

# SORPTION ET DIFFUSION DE L'HEXANE DANS LES TOURTEAUX DE COLZA SECS

M.NAIHA et M.ROQUES - E.N.S. DES INDUSTRIES CHIMIQUES  
1, Rue Grandville - F 54042 NANCY CEDEX

J. BRIFFAUD et G. VERMEERSCH - OLEAGRI RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT  
15, Avenue George V - 75008 PARIS

## Résumé

Le but de cette étude est d'améliorer les connaissances fondamentales sur le couple tourteau-hexane.

Un réseau d'isothermes d'adsorption-désorption d'hexane à l'état de vapeur sur le tourteau de colza sec a été déterminé par thermogravimétrie. Il est réversible et paraît indépendant de la granulométrie du produit.

Par ailleurs, la diffusion interne au produit est d'une part extrêmement difficile : les coefficients de diffusion sont très faibles, et d'autre part fortement dépendante de la température.

## Nomenclature

- a : Rayon équivalent des particules, cm.
- D : Coefficient de diffusion interne fonction de la température T et du taux de recouvrement  $\bar{Q}$ ,  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .
- $D_0$  : Limite pour T donnée du coefficient D lorsque  $\bar{Q}$  tend vers 0,  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .
- $D_{\infty}$  : Limite de  $D_0$  lorsque T tend vers l'infini ( $\frac{1}{T} \rightarrow 0$ ),  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .
- $P_e$  : Pression d'hexane à l'équilibre, mmHg. (1 mmHg = 133,32 Pa)
- $Q, Q_{\infty}$  : Quantité totale d'hexane adsorbée à T et  $P_e$  données, mg/Kg produit sec (ppm).
- $Q_t$  : Quantité d'hexane adsorbée à l'instant t à T et  $P_e$  données, ppm.
- $\bar{Q}$  : Moyenne des quantités d'hexane adsorbées entre deux pressions de l'isotherme, ou taux de recouvrement moyen, ppm.
- R : Constante des gaz parfaits.
- T : Température, °C ou K.
- t : Temps, s.

## Introduction

Les tourteaux déshuilés obtenus après extraction de l'huile de colza par le solvant hexane contiennent encore 25 à 35 % de ce dernier. Dans le but de réduire au maximum la teneur du produit en hexane (désolvantation) et d'effectuer en même temps un traitement thermique (toasting), ces tourteaux pénètrent dans des tours multi-étagées appelées désolvanteur-toaster (D.T.).

Dans un D.T. le tourteau suit un trajet descendant d'étage en étage et perd progressivement son solvant. Pour chaque étage, le tourteau est brassé et reçoit une certaine quantité de chaleur par conduction à travers la sole chauffée ainsi que directement par injection de vapeur au sein du lit. Le rôle de la vapeur est également d'entraîner le solvant et d'humidifier le tourteau. A chaque étage correspond une sortie du mélange vapeur d'eau-hexane.

L'objectif est d'obtenir en bas du D.T. un tourteau à 500 ppm d'hexane au maximum. Pour cela il faut optimiser les paramètres de chacun des étages (température, temps de séjour, débit et température de vapeur). Une connaissance précise de l'équilibre thermodynamique tourteau-hexane est nécessaire, elle indiquera la limite possible de la désolvantation dans des conditions déterminées. De plus, l'évaluation de la vitesse de diffusion interne du solvant dans le produit permettra de déterminer les quantités relarguées en fonction du temps.

Devant l'absence presque complète de données sur le couple tourteau-hexane, il nous a semblé intéressant de faire dans un premier temps une étude de l'adsorption-désorption de l'hexane par le produit et des cinétiques de diffusion sur un tourteau de colza sec. Dans un deuxième temps on se proposera d'étudier l'influence de la vapeur d'eau. Les résultats présentés ici concernent les tourteaux secs (0 % humidité), une gamme de température 40°-105°C et des pressions de vapeur inférieures à 15 kPa (100 mmHg).

## Méthode expérimentale

Pour la détermination des isothermes et des cinétiques nous préconisons une méthode thermogravimétrique sous atmosphère statique contrôlée. Nous avons utilisé une thermobalance Ugine-Eyraud qui permet de suivre en continu la prise en poids de l'échantillon initialement sec, en présence de vapeur d'hexane.

## Résultats concernant l'équilibre d'adsorption

Sur un échantillon A de tourteau de colza sec de diamètre moyen 350  $\mu\text{m}$ , nous avons réalisé le réseau d'isothermes d'adsorption-désorption représenté sur la figure 1. L'observation de ce réseau montre que d'une part les isothermes sont de type I dans la classification B.E.T. (1,2,3) et sont bien représentées par le modèle

de Langmuir dans la zone de pression d'équilibre étudiée (jusqu'à 15 kPa), et que d'autre part les phénomènes d'adsorption et désorption sont réversibles (60°, 75° et 90°C).

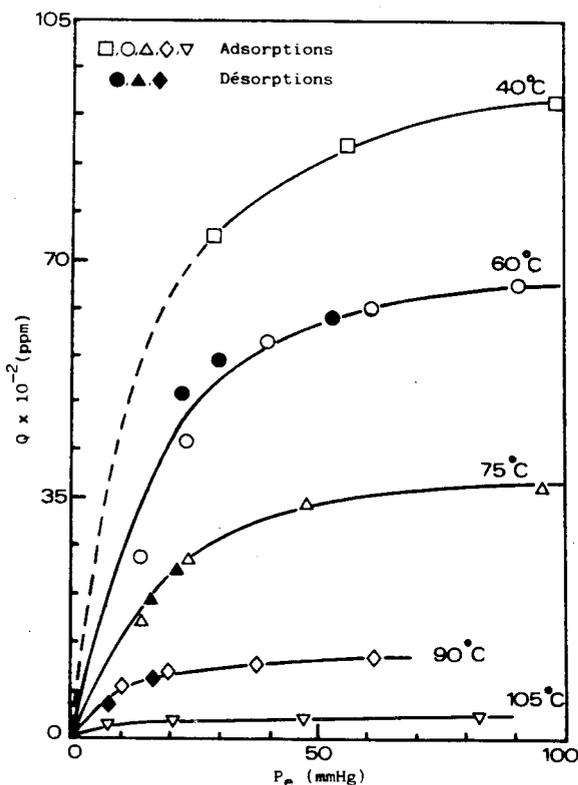


Fig.1 - Réseau d'isothermes d'adsorption-désorption de vapeur d'hexane sur l'échantillon A Humidité = 0

échantillons fixent bien à l'équilibre la même quantité de vapeur d'hexane à une température et pression données.

D'autre part, la disposition du produit en couches ou en grains isolés à l'intérieur de la cellule d'adsorption n'a pas d'influence également sur l'équilibre tourteau-hexane.

Enfin, les manipulations réalisées sont très lentes : l'équilibre thermodynamique est atteint après un temps considérable (plusieurs jours à 75°C).

#### Résultats concernant la diffusion interne

Nous avons évalué pour l'échantillon de tourteau à 350  $\mu\text{m}$  de diamètre moyen l'ordre de grandeur du coefficient global  $D$  de diffusion interne au produit sous la forme du paramètre  $\frac{D}{a^2}$  fonction de

L'enthalpie d'adsorption  $\Delta H_{\text{ads}}$  est estimée à l'aide de la relation de Clausius-Clapeyron (2,3) :

$$\left[ \frac{\partial (\text{Log } P_e)}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} \right]_Q = \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{R}$$

et vaut  $36 \text{ kJ.mole}^{-1}$ , ce qui correspond logiquement à l'ordre de grandeur de deux liaisons hydrogène. A titre indicatif, l'enthalpie de condensation  $\Delta H_c$  de l'hexane pur à  $72,5^\circ\text{C}$  (température moyenne) est de  $28,8 \text{ kJ.mole}^{-1}$ .

De plus, dans la même zone de pression d'équilibre, l'étude faite sur deux autres échantillons identiques au précédent mais de granulométries supérieures (4), montre que le phénomène de sorption est indépendant de la répartition granulométrique du produit puisque les trois

la pente de la partie linéaire initiale des courbes cinétiques

$$\frac{Q_t}{Q_\infty} \text{ vs } t^{1/2} : \frac{Q_t}{Q_\infty} = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \cdot \left( \frac{Dt}{a^2} \right)^{1/2} \quad (\text{solution simplifiée pour des}$$

temps très petits de l'équation de Fick (5) dans le cas d'une particule sphérique).

Toutes les valeurs de ce paramètre obtenues pour divers taux de recouvrement moyens en hexane et températures d'adsorption sont consignées dans le tableau ci-dessous et montrent que  $\frac{D}{a^2}$  donc le coefficient de diffusion D croît rapidement avec la température à taux de recouvrement donné.

	T (°C)	$\bar{Q}$ (ppm)	$10^7 \cdot \frac{D}{a^2}$ (s <sup>-1</sup> )
Adsorption	40	3675	0,30
		8240	2,40
	60	1375	1,50
		2140	2,50
		5065	4,00
		6080	6,20
	6485	11,40	
75	842	3,00	
90	390	21,80	
105	90	43,70	
Désorption	60	6400	9,70
		5485	5,45

A taux de recouvrement nul, la relation suivante représente la variation du coefficient de diffusion avec la température :

$$\frac{D_0}{a^2} = \frac{D_{00}}{a^2} \cdot \exp \left( \frac{-E}{RT} \right)$$

Il s'agit d'un processus de diffusion activée, l'énergie d'activation E de la diffusion (ou enthalpie de migration) pour le couple tourteau-hexane est donnée par la pente de la droite

$\text{Log} \left( \frac{D_0}{a^2} \right)$  vs  $\frac{1}{T}$  (figure 2) et vaut 80 kJ.mole<sup>-1</sup> pour ce taux de recouvrement.

De plus, pour un échantillon donné, le coefficient de diffusion interne croît régulièrement avec la pression d'hexane à l'équilibre et très vite avec le taux d'imprégnation moyen à température donnée.

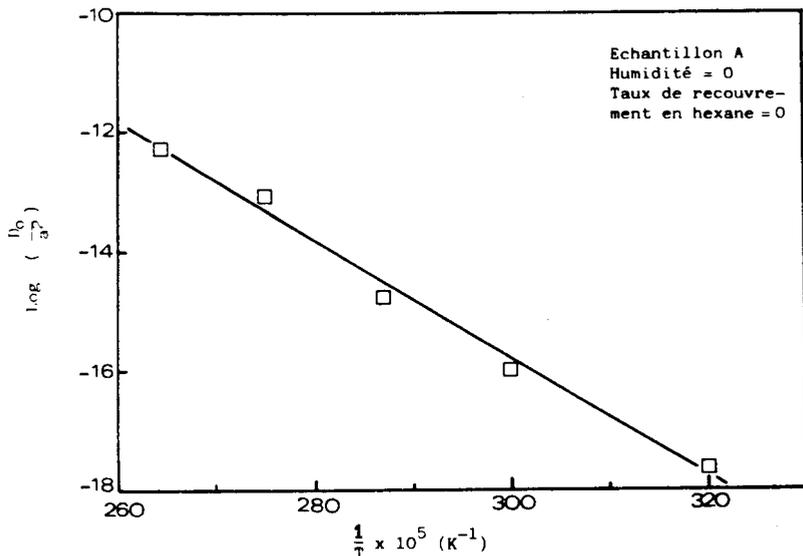


Fig.2 - Variation du coefficient de diffusion interne en fonction de la température :  $D_0 = D_{00} \exp \left( -\frac{E}{RT} \right)$   
 $E = 80 \text{ kJ. mole}^{-1}$

Enfin, les coefficients de diffusion sont semblables à l'adsorption et à la désorption pour une température donnée, car ils se placent sur une courbe unique quand le taux de recouvrement moyen varie (figure 3).

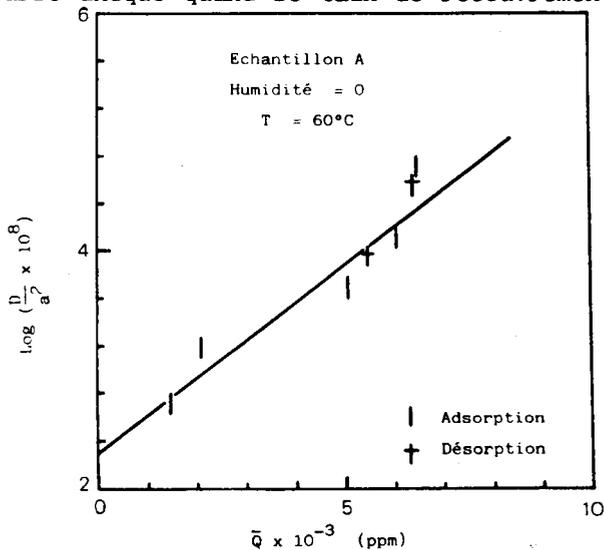


Fig.3 - Variation du coefficient de diffusion interne en fonction du taux de recouvrement moyen en hexane :  $D = D_0 \exp (k \bar{Q})$

## Conclusion

La thermogravimétrie statique à atmosphère contrôlée est une méthode efficace d'étude de l'équilibre tourteau de colza-hexane dans la gamme des pressions inférieures à 15 kPa en l'absence d'humidité ; elle donne accès de plus à la cinétique d'adsorption ou de désorption.

Le modèle de Langmuir représente correctement l'ensemble des isothermes qui sont en outre réversibles. La chaleur isostérique d'adsorption dans le domaine de pression et de température étudié vaut  $36 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , soit environ deux liaisons hydrogène.

Les coefficients de diffusion sont extrêmement faibles ( $10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  environ) mais croissent régulièrement avec la pression d'équilibre et très vite avec la température pour une pression donnée. L'énergie d'activation de la diffusion est considérable ( $80 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).

Ces mesures expliquent pourquoi dans un D.T. il est très difficile d'extraire les dernières traces d'hexane. Pour obtenir des vitesses compatibles avec la pratique il faut augmenter la température mais alors la thermosensibilité du produit fixe une limite. On ne peut contourner cependant la diminution de la cinétique de relargage lorsque les taux de recouvrement diminuent.

La suite de ce travail consistera à compléter le réseau d'isothermes pour des pressions supérieures. Ensuite, il faudra reprendre la même étude dans le but de voir l'influence de la vapeur d'eau (humidité) sur ces phénomènes.

L'ensemble de tous ces résultats doit permettre de déterminer pour chaque plateau du D.T. les conditions opératoires optimum.

## Bibliographie

- (1) BRUNAUER, S., EMMET, P.M., TELLER, E., J. Amer.Chem.Soc., 60, 309 (1938).
- (2) DEFIVES, D., NORMAND, X., "Le Pétrole. Raffinage et Génie Chimique", p.651 (1972).
- (3) PAPIN, R., "Techniques de l'Ingénieur, Chimie-Génie Chimique", p. J 1210-3 et p. J 2730-1.
- (4) NAIHA, M., ROQUES, M., BRIFFAUD, J., Revue Française des Corps Gras, A paraître 1983.
- (5) CRANK, J., "The Mathematics of Diffusion", 2nd Ed., p.89, Oxford University Press, London, 1975.