

## Étude de l'adsorption et de la diffusion de différents hydrocarbures saturés dans le double système poreux de la H-offrétite

G. Joly \* et B. Tyburce

*Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique, URA 350 CNRS, 40, Avenue du Recteur Pineau, 86027 Poitiers Cedex (France)*

(Reçu le 24 avril 1992)

### Résumé

Le système poreux de la H-offrétite est caractérisé par adsorption de *n*-hexane et d'hydrocarbures ramifiés (2-Me-pentane, 3-Me-pentane et isoctane).

Les courbes cinétiques de diffusion des hydrocarbures ramifiés sont bien représentées par un modèle isotherme classique.

Les courbes d'adsorption du *n*-hexane, ont pu être décrites par un modèle simple faisant appel à deux coefficients de diffusion distincts, et par l'application d'un modèle cinétique non isotherme.

## Study of the adsorption and diffusion of saturated hydrocarbons in the porous structure of H-offretite

### Abstract

*n*-Hexane and branched hydrocarbons (2-Me-pentane, 3-Me-pentane and isoctane) are used to define the porous structure of H-offretite.

The uptake curves for branched hydrocarbons are well represented by a classical isothermal model.

Sorption curves of *n*-hexane are describe by a simple model using two diffusion constants and a simplified non-isothermal diffusion model.

### INTRODUCTION

L'offrétite est une zéolithe qui présente un double système poreux: des canaux rectilignes dont l'ouverture est constituée d'anneaux à 12 oxygènes,

---

\* Correspondant.

avec un diamètre d'accès de 6,3 Å; des cages gmélinites, qui débouchent sur les grands canaux par trois ouvertures de forme elliptique de dimension 3,6 Å × 5,2 Å.

Si le diffusant a accès aux cages gmélinites la circulation des molécules est tridimensionnelle.

Cette double sélectivité de forme de l'offrétite la rend à la fois attractive mais également plus complexe, ce qui explique le peu d'études d'adsorption réalisées sur cette zéolithe [1]. Nous nous sommes proposés de mesurer les vitesses de diffusion d'hydrocarbures saturés ayant accès à l'ensemble du système ou seulement aux canaux. La variation des coefficients de diffusion avec la concentration de l'adsorbat a nécessité une détermination préalable des isothermes d'adsorption.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Nous disposons de deux offrétites échangées qui ont été préparées à partir d'une offrétite potassique par échanges successifs avec de l'acétate d'ammonium.

Leurs formules globales ainsi que leurs taux protoniques sont indiqués dans le Tableau 1.

Les mesures gravimétriques ont été réalisées à l'aide d'une microbalance électronique Sartorius. Afin de minimiser les effets dûs au transfert de chaleur, nous avons utilisé de faibles masses d'échantillons de zéolithe (~30 mg) [2].

Les mesures de cinétique d'adsorption sont faites à l'aide de faibles variations de pression de l'adsorbat, c'est à dire dans des conditions de diffusion différentielle. Cependant, du fait du volume important du système [3] ces mesures peuvent être considérées comme étant à pression et volume constants.

Les mesures cinétiques sont faites à 273 et 323 K, préalablement à toute adsorption l'échantillon de zéolithe est deshydraté à 673 K sous un vide de  $10^{-5}$  bar pendant une quinzaine d'heures.

La mesure de l'évolution de température dans les cristallites est étudiée à l'aide d'une balance Setaram, qui comporte un thermocouple placé au niveau de l'échantillon.

TABLEAU 1

Formules globales et taux protoniques des offrétites étudiés

| Zéolithe | $\tau H^+$ | Formule                                     |
|----------|------------|---|
| OFH      | 98         | $K_{0,1} H_{4,0} Al_{4,1} Si_{13,9} O_{36}$ |
| OFH9     | 88         | $K_{0,5} H_{3,6} Al_{4,1} Si_{13,9} O_{36}$ |

## ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les volumes obtenus par adsorption d'azote à 77 K sont respectivement 0,25 et 0,23  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$  pour les deux zéolithes échangées (OFH et OFH9) ce qui est proche de la capacité théorique de l'offrétite soit 0,258  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$  [4].

Par contre, les capacités d'adsorption au *n*-hexane à 273 K sont plus faibles, comme indiqué dans le Tableau 2.

TABLEAU 2

Capacités d'adsorption des offrétites au *n*-hexane à 273 K

|      | $W_0$ ( <i>n</i> -Hexane)<br>( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) |
|------|--|
| OFH  | 0,215  |
| OFH9 | 0,188  |

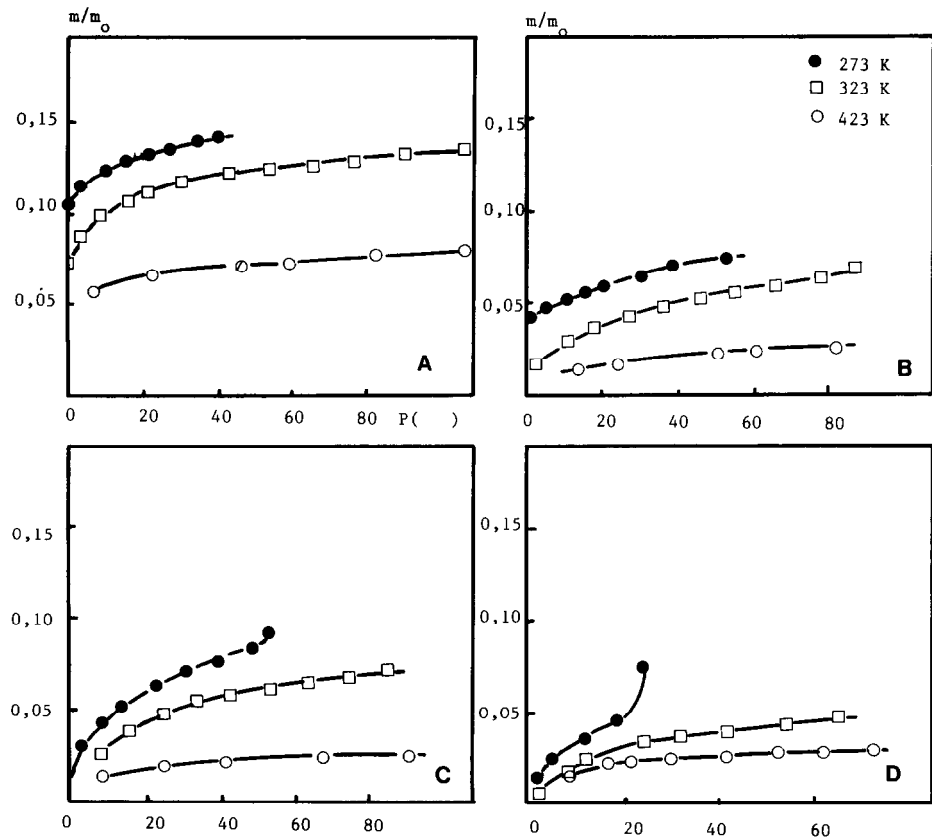


Fig. 1. Isothermes d'adsorption des différents hydrocarbures dans la H-offrétite à: ●, 273 K; □, 323 K et ○, 423 K. A, *n*-hexane; B, 2-Me-pentane; C, 3-Me-pentane; D, isooctane.

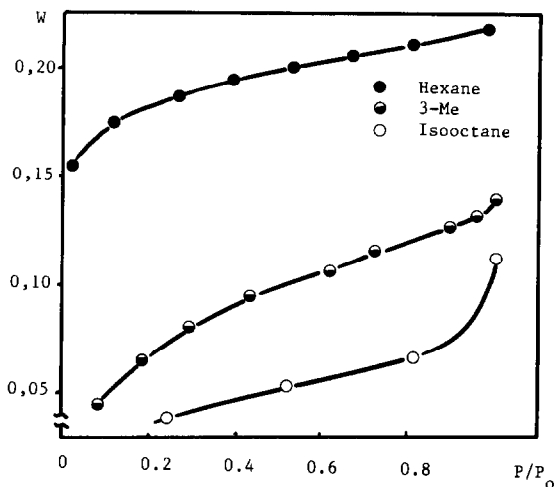


Fig. 2. Volume occupé par chacun des hydrocarbures dans la H-offrétite à 273 K.

Les isothermes d'adsorption du *n*-hexane, du 3-méthylpentane, du 2-méthylpentane et de l'isooctane ont été déterminés à 3 températures: 273, 323 et 423 K.

Les données expérimentales sont regroupées sur les Figs. 1 et 2. On constate une diminution du volume occupé à 273 K avec la ramification de l'hydrocarbure (Tableau 3). En effet, si le *n*-hexane (diamètre 5,6 Å) a accès aux cages gmélinites (3,6 × 5,2 Å) les hydrocarbures ramifiés eux ne peuvent pénétrer que dans les canaux (6,4 Å) [5].

A partir de ces valeurs on peut estimer le volume accessible au *n*-hexane, des canaux principaux: ( $W_c \approx 0,12 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) ainsi que celui des cages gmélinites ( $W_g \approx 0,095 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ).

Ces valeurs qui seront utilisées plus loin pour le tracé des cinétiques d'adsorption sont compatibles avec les données cristallographiques [4].

Tous ces isothermes sont linéarisables à l'aide de l'équation de Langmuir

$$\frac{P}{q} = \frac{1}{Kq_m} + \frac{P}{q_m} \quad (1)$$

où  $q$  est la masse adsorbée en g/g de zéolithe activé,  $q_m$  la quantité

TABLEAU 3

Volumes occupés à 273 K par les divers hydrocarbures

|  | <i>n</i> -Hexane | 3-Me-pentane | 2-Me-pentane | Isooctane |
|--|------------------|--------------|--------------|-----------|
| $W_0 \text{ (cm}^3 \text{ g}^{-1}\text{)}$ | 0,215            | 0,133        | 0,117        | 0,076     |

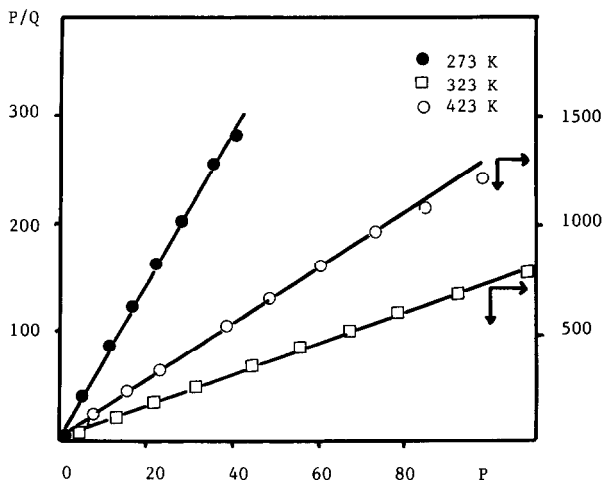


Fig. 3. Isothermes de Langmuir pour le *n*-hexane dans la H-offrétite.

maximum adsorbée. A titre d'exemple l'adsorption de *n*-hexane est représentée sur la Fig. 3.

On constate la bonne corrélation de ce modèle simple et la bonne concordance des valeurs de  $W_0$  à 273 K déterminée à partir de  $q_m$  avec les précédentes (Tableau 4).

TABLEAU 4

Valeurs de  $W_0$  à 273 K déterminées à partir de  $q_m$

|  | <i>n</i> -Hexane | 3-Me-pentane | 2-Me-pentane | Isooctane |
|--|------------------|--------------|--------------|-----------|
| $W_0 = q_m/d$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) | 0,22             | 0,14         | 0,11         | 0,08      |

## CINETIQUES D'ADSORPTION

### Modèles et interprétations théoriques

L'application des lois de Fick à un système isotherme, et en considérant les cristallites de zéolithe comme sphérique et de taille uniforme, conduit à l'équation

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp - \left( n^2 \pi^2 \frac{D}{r_0^2} t \right) \quad (2)$$

où  $M_t$  et  $M_\infty$  sont les masses adsorbées respectivement aux temps  $t$  et à l'équilibre,  $r_0$  le rayon des cristallites et  $D$  un coefficient de diffusion constant.

Cette même équation peut s'écrire

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 6 \left( \frac{D}{r_0^2} t \right)^{1/2} \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \operatorname{ierfc} \left( \frac{nr_0}{\sqrt{Dt}} \right) \right] - 3 \frac{D}{r_0^2} t \quad (3)$$

Pour des temps courts l'équation (3) devient

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{D}{r_0^2} t \right)^{1/2} \quad (4)$$

Par contre, pour des temps longs, on peut ne considérer que le premier terme de l'équation (2) qui peut s'écrire alors

$$\ln \left( 1 - \frac{M_t}{M_\infty} \right) = \ln \frac{6}{\pi^2} - \pi^2 \frac{D}{r_0^2} t \quad (5)$$

Les équations (4) et (5) linéaires respectivement dans les parties initiales et finales sont un moyen simple de déterminer le coefficient  $D$ . Cependant de nombreux paramètres peuvent influencer et il est important de vérifier que les valeurs obtenues à l'aide de ces équations (4) et (5) sont tout d'abord identiques, et ensuite que l'ensemble de la courbe d'absorption est bien décrite par l'équation (2).

Comme nous le verrons plus loin ces coefficients  $D$  seront fonction de la concentration de l'adsorbat.

L'utilisation de l'équation de Darken, permet d'obtenir un coefficient de diffusion corrigé  $D_0$ , indépendant de la concentration

$$D = D_0 \frac{d \ln P}{d \ln C} \quad (6)$$

le terme  $d \ln P / d \ln C$  peut être obtenu à partir des isothermes d'adsorption. Si ceux-ci obéissent à la loi de Langmuir on peut écrire

$$D = \frac{D_0}{1 - \theta} \quad (7)$$

où  $\theta$  est le taux de remplissage de la zéolithe pour l'adsorbat considéré.

Lorsque l'adsorption n'est plus isotherme, un modèle a été proposé par Lee et Ruthven [6], il corrige essentiellement la partie finale de la courbe d'absorption, variation due à la dépendance de l'équilibre avec la température

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{9[(pn \cot pn - 1)/pn^2] \exp(-pn^2 Dt/r_0^2)}{\beta + \frac{1}{3}[pn \cot pn (pn \cot pn - 1)/pn^2 + 1]} \quad (8)$$

où  $pn$  est donné par les racines de l'équation

$$3\beta(pn \cot pn - 1) = pn^2 - \alpha \quad (9)$$

avec

$$\alpha = \frac{ha}{C_s} \cdot \frac{r_0^2}{D}$$

$$\beta = \frac{\Delta H}{C_s} \left( \frac{\partial q}{\partial T} \right)_p$$

avec  $h$ , le coefficient de transfert de chaleur;  $a$ , la surface externe par unité de volume de l'échantillon;  $C_s$ , la chaleur spécifique de l'adsorbant et  $q$ , la concentration de la phase à l'équilibre.

Lorsque  $\alpha$  est grand, pour un transfert de chaleur rapide ou pour une diffusion lente ou  $\beta$  petit, par faible chaleur d'adsorption ou grande capacité calorifique, l'équation (8) s'approche de l'équation isotherme (2).

Par contre, lorsque c'est le transfert de chaleur qui gouverne l'adsorption, on approche de l'expression

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{\beta}{1 + \beta} \exp \left[ -\frac{hat}{C_s(1 + \beta)} \right] \quad (10)$$

La courbe correspond alors à une courbe de refroidissement, sans information sur la diffusion intracristalline.

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

Comme nous l'avons vu précédemment le *n*-hexane a accès à la fois aux canaux et aux cages gmélinites de la H-offrétite, alors que pour les hydrocarbures ramifiés seuls les canaux leurs sont accessibles. Dans le premier cas qui est le plus complexe, il existe donc deux vitesses de diffusion qui doivent être déterminées à l'aide d'une seule courbe. Nous nous proposons d'étudier tout d'abord à l'aide de plusieurs hydrocarbures saturés le cas le plus simple de l'évolution de la diffusivité dans les grands canaux de la H-offrétite.

Quelques exemples de cinétiques d'adsorption des Me-pentanes et de l'isooctane sont représentés sur les Figs. 4 et 5, elles ont été étudiées à 273 et 323 K. On constate que même à la température la plus élevée ces vitesses restent lentes. Dans ce cas, les cinétiques d'adsorption sont le plus souvent isothermes, c'est ce que nous avons vérifié en mesurant l'évolution de la température in situ (voir la technique précédemment utilisée, réf. 7) et effectivement cette augmentation de température ne dépassait pas 0,5°C.

En utilisant le modèle isotherme classique, équation (2), on constate dans tous les cas la très bonne concordance entre les courbes théoriques et les points expérimentaux.

On note dans tous les cas une augmentation du coefficient de diffusion avec la concentration de l'adsorbat dans la zéolithe, cependant la détermination des coefficients de diffusion corrigés à l'aide de l'équation de Darken (éqn. (6)) ou plus exactement ici, avec l'équation (7) permet

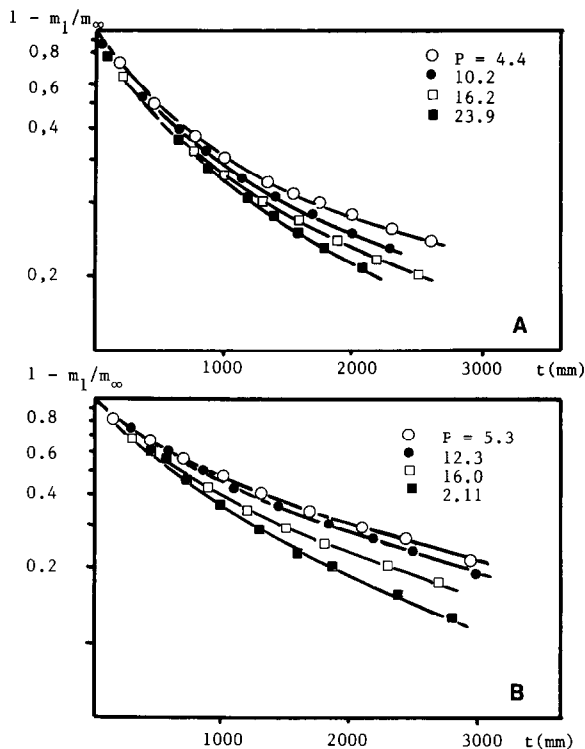


Fig. 4. Cinétique d'adsorption d'hydrocarbures saturés dans la H-offrétite à 273 K. Les points sont expérimentaux, les courbes (—) issuent du modèle isotherme (2): A, 3-Me-pentane; B, 2-Me-pentane.

d'obtenir pour chaque hydrocarbure un coefficient de diffusion sensiblement indépendant de la concentration, ce qui confirme bien que cette dépendance est surtout due à la non linéarité des isothermes d'adsorption, cette évolution est comparable à celle observée par d'autres auteurs lors de l'adsorption d'hydrocarbures dans des zéolithes A [8], Faujasite [9] ou ZSM<sub>5</sub> [10]. Les variations de ces coefficients de diffusion sont représentées sur les Figs. 6 et 7.

Dans le cas du *n*-hexane, (les courbes ne sont plus décrites par le modèle isotherme (2) (Fig. 9)), l'allure des courbes d'adsorption indique une prise de masse initiale rapide, qui est ensuite suivie d'une approche lente de l'équilibre.

Les deux portions de courbe bien distinctes doivent correspondre respectivement au remplissage des canaux et des cages gmélinites. Ainsi il nous a paru intéressant dans un premier temps de déterminer les vitesses de diffusion initiales ( $D_i$ ) qui doivent assez bien représenter la diffusion dans les canaux, à l'aide de l'équation simplifiée (4), ainsi que la vitesse de diffusion en fin de cinétique ( $D_f$ ) à l'aide de l'équation (5), qui elle doit être représentative de la diffusion dans les cages gmélinites. Quelques-unes des



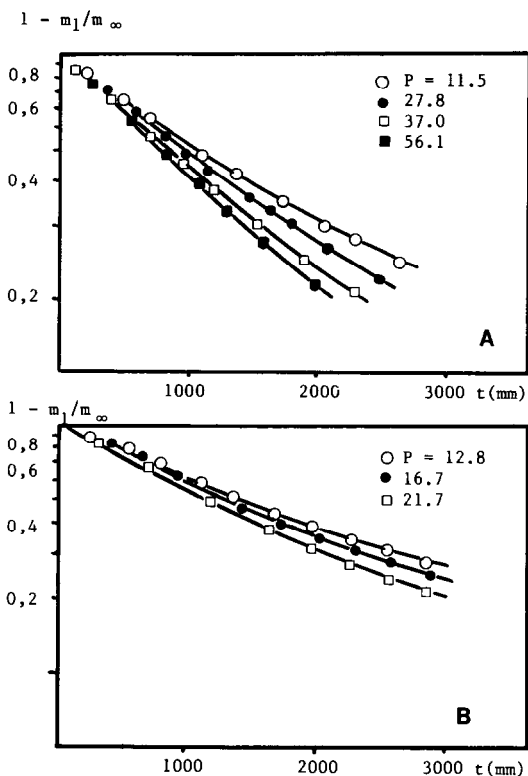


Fig. 5. Cinétique d'adsorption d'hydrocarbures saturés dans la H-offrétite à 323 K. Les points sont expérimentaux, les courbes (—) issues du modèle isotherme (2): A, 2-Me-pentane; B, isooctane.

courbes utilisées sont sur les Figs. 8 et 9, les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 5. On note un écart d'une puissance de 10 entre les deux diffusions, et qu'elles sont beaucoup plus élevées que dans le cas des hydrocarbures ramifiés précédents. Dans ces conditions, l'intrusion d'un transfert de chaleur devient possible; la variation du coefficient de diffusion avec la température suit la loi d'Arrhénius, mais dans un test différentiel la variation de température reste faible, et tous les auteurs [11] s'accordent à penser que l'on peut négliger cette variation de la diffusion avec la température dans la partie initiale de la courbe. Par contre, en fin de cinétique, la dépendance de l'équilibre avec la température reste l'effet dominant, celui-ci est particulièrement visible à 323 K dans le calcul de la diffusion finale ( $D_f$ ), voir Tableau 5.

Afin de vérifier la validité des coefficients de diffusion ainsi proposés, nous avons essayés de recalculer ces courbes à l'aide d'un modèle théorique simple. Ne disposant pas des constantes de Henry séparées pour les grands canaux et les cages gmélinites, nous avons fait l'approximation que les volumes occupés tout au long de l'isotherme étaient proportionnels aux

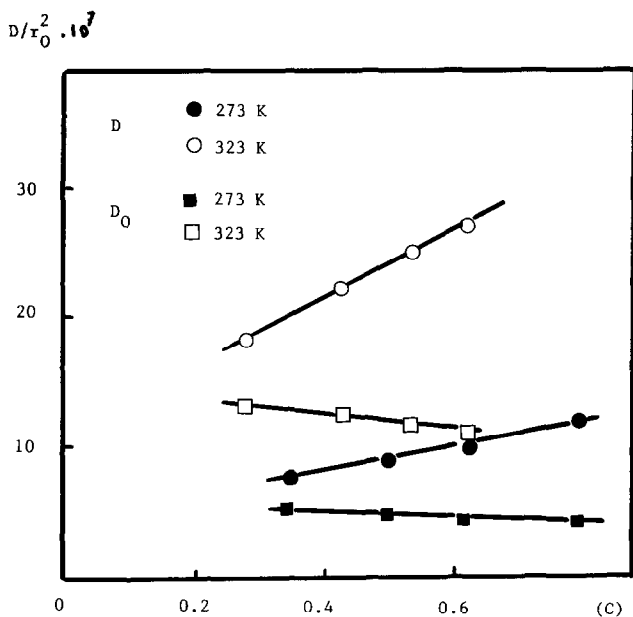


Fig. 6. Variations des coefficients de diffusion du 3-Me-pentane avec la concentration ( $\text{m mol g}^{-1}$ ) dans la H-offrétite:  $\circ$ ,  $D/r_0^2$ ;  $\square$   $D_0/r_0^2$  (diffusion corrigée); symbole plein, 273 K; symbole ouvert, 323 K.

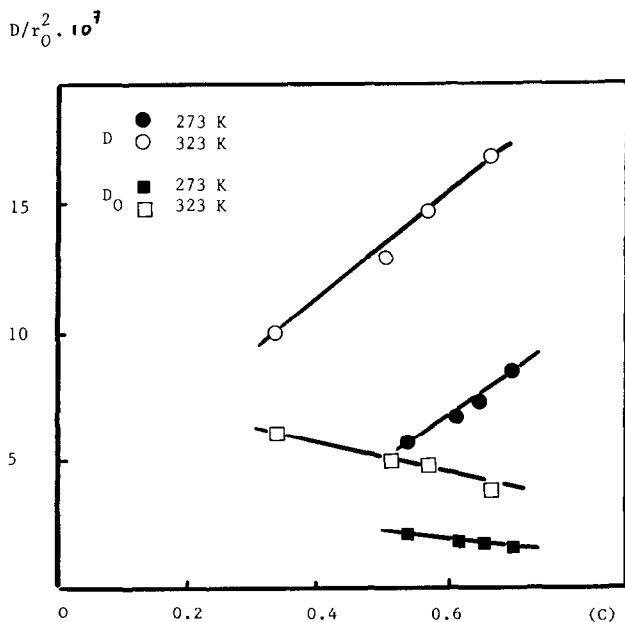


Fig. 7. Variations des coefficients de diffusion du 2-Me-pentane avec la concentration dans la H-offrétite:  $\circ$ ,  $D/r_0^2$ ;  $\square$   $D_0/r_0^2$  (diffusion corrigée); symbole plein, 273 K; symbole ouvert, 323 K.

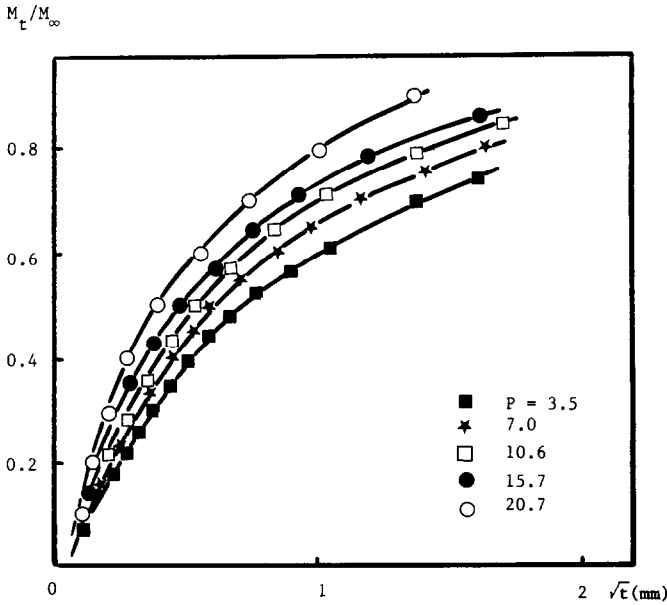


Fig. 8. Cinétiques d'adsorption de *n*-hexane à 273 K dans la H-offrétite: détermination de  $D_t$  par l'équation (4).

volumes déterminés à la pression de vapeur saturante. Cette hypothèse simple sera confirmée par la suite, tout au moins dans la partie horizontale de l'isotherme (ici tous les isothermes sont de types rectangulaires) où ont été déterminées les vitesses de diffusion.

En appelant  $V_C$ ,  $V_G$ ,  $D_C$  et  $D_G$ , les volumes et les coefficients de diffusion des hydrocarbures respectivement dans les canaux et les cages gmélinites,

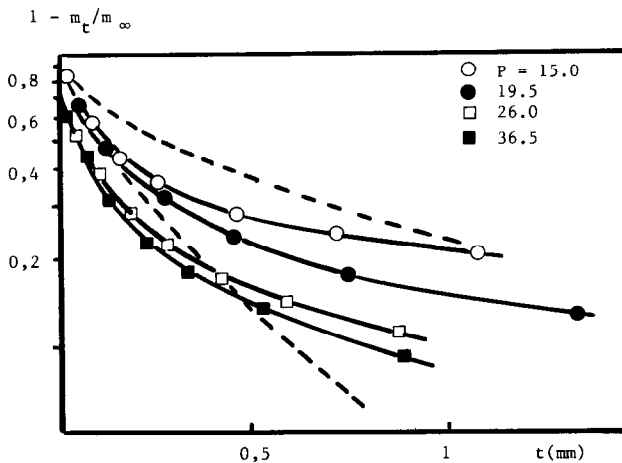


Fig. 9. Cinétiques d'adsorption de *n*-hexane à 273 K dans la H-offrétite: détermination de  $D_t$  par l'équation (5). Modèle isotherme (2) (---).

TABLEAU 5

Coefficients de diffusion du *n*-hexane déterminés à l'aide des équations (4) et (5)

|                             | Température (K)             |                        |
|-----------------------------|-----------------------------|------------------------|
|                             | 273                         | 323                    |
| $C$ (mmol g <sup>-1</sup> ) | 1,31; 1,8; 1,43; 1,49; 1,52 | 1,24; 1,30; 1,36; 1,41 |
| $D_i/r_0^2 \times 10^3$     | 1,2; 1,6; 1,8; 2,6; 4,8     | 10,2; 13,8; 16,5; 19,3 |
| $D_l/r_0^2 \times 10^4$     | 4,4; 5,4; 6,2; 6,7; 8,8     | 2,3; 2,7; 2,6; 2,5     |

et en appliquant les lois de Fick, on peut écrire

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{V_C}{V_C + V_G} \left[ 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \exp - \left( n^2 \pi^2 \frac{D_C}{r_0^2} t \right) \right] + \frac{V_G}{V_C + V_G} \left[ 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \exp - \left( n^2 \pi^2 \frac{D_G}{r_0^2} t \right) \right] \quad (11)$$

A l'aide de cette équation, et en prenant pour  $V_C$  et  $V_G$  les valeurs respectives de 0,12 et 0,095 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, nous avons essayé de reconstituer une courbe d'absorption du *n*-hexane à 273 K, Fig. 10.

Les valeurs de  $D_C$  et  $D_G$  sont celles déterminées précédemment à l'aide des équations (4) et (5), soit  $1,8 \times 10^{-3}$  et  $6,2 \times 10^{-4}$  s<sup>-1</sup>, les courbes théoriques issues du modèle isotherme (2) sont sur la Fig. 10B. La courbe résultante de l'équation (11) est représentée sur la Fig. 10A.

Cette courbe calculée apparaît proche de la courbe expérimentale, on observe une bonne superposition dans la partie initiale, cependant on note au-delà d'une valeur de  $M_t/M_\infty$  supérieure à 0,8 une divergence qui s'accroît en fonction du temps.

C'est ici qu'il faut indiquer comme l'a souligné Ruthven et al. [11], qu'au-delà de  $D/r_0^2$  supérieur à 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>, on ne peut plus négliger l'effet dû au transfert de chaleur, en fait la courbe d'adsorption du *n*-hexane dans les grands canaux est le reflet de la diffusion intracristalline, auquel s'ajoute l'influence du transfert de chaleur sur la partie finale de cette même courbe.

Il est possible de recalculer une telle courbe en utilisant le modèle non-isotherme de Ruthven (éqn. (8)). Cependant le calcul complet de cette équation reste complexe, pour simplifier nous avons fait les deux approximations suivantes: (i) on considère que la fin de la courbe cinétique est sous la dépendance du transfert de chaleur, il est ainsi possible de déterminer une valeur approchée de  $\beta$  à l'aide de l'équation (10); (ii) la partie finale de la courbe est extrapolée à partir de la diffusion de *n*-hexane dans une 13X comme l'ont fait précédemment Lee et Ruthven [6], cinétique qui est sans ambiguïté gouvernée par le transfert de chaleur.

On peut ainsi calculer la courbe correspondant à l'adsorption de *n*-hexane dans des conditions non-isothermes (Fig. 10).

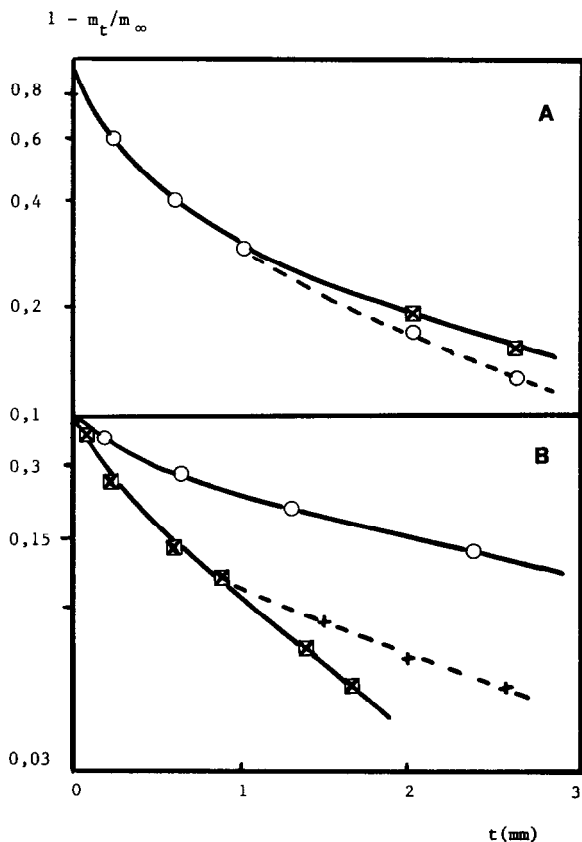


Fig. 10. Comparaison des courbes expérimentales et calculées à l'aide de l'équation (11). A, Courbe expérimentale (—);  $\circ$ , points calculés à l'aide de l'équation (11) ( $D_C = 1,8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $D_G = 6,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ );  $\boxtimes$ , points tenant compte du transfert de chaleur. B, Courbes théoriques pour les valeurs  $D_C$  et  $D_G$ ,  $0$  et  $\boxtimes$ , +, points calculés en tenant compte de l'équation (8).

L'application de l'équation (11) à plusieurs courbes de diffusion de *n*-hexane à 273 K (Fig. 11) permet de vérifier la bonne concordance avec les courbes expérimentales jusqu'à des valeurs de  $M_t/M_\infty$  de l'ordre de 0,7; au-delà on note une divergence qui est d'autant plus forte que la vitesse de diffusion est rapide, ce qui est bien en accord avec une augmentation du transfert de chaleur.

La correction apportée par le modèle non-isotherme de Ruthven (éqn. (8)) permet dans tous les cas d'obtenir une bonne concordance de l'ensemble des courbes théoriques (éqn. (11)) et expérimentales. Il en est de même pour les cinétiques réalisées à 323 K comme le montre l'exemple de la Fig. 11B. Dans tous les cas les valeurs déterminées à partir des équations (4) et (5) restent valables avec des écarts par rapport aux courbes calculées à partir de l'équation (11) qui sont toujours inférieurs à 10%.

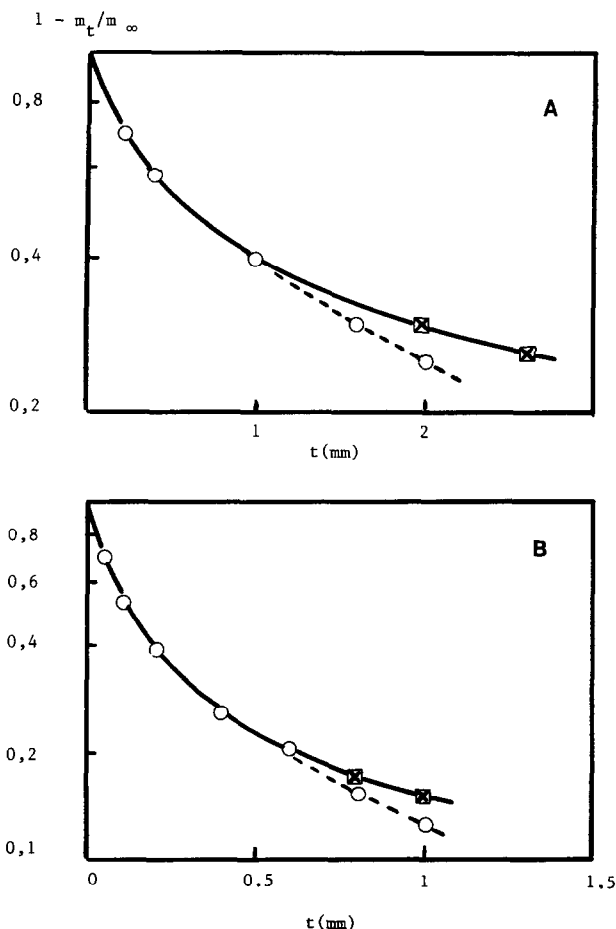


Fig. 11. Comparaison de courbes expérimentales d'adsorption (—) du *n*-hexane avec les points calculés à l'aide de l'équation (11), O; ainsi que les points corrigés avec l'équation (8), ⊠. A,  $D_C = 1,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et  $D_G = 4,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  à 273 K; B,  $D_C = 8,9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et  $D_G = 1,38 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  à 323 K.

## CONCLUSIONS

Nous avons montré que la diffusion d'hydrocarbures ramifiés dans une offrétite protonique était bien décrite par un modèle isotherme. De plus nous avons vu que la diffusivité augmente avec la concentration de l'adsorbat, cependant, nous avons vérifié que cette augmentation était surtout due à la non linéarité de l'isotherme d'adsorption.

Dans le cas du *n*-hexane, son accessibilité à la fois aux canaux et aux cages gmélinites, conduit à l'existence d'une double diffusivité, de plus du fait d'une diffusivité rapide dans le canaux, l'intrusion d'un transfert de chaleur vient augmenter la complexité du système. Cependant nous avons pu à l'aide d'un modèle simple (éqn. (11)) recalculer les courbes

expérimentales à l'aide de deux coefficients de diffusion constants ( $D_C$  et  $D_G$ ) tout au long de la cinétique d'adsorption.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. Aiello et R.M. Barrer, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 1470.
- 2 D.M. Ruthven, L.K. Lee et H. Yucel, *AIChE J.*, 26 (1980) 16.
- 3 P. Wu, A. Debebe et Y.M. Ma, *Zeolites*, 3 (1983) 118.
- 4 W.C. Breck et R.W. Grose, *Adv. Chem. Ser.*, 121 (1973) 319.
- 5 M. Dufour, Thèse Poitiers, France, 1986.
- 6 L.K. Lee et D.M. Ruthven, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 75 (1979) 2406.
- 7 A. Cointot, M. Dufour et G. Joly, *Thermochim. Acta*, 81 (1984) 197.
- 8 A.P. Vavlitis, D.M. Ruthven et K.F. Loughlin, *J. Colloid Interface Sci.*, 84 (1981) 526.
- 9 M. Eic, M. Goddard et D.M. Ruthven, *Zeolites*, 8 (1988) 327.
- 10 D.T. Hayurst et A.R. Paravar, *Zeolites*, 8 (1988) 27.
- 11 D.M. Ruthven, L.K. Lee et H. Yucel, *AIChE J.*, 27 (1981) 654.