

TD 3: transport avec adsorption

Rappel de la théorie

L'adsorption d'un composant du liquide (gaz) sur une surface solide est le processus de retention (temporaire) de particules de cette substance. Une fois adsorbée et retenue quelques temps, la particule revient au liquide, ensuite de nouveau elle est adsorbée et retenue, etc. Toutes les particules de ce composant se comportent de la même façon (mais pas simultanément), de sorte qu'il y a toujours une partie de particules de ce composant dans le liquide et il y a toujours une autre partie adsorbée. Ces deux parties sont en équilibre dynamique.

Cet équilibre peut être décrit mathématiquement, ce qui nous donne une relation entre la quantité adsorbée a dans 1 m³ (le nombre de moles) et la concentration du composant dans le liquide C . Cette fonction $a(C)$ s'appelle **l'isotherme d'adsorption**.

La forme générale de la fonction $a(C)$ est **la loi de Langmuir**:

$$a(C) = \frac{\Gamma C^\sigma}{1 + \frac{\Gamma}{a_\infty} C^\sigma}$$

Nous allons utiliser aussi l'approximation linéaire qui s'appelle **la loi d'Henry**:

$$a(C) = \Gamma C$$

Le coefficient Γ s'appelle le coefficient d'Henry ou le coefficient de partage.

Le transport avec adsorption est décrit par l'équation de transport suivante:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \mathbf{U} \cdot \text{grad}C = \text{div}(D \text{ grad}C) - \frac{1}{\rho\phi} \frac{\partial a(C)}{\partial t}$$

Pour l'isotherme d'Henry, cette équation se transforme en: $\frac{\partial C}{\partial t} \left(1 + \frac{\Gamma}{\rho\phi\mu}\right) + U \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$
ou en:

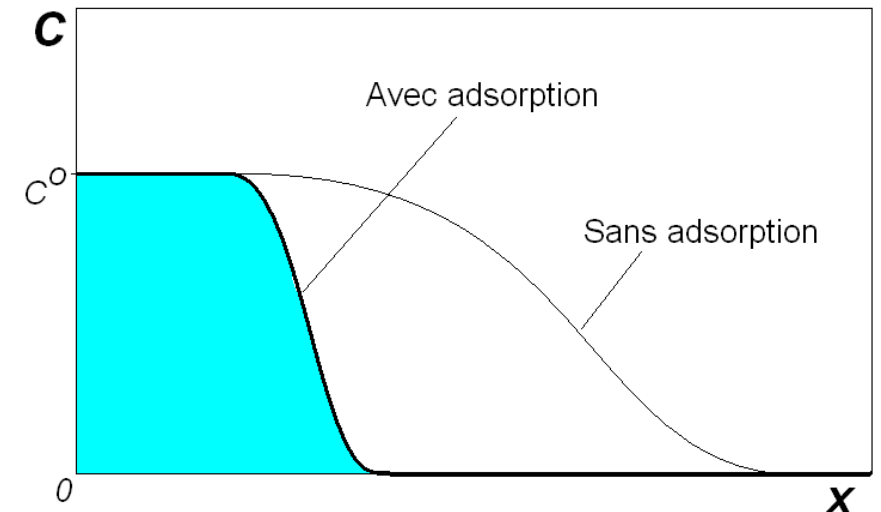
$$\boxed{\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{U}{R} \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{D}{R} \frac{\partial C}{\partial x} \right)} \quad R \equiv 1 + \frac{\Gamma}{\rho\phi} \geq 1 \quad (1.1)$$

Ce qui est une équation de convection-diffusion, mais avec une vitesse de convection réduite et avec un coefficient de diffusion réduit (car $R > 1$).

Le paramètre R s'appelle **le coefficient de retard**.

Ainsi, l'adsorption produit deux effets:

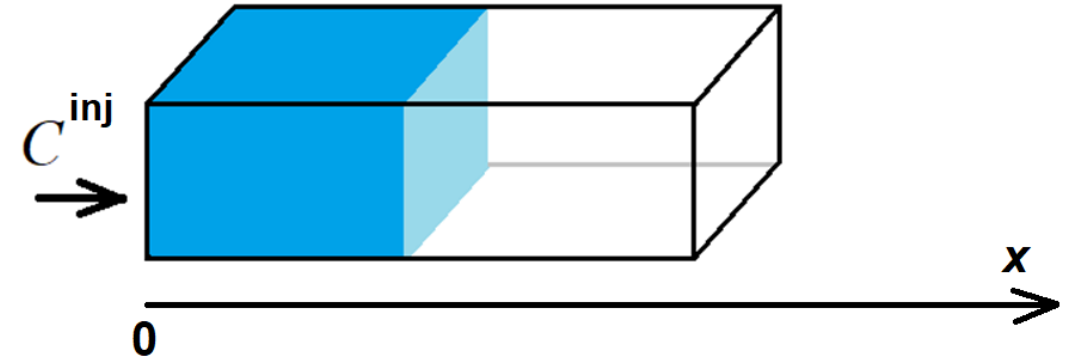
- elle ralentit le transport du soluté;
- elle diminue la diffusion de ce soluté.



Exercice 1:

**Injection permanente du
soluté adsorbé**

On fait le teste de traçage au laboratoire. L'eau pure s'écoule à travers un échantillon de milieu poreux en régime permanent. La vitesse d'écoulement à l'entrée de l'échantillon est $U^{\text{entrée}}$ (une valeur donnée).



A partir d'un moment, on rajoute un soluté dans l'eau à l'entrée de l'échantillon; la concentration du soluté (la fraction molaire) à l'entrée est C^{inj} . L'injection du soluté est permanente. Le soluté est adsorbé sur les parois des pores. L'isotherme d'adsorption est linéaire (celle d'Henry), avec le coefficient de partage Γ [mol/m³] donné.

La porosité du milieu poreux ϕ , la masse volumique molaire du liquide ρ [mol/m³] et le paramètre de diffusion D sont données.

Pour un moment du temps arbitraire, comparez la courbe $C(x)$ du composant avec celles qui auraient lieu si:

- (a) le soluté était transporté juste par la convection;
- (b) le soluté était transporté par la convection et diffusion
- (c) le soluté était transporté par la convection avec adsorption

1. Formulation du problème

Il s'agit de transport d'un fluide avec deux composants: H₂O et le soluté. Cette solution est diluée, car la loi d'Henry pour l'adsorption signifie que la concentration du soluté est petite.

On peut commencer directement par l'équation (1.1):

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{U}{R} \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{D}{R} \frac{\partial C}{\partial x} \right), \quad R \equiv 1 + \frac{\Gamma}{\rho \phi} \quad (1.2)$$

où C est la fraction molaire du soluté dans le liquide.

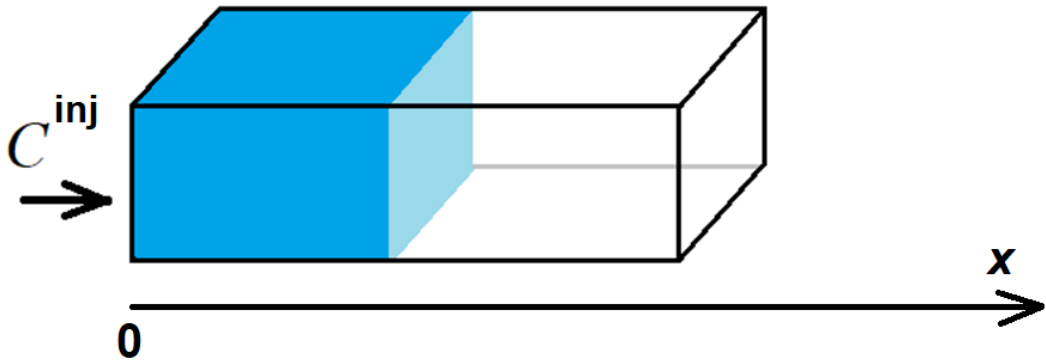
Avec des conditions aux limites et initiale :

(1.3) $C|_{t=0} = 0$: pas de soluté dans l'échantillon au moment initial

(1.4) $C|_{x=0} = C^{inj}$: la concentration constante et permanente à l'entrée de l'échantillon

(1.5) $C|_{x=\infty} = 0$

La porosité du milieu poreux ϕ , la masse volumique molaire du liquide ρ [mol/m³], le paramètre de diffusion D , et la vitesse d'écoulement à l'extérieur de l'échantillon $U^{entrée}$ sont données.



Explication (la page suivante)

Explication:

L'équation différentielle (1.2) est de premier ordre en t et de deuxième ordre en x . Elle nécessite donc une condition initiale et deux conditions aux limites.

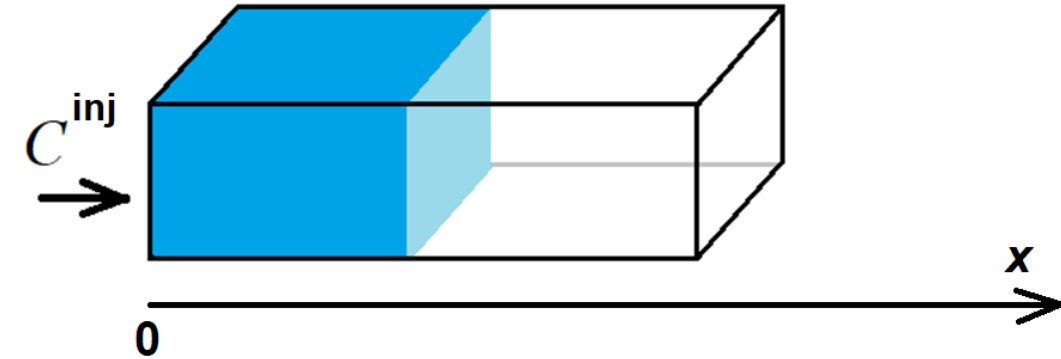
Les conditions (1.3) et (1.4) sont évidentes.

La deuxième condition à limite devrait être imposée à l'autre extrémité de l'échantillon (à la sortie), mais on ne sait pas ce qui se passe là-bas. Si on impose quelque chose à la sortie, on perturbera l'écoulement.

Pour ne rien perturber, on est obligé de formuler cette seconde condition limite à l'infinie, où l'on sait ce qui se passe: rien, c-à-d le soluté n'atteindra jamais l'infini. Cela nous donne (1.5).

2. Détermination des paramètres

Avant de résoudre le problème formulé, nous devrions déterminer tous les paramètres qui entrent dans l'équation différentielle et les conditions limites et initiale.



(1) La vitesse U dans l'équation (1.2) est la vitesse d'écoulement du fluide dans l'échantillon. Notons qu'elle n'est pas égale à la vitesse $U^{\text{entrée}}$ qui est la vitesse à l'extérieure du milieu poreux. Soit A l'aire de la section transversale de l'échantillon. Le débit du fluide à l'extérieur est $U^{\text{entrée}}A$, tandis que le débit à l'intérieur est $UA\phi$. Comme le débit est le même, alors on obtient le lien:

$$U = U^{\text{entrée}} / \phi$$

(2) Le paramètre R dans l'équation (1.2) est défini à travers la densité molaire ρ [mol/m³], tandis qu'on dispose d'habitude de la masse volumique $\bar{\rho}$ [kg/m³]. Le lien entre ces deux valeurs est le suivant (cours 1):

$$\rho = \bar{\rho} / \mu$$

où μ est la masse molaire de liquide (du mélange) qui est la valeur moyenne entre les μ individuels des composants: $\mu = \sum \mu_i C_i$. Cependant, les concentrations changent et ne sont pas connues... Cette difficulté a une solution car notre liquide est dilué et est constitué essentiellement de H₂O. Ainsi, $\mu \approx \mu_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g/mol} = 0.018 \text{ kg/mol}$.

Tous les autres paramètres sont donnés directement.

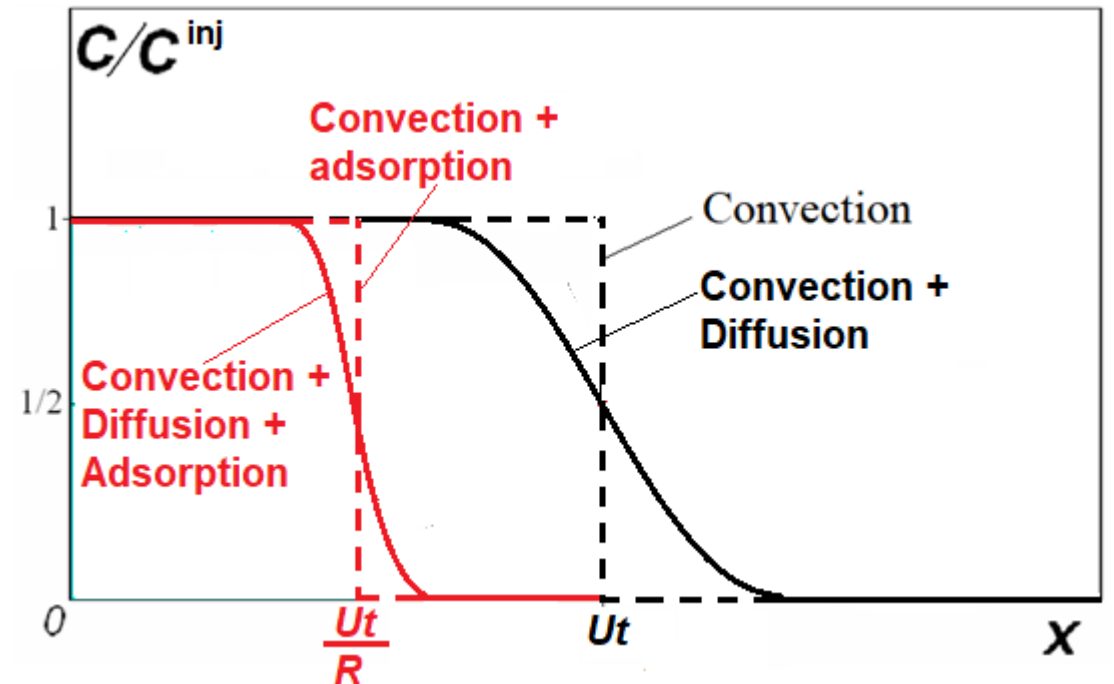
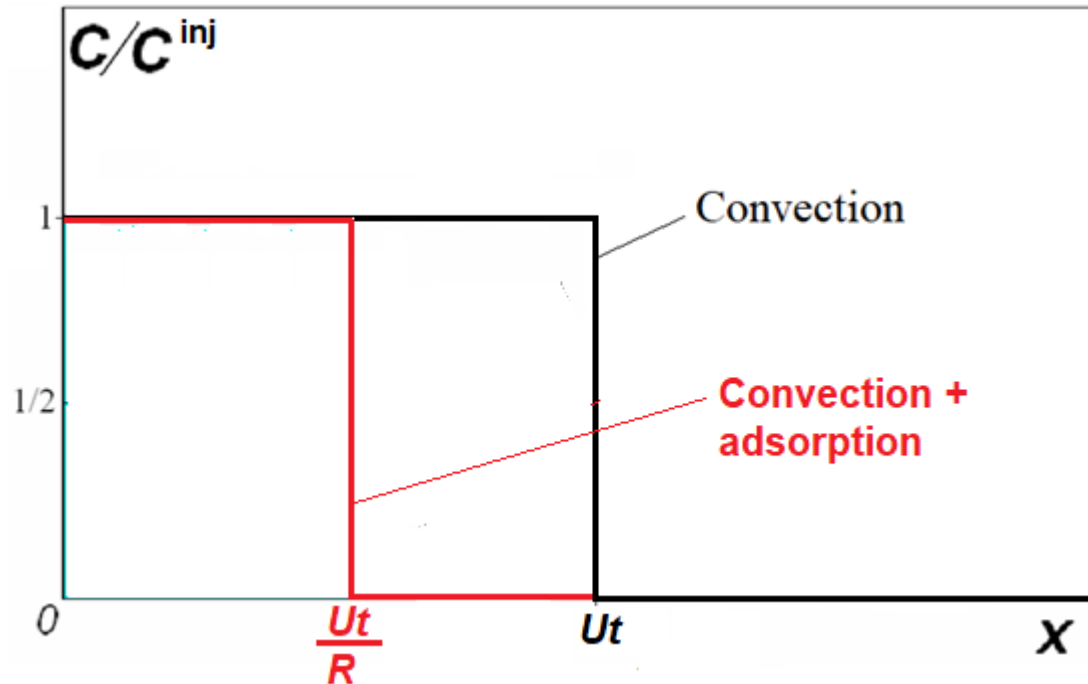
Soulignons que les deux densités $\bar{\rho}$ et ρ caractérisent le fluide entiers (le mélange), mais pas les composants individuels.

3. Solution du problème

Pour une comparaison qualitative, il n'est pas nécessaire de calculer quelque chose précisément.

Nous savons la solution du problème pour le cas de convection pure et convection-diffusion sans adsorption:

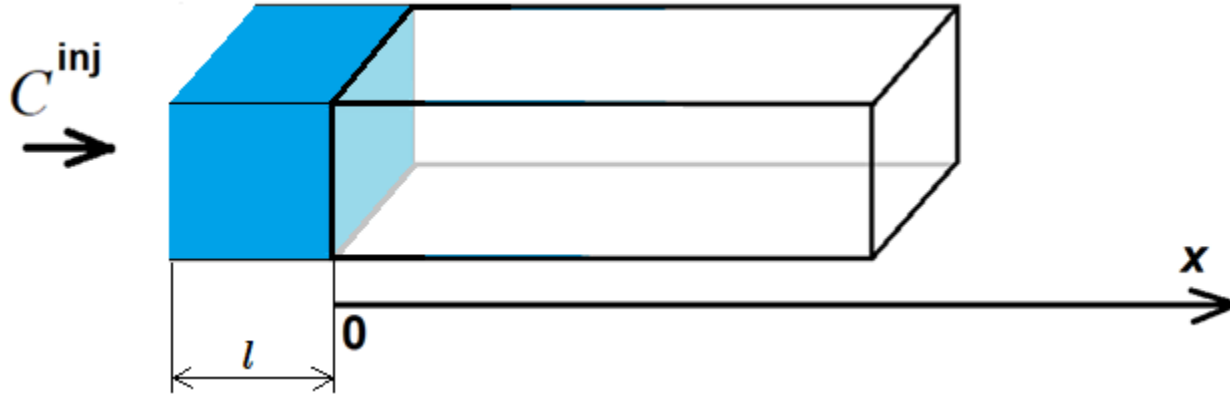
Pour ajouter l'adsorption, nous pouvons utiliser le fait que l'adsorption diminue la vitesse de convection et diminue le paramètre de diffusion.



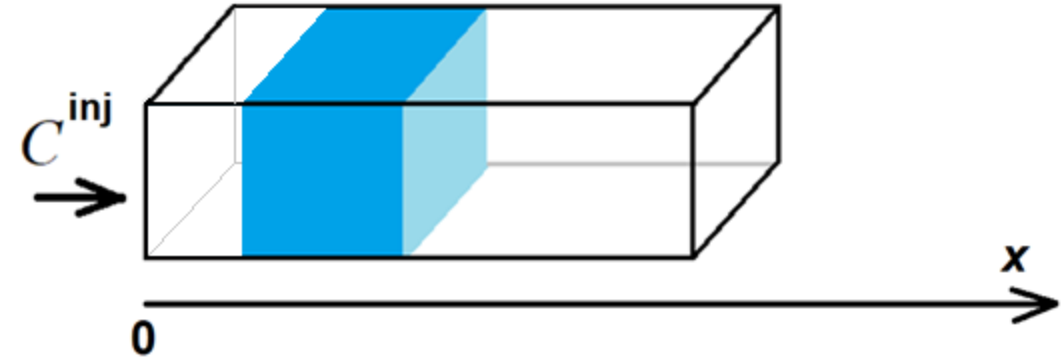
Exercice 2:

**Injection d'un volume fini
du soluté adsorbé**

On fait le même test, mais avec un volume fini du soluté. On injecte une tranche de la solution de volume V (longueur l à l'extérieur de l'échantillon) dans laquelle la concentration du soluté est C^{inj} . L'aire de la section transversale de l'échantillon, A , est donnée.



Moment initial



Pénétration du soluté dans l'échantillon
(on suppose que ce sera comme ça)

Pour un moment du temps arbitraire, comparez la courbe $C(x)$ du composant avec celles qui auraient lieu si:

- (a) le soluté était transporté juste par la convection;
- (b) le soluté était transporté par la convection et diffusion
- (c) le soluté était transporté par la convection avec adsorption

1. Formulation du problème

Deux composants: H₂O et le soluté. Solution diluée.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{U}{R} \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{D}{R} \frac{\partial C}{\partial x} \right), \quad R \equiv 1 + \frac{\Gamma}{\rho \phi} \quad (2.1)$$

où C est la fraction molaire du soluté dans le liquide.

Avec une condition initiale et des conditions aux limites :

$$C|_{t=0} = 0 : \quad \text{pas de soluté dans l'échantillon au moment initial} \quad (2.2)$$

$$C|_{x=0} = \begin{cases} C^{\text{inj}}, & t \leq t^{\text{inj}} \\ 0, & t > t^{\text{inj}} \end{cases} : \quad \begin{array}{l} \text{le soluté est injecté uniquement pendant } t^{\text{inj}} \\ \text{et après on arrête son injection} \end{array} \quad (2.3)$$

$$C|_{x=\infty} = 0 \quad (2.4)$$

« Le temps de pénétration » t^{inj} de la tranche dans l'échantillon (ou « le temps d'entrée ») doit être défini en utilisant l'information sur le volume du soluté ou la longueur de la tranche.

La porosité du milieu poreux ϕ , la densité molaire [mol/m³], le paramètre de diffusion D , et la vitesse d'écoulement à l'intérieur de l'échantillon U sont données.

2. Détermination des paramètres

Le seul paramètre qui n'est pas déterminé est le temps d'entrée t^{inj} . Premièrement, notons que la séparation des composants commence immédiatement une fois que le mélange commence à entrer dans l'échantillon. Étant donné que les vitesses de transport des composants sont différentes, le temps d'entrée de chaque composant sera individuel. Ainsi il existe plusieurs valeurs t^{inj} et pas une seule. Le calcul exact de ces valeurs est assez long, c'est pourquoi on simplifie le problème et suppose que le temps d'entrée est identique pour tous les composants. Cette approximation est approuvée par deux faits: (1) l'adsorption diminue la vitesse de transport, ce qui augmente le temps d'entrée, mais elle diminue aussi la masse du composant dans le liquide, ce qui diminue le temps d'entrée; (2) le temps d'entrée est beaucoup plus petit que le temps de propagation des composants à travers toute la colonne.

On peut donc trouver le temps d'entrée en divisant la distance L^* parcourue par un des composants¹⁾ du mélange pendant sa pénétration sur la vitesse de son transport U/R :

$$t^{\text{inj}} = \frac{L^* R}{U}$$

On choisit
n'importe quel
composant

La distance parcourue L^* correspond au volume initial de la tranche V (qui est donné). Il est évident que $V=Al$, où A est l'aire de la section transversale de l'échantillon, et l est montrée sur le dessin. Après la pénétration, ce volume entrera dans les pores et sera plus long: $\phi \cdot A \cdot L^*$. Ainsi, on obtient:

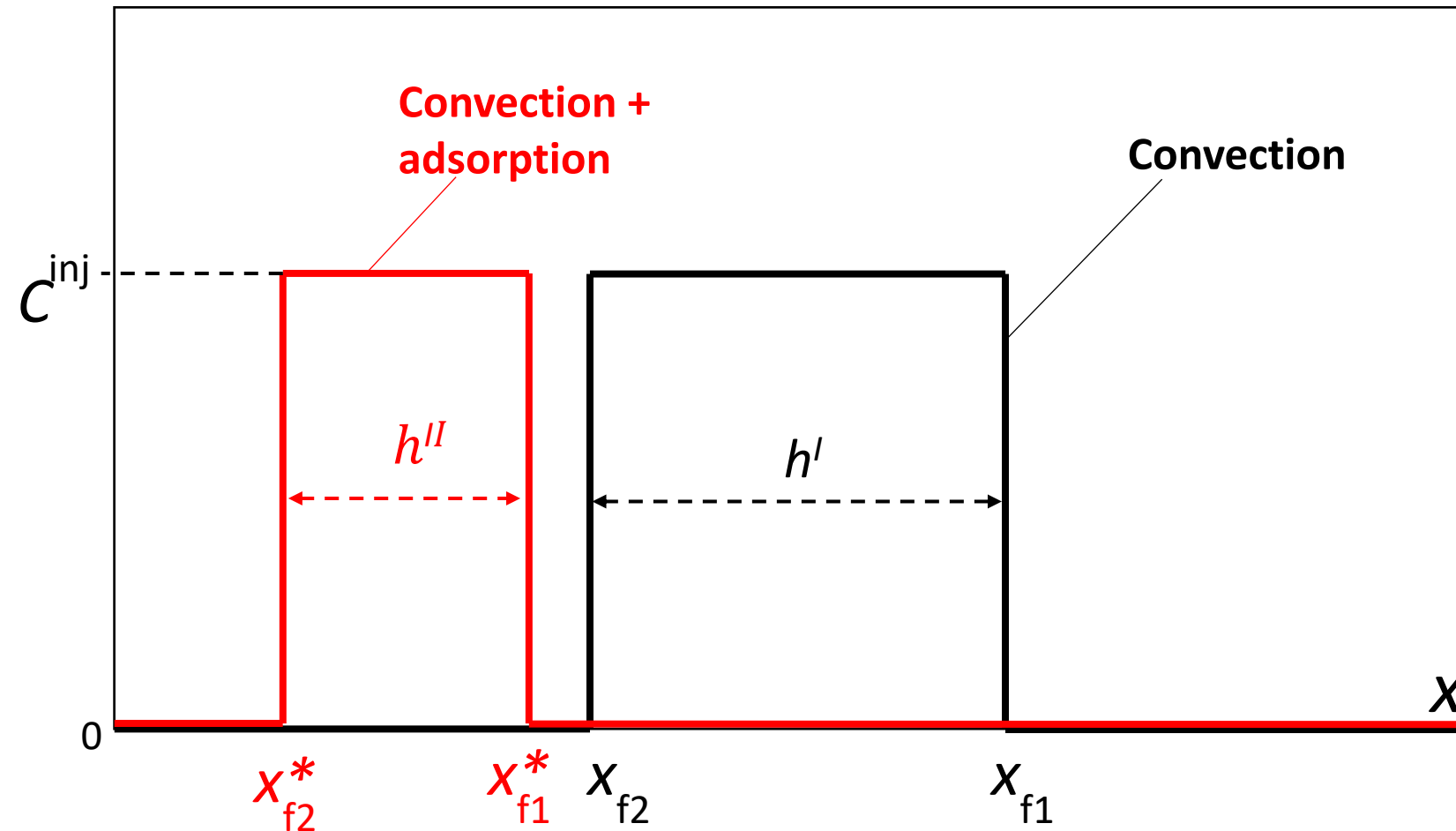
$$A\phi L^* = Al \longrightarrow L^* = l / \phi$$

Tous les autres paramètres sont donnés directement.

3. Solution du problème: cas sans diffusion

Nous savons la solution du problème pour le cas de convection pure sans adsorption.

Pour ajouter l'adsorption, nous pouvons utiliser le fait que l'adsorption diminue la vitesse de convection.



La solution a deux fronts. Le front arrière apparaît après le temps de pénétration. Donc, la durée de sa vie à l'intérieur de l'échantillon est $(t - t^{inj})$:

$$x_{f1} = Ut \qquad x_{f1}^* = \frac{U}{R}t$$

$$x_{f2} = U(t - t^{inj}) \qquad x_{f2}^* = \frac{U}{R}(t - t^{inj})$$

La largeur de la tranche est:

$$h^I = x_{f1} - x_{f2} = Ut^{inj}$$

$$h^{II} = x_{f1}^* - x_{f2}^* = \frac{U}{R}t^{inj}$$

Par conséquent :

$$h^{II} < h^I$$

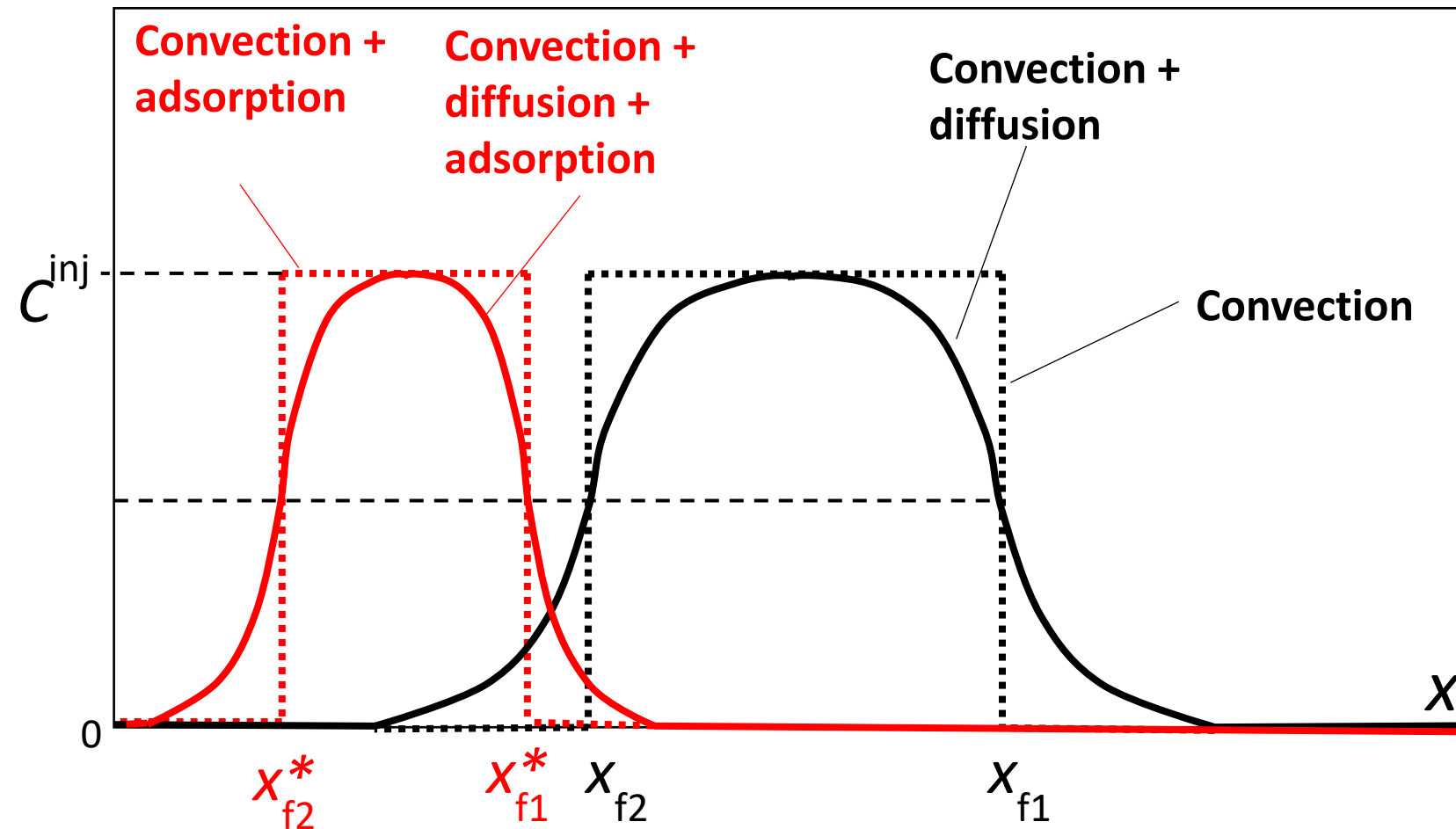
Explication

Ainsi, pour un volume fini injecté, l'adsorption conduit à la diminution de la taille de la tranche: $h^{II} < h^I$

En effet, l'adsorption diminue la masse du soluté dans le liquide, ce qui conduit à la diminution de la taille de la tranche du soluté.

Cependant, la concentration du soluté dans le liquide, C , ne change pas ! (on pourrait attendre qu'elle devrait diminuer). En effet, supposons qu'un volume du soluté est entré dans le milieu poreux. Sa concentration initiale est C . Une partie de sa masse est immédiatement adsorbée et un équilibre s'établit entre le liquide et le solide. Si C diminue à cause d'adsorption, alors la valeur de α diminue aussi, car $\alpha(C)$ est une fonction monotone. Mais ça signifie qu'une partie du soluté est désorbée, ce qui augmente sa concentration dans le liquide. Donc, C ne change pas.

3. Solution du problème: cas avec diffusion



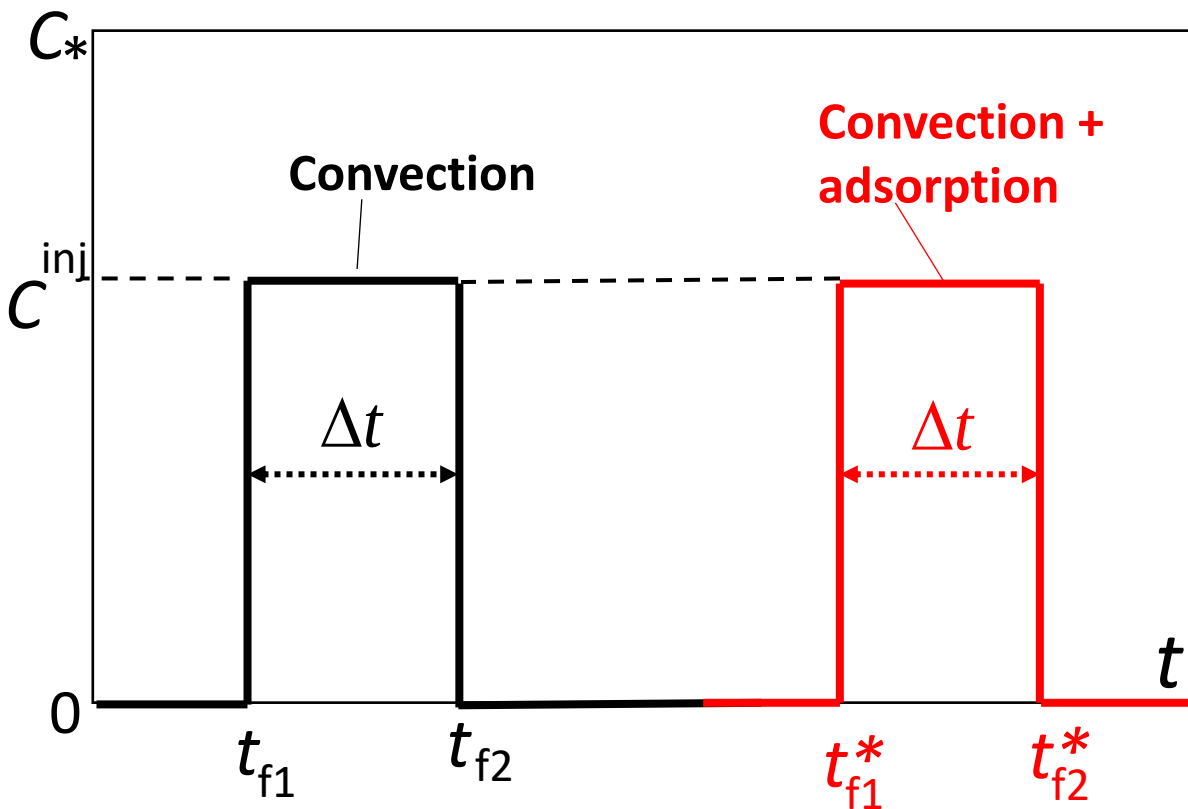
La zone de diffusion est plus large dans le cas sans adsorption

Courbes d'élution

Dans le cas d'un milieu poreux non transparent, on traite les résultats obtenus à la sortie de l'échantillon.

Les courbes "Concentration à la sortie vs. temps" sont appelées les ***courbes d'élution***.

Pour le cas présent sur le graphique précédent, la courbe d'élution aurait la forme suivante (le cas sans diffusion):



C_* La concentration à la sortie.

t_{f1} et t_{f1}^* les moments d'apparition du front avancé de la tranche à la sortie :

$$t_{f1} = \frac{L}{U} \quad \text{etc.}$$

t_{f2} et t_{f2}^* les moments d'apparition du front arrière à la sortie; sont définis par la formule:

$$L = U(t_{f2} - t^{inj}) \rightarrow t_{f2} = \frac{L}{U} + t^{inj} \quad \text{etc.}$$

Pour la largeur de la tranche, on obtient:

$$\Delta t = t_{f2} - t_{f1} = \frac{L}{U} + t^{inj} - \frac{L}{U} = t^{inj} \rightarrow \text{Cas sans adsorption}$$

... $\rightarrow$ Cas avec adsorption

Dans l'Ex. 3, vous devrez montrer que la largeur est identique pour les cas sans adsorption et avec elle !

Exercice 3:

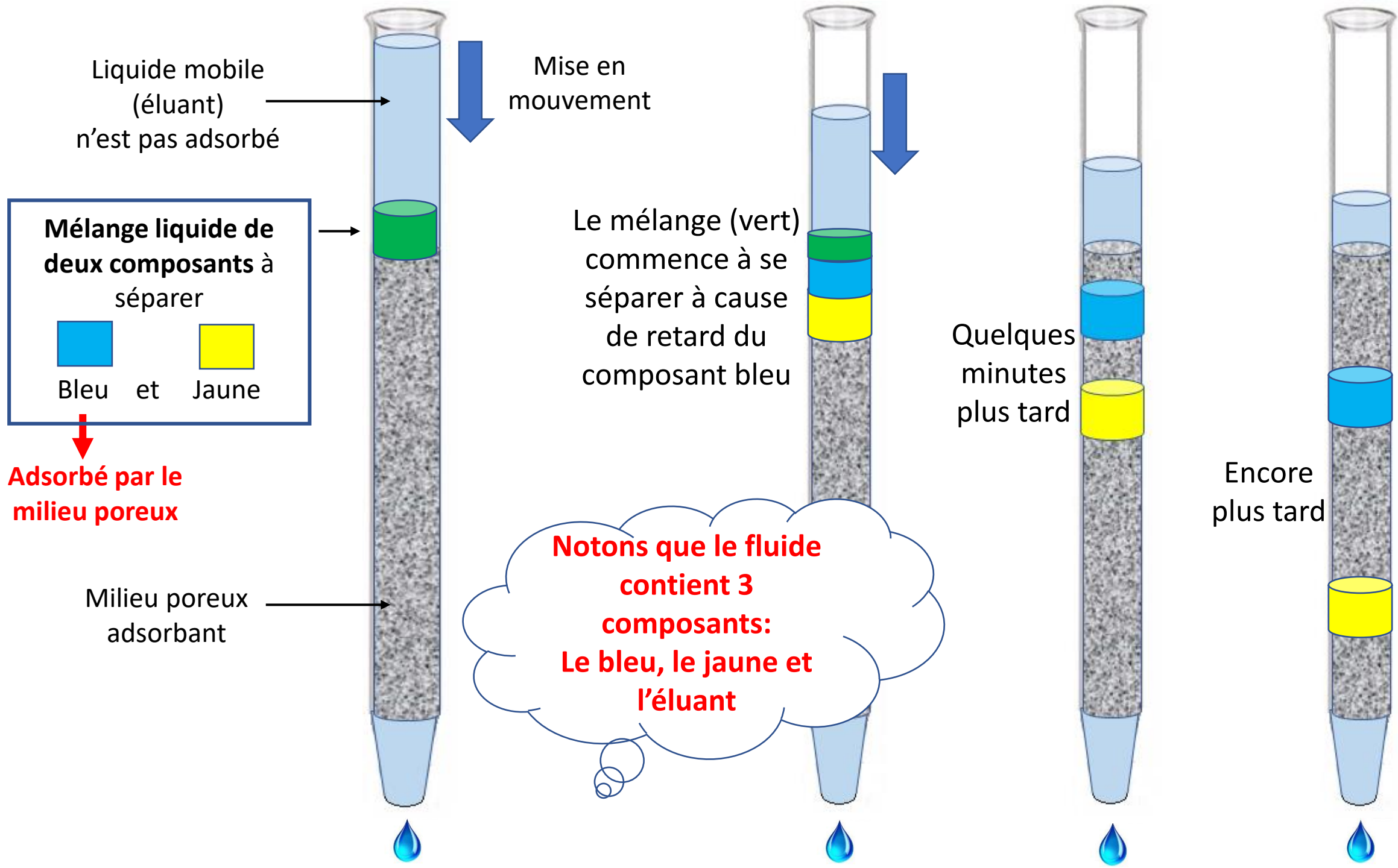
Chromatographie d'adsorption

Principe de la chromatographie

Chromatographie est une méthode expérimentale de séparation des composants chimiques dans un mélange liquide ou gazeux.

La séparation peut être atteinte grâce aux plusieurs effets physiques. Par conséquent, il existe plusieurs types de la chromatographie.

La chromatographie d'adsorption est basée sur l'effet de retard du composant adsorbé. On fait passer un mélange à travers un milieu poreux. Le composant adsorbé sera en retard par rapport à l'autre, de sorte que les composants se sépareront.



Chromatographie pour plusieurs composants

On peut prendre un mélange de plusieurs composants qui ont les différents degrés d'adsorbabilité. Le composant le plus adsorbé sera le plus lent, le composant le moins adsorbé sera le plus rapide, etc. Par conséquent, on arrive à séparer tous les composants.

En effet, le coefficient de retard est défini comme:

$$R = 1 + \frac{\Gamma}{\rho\phi}$$

où Γ est le coefficient d'Henry. Plus le degré d'adsorption est élevé, plus Γ est grand, donc le retard sera plus grand pour le composant plus adsorbé.

