l'adsorption et l'environnement

publié le 01.12.03 |par serge moreau

l'adsorption est un phénomène de surface universel. en effet, toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant les atomes et molécules passant à proximité. les chimistes travaillant sur des réactifs de très haute pureté savent bien la difficulté qu'il y a à éliminer les impuretés adsorbées sur la surface interne de leur montage.

1. introduction

la quantité adsorbée est à peu près proportionnelle à la surface développée en contact avec le milieu fluide (gaz ou liquide). une classe particulière de système adsorbant concerne les adsorbants dit microporeux. ceux-ci possèdent une porosité interne, en quelque sorte repliée, qui peut atteindre de 300 $m^2.g^{-1}$ à 3000 $m^2.g^{-1}$. ces adsorbants peuvent être assez bien décrits comme un mélange de phase solide et de vide à l'échelle du nanomètre ; ils sont constitués de cavités d'une taille de l'ordre du nanomètre réparties dans une phase solide de telle sorte que l'épaisseur de matière séparant deux cavités est de l'ordre de la taille de celles-ci. la taille nanométrique des cavités est un avantage en ce que les forces d'adsorption sont exaltées par le phénomène de confinement qui permet aux surfaces en regard l'une de l'autre d'exercer conjointement une attraction sur les espèces présentes. par contre, il est nécessaire de satisfaire une condition de compatibilité de taille entre la molécule à adsorber et le volume accessible.

certains adsorbants ont la surface des pores qui est en plus fonctionnalisée par des groupements hydroxyles permettant la formation de liaisons hydrogène, tandis que d'autres adsorbants possèdent une structure ionique qui conduit à la présence de champ électrique intense dans les pores.

1.1. physisorption et chimisorption

on distingue la physisorption, qui conserve l'identité aux molécules adsorbées, et la chimisorption qui conduit à la rupture de liaisons chimiques. l'énergie mise en jeu au cours d'un processus de chimisoption est plus conséquente que celle mise en jeu au cours d'un processus de physisorption, soit une enthalpie d'adsorption de l'ordre de 200 $kj.mol^{-1}$ contre 30 $kj.mol^{-1}$. elle peut donc conduire à une purification extrêmement poussée des fluides traités (1 ppb)

les forces de physisorption sont de trois types :

- **les forces de dispersion (van der waals, london) toujours présentes.**
- **les forces polaires résultant de la présence de champ électrique dans les micropores.**
- **les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine.**

l'interaction entre l'adsorbant et la molécule adsorbée va dépendre de l'adéquation entre les propriétés des deux entités (polaire-polaire, non polaire-non polaire), de la masse molaire, de la forme de la molécule.

les forces de chimisorption sont celles de la réactivité des surfaces mises en jeu dans les processus catalytiques, à la différence que les composés formés par adsorption sont stables aux températures mises en jeu.

1.2. les grands types d'adsorbants « physiques »

on distingue cinq grands types d'adsorbants « physiques » : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice, les argiles activées.

il se fabrique environ 150 000 $t.an^{-1}$ de zéolithes pour adsorption, 400 000 $t.an^{-1}$ de charbons actifs, 75 000 $t.an^{-1}$ d'alumines activées, 400 000 $t.an^{-1}$ d'argiles et 25 000 $t.an^{-1}$ de gels de silice.

1.2.1. les charbons actifs

les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. on peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, acide phosphorique ou chlorure de zinc. les charbons actifs sont des adsorbants organophiles amorphes. leur structure n'est donc pas régulière, contrairement à un cristal. cette structure amorphe se traduit par une répartition continue de taille de pores dont l'étalement (l'écart entre les plus petites et les plus grandes valeurs) peut atteindre plusieurs ordres de grandeur.

1.2.2. les zéolithes

les zéolithes sont des alumino-silicates cristallisés microporeux de formule globale (alo_2 m, $nsio_2$) où m représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et $n \geq 1$. il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. la présence de cations dans les micropores génère des champs électriques de l'ordre de 1010 $v.m^{-1}$, ce qui fait de ces corps de puissants adsorbants polaires.

1.2.3. les alumines activées

les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium $al(oh)_3$ qui conduit à un produit de composition approximative al_2o_3, 0.5 h_2o, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. la surface des pores est couverte de groupements al-oh, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles.

1.2.4. les gels de silice

les gels de silice sont préparés à partir de $si(oh)_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice (suspension dans un liquide, tel que l'eau, de microparticules (20 à 100 nm), appelées micelles, stables car trop petites pour décanter), ou bien par hydrolyse d'un alcoxy-silane. la solution fluide obtenue ne tarde pas à polymériser, ce qui conduit à un gel qui conserve sa structure lâche après rinçage et séchage. les groupements si-oh conduisent à des

liaisons hydrogène. il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique.

1.2.5. les argiles activées

les argiles activées sont des alumino-silicates de formule brute proche des zéolithes, mais de structure cristalline différente. ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage.

2. les procédés à adsorption

les procédés à adsorption « physique » sont très utiles pour la séparation des gaz et la purification des gaz et liquides.

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

les zéolithes possèdent la propriété de séparer les gaz peu condensables (o_2, n_2, ar, ch_4) sur la base de leurs propriétés de polarisabilité et de moment électrique dipolaire ou quadripolaire. de par leur structure cristalline ils présentent des pores de taille et d'orientation bien organisés et peuvent ainsi servir de tamis moléculaires pour séparer les molécules suivant leur taille et leur forme.

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

les critères de performance d'un adsorbant sont :

- la capacité d'adsorption pour les composants à retenir.
- la sélectivité entre les composants à adsorber et les constituants à laisser passer.
- la désorbabilité (capacité à la désorption dans des conditions de température et de pressions acceptables) des composants retenus qu'il est nécessaire de récupérer lorsque l'adsorbant est saturé.

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

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

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

les adsorbants « chimiques » peuvent être soit éliminés, soit plutôt régénérés par action d'un traitement chimique qui rend à l'adsorbant ses propriétés initiales. par exemple, un adsorbant contenant du cuivre métallique peut être employé pour éliminer des traces de dioxygène qu'il captera en formant de l'oxyde cuo, lui-même régénéré par action du

dihydrogène dilué dans le diazote avec formation d'eau.

les critères de performance d'un procédé sont :

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

3. revue des principales applications de l'adsorption liées à la préservation de l'environnement

3.1. production de dioxygène à partir d'air, par procédé à variation de pression (psa)

on utilise les propriétés des zéolithes. en effet, ils peuvent séparer les gaz n_2 et o_2, grâce à la polarité plus forte de n2. la zéolithe capte le diazote et laisse passer le dioxygène. en amont du lit de zéolithe est placé un lit d'alumine dont la fonction est d'arrêter l'eau, qui n'est pas désorbable sur la zéolithe. en fait, l'argon n'est pas séparé du dioxygène, et il passe un peu de diazote, si bien que la pureté finale du gaz produit est de 90% à 93%.

le dioxygène ainsi concentré peut être utilisé dans des brûleurs, à la place de l'air, avec les avantages d'une température plus élevée, donc une meilleure utilisation de la chaleur, et d'une absence d'oxydes de diazote dans les fumées. un exemple important est leur utilisation dans les fours à verre.

le dioxygène peut aussi être utilisé, tel quel ou enrichi en ozone, pour le traitement d'eau où il oxyde les impuretés organiques sans laisser de résidus indésirables ou le blanchiment des pâtes à papier, à la place du dioxyde de chlore.

3.2. production de dihydrogène pur par procédé à variation de pression (psa)

l'industrie des carburants doit produire des essences à indice d'octane élevé et ne contenant que des traces d'impuretés telles que le soufre. deux procédés jouent un grand rôle dans ce contexte : l'hydrocraquage qui consiste à fractionner les molécules d'hydrocarbures lourds pour en faire des carburants à haut indice d'octane, et l'hydrodésulfuration qui consiste à casser la liaison carbone-soufre pour éliminer ce dernier sous forme inorganique. on arrive ainsi à une utilisation plus rationnelle des coupes pétrolières et l'on réduit les rejets d'oxyde de soufre lors de leur combustion.

les procédés mis en oeuvre font appel à des catalyseurs particulièrement sensibles aux poisons tels que soufre, oxygène, chlore, et le dihydrogène utilisé doit donc être très pur. le procédé psa récupère les gaz riches en dihydrogène (plus de 40%) et en tire un gaz pur à mieux que 99.999%. les autres composés tels que des hydrocarbures sont récupérés pour fournir un gaz combustible bon marché.

le dihydrogène est aussi envisagé comme vecteur d'énergie pour la propulsion électrique

dans les transports urbains, suivant le principe de la pile à combustible. le bon fonctionnement de cette dernière dépend beaucoup de la pureté du dihydrogène utilisé et, là encore, la production de dihydrogène pur par psa est particulièrement bien adaptée.

3.3. purification de gaz par procédé à variation de température

l'adsorption permet de purifier les gaz jusqu'à des niveaux inférieurs à la partie par millions (ppm). l'adsorbant et les conditions de sa mise en oeuvre dépendent du gaz et des impuretés à traiter. par exemple, on élimine les vapeurs organiques présentes dans l'air par adsorption sur du charbon actif ou des zéolithes hydrophobes dans le cadre des procédés mettant en jeu des solvants organiques (teintureries, cabines de peinture, synthèse organique). on purifie aussi le gaz carbonique utilisé dans les boissons gazeuses pour éliminer toutes les impuretés présentes dans les sources naturelles.

les procédés très exigeants en pureté, par exemple l'industrie électronique ou la catalyse qui permet d'améliorer le rendement ou la productivité des procédés chimiques ou pétrochimiques, font largement appel à l'adsorption qui reste un des meilleurs moyens de purifier les gaz. dans ces cas, la chimisorption peut être employée.

3.4. purification de liquides par adsorption

les applications sont multiples. on trouve par exemple :

- le traitement des eaux potables sur lit de charbon actif granulaire pour enlever les goûts et odeurs résiduelles.
- la décoloration des liqueurs de sucrerie pour obtenir un sucre blanc.
- l'élimination de polluants dans les eaux résiduaires industrielles ou alimentaires.

3.5. récupération du gaz carbonique des fumées industrielles

certains adsorbants, tels que les zéolithes ou les charbons actifs, pourraient être employés pour adsorber le co2 issu de la combustion des hydrocarbures, et le désorber sous une forme pure facilitant son stockage.

4. références bibliographiques pour approfondir

- r. m. barrer. *zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves*. academic press. 1978.
- d. w. breck. *zeolite molecular sieves*. john wiley and sons. 1974.
- h. jankowska. a. swiatkowski. j. choma . *active carbon*. ellis horwood limited. 1991.
- c. misra. *industrial alumina chemicals*. acs monograph 184 . 1986.
- r.c. bansal. j.-b. donnet. f. stoeckly. *active carbon*. marcel dekker inc. 1988.

- d.m. ruthven. *principles of adsorption and adsorption processes*. john wiley and sons. 1984.
- r. t. yang. *gas separation by adsorption processes*. butterworths. 1987.
- m. suzuki. *adsorption engineering*. elsevier. 1990.

CRÉDITS

AUTEUR(S)/AUTRICE(S)

serge moreau

expert groupe air liquide - adsorption et adsorbants

RELECTURE SCIENTIFIQUE

hélène soyer

professeure agrégée de chimie

MISE EN LIGNE

edith thummen

professeure agrégée de chimie, conceptrice et responsable éditoriale du site culturesciences-chimie de 2002 à 2004 en collaboration avec d. jaouen et j.b. baudin, et avec le soutien des membres du département de chimie de l'ens. enseignante en cpge depuis 2004.