du débit. L'évolution de ΔP est illustrée sur la figure 13. La courbe I représente la variation de ΔP en augmentant progressivement Q ; le palier correspond à l'état de fluidisation ; en diminuant le débit, on décrit la courbe II.

La valeur du débit minimum de fluidisation ($880 \text{ Nl/h} = 14,7 \text{ Nl/mn}$) confirme le calcul par la formule de DAVIDSON.

2°) Etude de l'érosion des particules en lit fluidisé

Au cours d'expériences de fluidisation, nous avons remarqué que seules des poussières d'alumine en très faible quantité étaient entraînées par le courant gazeux. Ce phénomène est imputable à l'attrition des particules au sein du lit ainsi qu'au fait que la hauteur de garde entre la partie supérieure du lit et le cyclone soit du même ordre de grandeur que la hauteur minimale de décantation (minimum disengaging height) (5), à savoir 30 cm environ.

Après dix heures de fluidisation à 52 Nl/mn ($3,5 Q_m$) d'une charge de 80 g d'alumine, nous avons effectué une nouvelle analyse granulométrique dont les résultats sont consignés dans le tableau 5.

Tableau 5

Diamètre en mm	Fréquence en % masse produit neuf	Fréquence en % masse produit utilisé
$0,5 < d < 0,63$	6,9	1,9
$0,4 < d < 0,5$	30,4	33,1
$0,315 < d < 0,4$	42,6	40,3
$0,25 < d < 0,315$	20,1	24,5
$0,25 < 0,20$	néant	0,2
dm	0,385	0,373

L'examen de ce tableau révèle qu'au cours de dix heures il se produit une usure préférentielle des grosses particules et une diminution du diamètre moyen. Par contre, la variation de la masse totale est négligeable.

En conclusion, nous noterons que les caractéristiques de l'alumine peuvent varier au cours du temps. Les chocs interparticulaires et contre la paroi provoquent une érosion. Il est probable que le facteur de forme s'en trouve modifié et que les conditions hydrodynamiques de l'écoulement du fluide à travers le lit évoluent au cours du temps ; cependant, ce changement ne saurait influencer les

principaux résultats de l'étude des équilibres isothermes.

3°) Equilibres d'adsorption sur l'alumine vierge en milieu sec

La rétention de l'anhydride sulfureux par l'alumine a été étudiée à 60 et 110°C. Les conditions opératoires pour les deux températures sont :

- charge d'adsorbant : $m = 80$ g
- débit de fluidisation, air sec : $Q = 3,5 Q_m = 52$ Nl/mn

Les figures 14 et 15 représentent les réponses à des échelons de concentration pour les deux températures. Ces courbes montrent que, contrairement aux conclusions du modèle de TODÉS et LEZIN, il existe un temps de perçage analogue à celui observé en lit fixe. Il est évident dans ces conditions que l'équilibre ne s'établit pas à tout instant entre la phase solide et le gaz quittant le réacteur. Les isothermes correspondant aux températures expérimentales sont reproduites sur la figure 16.

A 110°C, la capacité maximale de rétention est de 0,09 g/g, soit trois fois celle du charbon actif à la même température. L'existence d'un temps de perçage permet de plus, d'associer la souplesse du réacteur en lit fluidisé à l'efficacité du lit fixe pour le transfert de matière. De telles propriétés sont intéressantes cependant, seulement si le produit est facilement régénérable et s'il conserve ces particularités lorsqu'il est traversé par un effluent réel.

IV - REGENERABILITE DE L'ALUMINE ACTIVEE

Par action chimique, il serait possible de récupérer la totalité de l'anhydride sulfureux concentré dans les pores de l'alumine ; néanmoins, l'adsorbant doit être régénéré par un moyen peu coûteux susceptible d'opérer en continu.

Le procédé le plus simple nous a semblé la régénération thermique de l'alumine qui conduit à un nouveau produit dont nous nous proposons d'étudier le pouvoir de rétention.

A - Détermination de la température de régénération

Soit une charge d'alumine vierge A_0 que nous saturons par passage d'un gaz à 2 000 ppm d'anhydride sulfureux. Nous appellerons A'_0 le produit obtenu.

Nous prélevons quatre échantillons de A'_0 que nous traitons à des températures différentes sous circulation d'azote pendant douze heures.

Il faut veiller cependant, à ne pas dépasser 400°C , l'alumine activée perdant progressivement ses propriétés adsorbantes une fois chauffée au-delà de cette température.

Les échantillons ainsi traités sont ensuite analysés dans un appareil à doser le soufre total dans les solides (calcination du produit sous circulation d'oxygène et dosage de l'effluent gazeux). Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 6.

Tableau 6

Température de régénération	Pourcentage de soufre en masse	Concentration de SO_2 g/g
0 (analyse de A'_0)	2,8	0,056
100	2,3	0,046
200	1,8	0,036
300	1,6	0,032
400	1,5	0,030

Remarque

La concentration d'anhydride sulfureux contenue dans A'_0 : $0,056 \text{ g/g}$ est inférieure à celle obtenue par bilan de matière. Cela provient de la réversibilité de l'adsorption d'une partie du soluté.

Les données du tableau 6 sont reportées sur la figure 17 où l'on peut constater que la température de régénération la plus basse et permettant la meilleure efficacité est 200°C . C'est donc à 200°C que nous pratiquerons la régénération de l'alumine.

B - Reproductibilité de la régénération - Liaisons forte et faible

Soit S l'opération consistant à saturer une alumine avec un gaz à

2 000 ppm d'anhydride sulfureux ; R désignera la régénération à 200°C.

Une charge d'alumine vierge A_0 est soumise aux opérations S puis R ; le produit A_1 obtenu est à son tour saturé puis régénéré et ainsi de suite. A'_i représente l'échantillon de solide après la i^e saturation, A'_{i+1} étant le produit de régénération de A'_i .

On mesure à chaque fois, par bilan de matière sur la réponse à l'échelon 2 000 ppm, la concentration d'anhydride sulfureux retenu par A'_i . Les résultats obtenus figurent dans le tableau 7.

Tableau 7

Alumine	Concentration adsorbée (g/g)
A'_0	0,09
A'_1	0,031
A'_2	0,03
A'_3	0,031
A'_4	0,029
A'_5	0,03

L'examen de ce tableau révèle l'identité des aluminés A'_i pour $i > 1$ et, partant, celle des aluminés A_i . Au cours de nos expériences, il nous est arrivé de constater des pouvoirs d'adsorption différents pour A'_1 suivant les échantillons ; cependant, les aluminés A'_i pour $i > 1$ se sont toutes révélées identiques avec une capacité de rétention de 0,03 g/g. Ce phénomène est dû à l'uniformisation de la surface par suite des différents traitements thermiques.

En conclusion, il existe deux catégories de liaisons entre l'alumine et l'anhydride sulfureux :

- une partie du soluté est fortement retenue et ne peut être libérée par apport d'enthalpie,

- une quantité d'anhydride sulfureux est susceptible de se fixer avec des forces de liaison plus faibles, détruites par élévation de température.

C - Etude de l'adsorption isotherme sur l'alumine activée régénérée

Nous avons préparé un échantillon d'alumine A_1 pour lequel nous avons construit l'isotherme d'adsorption à 110°C en milieu sec par exploitation de quelques réponses indicielles (fig. 18 et 19). A titre comparatif, nous avons porté sur la figure 19 l'isotherme correspondant à l'alumine activée vierge, et l'isotherme de l'alumine régénérée à 200°C .

La capacité maximale de rétention du produit industriellement utilisable est de $0,03 \text{ g/g}$, valeur comparable à celle obtenue pour le charbon actif. Si l'alumine régénérée ne présente plus les performances et les caractéristiques intéressantes du solide vierge, elle n'en présente pas moins une efficacité aussi grande que celle du charbon actif avec l'avantage d'être facilement régénérable, de n'être pas inflammable et d'avoir une bonne résistance à l'attrition.

V - INFLUENCE DE LA VAPEUR D'EAU ET DE L'ANHYDRIDE CARBONIQUE SUR LA SORPTION DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX PAR L'ALUMINE ACTIVEE

La composition type d'un gaz de combustion est la suivante :

N_2	75	%
CO_2	12,5	%
O_2	5	%
H_2O	7,5	%

Les oxydes de soufre et d'azote ne figurent qu'à l'état de traces.

Les molécules SO_2 et H_2O ont des moments dipolaires voisins ($1,60$ debye pour SO_2 , $1,87$ debye pour H_2O) et pourraient donc être en compétition pour s'adsorber. La molécule CO_2 n'a pas de moment dipolaire mais sa présence pourrait influencer sur l'équilibre d'adsorption. C'est pourquoi, afin de nous rapprocher des conditions réelles de fonctionnement, nous avons étudié la sorption de l'anhydride sulfureux par l'alumine activée dans un effluent contenant $7,5 \%$ de vapeur d'eau puis dans un courant gazeux comprenant également de l'anhydride carbonique.

A - Influence de la vapeur d'eau

Par ajustement du débit de passage dans le circuit d'humidification où l'eau circule à 50°C, on maintient l'effluent gazeux à 7,5 % d'humidité.

On réalise deux sortes d'expérience :

- injection simultanée de la vapeur d'eau et de l'anhydride sulfureux,
- injection de l'anhydride sulfureux après saturation de l'alumine en vapeur d'eau.

1°) Alumine activée vierge

La figure 20 représente l'isotherme 110°C en milieu sec ainsi que les points obtenus en milieu humide. On constate que, quel que soit le mode d'injection, la présence de vapeur d'eau n'a aucune influence sur le pouvoir de rétention de l'alumine activée. Il semble donc que l'anhydride sulfureux soit retenu dans des sites spécifiques.

2°) Alumine activée régénérée

Les mêmes expériences effectuées sur l'alumine activée régénérée conduisent à des conclusions analogues (fig. 21).

B - Influence de la vapeur d'eau et de l'anhydride carbonique

On ajuste l'effluent principal à des concentrations en volume de 7,5 % de vapeur d'eau et 12,5 % d'anhydride carbonique. Par dépouillement des réponses à une série d'injections échelon, on compare les points obtenus à l'isotherme 110°C en milieu sec.

La figure 22 présente les résultats relatifs à l'alumine vierge et régénérée et montre que la présence de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique n'affecte pas l'équilibre d'adsorption.

En conclusion, nous pouvons retenir que l'anhydride sulfureux est adsorbé par l'alumine activée dans des sites spécifiques indépendamment de l'humidité du milieu et la présence éventuelle d'anhydride carbonique.

VI - CONCLUSIONS

Au cours de ce travail expérimental, nous avons mis en évidence les intéressantes propriétés adsorbantes de l'alumine activée comparées à celles du charbon actif et aux silico-aluminates.

Nous retiendrons de cette étude que deux types de liaison peuvent exister entre l'anhydride sulfureux et l'alumine activée, à savoir une liaison forte irréversible et une liaison faible détruite par l'élévation de température. De plus, l'anhydride sulfureux est retenu sur des sites spécifiques.

- NOMENCLATURE -

A	coefficient adimensionnel
C_o	concentration à l'entrée du réacteur, moles/m ³
C_L	concentration à la sortie du réacteur, moles/m ³
d	longueur de la chambre d'analyse, m
d_m	diamètre moyen des grains solides, m
E	D.T.S. en temps réduit
E (t)	D.T.S. en temps réel
F	rapport de la réponse à un échelon sur la concentration initiale, temps réduit
F (t)	rapport de la réponse à un échelon sur la concentration initiale, temps réel
g	accélération de la pesanteur, m/s ²
i	indice
l	longueur de la canalisation dans le circuit d'échantillonnage, m
m	charge d'adsorbant dans le réacteur, kg
M	masse molaire
n	nombre de couples de points
n_a	nombre de moles adsorbées, moles
P	pression, pascals
q	débit volumique limite dans le circuit d'échantillonnage, m ³ /s
q_t	débit volumique à l'instant t dans le circuit d'échantillonnage, m ³ /s
Q	débit volumique principal, m ³ /s
Q_m	débit minimum de fluidisation, m ³ /s
r	abscisse radiale, m
r_1	rayon de la couronne gazeuse à la concentration χ_o atteignant l'abscisse l, m
R	rayon de la canalisation dans le circuit d'échantillonnage, m

R_e	nombre de Reynolds, sans dimension
R_K	rayon de la chambre d'analyse, m
t	temps
u	vitesse, m/s
u_A	vitesse sur l'axe, m/s
u_m	vitesse minimum de fluidisation, m/s
u_K	vitesse sur l'axe dans la cuve de mesure, m/s
V	volume molaire, m ³ /mole
S_V	facteur correctif, moles.s/m ³
z	abscisse comptée à l'entrée du circuit d'échantillonnage, m
Z	abscisse comptée à partir de l'entrée de la cuve de mesure, m

Lettres grecques

γ	concentration adsorbée, g/g
η	viscosité dynamique, kg/m.s
θ	température, °C
ρ_a	masse volumique apparente d'un grain solide, kg/m ³
ρ_i	résidu, ppm
τ	paramètre, s
τ_e	= $\frac{1}{u_A}$, s
τ_K	= $\frac{d}{u_K}$, s
τ_Z	= $\frac{Z}{u_K}$, s
χ	concentration, ppm
χ_0	concentration à l'entrée du réacteur, ppm
χ_e	concentration à la sortie de la canalisation d'échantillonnage, ppm

- BIBLIOGRAPHIE -

- (1) J.H. TURNER : "Fluid bed adsorption of low concentrations of sulfur dioxide in air onto activated carbon". Clemson University, Ph. D., 1970.
- (2) H. GIBERT : "Contribution à l'étude de l'adsorption en lit fluidisé hétérogène". Thèse de Docteur-ingénieur, Toulouse, 1968.
- (3) P. SAGETONG, H. GIBERT, H. ANGELINO : "Adsorption de CO₂ sur tamis moléculaire". Journées de Génie chimique, Toulouse, 1971.
- (4) J. VILLERMAUX : "Introduction à la Théorie des Réacteurs Chimiques". Cours professé à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques.
- (5) F.A. ZENZ, N.A. WEIL : Aiche Journal, 1958, n° 4, 472.

INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous nous proposons dans ce chapitre, d'interpréter les équilibres d'adsorption de l'anhydride sulfureux sur l'alumine activée, d'autre part, de vérifier l'adéquation d'un modèle simple d'adsorption en lit fluidisé.

I - ADSORPTION DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX PAR L'ALUMINE ACTIVEE

L'anhydride sulfureux est retenu sur l'alumine activée par deux types de liaisons d'énergies différentes ; la liaison faible est rompue par simple apport de chaleur, la liaison forte est considérée comme irréversible en regard des procédés physiques de régénération.

En outre, les trois isothermes d'adsorption totale, réversible et irréversible, présentent la même allure (fig. 1) ; ce profil correspond à une sorption du type LANGMUIR, c'est-à-dire que la réaction implique la formation d'un composé stoechiométrique ou encore que les liaisons sont localisées.

L'examen des spectres infra-rouges d'une alumine vierge A_0 , saturée A'_0 et régénérée A_1 tracés par rapport à une même référence ne révèle pas de différence notable entre A'_0 et A_1 (fig. 2). Bien qu'elle n'apparaisse pas entièrement, on constate l'existence d'une raie caractéristique des sulfites et des sulfates à 1100 cm^{-1} . En fait, eu égard à la réversibilité d'une partie des liaisons, il serait nécessaire de tremper A'_0 avant d'en tracer le spectre. L'analyse infra-rouge ne permet donc pas d'aboutir à une conclusion sur la nature exacte des liaisons et des composés formés.

On observe un phénomène analogue dans le cas de l'eau mobile susceptible de se fixer réversiblement sur le sulfate de calcium hémihydraté $\text{C}_a\text{SO}_4, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (1). En effet, il existe deux types de liaison entre le cristal et les molécules d'eau.

II - INTERPRETATION DES RESULTATS PAR UN MODELE SIMPLE

Nous nous proposons d'interpréter la forme des réponses indicielles que nous avons obtenues à l'aide des hypothèses du modèle de TODES et LEZIN (2, 3).

Ces hypothèses conduisent aux équations de bilans de matières suivantes :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial x} - k (C - C^*) \quad (1)$$

$$L \frac{da}{dt} = \int_0^L k (C - C^*) \quad (2)$$

Les conditions aux limites sont :

$$C(0, t) = C_0 \quad (3)$$

$$C(x, 0) = 0, \quad a(0) = 0 \quad (4)$$

Afin d'interpréter les conclusions du modèle de la façon la plus générale, nous introduisons les variables adimensionnelles suivantes :

$$\psi_G = \frac{C}{C_0}$$

$$\psi_G^* = \frac{C^*}{C_0}$$

$$\psi_a = \frac{a}{a_0}$$

$$\xi = \frac{kx}{u}$$

$$\xi_L = \frac{kL}{u}$$

$$T = kht \quad \text{avec} \quad h = \frac{C_0}{a_0}$$

Exprimées en fonction de ces variables, les équations précédentes deviennent :

$$h \frac{\partial \psi_G}{\partial T} = - \frac{\partial \psi_G}{\partial \xi} - (\psi_G - \psi_G^*) \quad (5)$$

$$\xi_L \frac{d\psi_a}{dT} = \int_0^{\xi_L} (\psi_G - \psi_G^*) d\xi \quad (6)$$

Les conditions aux limites sont :

$$\psi_G (0, T) = 1 \quad (7)$$

$$\psi_G (\xi, 0) = 0, \quad \psi_a (0) = 0 \quad (8)$$

En fait, au début de l'injection, le front de concentration progresse à une vitesse constante égale à la vitesse de fluidisation. En deçà et au-delà de cette frontière :

$$\frac{\partial \psi_a}{\partial T} = 0$$

Le front atteint l'extrémité de la couche fluidisée à $\xi_L \frac{C_0}{a_0}$ et $\psi_G (\xi, T) = e^{-\xi}$ pour $0 \leq \xi \leq \xi$. C'est donc à partir de ce temps de passage $\tau = \frac{L}{u}$ qu'il faut résoudre le système (5)-(6). On peut remplacer la condition (8) par l'approximation :

$$\psi_G (\xi, 0) = e^{-\xi}, \quad \psi_a (0) = 0 \quad (9)$$

En négligeant dans l'équation (5) l'accumulation dans la phase gazeuse devant l'adsorption mais, en ne faisant aucune hypothèse sur l'établissement de l'équilibre, la résolution de ce système est analogue à celle proposée dans l'annexe 1 du premier chapitre quand on admet que l'adsorption est du type LANGMUIR :

$$\psi_a = \frac{p + 1}{p + \psi_G^x} \psi_G^x \quad (10)$$

On obtient ainsi l'évolution de la concentration en phase adsorbée :

$$\psi_a - p \log (1 - \psi_a) = \left(\frac{1 - e^{-\xi L}}{\xi_L} \right) (p + 1) T \quad (11)$$

Le profil de concentration dans le gaz à l'intérieur du réacteur est donné par :

$$\psi_G (\xi, T) = \psi_G^x + (1 - \psi_G^x) e^{-\xi} \quad (12)$$

ou encore
$$\psi_G (\xi, T) = \frac{p \psi_a}{p + 1 - \psi_a} + \left(1 - \frac{p \psi_a}{p + 1 - \psi_a} \right) e^{-\xi} \quad (13)$$

Les équations (11) et (13) constituent une représentation paramétrique du profil de concentration, ψ_a étant le paramètre.

On constate que $\frac{\partial \psi_G}{\partial \xi}$ est négatif tout le long du lit et que ψ_G est supérieur à ψ_G^* . La concentration dans le gaz décroît donc entre 0 et ξ_L et le solide ne désorbe jamais.

La concentration à la sortie du lit, c'est-à-dire la réponse à un échelon de concentration est donnée par :

$$\psi_{GL} = \frac{p \psi_a}{p + 1 - \psi_a} + \left(1 - \frac{p \psi_a}{p + 1 - \psi_a} \right) e^{-\xi_L} \quad (14)$$

Quand ξ est suffisamment grand et, partant, ξ_L , les équations (12), (13) et (14) se réduisent respectivement en :

$$\psi_a - p \text{ Log} (1 - \psi_a) = (p + 1) \frac{T}{\xi_L} \quad (15)$$

$$\psi_G = \frac{p \psi_a}{p + 1 - \psi_a} \quad (16)$$

$$\psi_{GL} = \frac{p \psi_a}{p + 1 - \psi_a} \quad (17)$$

La concentration gazeuse dans le lit ne varie plus avec ξ , de plus, elle est en équilibre à chaque instant avec la concentration adsorbée. Or, $\xi_L = \frac{kL}{U} = \kappa \tau$, le gaz quittant le lit est en équilibre avec la phase adsorbée quand le produit de la conductance de transfert par le temps de passage est très grand.

Nous allons déterminer la forme de la courbe d'éluion suivant les valeurs du paramètre p .

Au début de l'injection, la concentration ψ_a est petite et dans l'équation (11), on peut remplacer $\text{Log} (1 - \psi_a)$ par $-\psi_a$. Il vient :

$$\psi_a = (1 - e^{-\xi_L}) \frac{T}{\xi_L} \quad (18)$$

La concentration à la sortie du lit est alors en début d'injection :

$$\psi_{GL} = \frac{p \frac{T}{\xi_L}}{(p + 1) - (1 - e^{-\xi_L}) \frac{T}{\xi_L}} (1 - e^{-\xi_L})^2 + e^{-\xi_L} \quad (19)$$

Nous pouvons distinguer deux cas :

1) Lorsque p est petit, ψ_{GL} croît d'abord très lentement, puis augmente brusquement quand $\frac{T}{\xi_L}$ tend vers l'unité, c'est-à-dire lorsque t tend vers :

$$t_i = \frac{a_0 L}{u C_0}$$

Ce temps t_i apparaît comme la valeur maximale d'un temps d'induction qui, pour une même concentration initiale et les mêmes conditions hydrodynamiques, est d'autant plus grand que la capacité d'adsorption est importante.

2) Si p est grand, l'équation (19) se simplifie en :

$$\psi_{GL} = \frac{T}{\xi_L} (1 - e^{-\xi L})^2 + e^{-\xi L} \quad (20)$$

La concentration à la sortie du lit croît linéairement au début de l'injection. On sait, d'autre part que la courbe d'élution a une forme exponentielle pour les très grandes valeurs de p (voir chapitre I).

Remarquons, en particulier, que p est infini lorsque l'adsorbant ne peut être saturé, ce qui correspond au cas des isothermes linéaires.

Les formes générales des courbes d'élution sont représentées à la figure 3. A titre de vérification, nous avons construit les réponses indicielles relatives aux valeurs 0,1 et 100 de p avec $\xi_L = 100$. Ces courbes admettent pour représentations paramétriques :

$$p = 0,1 \left\{ \begin{array}{l} 0,011 T = \psi_a - 0,1 \text{ Log } (1 - \psi_a) \\ \psi_{GL} = \frac{0,1 \psi_a}{1,1 - \psi_a} \end{array} \right.$$

$$p = 100 \left\{ \begin{array}{l} T = \psi_a - 100 \text{ Log } (1 - \psi_a) \\ \psi_{GL} = \frac{100 \psi_a}{100 - \psi_a} \end{array} \right.$$

On a reproduit sur la figure 4 le début de ces courbes qui présentent bien l'aspect amorcé.

Les valeurs du paramètre p pour nos différentes expériences sont consignées dans le tableau 1.

Tableau 1

Adsorbant	p $X_0 = 200 \text{ ppm}$	p $X_0 = 2\ 000 \text{ ppm}$
Charbon actif (104°C)	∞	∞
Catalyseur de cracking (110°C)	1,5	0,15
Alumine activée vierge (110°C)	1,7	0,17
Alumine activée régénérée (110°C)	0,66	0,066

L'examen de ce tableau révèle de faibles valeurs de p pour l'adsorption par l'alumine activée et le catalyseur de cracking. Cela explique le temps d'induction observé pour les réponses indicielles de ces corps. Par contre, p est infiniment grand pour le charbon actif ; en effet, les courbes d'éluion de ce corps présentent une forme exponentielle et il a été possible en outre de vérifier que l'équilibre s'établit à chaque instant entre le gaz quittant le réacteur et le solide fluidisé.

D'autre part, le seul paramètre du modèle que nous ne puissions pas atteindre directement est la conductance de transfert k qui intervient dans ξ et dans T . En variables réelles, nous avons :

$$\frac{a}{a_0} - p \text{ Log} \left(1 - \frac{a}{a_0} \right) = (1 - e^{-k\tau}) (p + 1) \frac{C_0}{a_0} \frac{t}{\tau} \quad (18)$$

$$C_L = \frac{Aa}{K(A - a)} + \left(C_0 - \frac{Aa}{K(A - a)} \right) e^{-k\tau} \quad (19)$$

Un ajustement aux courbes expérimentales nous fournirait la conductance de transfert.

Soit C_m la concentration indiquée par l'appareil de mesure. On a :

$$\bar{C}_m = G \bar{C}_L \quad (20)$$

où G est la fonction de transfert du circuit d'échantillonnage, \bar{C}_m et \bar{C}_L étant les transformées de LAPLACE de C_m et C_L . Les équations (18), (19) et (20) fournissent une représentation paramétrique de \bar{C}_m de la forme :

$$f(\bar{a}, s) = 0 \quad (21)$$

$$g(\bar{C}_m, \bar{a}) = C \quad (22)$$

\bar{a} : transformée de LAPLACE de a

s : variable de LAPLACE

D'autre part, \bar{C}_m peut être calculé numériquement à partir des données expérimentales à l'aide d'une transformation de FOURIER rapide. Le problème se ramène à l'ajustement de la représentation par les équations (21) et (22). On obtiendrait ainsi la valeur de k pour l'expérience considérée.

- NOMENCLATURE -

a	concentration en phase adsorbée, moles/m ³
a _o	concentration en phase adsorbée en équilibre avec C _o , moles/m ³
\bar{a}	transformée de LAPLACE de a
C	concentration en phase gazeuse, moles/m ³
C _o	concentration à l'entrée du réacteur, moles/m ³
C _L	concentration à la sortie du réacteur, moles/m ³
C _m	concentration indiquée par l'appareil de mesure, moles/m ³
C*	concentration en phase gazeuse en équilibre avec a, moles/m ³
G	fonction de transfert du circuit d'échantillonnage, moles/m ³
h	= $\frac{C_o}{a_o}$, adimensionnel
k	conductance de transfert, s ⁻¹
K	coefficient de HENRY, adimensionnel
L	hauteur de la couche fluidisée, m
p	= $\frac{A}{KC_o}$, adimensionnel
s	variable de LAPLACE,
t	temps, s
t ₁	temps d'induction, s
T	= h k t, adimensionnel

Lettres grecques

τ	= $\frac{L}{u}$, s
ψ_a	= $\frac{a}{a_o}$, adimensionnel
ψ_G	= $\frac{C}{C_o}$, adimensionnel

$$\psi_{GL} = \frac{C_L}{C_0}, \text{ adimensionnel}$$

$$\psi_G^* = \frac{C^*}{C_0}, \text{ adimensionnel}$$

$$\xi = \frac{kx}{u}, \text{ adimensionnel}$$

$$\xi_L = \frac{kL}{u}, \text{ adimensionnel}$$

- BIBLIOGRAPHIE -

- (1) B. GUILHOT : Etude thermodynamique des hydrates non stoechiométriques. Thèse de Docteur es Sciences, Lyon, 1972.
- (2) O.M. TODES, Yu. S. LEZIN : Zh. Fiz. Khim., 1966, 40 (5), 1034.
- (3) Yu. S. LEZIN : Zh. Fiz. Khim., 1966, 40 (10), 2454.

CONCLUSION

Cette étude, conçue comme première étape de l'élaboration d'un procédé de désulfuration des fumées, a permis d'obtenir quelques résultats que nous rappelons succinctement.

La méthode dynamique que nous avons employée nous a permis de déterminer les équilibres d'adsorption de l'anhydride sulfureux sur le charbon actif, un catalyseur de cracking et l'alumine activée. L'emploi d'un lit fluidisé a considérablement facilité le contrôle de la température et l'homogénéisation du solide. La méthode est particulièrement recommandée quand le critère p que nous avons défini est suffisamment grand pour que l'équilibre soit établi à chaque instant entre la phase adsorbée et le gaz quittant le réacteur. Nous avons vu que, dans ce cas, il suffisait d'une seule courbe d'élution pour atteindre l'isotherme d'adsorption jusqu'à la concentration considérée.

L'alumine activée s'est révélée un adsorbant de l'anhydride sulfureux particulièrement intéressant. La liaison faible qui existe entre ces espèces permet de retenir une quantité de soluté comparable à la capacité d'adsorption du charbon actif. Sur ce solide, l'alumine activée présente l'avantage de n'être pas inflammable et de posséder une meilleure résistance à l'attrition, ce qui rend son utilisation possible en lit fluidisé à grande vitesse. De plus, la liaison faible est rompue par simple apport d'enthalpie ; la régénération du solide en continu est particulièrement aisée.

D'autre part, aux concentrations qui existent dans les effluents gazeux de centrale thermique, la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone n'ont aucune influence sur la réaction entre l'alumine activée et l'anhydride sulfureux. Cette propriété permet d'appliquer le procédé de désulfuration à la sortie de la chambre de combustion sans traitement préalable.

En outre, un modèle simple d'adsorption en lit fluidisé nous a permis d'interpréter la forme des courbes d'élution obtenues expérimentalement. Cette théorie ne permet pas de comprendre le mécanisme intime de l'adsorption en lit fluidisé, ni de déterminer l'importance relative des différents phénomènes de transfert, mais c'est là une contrepartie de sa simplicité.

Ce travail n'est qu'une introduction à un procédé de désulfuration. Il devrait être poursuivi dans trois directions :

- conception et réalisation d'un réacteur de 20 cm de diamètre avec circulation de solide, puis étude d'un adsorbeur multi-étagé à l'échelle semi-pilote,

- mise au point d'un modèle d'adsorption en lit fluidisé permettant l'extrapolation,

- d'un point de vue physico-chimique, il serait également intéressant d'étudier la nature des liaisons intervenant entre l'alumine activée et l'anhydride sulfureux.

ANNEXES

CHAPITRE I

- Annexe 1* : Traitement mathématique du modèle de TODES et LEZIN 1.
Annexe 2 : Traitement mathématique du modèle de la diffusion interne ... 6

CHAPITRE III

- Annexe* : Principe de l'analyse quantitative d'un gaz par infra-rouge ... 10

CHAPITRE IV

- Annexe 1* : Détermination de la distribution des temps de séjour 11
Annexe 2 : Résultats bruts 19
Annexe 3 : Un exemple de dépouillement 38

TRAITEMENT MATHÉMATIQUE DU MODÈLE
de *TODES* et *LEZIN*

I - HYPOTHESES DU MODÈLE

- le réacteur est isotherme,
- la phase solide est en agitation parfaite,
- le gaz subit un écoulement piston,
- la vitesse d'adsorption s'exprime par $\frac{1}{L} \int_0^L k (C - C^*) dx$

II - BILANS DE MATIÈRE

A - Phase gazeuse

Considérons une tranche de lit fluide entre les sections de cote x et $x + dx$ (fig. 1). La conservation de la matière s'écrit :

$$uC(x, t) = uC(x + dx, t) + k(C - C^*) dx + \frac{\partial C}{\partial t} dx$$

Soit
$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial x} - k(C - C^*) \quad (1)$$

B - Phase solide

La vitesse d'adsorption s'exprime par :

$$\frac{da}{dt} = \frac{1}{L} \int_0^L k (C - C^*) dx \quad (2)$$

III - CONDITIONS AUX LIMITES

Au temps 0 $a(0) = 0$ et $C(x, 0) = 0 \quad (3)$

Au niveau du distributeur du lit $C(0, t) = C_0 \quad (4)$

IV - RESOLUTION DES EQUATIONS DU MODÈLE

(1), (2), (3) et (4) constituent les équations du modèle.

Il est possible de négliger l'accumulation dans la phase gazeuse devant l'adsorption dans le solide. (1) devient :

$$k (C - C^*) = - u \frac{\partial C}{\partial x}$$

En reportant ce résultat dans (2) :

$$L \frac{da}{dt} = - u \int_0^L \frac{\partial C}{\partial x} dx$$

Soit $L \frac{da}{dt} = u (C_0 - C (L, t))$ (5)

Deux cas sont à considérer selon la rapidité de l'établissement de l'équilibre.

1°) Le temps de mise en équilibre est inférieur au temps de séjour d'une molécule adsorbable dans le réacteur. Le fluide quittant le lit contient une concentration $C (L, t) = C_L$ en équilibre à chaque instant avec $a (t)$. Pour des intervalles de concentration peu étendus, cet équilibre peut se représenter par une isotherme de LANGMUIR.

$$a = \frac{AKC_L}{A + KC_L}$$

(5) s'écrit alors :

$$L \frac{da}{dt} = uC_0 - \frac{uAa}{K (A - a)}$$

Soit a_0 la concentration en phase adsorbée en équilibre avec C_0 :

$$C_0 = \frac{Aa_0}{K (A - a_0)} \text{ soit } A = a_0 (p + 1) \text{ avec } p = \frac{A}{KC_0}$$

(6) devient :

$$\frac{L}{uC_0} \frac{da}{dt} = 1 - \frac{pa}{a_0 (p + 1) - a} \quad (7)$$

(7) est une équation différentielle à variables séparables :

$$\frac{a - (p + 1) a_0}{(a - a_0) (p + 1)} da = \frac{u C_0}{L} dt \quad (8)$$

En intégrant (8), il vient :

$$\frac{a}{a_0} - p \operatorname{Log} \left(1 - \frac{a}{a_0} \right) = (p + 1) \frac{u C_0}{a_0 L} t \quad (9)$$

Soit encore :

$$\frac{a}{a_0} - p \operatorname{Log} \left(1 - \frac{a}{a_0} \right) = (p + 1) \frac{C_0}{a_0} \frac{t}{\tau} \quad (10)$$

avec $\tau = \frac{L}{u}$

Dans le cas où C_0 est très petit, p devient très grand et (10) se simplifie en :

$$\operatorname{Log} \left(1 - \frac{a}{a_0} \right) = \frac{C_0}{a_0} \frac{t}{\tau}$$

Soit $a = a_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{T}} \right)$ avec $T = \frac{a_0}{C_0} \tau$

C_L étant en équilibre avec a , il vient :

$$C_L = \frac{Aa}{K(A - a)} = C_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{T}} \right)$$

Nous obtenons une évolution exponentielle de la concentration adsorbée ainsi que de la concentration à la sortie de la colonne (fig. 2).

2°) Le temps de mise en équilibre est supérieur au temps de séjour d'une molécule adsorbable dans le réacteur. C_L n'est pas en équilibre avec $a(t)$.

En négligeant encore l'accumulation de la phase gazeuse et en reportant dans (2), il vient :

$$k(C - C^*) = -u \frac{\partial C}{\partial x} \quad (11)$$

$$L \frac{da}{dt} = u(C_0 - C_L) \quad (12)$$

Intégrée par rapport à x , (11) conduit à :

$$C_L = C^* + (C_0 - C^*) e^{-k\tau} \quad (13)$$

D'autre part (12) peut s'écrire :

$$C_L = C_0 - \tau \frac{da}{dt} \quad (14)$$

Soit en utilisant le résultat de (13) :

$$C^* + (C_0 - C^*) e^{-k\tau} = C_0 - \tau \frac{da}{dt} \quad (15)$$

Si on adopte pour expression de l'équilibre une isotherme de LANGMUIR $C^* = \frac{Aa}{K(A-a)}$, (15) est une équation différentielle à variables séparables dont l'intégration conduit à :

$$\frac{a}{a_0} - p \operatorname{Log} \left(1 - \frac{a}{a_0} \right) = (1 - e^{-k\tau}) (p + 1) \frac{C_0}{a_0} \frac{t}{\tau} \quad (16)$$

Lorsque C_0 est très petit, (16) se réduit à :

$$- (1 - e^{-k\tau}) \frac{C_0}{a_0} \frac{t}{\tau} = \operatorname{Log} \left(1 - \frac{a}{a_0} \right)$$

Soit $a = a_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{T_k}} \right)$

avec $T_k = \frac{a_0 \tau}{C_0 (1 - e^{-k\tau})}$

En utilisant l'équation (14), nous obtenons pour C_L :

$$C_L = C_0 \left(1 - (1 - e^{-k\tau}) e^{-\frac{t}{T_k}} \right) \quad (18)$$

Lorsque k est infiniment grand, l'équilibre d'adsorption est instantané et (16) se réduit à (9) et nous retrouvons les résultats précédents.

V - LES COURBES $C_L(t)$

Dans un repère convenable, les courbes $C_L(t)$ sont des exponentielles comprises suivant les valeurs du paramètre k entre :

$$C_L = C_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{T}}\right)$$

et la droite d'ordonnée C_0 (fig. 2). A l'origine des temps, $C_L(0) = C_0 e^{-k\tau}$.

TRAITEMENT MATHEMATIQUE DU MODELE
DE LA DIFFUSION INTERNE

I - HYPOTHESES DU MODELE

- tous les grains solides ont même forme et même dimensions,
- les grains solides sont parfaitement mélangés,
- leur degré de saturation est déterminé par la profondeur, z atteinte par les molécules gazeuses à l'intérieur des pores,
- l'adsorption est limitée seulement par la diffusion interne.

II - EXPLOITATION DU MODELE

A - Profil de concentration

Si on admet que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption est court, on peut représenter le flux de matière à l'intérieur des pores en fonction d'un gradient linéaire de concentration.

Sur la hauteur dx de colonne, ce flux vaut :

$$d\phi_1 = D_1 \frac{C}{z} dF \quad (1)$$

Or, le flux de matière apporté par convection à l'intérieur de la tranche de réacteur vaut :

$$d\phi_2 = QdC \quad (2)$$

On fait le bilan de matière en écrivant que $d\phi_1 = - d\phi_2$, ce qui conduit à :

$$\frac{dC}{C} = - \frac{D_1}{Qz} dF$$

Soit $C_L = C_0 e^{-\frac{D_1 F}{Qz}} \quad (3)$

Pour des particules sphériques, l'aire du front d'adsorption vaut :

$$F = 4 \Pi n (r_p - z)^2 \quad (4)$$

n : nombre de grains contenus dans le lit

r_p : rayon des grains, m

V_{mf} étant le volume apparent à l'état préfluidisé, on a :

$$n = \frac{(1 - \epsilon) V_{mf}}{4/3 \Pi r_p^3} \quad (5)$$

Or, $1 - \epsilon = \frac{\rho_a}{\rho_s}$ (6)

En reportant dans (4) les valeurs obtenues par (5) et (6), il vient :

$$F = \frac{3 \rho_a (r_p - z)^2 V_{mf}}{\rho_s \cdot r_p^3} \quad (7)$$

En reportant dans (3), nous obtenons :

$$C_L = C_o e^{-\frac{3 \rho_a (r_p - z)^2 V_{mf} D_i}{\rho_s Q r_p^3 z}} \quad (8)$$

Entre les cotes 0 et x , l'aire du front d'adsorption vaut $F(x) = F \frac{x}{L}$.

On obtient le profil de concentration à un instant donné :

$$C = C_o e^{-\frac{3 \rho_a (r_p - z)^2 V_{mf} D_i}{\rho_s Q r_p^3 z} \frac{x}{L}} \quad (9)$$

B - Temps nécessaire pour atteindre une concentration donnée

La concentration moyenne dans le lit est :

$$\bar{C} = \frac{1}{L} \int_0^L C dx = \frac{C_o}{E} (1 - e^{-E}) \quad (10)$$

avec
$$E = \frac{3 \rho_a (r_p - z)^2 V_{mf} D_1}{\rho_s Q r_p^3 z}$$

ASTAKHOV et al (5) écrivent que la quantité de matière qui diffuse dans les pores pendant le temps dt est adsorbée :

$$\omega D_1 \frac{C}{z} dt = A \omega dz \quad (11)$$

A : concentration adsorbée à la saturation, moles/m³
 ω : aire de la section d'un pore, m²

Le premier terme de l'équation (10) admet l'existence d'un gradient linéaire de concentration ; le deuxième terme suppose que toute partie du pore touchée par l'impureté est portée à saturation, la concentration étant nulle ailleurs que dans le pore. Cette dernière condition contredit l'hypothèse d'un gradient linéaire et l'écriture de la relation (12) ne peut, en fait, être posée que comme une approximation.

L'équation (12) est à variables séparables :

$$dt = \frac{Az}{D_1 C} dz$$

Compte tenu de (10) :

$$dt = \frac{Az}{D_1 C} \frac{E dz}{1 - e^{-E}} \quad (13)$$

$\frac{E}{1 - e^{-E}}$ est une fonction analytique dont le développement en série

entière est :

$$\frac{E}{1 - e^{-E}} = 1 + \frac{E}{2} + B_1 \frac{E^2}{2!} - B_2 \frac{E^4}{4!} + B_3 \frac{E^6}{6!} + \dots$$

B_1, B_2, B_3, \dots sont des nombres de Bernouilli.

Pour des lits de faible hauteur, on limite le développement à :

$$\frac{E}{1 - e^{-E}} = 1 + \frac{E}{2}$$

En reportant dans (13), il vient :

$$\Delta t = \frac{A}{D_1 C_0} \int_{z_1}^{z_2} \left(z + \frac{E}{2} \right) dx = \frac{A}{D_1 C_0} (f(z_2) - f(z_1)) \quad (14)$$

avec

$$f(z) = \frac{z^2}{2} + \frac{3 \rho_a V_{mf} D_1}{2 \rho_s Q r_p^3} (r_p^2 z - r_p z^2 + \frac{z^3}{3})$$

L'équation (14) donne le temps Δt nécessaire pour passer de l'état de saturation z_1 à l'état z_2 .

PRINCIPE DE L'ANALYSE QUANTITATIVE
D'UN GAZ PAR INFRA ROUGE

L'analyse d'un mélange gazeux par l'URAS 2 repose sur l'absorption spécifique du rayonnement entre 2,5 et 12 μ de longueur d'onde.

La loi de BEER - LAMBERT décrit quantitativement l'absorption. Le rayonnement émergeant I_2 et le rayonnement incident I_1 de la cuve sont liés par :

$$I_2 = I_1 e^{-\epsilon(\lambda) \rho d} \quad (1)$$

- $\epsilon(\lambda)$ facteur dépendant de la longueur d'onde du rayonnement et du gaz absorbant,
 ρ masse volumique du gaz absorbant,
 d longueur de la cuve.

La figure 15 représente graphiquement la relation découlant de (1) entre la partie absorbée du rayonnement :

$$A = \frac{I_1 - I_2}{I_1}$$

et ρd

L'appareil est équipé d'un absorbeur d'anhydride carbonique afin d'éliminer son influence parasite sur la mesure.

La loi de BEER - LAMBERT faisant intervenir la pression et la température par l'intermédiaire de ρ , l'indication de l'URAS 2, étalonné en concentrations volumétriques, dépend de ces paramètres. Il est donc nécessaire d'éliminer l'influence de ces grandeurs sur le résultat de la mesure. La température est maintenue constante à l'aide d'un thermostat électronique. Dans le circuit de prélèvement, la détermination du débit fixe la pression dans l'appareil ; on veille donc à reproduire le même débit au cours de la mesure que pendant l'étalonnage.

Notre appareil dispose de deux échelles, à savoir de 0 à 200 ppm et de 0 à 2 000 ppm. La cuve est choisie afin d'obtenir une courbe d'étalonnage linéaire pour la petite étendue de mesure ; l'écart de linéarité du milieu de la courbe d'étalonnage de la grande échelle n'excède pas 10 % de l'étendue de mesure.

DETERMINATION DE LA DISTRIBUTION
DES TEMPS DE SEJOUR DANS LE CIRCUIT DE MESURE

Dans le circuit d'échantillonnage, il s'écoule un débit gazeux de 1 Nl/mn dans des canalisations de 2 mm de diamètre, ce qui correspond à un nombre de Reynolds $Re = 770$. D'autre part, dans la chambre d'analyse de section $3,1 \text{ cm}^2$, $Re = 80$. L'écoulement dans le circuit est donc laminaire.

Nous nous proposons de déterminer la réponse de l'analyseur à un échelon de concentration χ_0 dans le circuit d'échantillonnage. Pour ce, nous admettons un modèle simplifié de ce circuit ; l'ensemble se compose d'une canalisation de section constante et de longueur l et d'une cuve de mesure (fig. 4).

I - ECOULEMENT DANS UNE CANALISATION DE SECTION CONSTANTE

En régime laminaire, la distribution des vitesses dans une section de la canalisation est :

$$u = u_A \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \quad (1)$$

r : distance à l'axe, m

R : rayon de la canalisation, m

u_A : vitesse sur l'axe, m/s

De plus,
$$u_A = \frac{R^2}{4\eta} \left(\frac{dP}{dz} \right) \quad (2)$$

P : pression à la section d'abscisse z , pascals

z : abscisse, m

η : viscosité dynamique, kg/m.s

Le temps de séjour dans la canalisation de longueur l de la couronne de rayon r à la concentration χ_0 est :

$$t = \frac{4 \eta l}{\left| \frac{dP}{dz} \right| (R^2 - r^2)} \quad (3)$$

Soit r_1 le rayon de la couronne gazeuse à la concentration χ_0 qui atteint la section d'abscisse l . On a :

$$l = u_A \left(1 - \frac{r_1^2}{R^2} \right) t \quad (4)$$

La relation (4) permet de calculer r_1 :

$$r_1^2 = R^2 \left(1 - \frac{l}{u_A t} \right) \quad (5)$$

Evaluons, en outre, le débit q_t de gaz à la concentration χ_0 à l'instant t dans la section d'abscisse l :

$$dq_t = 2 \pi u r dr \quad \text{et} \quad q_t = \int_0^{r_1} 2 \pi r u dr \quad (6)$$

En utilisant le résultat obtenu dans (5), il vient :

$$q_t = \frac{\pi u_A R^2}{2} \left(1 - \frac{l^2}{u_A^2 t^2} \right) \quad (7)$$

Or, le débit limite du régime laminaire est : $q = \frac{\pi R^2}{2} u_A$, (7) devient :

$$q_t = q \left(1 - \frac{\tau_1^2}{t^2} \right) \quad (8)$$

avec $\tau_1 = \frac{l}{u_A}$

On déduit de (8), l'évolution de la concentration à l'entrée de l'analyseur :

$$\chi_1 = \chi_0 \left(1 - \frac{\tau_1^2}{t^2} \right) \quad (9)$$

Dans les expressions (7), (8) et (9), t varie de τ_1 à l'infini.

II - ECOULEMENT DANS LA CUVE DE MESURE ET INDICATION DE L'ANALYSEUR

Au temps τ_1 , le front de traceur se présente à l'entrée de la cellule.

Le profil à l'intérieur de la cuve au point d'abscisse Z comptée depuis l'entrée de l'analyseur est :

$$x_Z = x_0 \left(1 - \frac{\tau_1^2}{t^2} \right) \left(1 - \frac{\tau_Z^2}{(t - \tau_1)^2} \right) \quad (1)$$

Dans (1), $\tau_Z = \frac{Z}{u_K}$ avec $u_K = \frac{R_K^2}{4\eta} \left| \frac{dP}{dZ} \right|$

R_K étant le rayon de la chambre d'analyse.

Si d est la longueur de la chambre d'analyse, la concentration indiquée est la valeur moyenne de x_Z :

$$x = \frac{1}{d} \int_0^d x_Z dz \quad (2)$$

On en déduit :

$$x = x_0 \left(1 - \frac{\tau_1^2}{t^2} \right) \left(1 - \frac{\tau_K^2}{3(t - \tau_1)^2} \right) \quad (3)$$

avec $\tau_K = \frac{d}{u_K}$

Dans la relation (3), nous pouvons négliger τ_1 devant t ; il vient :

$$x = x_0 \left(1 - \frac{\tau_1^2}{t^2} \right) \left(1 - \frac{\tau_K^2}{3t^2} \right) \quad (4)$$

D'autre part, les débits limites dans la canalisation et la cuve de mesure sont égaux, soit :

$$\Pi \frac{R^2}{2} u_A = \Pi \frac{R_K^2}{2} u_K \quad \text{ou encore} \quad \frac{R^2}{R_K^2} = \frac{u_K}{u_A} \quad (5)$$

A l'aide de (5), il vient :

$$\frac{\tau_1}{\tau_K} = \frac{1}{d} \frac{R^2}{R_K^2} \quad (6)$$

Or, $R = 1 \text{ mm}$ et le constructeur précise $R_K = 10 \text{ mm}$, donc :

$$\frac{\tau_1}{\tau_K} = \frac{1}{100 d} \quad (7)$$

Nous avons choisi une canalisation telle que :

$$l = \frac{100 d}{\sqrt{3}} \quad (8)$$

Il vient alors pour (4) :

$$x = x_0 \left(1 - \frac{\tau^2}{t^2} \right)^2 \quad \text{avec} \quad \tau = \tau_1 = \frac{\tau_K}{\sqrt{3}}$$

La réponse indicielle de l'analyseur est donc :

$$\begin{cases} t < \tau & x = 0 \\ t > \tau & x = x_0 \left(1 - \frac{\tau^2}{t^2} \right)^2 \end{cases} \quad (9)$$

Cette fonction est croissante de 0 à x_0 , présente un point d'inflexion pour $\sqrt{\frac{5}{3}} \tau$, et admet la droite d'ordonnée x_0 pour asymptote (fig. 5).

III - DISTRIBUTION DES TEMPS DE SEJOUR

La distribution des temps de séjour dans le circuit d'échantillonnage est

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} \quad (4)$$

avec $F(t) = \frac{x}{x_0}$

Les fonctions caractéristiques sont donc :

$$(1) \quad \begin{cases} t \leq \tau & F(t) = 0 & E(t) = 0 \\ t > \tau & F(t) = \left(1 - \frac{\tau^2}{t^2} \right)^2 & E(t) = \frac{4 \tau^2}{t^3} \left(1 - \frac{\tau^2}{t^2} \right) \end{cases}$$

Le temps moyen de séjour dans le circuit est :

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} t E(t) dt \quad \text{soit} \quad \bar{t} = \frac{\theta}{3} \tau$$

En temps réduit, il vient :

$$\begin{cases} \theta < 1 & F = 0 & E = 0 \\ \theta > 1 & F = \left(1 - \frac{9}{64} \frac{1}{\theta^2}\right)^2 & E = \frac{9}{16} \frac{1}{\theta^3} \left(1 - \frac{9}{64} \frac{1}{\theta^2}\right) \end{cases}$$

Dans ces relations, θ est le temps réduit :

$$\theta = \frac{t}{\tau} = \frac{3}{8} \frac{t}{\tau}$$

IV - COMPARAISON DES RESULTATS DEDUITS DU MODELE AVEC LES COURBES EXPERIMENTALES

La valeur du paramètre τ est obtenue par ajustement aux courbes expérimentales à l'aide d'une méthode des moindres carrés.

Soient n couples de points (t_i, x_i) appartenant à une réponse expérimentale. Le résidu d'un couple est :

$$\rho_i = x_0 \left(1 - \frac{\tau^2}{t_i^2}\right)^2 - x_i$$

La meilleure courbe théorique est celle qui rend $\sum \rho_i^2$ minimum. On a :

$$\frac{d \sum \rho_i^2}{d\tau} = \sum 4 x_0 \frac{\tau}{t_i^2} \left(x_0 \left(1 - \frac{\tau^2}{t_i^2}\right) - x_i \right)$$

En éliminant la solution banale,

$$\frac{d \sum \rho_i}{d\tau} \quad \text{s'annule avec} \quad \sum \frac{1}{t_i^2} \left(x_0 \left(1 - \frac{\tau^2}{t_i^2}\right) - x_i \right)$$

On en déduit que $\sum \rho_i^2$ est minimum quand :

$$\tau^2 = \frac{X_0 \sum \frac{1}{t_i^2} - \sum \frac{X_i}{t_i^2}}{X_0 \sum \frac{1}{t_i^4}}$$

Calcul de τ pour les différentes courbes expérimentales

Nous présentons ci-dessous les tableaux de calculs permettant de connaître la valeur de τ optimisée pour les réponses expérimentales de la figure 3.

1°) $X_0 = 1\,770$ ppm

t_i mn	X_i ppm	$\frac{1}{t_i^2}$	$\frac{X_i}{t_i^2}$	$\frac{1}{t_i^4}$
1	385	1	385	1
2	1360	0,25	340	0,0625
3	1528	0,112	171,136	0,0123
4	1584	0,0625	99	$3,91 \times 10^{-3}$
5	1602	0,04	64,08	$1,6 \times 10^{-3}$
6	1639	0,028	45,89	$7,716 \times 10^{-4}$
7	1658	0,0204	33,82	$4,16 \times 10^{-4}$
8	1677	0,0156	26,16	$2,44 \times 10^{-4}$
9	1695	0,0123	20,85	$1,52 \times 10^{-4}$
10	1714	0,01	17,14	10^{-4}
11	1732	$8,26 \times 10^{-3}$	14,31	$6,23 \times 10^{-5}$
		1,56	1226,32	1,082

On a : $\tau^2 = \frac{1770 \times 1,56 - 1226,32}{1770 \times 1,082} = 0,8$

Soit $\tau = 0,9$ mn

2°) $\underline{\underline{\chi_0 = 583 \text{ ppm}}}$

t_i mn	X_i ppm	$\frac{1}{t_i^2}$	$\frac{X_i}{t_i^2}$	$\frac{1}{t_i^4}$
1	51	1	51	1
1,2	90	0,695	62,55	0,48
1,4	128	0,51	65,28	0,26
1,6	167	0,39	65,13	0,153
1,8	231	0,309	71,379	0,095
2	282	0,25	70,5	0,0625
2,2	333	0,207	68,391	0,0427
2,4	372	0,174	64,728	0,030
2,6	410	0,148	60,68	0,022
2,8	423	0,128	54,144	0,0163
3	449	0,112	50,288	0,0123
3,2	462	0,0977	45,14	$9,53 \times 10^{-3}$
3,4	474	0,0865	41,001	$7,48 \times 10^{-3}$
3,8	487	0,0693	33,74	$4,79 \times 10^{-3}$
		4,1765	304,49	2,197

On a : $\tau^2 = \frac{583 \times 4,1765 - 804,49}{583 \times 2,197} = 1,27$

Soit $\tau = 1,12 \text{ mn}$

3°) $\underline{X_0 = 360 \text{ ppm}}$

t_i mn	X_i ppm	$\frac{1}{t_i^2}$	$\frac{X_i}{t_i^2}$	$\frac{1}{t_i^4}$
1	13	1	13	1
2	64	0,25	16	0,0625
3	205	0,12	24,6	0,0123
4	269	0,0625	16,81	$3,91 \times 10^{-3}$
5	308	0,04	12,32	$1,6 \times 10^{-3}$
6	321	0,028	8,99	$7,716 \times 10^{-4}$
		1,5005	91,72	1,08

On a : $\frac{360 \times 1,5005 - 91,72}{360 \times 1,08}$

Soit $\tau = 1,07 \approx 1 \text{ mn}$

La faible dispersion des valeurs trouvées pour τ (0,9 - 1,12 - 1 mn) nous montre la cohérence du modèle. Nous adopterons $\tau = 1 \text{ mn}$. Nous avons comparé sur la figure 3 les courbes expérimentales et théoriques et nous avons constaté une excellente concordance.

RESULTATS BRUTS

On trouvera dans cette annexe la plupart des courbes de sortie sous forme numérique et quelques éléments du dépouillement.

1 - CHARBON ACTIVE

$$Q = 17 Q_m = 120,7 \text{ Nl/mn}$$

A - Construction de l'isotherme 52°C

$$1^\circ) \quad m = 50 \text{ g} \quad ; \quad x_0 = 407 \text{ ppm}$$

t_{mn}	x_{ppm}	t_{mn}	x_{ppm}
0	0	28	260
4	8	32	317
8	12	36	350
12	24	40	374
16	49	44	383
20	98	48	391
24	179	52	407

Isotherme d'adsorption déduite de cette courbe :

x_{ppm}	$\gamma_{g/g}$
8	0,015
24	0,03
65	0,04
260	0,06
407	0,067

2°) m = 65 g ; X₀ = 650 ppm

t _{mn}	X _{ppm}	t _{mn}	X _{ppm}
0	0	32	553
4	0	36	585
8	16	40	601
12	49	44	618
16	114	48	618
20	228	52	634
24	374	56	634
28	471	60	650

Isotherme d'adsorption déduite de cette courbe :

X _{ppm}	γ _{g/g}
49	0,034
228	0,062
569	0,071
602	0,072
650	0,077

3°) $m = 50 \text{ g}$; $X_0 = 1\,140 \text{ ppm}$

t_{mn}	X_{ppm}	t_{mn}	X_{ppm}
0	0	24	1105
4	33	28	1121
8	228	32	1140
12	650	36	1140
16	926	40	1140
20	1040	44	1140

Isotherme d'adsorption déduite de cette courbe :

X_{ppm}	$\gamma_{g/g}$
45	0,04
228	0,05
569	0,064
992	0,078
1140	0,084

B - Construction de l'isotherme 86°C

m = 50 g ; $x_0 = 1\ 190$ ppm

t_{mn}	x_{ppm}	t_{mn}	x_{ppm}
0	0	28	1154
4	260	32	1170
8	894	36	1170
12	1057	40	1170
16	1121	44	1186
20	1138	48	1190
24	1154	52	1190

Isotherme d'adsorption déduite de cette courbe :

x_{ppm}	$\gamma_{g/g}$
260	0,028
890	0,044
1060	0,048
1140	0,053
1190	0,057

C - Construction de l'isotherme 104°C

m = 50 g ; $x_0 = 1\ 710$ ppm

t_{mn}	x_{ppm}
0	0
4	1009
8	1546
12	1640
16	1710

Isotherme d'adsorption déduite de cette courbe :

x_{ppm}	$\gamma_{g/g}$
320	0,003
600	0,007
880	0,012
1200	0,017
1710	0,032

II - CATALYSEUR DE CRACKING

$Q = 15,7$ $Q_m = 20,4$ Nl/mn ; $\theta = 110^\circ\text{C}$

1°) $m = 60$ g ; $X_0 = 190$ ppm

t_{mn}	X_{ppm}
0	0
20	25
40	100
60	180
80	190

2°) $m = 60$ g ; $X_0 = 400$ ppm

t_{mn}	X_{ppm}
0	0
20	125
40	250
60	350
80	380
120	400

3°) m = 60 g ; $\chi_0 = 600$ ppm

t_{mn}	χ_{ppm}	t_{mn}	χ_{ppm}	t_{mn}	χ_{ppm}
0	0	32	385	64	538
4	0	36	423	68	551
8	0	40	449	72	551
12	0	44	474	76	564
16	0	48	487	80	577
20	51	52	513	84	577
24	179	56	527	88	577
28	321	60	538	92	600

4°) m = 60 g ; $\chi_0 = 810$ ppm

t_{mn}	χ_{ppm}	t_{mn}	χ_{ppm}	t_{mn}	χ_{ppm}
0	0	28	564	56	744
4	0	32	619	60	744
8	0	36	666	64	759
12	38	40	681	68	759
16	205	44	697	72	775
20	346	48	712	76	790
24	474	52	728	80	810

5°) $m = 60 \text{ g}$; $\chi_0 = 1\,100 \text{ ppm}$

t_{mn}	χ_{ppm}	t_{mn}	χ_{ppm}	t_{mn}	χ_{ppm}
0	0	28	728	56	1024
4	0	32	822	60	1024
8	0	36	884	64	1056
12	38	40	921	68	1056
16	218	44	962	72	1087
20	436	48	993	76	1100
24	590	52	1009	80	1100

6°) $m = 60 \text{ g}$; $\chi_0 = 1\,360 \text{ ppm}$

t_{mn}	χ_{ppm}	t_{mn}	χ_{ppm}	t_{mn}	χ_{ppm}
0	0	24	822	48	1267
4	0	28	978	52	1305
8	0	32	1071	56	1323
12	90	36	1165	60	1342
16	346	40	1212	64	1360
20	590	44	1249	68	1360

7°) $m = 50 \text{ g} ; x_0 = 1\,770 \text{ ppm}$

t_{mn}	x_{ppm}	t_{mn}	x_{ppm}
0	0	32	1584
4	0	36	1639
8	128	40	1677
12	449	44	1695
16	853	48	1714
20	1165	52	1714
24	1360	56	1751
28	1491	60	1770

Isotherme d'adsorption déduite de l'ensemble de ces courbes réponses :

x_{ppm}	$\gamma_{g/g}$
190	0,016
400	0,024
600	0,03
810	0,026
1100	0,026
1360	0,026
1770	0,033

III - ALUMINE ACTIVEE

A - Alumine vierge

$Q = 3,5 Q_m$; $\theta = 110^\circ\text{C}$

1°) $m = 80 \text{ g}$; $X_0 = 16 \text{ ppm}$

t_{mn}	X_{ppm}	t_{mn}	X_{ppm}	t_{mn}	X_{ppm}
0	0	72	0	144	3
4	0	76	0	148	3
8	0	80	0	152	6
12	0	84	0	156	6
16	0	88	0	160	6
20	0	92	0	164	6
24	0	96	0	168	6
28	0	100	0	172	6
32	0	104	0	176	6
36	0	108	0	180	6
40	0	112	0	184	6
44	0	116	0	188	6
48	0	120	0	192	6
52	0	124	0	196	6
56	0	128	0	200	6
60	0	132	0	204	6
64	0	136	0	208	6
68	0	140	0	212	6

t_{mn}	X_{ppm}	t_{mn}	X_{ppm}	t_{mn}	X_{ppm}
216	6	256	9	296	12
220	6	260	9	300	12
224	6	264	9	304	12
228	6	268	9	308	12
232	6	272	9	312	12
236	6	276	9	316	12
240	9	280	9	320	12
244	9	284	9	324	16
248	9	288	12	328	16
252	9	292	12	332	16

2°) $m = 80 \text{ g}$; $X_0 = 206 \text{ ppm}$

t_{mn}	X_{ppm}	t_{mn}	X_{ppm}	t_{mn}	X_{ppm}
0	0	36	3	72	9
4	0	40	3	76	9
8	0	44	3	80	9
12	0	48	3	84	9
16	0	52	3	88	9
20	0	56	6	92	9
24	0	60	6	96	16
28	0	64	6	100	19
32	3	68	9	104	19

t_{mn}	χ_{ppm}	t_{mn}	χ_{ppm}	t_{mn}	χ_{ppm}
108	19	188	62	268	165
112	19	192	66	272	168
116	22	196	69	276	175
120	25	200	75	280	181
124	25	204	78	284	184
128	28	208	84	288	187
132	28	212	87	292	187
136	31	216	90	296	187
140	31	220	100	300	187
144	34	224	103	304	193
148	37	228	109	308	197
152	37	232	115	312	200
156	41	236	125	316	200
160	41	240	131	320	200
164	41	244	134	324	200
168	44	248	134	328	200
172	50	252	150	332	203
176	53	256	153	336	206
180	56	260	159	340	206
184	59	264	162	344	206

3°) $m = 80 \text{ g}$; $X_0 = 321 \text{ ppm}$

t_{mn}	X_{ppm}	t_{mn}	X_{ppm}	t_{mn}	X_{ppm}
0	0	76	26	152	205
4	0	80	38	156	218
8	0	84	38	160	231
12	0	88	38	164	244
16	0	92	51	168	256
20	0	96	51	172	269
24	0	100	51	176	269
28	0	104	64	180	269
32	0	108	77	184	282
36	0	112	90	188	282
40	0	116	90	192	295
44	0	120	103	196	295
48	0	124	115	200	295
52	0	128	128	204	295
56	13	132	128	208	308
60	13	136	154	212	308
64	13	140	167	216	321
68	13	144	179	220	321
72	26	148	192	224	321

4°) $m = 80 \text{ g}$; $\chi_o = 372 \text{ ppm}$

t_{mn}	χ_{ppm}	t_{mn}	χ_{ppm}	t_{mn}	χ_{ppm}
0	0	64	51	128	231
4	0	68	51	132	256
8	0	72	64	136	269
12	0	76	64	140	295
16	0	80	77	144	308
20	0	84	90	148	320
24	13	88	90	152	320
28	13	92	103	156	333
32	13	96	115	160	333
36	13	100	115	164	346
40	26	104	141	168	346
44	26	108	154	172	346
48	26	112	167	176	346
52	26	116	179	180	359
56	38	120	205	184	372
60	38	124	210	188	372

5°) m = 80 g ; X₀ = 884 ppm

t _{mn}	X _{ppm}	t _{mn}	X _{ppm}	t _{mn}	X _{ppm}
0	0	36	218	72	759
4	0	40	269	76	775
8	13	44	333	80	806
12	26	48	410	84	822
16	38	52	500	88	837
20	51	56	577	92	837
24	77	60	650	96	853
28	103	64	697	100	868
32	128	68	728	104	884

6°) m = 80 g ; X₀ = 1 920 ppm

t _{mn}	X _{ppm}	t _{mn}	X _{ppm}	t _{mn}	X _{ppm}
0	0	32	806	64	1863
4	0	36	1165	68	1881
8	0	40	1472	72	1881
12	26	44	1639	76	1881
16	90	48	1714	80	1900
20	179	52	1770	84	1900
24	295	56	1807	88	1900
28	423	60	1825	92	1900

Isotherme d'adsorption déduite de l'ensemble de ces courbes réponses :

X_{ppm}	$Y_{\text{g/g}}$
16	0,007
206	0,069
321	0,07
372	0,072
884	0,08
1920	0,09

B - Alumine régénérée

$Q = 3,5 Q_m$; $\theta = 110^\circ\text{C}$

1°) $m = 80 \text{ g}$; $X_0 = 333 \text{ ppm}$

t_{mn}	X_{ppm}	t_{mn}	X_{ppm}	t_{mn}	X_{ppm}
0	0	40	192	80	295
4	0	44	218	84	308
8	0	48	244	88	308
12	13	52	244	92	308
16	26	56	256	96	308
20	38	60	282	100	308
24	77	64	282	104	321
28	103	68	282	108	321
32	141	72	295	112	321
36	167	76	295	116	333

2°) $m = 80 \text{ g}$; $X_0 = 760 \text{ ppm}$

t_{mn}	X_{ppm}	t_{mn}	X_{ppm}	t_{mn}	X_{ppm}
0	0	16	308	32	603
4	0	20	449	36	634
8	51	24	526	40	650
12	141	28	577	44	666

t_{mn}	X_{ppm}	t_{mn}	X_{ppm}	t_{mn}	X_{ppm}
48	681	80	728	112	744
52	697	84	728	116	744
56	697	88	728	120	744
60	697	92	728	124	744
64	712	96	728	128	744
68	712	100	728	132	760
72	728	104	744	136	760
76	728	108	744	140	760

3°) $m = 80 \text{ g} ; X_0 = 1\,770 \text{ ppm}$

t_{mn}	X_{ppm}	t_{mn}	X_{ppm}
0	0	28	1695
4	295	32	1732
8	1056	36	1751
12	1416	40	1770
16	1546	44	1770
20	1621	48	1770
24	1677	52	1770

Isotherme d'adsorption déduite de l'ensemble de ces courbes réponses :

X_{ppm}	$Y_{\text{g/g}}$
10	0,001
333	0,024
760	0,032
1770	0,025

UN EXEMPLE DE DEPOUILLEMENT

- Produit : alumine activée vierge, $m = 80$ g
- Température : 110°C
- Débit : $Q = 3,5 Q_m = 52$ Nl/mn
- Echelon de concentration : $\chi_0 = 1\ 920$ ppm
- Sensibilité de l'enregistreur : 10 mV
- Vitesse de déroulement du papier : 5 mm/mn

La courbe d'étalonnage de la grande étendue de mesure se compose de trois segments de droite. A la sensibilité considérée, nous avons établi les relations entre la déviation de la plume de l'enregistreur et la concentration dans la cuve de mesure :

$$0 \leq y < 47 \quad \chi = 12,82 y \quad (1)$$

$$47 \leq y < 85 \quad \chi = 15,6 y - 130 \quad (2)$$

$$y \geq 85 \quad \chi = 18,6 y - 388 \quad (3)$$

Dans chacun des secteurs ainsi définis, 1 mm^2 représentera respectivement :

$$0 \leq y < 47 \quad \lambda_1 = \frac{12,82 \times M}{10^6 \times V \times 5} = \frac{12,82 \times 64}{10^6 \times 24 \times 5} = 6,84 \times 10^{-6} \text{ g.mn/l}$$

$$47 \leq y < 85 \quad \lambda_2 = \frac{15,6 \times 64}{10^6 \times 24 \times 5} = 8,32 \times 10^{-6} \text{ g.mn/l}$$

$$y \geq 85 \quad \lambda_3 = \frac{18,6 \times 64}{10^6 \times 24 \times 5} = 9,92 \times 10^{-6} \text{ g.mn/l}$$

M : masse molaire de SO_2

V : volume molaire à 20°C et 1 atmosphère

Nous partageons la réponse indiciaire en trois secteurs. Les aires comprises entre les trois segments de courbe et son asymptote sont évaluées par la méthode des trapèzes. Nous obtenons le tableau de calcul suivant.

Secteur	aire (mm ²)	λ × aire (g.mn/l)
(1)	3 726,88	0,02549
(2)	4 986,18	0,04149
(3)	7 741,57	0,07679
<i>Total ...</i>		0,14377

Masse adsorbée avant correction :

$$0,14377 \times Q = 0,14377 \times 52 = 7,48 \text{ g}$$

Le terme correctif due à la ligne d'échantillonnage représente $\frac{8}{3} Q C_0 \tau$ moles, soit en masse :

$$\frac{8}{3} Q C_0 \tau M = \frac{8 \times 52 \times 1920 \times 1 \times 64}{3 \times 10^6 \times 24} = 0,7 \text{ g}$$

La masse adsorbée réellement est donc :

$$7,48 - 0,7 = 6,78 \text{ g}$$

Cela représente une concentration adsorbée de :

$$\gamma = \frac{6,78}{80} = 0,09 \text{ g/g}$$

Nom de l'étudiant : Samuel ELMALEH

Nature de la Thèse : Thèse de DOCTEUR-INGENIEUR

VU, APPROUVE et PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le

LE PRESIDENT
DU CONSEIL DE L'UNIVERSITE
DE NANCY I.

J.R. HELLUY

