

## ETUDE COMPARATIVE DE L'ADSORPTION ET DE LA DIFFUSION DU *n*-HEXANE, DU MÉTHYL-2-PENTANE ET DU DIMÉTHYL-2,4-PENTANE DANS UNE MORDÉNITE PROTONIQUE

A. COINTOT et G. JOLY \*

*Laboratoire de Chimie Physique, 40, Avenue de Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex (France)*

(Reçu le 5 septembre 1983)

### ABSTRACT

The adsorption isotherms of *n*-hexane, Me-2-pentane and Di-Me-2,4-pentane were measured at 273 and 423 K on hydrogen mordenite. The adsorption capacity is a function of the molecular diameter of each hydrocarbon. Intra-crystalline diffusion coefficients decrease in the following order for all three hydrocarbons: *n*-hexane, Me-2-pentane, Di-Me-2,4-pentane. Uptake curves were measured over different incremental pressure steps, hence heat transfer effects are established.

### RESUME

Les isothermes d'absorption du *n*-hexane, Me-2-pentane et Di-Me-2,4-pentane dans une mordénite protonique ont été tracées à 273 et 423 K. La capacité d'adsorption est fonction du diamètre moléculaire de l'hydrocarbure. Il en est de même pour la diffusion intracrystalline dont l'ordre décroissant s'établit comme suit: *n*-hexane, Me-2-pentane, Di-Me-2,4-pentane. L'influence du transfert de chaleur sur la vitesse d'adsorption est mise en évidence par la comparaison de cinétiques issues de variations de pressions différentes.

### INTRODUCTON

Les catalyseurs zéolithiques sont très employés dans la chimie du pétrole et principalement pour le crackage et l'isomérisation des hydrocarbures. Les zéolithes présentent des pores et des cavités qui sont du même ordre de grandeur que la taille des hydrocarbures. Il en résulte pour les zéolithes une sélectivité particulière, la sélectivité de forme qui est due à la difficulté pour les hydrocarbures d'entrer et de diffuser vers les sites actifs.

Notre objectif s'est porté sur l'étude de cette sélectivité de forme; pour cela nous avons utilisé une mordénite protonique (HM), une des zéolithe les

---

\* Auteur à qui toute correspondance peut être adressée.

plus utilisées dans la catalyse pétrolière, et nous avons comparé les vitesses de diffusion et les volumes occupés à l'équilibre pour trois hydrocarbures: le *n*-hexane, le méthyl-2-pentane et le diméthyl-2,4-pentane.

## PARTIE EXPERIMENTALE

La mordénite protonique est le zéolon 900H de Norton.

Les isothermes et la cinétique d'adsorption des hydrocarbures sont réalisées par gravimétrie à l'aide d'une microbalance électronique Sartorius.

Les vitesses de diffusion ont été mesurées sous deux conditions, la première qui conduit à la diffusion différentielle, est obtenue lorsque l'échantillon de zéolithe est soumis à un petit changement de pression, autour d'une pression donnée; la deuxième qui correspond à la mesure de la vitesse d'adsorption globale, et qui correspond à ce que l'on peut appeler la diffusion apparente, provient du passage d'une pression nulle à la pression choisie. L'utilisation d'un volume important pour l'appareillage permet d'avoir une pression qui demeure pratiquement constante durant toute la cinétique, on obtient ainsi un système à pression et volume constants [1,2].

La masse des échantillons utilisés est de l'ordre de 70 mg. La zéolithe est activée avant chaque expérience à 623 K sous un vide dynamique de  $10^{-5}$  Torr pendant plusieurs heures.

## RESULTATS ET DISCUSSION

### *Isothermes d'adsorption*

La mordénite présente deux types de canaux dont les dimensions sont respectivement  $6,7 \times 7$  et  $2,9 \times 5,7$  Å, qui sont à comparer avec les dimensions des hydrocarbures, reportés ainsi que leurs principales caractéristiques, dans le Tableau 1.

Les isothermes de ces hydrocarbures ont été tracées à deux températures, 273 et 423 K pour un domaine de pression de 0 à 60 Torr. A 273 K pour les

TABLEAU 1

Principales caractéristiques des hydrocarbures

Hydrocarbure	$D_4^{20}$	$T$ ébullition (°C)	$P_0$ Pression vap. saturante (Torr)	Diamètre moléculaire (Å)	Diamètre cinétique (Å)
<i>n</i> -Hexane	0,660	69	41	4,9	4,3
Me-2-pentane	0,653	62	63,2	5,6	4,9
Di-Me-2,4-pentane	0,673	83	26,6	5,6	4,9

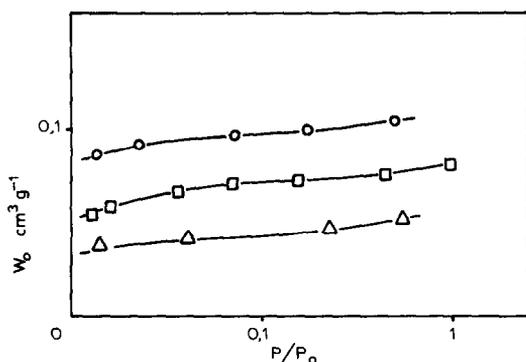


Fig. 1. Volume occupé en fonction du rapport  $P/P_0$  à 273 K. (○) *n*-Hexane, (□) Me-2-pentane, (Δ) Di-Me-2,4-pentane.

trois hydrocarbures, nous sommes très proches de la pression de vapeur saturante: on peut donc représenter le volume occupé en fonction du rapport  $P/P_0$  (Fig. 1); à 423 K les quantités adsorbées sont exprimées en gramme par gramme de zéolithe activée (Fig. 2). Quelle que soit la température, on remarque que toutes les isothermes présentent l'allure du type I de la classification de S. Brunauer et coll. [3]; de plus on note que le volume occupé de la zéolithe décroît fortement lorsque l'on passe du *n*-hexane au Me-2-pentane puis au Di-Me-2,4-pentane. A 273 K la capacité d'adsorption maximale déterminée par la méthode du point A, c'est-à-dire à pression de vapeur saturante est indiquée dans le Tableau 2.

On constate que pour le *n*-hexane le volume occupé est voisin du volume libre des gros canaux et que par conséquent les petits canaux, de faibles dimensions ne sont pas utilisés; de plus il apparaît qu'avec l'accroissement de ramification de l'hydrocarbure, le volume d'adsorption diminue. Le rôle de tamisage de la mordénite est ici mis en évidence.

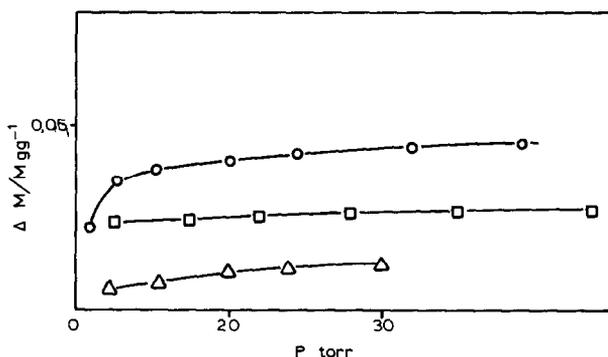


Fig. 2. Isotherme d'adsorption en  $g\ g^{-1}$  à 423 K. (○) *n*-Hexane, (□) Me-2-pentane, (Δ) Di-Me-2,4-pentane.

TABLEAU 2

Capacité d'adsorption maximale des hydrocarbures

	$W_0(\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$		
	<i>n</i> -Hexane	Me-2-pentane	Di-Me-2,4-pentane
273 K (point A)	0,11	0,08	0,045
273 K (linéarisation Langmuir)	0,11	0,08	0,05
423 K (Langmuir)	0,067	0,05	0,042

La linéarisation de ces mêmes isothermes peut être réalisée à l'aide du modèle le plus simple, celui de Langmuir (Fig. 3)

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

où  $K$  est un coefficient d'adsorption et  $q_m$  la capacité d'adsorption à saturation, qui peut ainsi être confrontée aux valeurs déterminées précédemment (Tableau 2). Les valeurs obtenues sont pratiquement identiques à 273 K, mais elles sont plus faibles à 423 K; ceci est dû au fait que l'on est éloigné

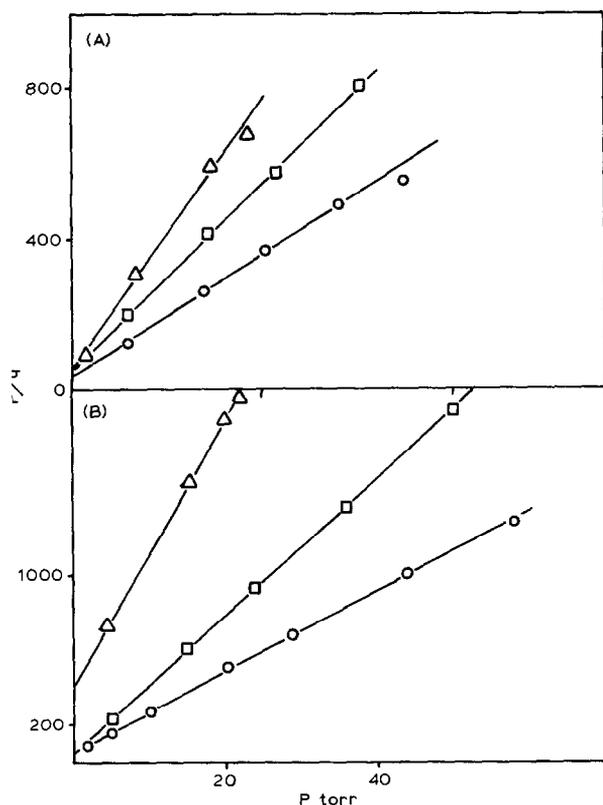


fig. 3. Représentation de l'isotherme de Langmuir. A, à 273 K; B, à 423 K. (○) *n*-Hexane, (◻) Me-2-pentane, (Δ) Di-Me-2,4-pentane.

de la pression de vapeur saturante, cependant l'effet des contraintes stériques demeure toujours très visible. Nous avons ensuite entrepris une étude cinétique afin de vérifier l'influence de l'encombrement sur la vitesse de diffusion.

### Cinétique d'adsorption

La diffusion intracristalline obéit au modèle de Fick. La solution mathématiques de la diffusion à travers une sphère à pression constante correspond à

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 \pi^2 Dt/r_0^2) \quad (1)$$

où  $M_t$  est la quantité adsorbée au temps  $t$ ,  $M_\infty$  la quantité adsorbée à l'équilibre,  $D$  est le coefficient de diffusion isotherme et  $r_0$  le rayon moyen des particules d'adsorbants.

La détermination du coefficient  $D$ , doit être réalisée à l'aide d'une petite variation de pression, afin que la variation de quantité adsorbée soit faible, car le coefficient d'adsorption peut être fonction de la concentration; de plus une trop forte variation d'adsorption entraînerait un changement dans la température de l'adsorbant et le processus ne resterait plus isotherme.

Au début du processus de diffusion et tout particulièrement pour la mordénite dont les canaux sont monodimensionnels, on peut considérer que la cinétique de diffusion est analogue au cas de l'attaque d'une plaque plane, ce qui conduit à

$$M_t/M_\infty = 6/r_0 (Dt/\pi)^{1/2} \quad (2)$$

C'est ce que l'on constate sur la Fig. 4 où quelques exemples de courbes d'adsorption  $M_t/M_\infty = f(t)^{1/2}$  sont représentées, et où la partie linéaire initiale est bien visible.

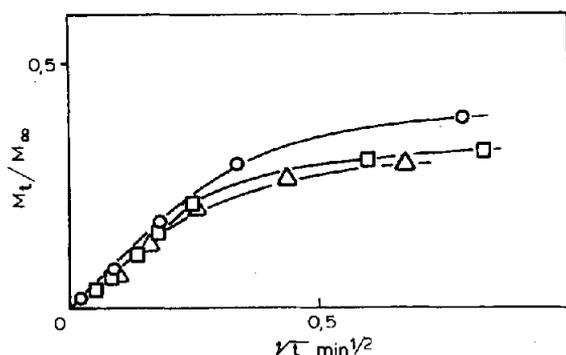


Fig. 4. Cinétique d'adsorption à 273 K pour une pression de 0,5 Torr. (O) *n*-Hexane, (\square) Me-2-pentane, (\Delta) Di-Me-2,4-pentane.



Les coefficients de diffusion ( $D_i/r_0^2$ ) ont été déterminés à 273 K à l'aide de l'éqn. (2), ils sont mentionnés dans le Tableau 3 ainsi que la variation de pression  $\Delta P$  à laquelle le système a été soumis. On constate pour chacun des hydrocarbures une augmentation de la diffusion avec la pression, c'est ce qu'ont observé également Ruhtven et al. [4].

Cependant cette variation est due essentiellement à la non linéarité entre la pression et la concentration; les diffusions corrigées ( $D_0$ ) peuvent être déterminées à l'aide de l'équation:

$$D = D_0(d \ln P / d \ln C)$$

où le terme  $d \ln P / d \ln C$  est obtenu directement à partir des isothermes expérimentaux [5] et en le considérant comme égal à l'unité à la pression de 0,5 Torr. Les valeurs de  $D_0$  pour le *n*-hexane sont également reportées dans le Tableau 3, et on remarque qu'elles sont effectivement indépendantes de la concentration dans le domaine de pression considérée.

Il apparaît cependant en utilisant l'expression (1) que le coefficient de diffusion ne demeure pas constant au cours de la cinétique comme l'ont déjà reportés divers auteurs [6,7]. Les valeurs ainsi calculées à l'aide de l'éqn. (1) pour un rapport  $M_i/M_\infty = 0,4$  ( $D_{0,4}/r_0^2$ ) sont plus faibles que les valeurs de diffusion initiale, mais on n'observe pas de changement dans l'ordre de diffusion (Tableau 3).

Dans tout les cas l'ordre de diffusion croissant est celui attendu, c'est-à-dire Di-Me-2,4-pentane, Me-2-pentane et *n*-hexane, cependant les vitesses d'adsorption des hydrocarbures apparaissent assez proches, et l'on ne retrouve pas, ici, une différence de comportement aussi nette que lors des équilibres d'adsorption; il est à souligner que la zéolithe H-ZSM5 par exemple offre un comportement similaire [8].

Dans une deuxième série d'expériences, les cinétiques d'adsorption ont été réalisées en soumettant l'échantillon de zéolithe à une variation de pression à partir d'une pression initiale nulle; dans ce cas, le changement de concentration étant important, les conditions de détermination de la diffusion intracrystalline ne sont plus réalisées, et on détermine un coefficient de diffusion apparente. Ces valeurs sont reportées sur la Fig. 5 ainsi que les valeurs précédentes à titre de comparaison.

On constate que ces coefficients de diffusion initiaux sont du même ordre de grandeur que les précédents, mais ils demeurent inférieurs et ceci pour les trois hydrocarbures; cette diminution du coefficient de diffusion avec l'augmentation du saut de pression est caractéristique de l'influence du transfert de chaleur [9]. Celui-ci a été mis en évidence expérimentalement par Eagan et coll. [10] et plus récemment par Doelle et Riekert [11]. Les courbes d'adsorption sont ainsi plus lentes en fin de parcours que les courbes réalisées d'une manière isotherme. Ce transfert de chaleur est vraisemblablement la cause de la variation du coefficient de diffusion de notre première série d'expériences, car comme l'a montré Sircar [12] un très petit écart de

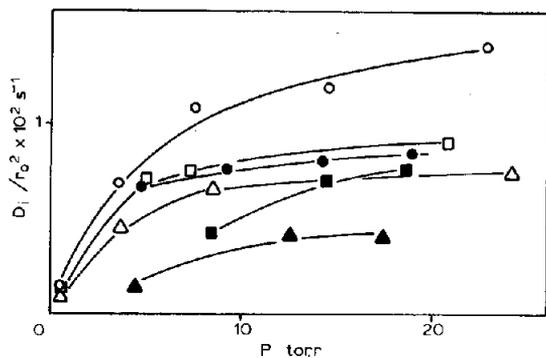


Fig. 5. Comparaison des coefficients de diffusion initiaux. (○)  $D_i/r_0^2$  ( $s^{-1}$ ), *n*-hexane; (●)  $D_{app}/r_0^2$  ( $s^{-1}$ ), *n*-hexane; (□)  $D_i/r_0^2$  ( $s^{-1}$ ), Me-2-pentane; (■)  $D_{app}/r_0^2$  ( $s^{-1}$ ), Me-2-pentane; (△)  $D_i/r_0^2$  ( $s^{-1}$ ), Di-Me-2,4-pentane; (▲)  $D_{app}/r_0^2$  ( $s^{-1}$ ), Di-Me-2,4-pentane.

température peut conduire à une variation non négligeable du coefficient de diffusion. Cependant Ruthven a montré [9] que la tracé des courbes d'adsorption, qu'elles soient isothermes ou non isothermes, se chevauchent dans la partie initiale, et que ce n'est que pour des temps plus grands que la divergence apparaît. La détermination des coefficients de diffusion à l'aide de la pente initiale est donc bien représentative de la diffusion intracristalline.

On peut prendre pour la dimension des cristallites de mordénite la valeur moyenne de  $1 \mu\text{m}$ , et donc  $0,5 \mu$  pour  $r_0$ . Ainsi pour une pression voisine de 10 Torr, les valeurs de  $D$  successivement pour le *n*-hexane, le Me-2-pentane et le Di-Me-2,4-pentane correspondent à  $2,7 \times 10^{-9}$ ,  $1,9 \times 10^{-9}$  et  $1,65 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Il ressort que la H-mordénite présente pour les hydrocarbures précités, dont les diamètres cinétiques sont inférieurs à celui de la zéolithe ( $6,2 \text{ \AA}$ ), une sélectivité de forme, très apparente au niveau de la capacité d'adsorption du tamis moléculaire, moins importante mais également présente en regard des vitesses de diffusion.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 D.M. Ruthven et I.H. Doetsch, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 72 (1976) 1043.
- 2 V. Perperas, Thèse d'Université Poitiers, 1983.
- 3 S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming et E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 62 (1940) 1723.
- 4 A.P. Vavlitis, D.M. Ruthven et K.F. Loughlin, J. Colloid Interface Sci., 84 (1981) 526.
- 5 D.M. Ruthven et R.I. Derrah, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 71 (1975) 2031.
- 6 J.M. Goupil, J.F. Hemidy et D. Cornet, Zeolites, 2 (1982) 49.
- 7 R. Haul, W. Heintz et H. Stremming, dans R.P. Townsend (Ed.), Properties and Applications of Zeolites, The Chemical Society, London, 1979, p. 27.
- 8 P. Wu, A. Debebe et Y.H. Ma, Zeolites, 3 (1983) 118.
- 9 L.K. Lee et D.M. Ruthven, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 75 (1979) 2406.
- 10 J.D. Eagan, B. Kindle et R.B. Anderson, Adv. Chem., 102 (1971) 164.
- 11 H.S. Doelle et L. Riekert, dans J.R. Katzer (Ed.), Molecular Sieves II, American Chemical Society, Washington, DC, 1977, p. 401.
- 12 S. Sircar, Carbon, 19 (1981) 285.