

CHALEURS DIFFERENTIELLES D'ADSORPTION DE L'ANHYDRIDE CARBONIQUE SUR DIFFERENTS TAMIS MOLECULAIRES

P. CARTRAUD, B. CHAUVEAU, M. BERNARD et A. COINTOT

*Laboratoire de Chimie-Physique, Université de Poitiers, 40, Avenue du Recteur Pineau,
86022 Poitiers, France*

(Reçu le 3 Juillet, 1976)

Differential heats of adsorption of CO₂ by sodic mordenite and several molecular sieves (NaX, NaY, HZ, Na_{0.25}Ca_{0.375}A) are measured calorimetrically.

For the first zeolite, a wide range of temperature and pressure is studied: $-77^{\circ} < T < +120^{\circ}$ and $10^{-2} < P < 760$ torr; for the other zeolites, in the same range of pressure, but at $+60^{\circ}$ only.

Generally the curves show a maximum separating two adsorption ranges. First, the high differential heat values characterize the appreciable interaction of the quadrupole moment of the molecule with the cations of the zeolite. The considerable variations of the differential heat reveal the heterogeneous nature of zeolitic surfaces.

Le comportement des gaz au cours de l'adsorption au voisinage de leur température critique est un phénomène particulièrement intéressant. L'anhydride carbonique possède des caractéristiques telles qu'il permet une étude sur un large domaine de température et de pression.

Les chaleurs d'adsorption de l'anhydride carbonique par la mordenite et différentes zéolithes synthétiques ont été mesurées par calorimétrie directe, la mesure expérimentale apparaissant préférable à la détermination à partir des isostères et de la relation de Clausius-Clapeyron.

L'allure des courbes et leur évolution avec la température permettent de caractériser l'aspect énergétique de l'adsorption et de donner des renseignements sur la nature des interactions adsorbant-adsorbat.

Méthodes expérimentales

Appareillage

Le dispositif mis au point permet de mesurer simultanément les quantités adsorbées et les effets thermiques correspondants de 10^{-2} à 5 torr. Il a consisté à coupler un appareil volumétrique d'adsorption classique à un microcalorimètre (Figure 1).

Les quantités adsorbées sont déterminées à partir des variations de pression, les différents volumes de l'appareillage étant connus. Les chaleurs d'adsorption sont également mesurées jusqu'à 1 atmosphère. Au-dessus de 5 torr et jusqu'à 1

atmosphère, les quantités adsorbées ont été déterminées par thermogravimétrie [1]. Le microcalorimètre utilisé est un appareil différentiel du type fluxmètre, conçu et mis au point par Barberi [2].

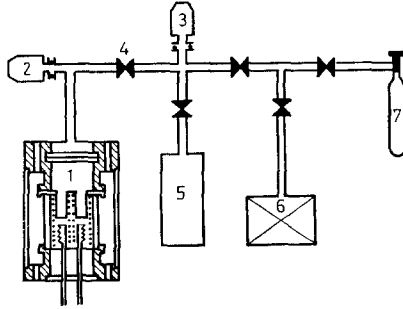


Fig. 1. Appareil d'adsorption volumétrique couplé au microcalorimètre. 1 microcalorimètre; 2 et 3 capteurs de pression; 4 microvanne d'introduction du gaz; 5 réserve de gaz; 6 rampe à vide; 7 bouteille de stockage du gaz

Les tamis moléculaires utilisés

Notre étude a porté sur cinq zéolithes:

– Deux échantillons de mordénite synthétique: la mordénite sodique et la mordénite acide où tous les ions sodium ont été substitués par des protons.

Ces échantillons ont été fournis par la C.E.C.A. [3].

Leur structure a été déterminée par Meier [4] et leurs propriétés d'adsorption décrites précédemment [1].

– Trois échantillons: NaX et NaY dont les structures sont celles de la faujasite [5] et $\text{Na}_{0.25}\text{Ca}_{0.375}\text{A}$ dont la structure est celle de la sodalite [4]. Ils ont été fournis par la Société *Union Carbide*.

Grandeurs mesurées et précision

La procédure habituellement suivie en calorimétrie directe consiste à mesurer la quantité de chaleur ΔQ correspondant au nombre de moles adsorbées Δn . La grandeur $\frac{\Delta Q}{\Delta n}$ sera d'autant plus proche de la chaleur différentielle d'adsorption

$\frac{dQ}{dn}$ que l'incrément Δn sera petit. Les mesures sont conduites de telle sorte que les quantités adsorbées sont de l'ordre de 10^{-4} mole par gramme de zéolithe anhydre et les effets thermiques correspondants de 1 cal.

Les quantités adsorbées sont obtenues avec une précision de 5% environ et les effets thermiques de 10%, précision généralement obtenue suivant ce procédé en calorimétrie.

Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux relatifs aux chaleurs différentielles d'adsorption ont été déterminées de 10^{-2} à 760 torr dans un domaine de température compris entre -77 et $+120^\circ$ pour la mordénite sodique et la seule température de 60° pour les autres échantillons.

Les courbes obtenues sont représentées sur les figures 2 et 4.

Les quantités de chaleur sont portées en kcal par mole de gaz adsorbé et par gramme d'adsorbant anhydre en fonction du nombre de moles adsorbées par gramme de zéolithe anhydre.

Discussion

La mordénite sodique

Les courbes représentant les chaleurs différentielles d'adsorption Q_D sont distinctes pour chaque température et présentent une allure générale identique.

Allure des courbes

Trois parties peuvent être distinguées:

- pour les premières molécules adsorbées, la chaleur différentielle présente une valeur élevée puis décroît,
- elle croît et passe par un maximum,
- elle décroît de façon régulière pour tendre vers une valeur constante.

a) - *Domaine des premières molécules adsorbées.*

Les forces susceptibles d'intervenir entre la molécule d'adsorbat et l'adsorbant sont:

- les forces de dispersion (forces attractives de London): F_D ,
- les forces de polarisation F_P en relation avec la polarisabilité de la molécule adsorbée,
- les forces de répulsion: F_R ,
- les forces d'interactions entre le champ électrique permanent régnant à l'intérieur des canaux et le moment quadripolaire de la molécule adsorbée: F_Q .

Les énergies correspondantes à chacune de ces forces sont: Φ_D , Φ_R , Φ_P , Φ_Q . Barrer et Gibbons [6] ont effectué un calcul théorique de ces différentes énergies pour la molécule de CO_2 adsorbée par la faujasite échangée avec différents cations et ceci dans le cas des premières molécules adsorbées sans interaction entre elles.

Dans tous les cas, les calculs montrent que l'énergie prépondérante est celle provenant de l'interaction entre le champ électrostatique créé par le réseau zéolithique et le moment quadripolaire de la molécule CO_2 .

Ce type d'interaction particulièrement important semble lié plus à la nature de la molécule de CO_2 qu'à la nature de l'adsorbant et doit être à l'origine des valeurs initiales élevées de la chaleur différentielle. Le champ électrostatique à l'intérieur des canaux est plus élevé au voisinage des ions sodium qui assurent l'électroneutralité du cristal.

Ces ions doivent constituer des sites d'adsorption préférentiels fortement énergétiques, conduisant à une adsorption fortement localisée.

Compte tenu des variations importantes de Q_D , ces courbes mettent en évidence la nature hétérogène de l'adsorbant aux températures les plus élevées.

b) – *Domaine correspondant au maximum.*

Lorsque les sites d'adsorption les plus énergétiques sont occupés, les interactions entre molécules adsorbées grandissent et tendent à faire augmenter Q_D . Ce maximum très prononcé doit être la conséquence d'interactions grandissantes jusqu'à l'établissement d'un nouveau mode d'adsorption suivant des caractéristiques énergétiques différentes. Ce type de maximum particulièrement prononcé et qui apparaît bien avant le remplissage total des micropores a été également observé par Kington et MacLeod [7] lors de l'adsorption de CO_2 par la chabazite à 0° .

Ce second domaine est donc caractéristique d'une forte interaction adsorbant-adsorbé avec réarrangement des molécules adsorbées conduisant à une adsorption aux caractères énergétiques différents.

c) – *Décroissance régulière de la chaleur différentielle.*

Dans cette partie de la courbe, les chaleurs différentielles décroissent lentement pour tendre vers une valeur pratiquement constante pour chaque température.

Quelle que soit la température, le solide apparaît énergétiquement homogène dans ce domaine. Les valeurs de la chaleur différentielle s'apparentent à une chaleur de liquéfaction traduisant le passage des molécules d'une phase gazeuse à une phase liquide.

On peut conclure en examinant ces courbes à l'existence de deux domaines, le premier caractéristique d'une adsorption par sites d'énergie élevée, le second caractéristique d'une adsorption non localisée. Le changement de mode d'adsorption se situe au niveau du maximum avec des interactions adsorbant-adsorbé.

Influence de la température

L'observation essentielle mise en évidence par la figure 2 est constituée par le fait que les courbes sont distinctes pour chaque température.

Peu de travaux ont pu nous éclairer sur l'influence de la température. Citons le cas de l'adsorption d'ammoniac par la zéolithe Na A où les courbes sont également distinctes pour chaque température [8].

Examinons l'influence de la température au niveau des trois parties distinguées précédemment sur les courbes.

a) – Pour les premières molécules adsorbées, beaucoup d'auteurs ont utilisé le terme "chaleur initiale", valeur généralement obtenue par extrapolation de la courbe $Q_D = f(n)$ pour $n = 0$. Dans le cas de la mordénite sodique, les chaleurs différentielles sont élevées pour les premières molécules adsorbées et de plus présentent des variations importantes. Il apparaît donc difficile d'extrapoler la courbe pour déterminer la chaleur initiale. Qualitativement, il apparaît cependant

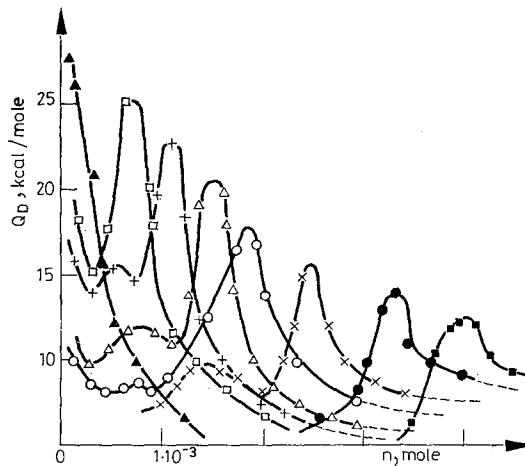


Fig. 2. Chaleurs d'adsorption de l'anhydride carbonique par la mordénite sodique: ■ -77° , ● -30° , × 0° , ○ 20° , △ 40° , + 60° , □ 80° , ▲ 120°

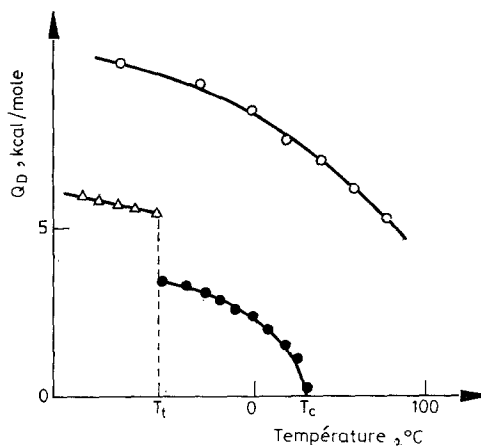


Fig. 3. Variations de la chaleur différentielle q_{DL} (○), de la chaleur de sublimation (△), de la chaleur de vaporisation (●) en fonction de la température

que la valeur initiale est d'autant plus importante que la température est élevée. Il semble donc que les sites d'adsorption sont plus énergétiques à température élevée et la surface plus hétérogène.

b) – Dans le domaine du maximum caractéristique de fortes interactions adsorbant-adsorbat, les chaleurs différentielles augmentent avec la température.

Avec l'augmentation de température, les mouvements des molécules adsorbées deviennent plus intenses dans la limite des degrés de liberté permis par l'adsorption ainsi les interactions entre molécules adsorbées seraient plus importantes, et les chaleurs varieraient dans le même sens.

Tableau 1

Valeurs du taux de remplissage θ correspondant au maximum en fonction de la température

Température, °C	-77	-30	0	20	40	60	80	120
$n_o \times 10^3$, mole g ⁻¹	4.39	3.98	3.77	3.64	3.45	3.30	3.11	2.73
$n_M \times 10^3$, mole g ⁻¹	4.0	3.3	2.5	1.9	1.5	1.1	0.7	0.15
θ	0.91	0.83	0.66	0.51	0.43	0.33	0.22	0.05

c) – Dans le dernier domaine, la chaleur différentielle tend vers une limite Q_{DL} , cette valeur dépend de la température. La figure 3 représente les variations de Q_{DL} en fonction de la température.

La courbe obtenue ne présente aucune discontinuité au passage du point triple et du point critique et présente une allure comparable à celle relative à la chaleur de liquéfaction.

On peut donc conclure qu'aucun changement dans le mode d'adsorption n'intervient dans ce domaine quelle que soit la température.

d) – Au lieu de représenter les chaleurs différentielles en fonction du nombre de molécules adsorbées n , il est possible de porter en abscisses le taux de remplissage

θ défini par la relation: $\theta = \frac{n}{n_o}$, n_o étant le nombre maximal de moles adsorbées à

la température T déterminé expérimentalement à l'aide des isothermes réalisées jusqu'à 50 atm [9]. Le Tableau 1 représente les valeurs de θ correspondant au maximum observé sur les courbes de chaleurs différentielles.

On constate que les maximums apparaissent pour des valeurs d'autant plus faibles de θ que la température est élevée. Si l'on envisageait la formation d'une phase condensée au passage du maximum, celle-ci apparaîtrait à des taux de remplissage θ beaucoup plus grands à température élevée et plus faibles à basse température; c'est l'inverse qui est observé.

Par contre une distribution énergétique des sites créée par la température superposée à une distribution numérique fonction de leurs énergies respectives peut être le reflet de telles courbes de chaleurs différentielles.

A une température donnée T , le nombre de sites N_i d'énergie E_i est généralement fonction exponentielle de cette énergie:

$$N_i = C \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$$

C est une constante. Le nombre de sites d'énergie E_i est d'autant plus faible que cette énergie est grande.

Une distribution des sites en fonction de la température, où E_i serait également une fonction de la température, n'a pas été formulée. Nous avons observé des valeurs initiales de Q_D d'autant plus grandes que la température est élevée. Ainsi l'énergie des sites étant grande à température élevée, leur nombre est d'autant plus faible d'après la loi exponentielle de distribution. Par conséquent, à température élevée, les sites sont totalement occupés, pour des taux de remplissage assez bas ($\theta = 0.05$ à $+120^\circ$, $\theta = 0.22$ à $+80^\circ$) où apparaît le maximum.

A basse température, les valeurs initiales de Q_D sont petites traduisant la faible énergie des sites. Ainsi leur nombre est beaucoup plus important et le maximum apparaît pour des valeurs de θ beaucoup plus grandes ($\theta = 0.66$ à 0° C, $\theta = 0.83$ à -30°).

Cette double distribution des sites d'adsorption permet ainsi d'expliquer l'obtention de courbes distinctes et leur évolution avec la température.

Comparaison des chaleurs différentielles d'adsorption entre les différents tamis moléculaires

La figure 4 montre que pour toutes les zéolithes utilisées, les courbes présentent un ou plusieurs maximums, plus ou moins prononcé. La présence de tels maximums au cours du remplissage traduit généralement l'hétérogénéité de la surface.

Pour la pression limite réalisée (760 torr), la chaleur différentielle semble tendre vers une valeur limite identique pour toutes les zéolithes, s'apparentant à une chaleur de liquéfaction.

A l'exception de la zéolithe de type A, la partie des courbes correspondant au début du remplissage est semblable dans tous les cas: la chaleur différentielle est très élevée pour les premières molécules adsorbées, puis décroît; q_D croît à nouveau et passe par un maximum. Ce type de variation semble donc lié plus à la nature de la molécule d'anhydride carbonique et à son moment quadripolaire important qu'à la nature de l'adsorbant.

D'une manière générale, les premières molécules d'anhydride carbonique adsorbées apparaissent fortement liées sur les sites les plus énergétiques.

La courbe relative à la zéolithe de type A où 75% des ions ont été substitués par des ions Ca^{2+} ne présente pas de décroissance pour les premières molécules adsorbées et pour les pressions de travail réalisées. D'autre part, les chaleurs différentielles sont plus faibles que pour les autres zéolithes.

Alors que la courbe relative à la zéolithe NaY présente 3 maximums successifs,

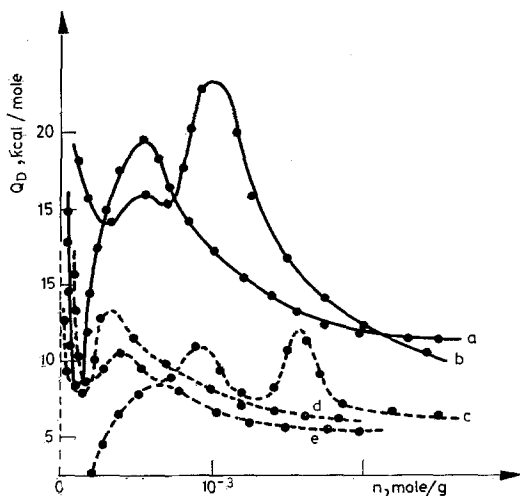


Fig. 4. Chaleurs d'adsorption de l'anhydride carbonique par différents tamis moléculaires: NaX (a), NaZ (b), NaY (c), HZ (d), $\text{Na}_{0.25}\text{Ca}_{0.375}\text{A}$ (e)

toutes les autres courbes présentent un seul maximum. Il faut noter que les cations compensateurs constituant des sites d'adsorption préférentiels sont, de part leur position à l'intérieur du réseau cristallin, de trois types différents pour la zéolithe NaY, alors qu'ils sont tous de même nature pour chacune des autres zéolithes [10].

Conclusion

La mesure des chaleurs différentielles d'adsorption par calorimétrie directe permet d'apporter des renseignements importants sur la nature des interactions adsorbant-adsorbat.

Deux domaines d'adsorption aux caractéristiques énergétiques différentes ont été mis en évidence dans le cas de la mordénite sodique:

- Un premier reflétant une adsorption fortement localisée et une surface énergétiquement hétérogène, d'autant plus que la température est élevée,
- Un deuxième caractérisé par des sites d'énergie équivalente et peu élevée par rapport au premier domaine.

Le passage entre les deux domaines se manifeste par un maximum intense sur les courbes de chaleur différentielle, caractéristique de fortes interactions entre molécules adsorbées. L'évolution de ce maximum et des courbes de chaleur différentielle avec la température permet de supposer l'existence d'une double distribution des sites:

- l'une fonction de la température, où son élévation entraîne la formation de sites de très forte énergie,

— l'autre fonction de l'énergie respective de ces sites où les plus énergétiques sont les moins nombreux.

La comparaison des courbes de chaleur différentielle entre différentes zéolithes met en évidence le comportement général de la molécule d'anhydride carbonique vis-à-vis des zéolithes. Son moment quadripolaire important est responsable d'interactions fortes entre la molécule et les cations compensateurs de la zéolithe pour les premières molécules adsorbées. D'autre part la présence de maximum apparaît générale et traduit l'hétérogénéité des surfaces offertes par les zéolithes vis-à-vis de l'anhydride carbonique.

Bibliographie

1. A. COINTOT, P. CARTRAUD et M. C. VEYSSIÈRE, Bull. Soc. Chim., 1 (1973) 21.
2. P. BARBERI, Microcalorimètre différentiel miniaturisé Note CEA N 1623.
3. CECA — Carbonisations et Charbons Actifs. 78000 Vélizy-Villacoublay, France.
4. W. M. MEIER et D. H. OLSON, Advances in Chemistry Series 101, Molecular Sieves Zeolites, I (1971) 155.
5. D. W. BRECK, W. G. EVERSOLE, R. M. MILTON, T. B. REED et T. L. THOMAS, J. Am. Chem. Soc., 78 (1956) 5963.
6. R. M. BARRER et R. M. GIBBONS, Trans. Faraday Soc., 61 (1965) 948.
7. G. L. KINGTON et A. C. MAC LEOD, Trans. Faraday Soc., 55 (1959) 1799.
8. K. H. SICHHART, P. KOLSCH et W. SHIMER, Advances in Chemistry Series 102, Molecular Sieves Zeolites, II (1971) 132.
9. P. CARTRAUD et A. COINTOT, J. Chim. Phys., 72 (1975) 900.
10. D. W. BRECK, Zeolite molecular sieves. John Wiley and Sons, New York, 1974.

RÉSUMÉ — Les chaleurs différentielles d'adsorption de l'anhydride carbonique par la mordénite sodique et différents tamis moléculaires (NaX, NaY, HZ, Na_{0,25}Ca_{0,375}A) ont été mesurées par calorimétrie.

Pour la mordénite sodique, l'étude a porté sur un large domaine de température et de pression: $-77 < T < +120^{\circ}$, $10^{-2} < P < 760$ torr; pour les autres zéolithes, dans le même domaine de pression et à 60° seulement.

Généralement les courbes présentent un maximum traduisant un changement dans le mode d'adsorption. Les valeurs élevées des chaleurs différentielles pour les premières molécules adsorbées caractérisent l'interaction importante entre le moment quadripolaire de la molécule de CO₂ avec les cations de la zéolithe. Les variations importantes de la chaleur différentielle mettent en évidence la nature hétérogène des surfaces zéolithiques.

ZUSAMMENFASSUNG — Die Differential-Adsorptionswärmen von CO₂ an Natrium-mordenit und verschiedenen Molekularsieben (NaX, NaY, HZ, Na_{0,25} Ca_{0,375} A) wurden kalorimetrisch bestimmt.

Das erste Zeolith wurde in einem weiten Temperatur- und Druckbereich untersucht ($-77^{\circ} \text{C} < T < +120^{\circ}$, $10^{-2} < P < 760$ torr), die anderen Zeolithe in demselben Druckbereich, jedoch nur bei 60° .

Im allgemeinen weisen die Kurven ein Maximum auf, das zwei Adsorptionsbereiche trennt. Der hohe Wert der Differentialwärmen charakterisiert die bedeutende Wirkung der Quadrupolmomente des Moleküls auf die Kationen der Zeolithe. Die bedeutenden Änderungen der Differentialwärme zeigen die heterogene Beschaffenheit der Zeolithoberflächen.

Резюме — Калориметрически измерены дифференциальные теплоты адсорбции CO_2 на натриевом мордените и на некоторых молекулярных ситах (NaX , NaY , H_3 , $\text{Na}_{0,25}\text{Ca}_{0,375}\text{A}$). Для первого цеолита изучения были проведены в широкой области температур и давления: $-77^\circ\text{C} < T < +120^\circ\text{C}$, $10^{-2} < P < 760$ тор. Для других цеолитов — в том же самом интервале давлений, но только при температуре $+60^\circ\text{C}$. В общем, кривые показали максимальное разделение двух адсорбционных областей. Во первых, высокие значения дифференциальных теплот характеризуют значительное взаимодействие квадрупольного момента молекулы с катионами цеолите. Значительные изменения дифференциальной теплоты указывает на гетерогенную природу поверхностей цеолитов.