

PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'EAU ADSORBEE DANS LES ZEOLITHES 13X ET 4A. II. CAPACITES THERMIQUES DE L'EAU ADSORBEE, DU SYSTEME ZEOLITHE-EAU ET DE LA ZEOLITHE ANHYDRE

MARIE-HÉLÈNE SIMONOT-GRANGE, FATIMA BELHAMIDI-EL HANNOUNI et ODILE BRACIEUX-BOUILLOT

Université de Bourgogne, Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au CNRS, Faculté des Sciences Mirande, B.P. 138, 21004 Dijon Cédex (France)

(Reçu le 10 octobre 1985)

ABSTRACT

The original determination of thermal capacities of adsorbed water in the 13X and 4A zeolites confirms the existence of two types of the adsorbate-adsorbent interactions characterized by the study of sorption capacity of water vapor as a function of the pressure and the temperature and shows up typical adsorbate-adsorbent restructurations of the 4A zeolite. In the range of high filling degrees, the water-zeolite system mixes perfectly, whereas in the range of low filling degrees, the zeolite has a strong influence on the adsorbate properties.

RESUME

La détermination originale des capacités thermiques de l'eau adsorbée dans les zéolithes 13X et 4A confirme l'existence des deux sortes d'interactions adsorbant-adsorbat caractérisées lors de l'étude de la capacité d'adsorption de la vapeur d'eau en fonction de la pression et de la température, et met en évidence des restructurations adsorbant-adsorbat spécifiques à la zéolithe 4A. Aux forts taux de remplissage, le système zéolithe-eau adsorbée est assimilable à un mélange parfait, tandis qu'aux faibles taux de remplissage les propriétés de l'adsorbat sont fortement influencées par la présence de la zéolithe.

INTRODUCTION

Si la réalisation des machines thermiques à affinité mettant en jeu les systèmes zéolithe 13X-H₂O(g)-H₂O(l) et zéolithe 4A-H₂O(g)-H₂O(l) nécessite la connaissance des capacités d'adsorption en fonction des températures de la zéolithe et du liquide en vue de déterminer les paramètres d'utilisation, il est aussi indispensable de connaître les capacités thermiques massiques des matériaux pour établir le bilan thermique. Dans la partie I de ce travail [1], des équations ont été données pour calculer les paramètres

d'équilibre du système dans presque la totalité du domaine de remplissage de la zéolithe, et il a été montré qu'il était nécessaire de considérer pour chaque zéolithe deux équations, l'une valable dans le domaine des faibles taux de remplissage et l'autre dans celui des forts taux de remplissage, le passage d'un domaine à l'autre traduisant un changement du type de forces d'interactions adsorbant-adsorbat.

Le but de cette partie II du travail est donc, d'une part de déterminer les capacités thermiques massiques des matériaux, zéolithe et eau adsorbée, et d'autre part de préciser l'état de l'adsorbat en fonction du type de forces d'interactions adsorbant-adsorbat.

ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

Si les auteurs sont presque unanimes pour considérer que, dans des conditions de saturation, la capacité thermique de l'eau adsorbée est analogue à celle de l'eau, aux faibles taux de remplissage les avis divergent. Les uns soutiennent que la capacité thermique de l'eau adsorbée est supérieure à celle de l'eau [2,3], d'autres qu'elle est inférieure à celle de l'eau [4] et se rapproche de celle de la glace, et d'autres enfin qu'elle est analogue à celle de l'eau [5].

L'analyse des résultats montre, tout d'abord, que dans le domaine des faibles taux de remplissage, une distinction doit être faite entre adsorbant à faibles interactions spécifiques (adsorption homogène) et adsorbant à fortes interactions spécifiques (adsorption hétérogène) [6,7]. Dans le premier cas (exemple du système benzène-carbone graphitisé) [6,7,8], la capacité thermique de l'adsorbat, de même que l'enthalpie différentielle d'adsorption, augmente lorsque le taux de remplissage augmente. Par contre, dans le deuxième cas (exemple des systèmes benzène-silicagel ou eau-silicagel) [3,6,7], la capacité thermique de l'adsorbat, de même que l'enthalpie différentielle d'adsorption, diminue lorsque le taux de remplissage augmente. Dans le cas qui concerne ce travail, l'adsorbat est l'eau et l'adsorbant la zéolithe; la molécule d'adsorbat est du groupe D et l'adsorbant du type II de la classification de Kiselev [6]. On doit donc s'attendre à de fortes interactions spécifiques adsorbant-adsorbat et adsorbat-adsorbat et tout problème doit être traité dans le cadre d'une adsorption hétérogène.

L'analyse bibliographique fait apparaître, d'autre part, que la détermination expérimentale de la capacité thermique de l'eau adsorbée est difficile à mettre en oeuvre à cause du phénomène d'adsorption. On procède en général par mesure des capacités thermiques du système eau-adsorbant (capacité globale incluant l'adsorption) et de l'adsorbant anhydre, puis des enthalpies différentielles d'adsorption. La capacité thermique de l'eau est alors obtenue en soustrayant de la capacité thermique globale les contributions dues à l'adsorbant et à l'adsorption. Quelques expériences sont aussi

faites dans des conditions telles que, d'après les auteurs, le phénomène d'adsorption (ou de désorption) puisse être négligé [4]. Les expériences sont réalisées de manière à obtenir les capacités thermiques de l'adsorbat soit à température constante (en réalité dans un petit intervalle de température entourant la valeur choisie) en fonction du taux de remplissage dans la totalité du domaine [3,5], soit à taux de remplissage donné en fonction de la température dans un intervalle compris entre 200 et 373 K (par sauts de température) [4,9,10]. Les enthalpies différentielles d'adsorption sont déterminées à température constante (en général 25°C) en fonction du taux de remplissage dans la totalité du domaine. Les différents protocoles opératoires mis en oeuvre montrent que, si le paramètre température est bien maîtrisé, le paramètre pression (et en conséquence le paramètre taux de remplissage) ne l'est pas toujours (expériences en tube fermé) [4] ce qui pourrait expliquer des résultats obtenus non conformes à la théorie d'une adsorption hétérogène.

Les déterminations des capacités thermiques de l'adsorbat sont conduites en considérant la capacité thermique de l'adsorbant indépendante de la quantité adsorbée et égale à celle de l'adsorbant pur. Les capacités thermiques de l'adsorbat sont donc des grandeurs apparentes. Dans le cas du système silicagel-adsorbat (*n*-hexane, benzène, eau) [3], il a été montré que, dans tout le domaine de taux de remplissage, saturation exclue à laquelle la capacité thermique de l'adsorbat est celle du liquide, les capacités thermiques de l'adsorbat sont supérieures à celles du liquide et prennent de très grandes valeurs aux faibles taux de remplissage. Les auteurs en concluent qu'aux faibles taux de remplissage les propriétés de l'adsorbat diffèrent considérablement de celles du liquide et sont déterminées par les propriétés de l'adsorbant.

Quelques tentatives de détermination expérimentale de la capacité thermique de l'eau adsorbée par les zéolithes sont signalées dans la littérature. Dans une première série de travaux, Berezin et al. [5] ont mesuré la capacité thermique du système zéolithe KNaX-H₂O à 34°C en fonction du taux de remplissage de la zéolithe. Les résultats obtenus montrent que la capacité thermique molaire moyenne de l'eau adsorbée présente deux maxima (Fig. 1a) situés au niveau des deux minima observés sur la courbe donnant les enthalpies différentielles d'adsorption (Fig. 1b), et qu'en dehors de ces deux maxima, la capacité thermique molaire est de l'ordre de grandeur de celle de l'eau. Les maxima observés se produisent à des taux de remplissage correspondant à la fin de la formation d'une structure de molécules d'eau associées aux cations (forces d'attraction sur des sites) et au début de la formation d'une autre structure (forces de dispersion). Le premier est dû à la désintégration partielle des ponts hydrogène forts eau-eau cation et le transfert des molécules d'eau libérées sur la surface restante de la paroi, et le deuxième à la désintégration partielle des associations eau-eau de la couche recouvrant la paroi et le transfert de quelques molécules de la paroi au

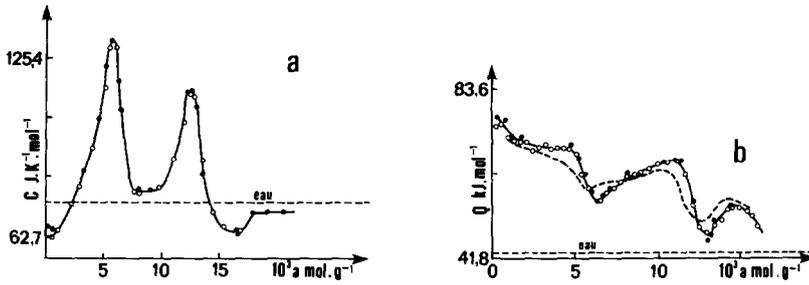


Fig. 1. Données du système KNaX-eau suivant Berezin et al. [5]: capacités thermiques de l'eau adsorbée à 34°C (a) et enthalpies différentielles d'adsorption de la vapeur d'eau [(b) (○, ●) 23°C; (— — —) 45°C] en fonction de la quantité d'eau adsorbée dans la zéolithe.

centre de la cavité. Ainsi la chaleur du processus de redistribution des molécules se traduit par une contribution additionnelle à la capacité thermique du système entraînant des maxima dans les courbes $C = f(\theta)$. De tels maxima ont été aussi observés dans le cas d'adsorption non spécifique sur la surface homogène du carbone graphitisé [5]. Dans une deuxième série de travaux, plusieurs auteurs [9,10] ont montré qu'aux forts taux de remplissage la capacité thermique de l'eau adsorbée est celle de l'eau à température ambiante et celle de la glace par abaissement de température, tandis qu'aux faibles taux de remplissage elle tend à se rapprocher de celle de la glace dès la température ambiante. A notre connaissance, seule la capacité thermique de la zéolithe 5A (anhydre) en bâtonnets (contenant 21% de liant argileux) est mentionnée dans la littérature [11]. Déterminée expérimentalement à partir d'enthalpies d'adsorption dans l'intervalle de température 0–572°C, elle est la forme

$$C_p = 0,427 + 9,87 \times 10^{-4}(T - 273) - 14,158 \times 10^{-7}(T - 273)^2 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

Enfin plusieurs auteurs signalent que la capacité thermique de l'eau adsorbée par la zéolithe 4A est supérieure à celle de l'eau liquide sauf à la saturation à laquelle elle lui est égale [2,3].

METHODOLOGIE ET TECHNIQUE EXPERIMENTALE

La méthode mise en oeuvre dans ce travail est originale. Le principe consiste à mesurer par calorimétrie la chaleur mise en jeu, pendant des sauts successifs de température de 20°C réalisés avec une vitesse de descente de température de 5°C min⁻¹, par un échantillon de z grammes de zéolithe anhydre placé successivement sous vide, puis en présence de vapeur d'eau maintenue à pression constante. Le système zéolithe-H₂O(g) évoluant de façon réversible, une étude réalisée en montée de température s'avère inutile. Les deux cellules du calorimètre n'étant pas parfaitement symétriques, il est par contre nécessaire de procéder à un essai à blanc dans des conditions

opératoires identiques à celles retenues pour les expériences réelles. Le choix d'un incrément aussi grand que 20°C a été fait dans le but de limiter les erreurs dues aux lectures de températures lors du calcul de la capacité thermique moyenne $Q/\Delta T$. Les sauts de température sont réalisés l'un à la suite de l'autre par abaissement continu de la température à partir de 350°C. Entre deux mesures, un palier de température et un retour à la ligne de base du calorimètre sont observés. L'état d'équilibre alors établi correspond à la fin d'un effet thermique et au point de départ d'une nouvelle mesure. C'est à ce stade de l'expérience qu'un effet thermique étalon est enregistré. Les aires des pics expérimentaux et étalons sont évaluées soit directement à l'aide d'un microordinateur, soit indirectement à l'aide d'un planimètre. Le conditionnement des zéolithes et les conditions de régénération sont ceux mentionnés dans la partie I [1]. La pression de vapeur d'eau choisie est de 18 mbar et les quantités de zéolithe anhydre (zéolithe + liant) utilisées sont: pour la zéolithe 13X: $z = 0,4025$ g, et pour la zéolithe 4A: $z = 0,4180$ g, le volume total des micropores offert à l'adsorbat étant $W_0 = 0,267$ cm³ g⁻¹ pour la zéolithe 13X et $W_0 = 0,220$ cm³ g⁻¹ pour la zéolithe 4A.

Bien que la reproductibilité des résultats ait été vérifiée, il faut toutefois préciser que, dans le cas où de faibles effets thermiques sont enregistrés (échantillon placé sous vide qui conduit aux capacités thermiques massiques de la zéolithe anhydre), les erreurs d'estimation des aires de pics sont importantes et principalement dues aux essais à blanc qui sont du même ordre de grandeur que les mesures réelles. Les valeurs données dans ce travail résultent d'une moyenne entre plusieurs expériences. Dans le cas où, par contre, les effets thermiques sont importants (échantillon placé en présence de vapeur d'eau qui conduit aux capacités thermiques globales du système zéolithe-eau, voir paragraphe suivant), les erreurs d'estimation des aires des pics demeurent négligeables. Un calcul d'erreur est en cours d'élaboration.

L'appareil utilisé est un microcalorimètre différentiel à flux type MCB [12]. Ce microcalorimètre est composé de deux cellules en cupro-nickel (hauteur: 25 mm, diamètre: 9,4 mm) reliées entre elles par deux piles géométriquement différentes formées de 70 thermocouples chromel-constantan branchés en série. Une des piles se trouve entre les cellules, l'autre est enroulée à l'extérieur des cellules. Un effet thermique produit dans une des deux cellules établit une différence de température entre les jonctions internes des thermocouples qui sont près de l'échantillon et les jonctions externes qui se trouvent en contact avec le thermostat entourant la pile. La force électromotrice ainsi créée est proportionnelle au flux thermique reçu. Elle est amplifiée et enregistrée en fonction du temps. Le thermostat se trouve soit à température constante, soit soumis à un échauffement ou à un refroidissement à vitesse constante. La sensibilité est de 40 mV W⁻¹ et le bruit de fond de 1 μV. L'intégration du débit thermique conduit à la détermination des chaleurs mises en jeu en faisant intervenir un facteur

d'étalonnage d'origine électrique utilisant l'effet Joule. Le calorimètre est placé dans un ensemble tel qu'il constitue le compartiment adsorbeur du réacteur décrit dans la partie I [1], l'évaporateur permettant alors de réaliser une pression de vapeur d'eau contrôlée.

PRINCIPE THEORIQUE DU CALCUL DES CAPACITES THERMIQUES

Après corrections des essais à blanc, les chaleurs mises en jeu rapportées à 1 g de zéolithe anhydre et qui ne sont autres que des enthalpies massiques exothermiques, sont désignées respectivement par $\Delta_{T_i}^{T_j}h(\text{an})$ et $\Delta_{T_i}^{T_j}h(\text{hy})$ pour l'anhydre et la phase hydratée, T_i et T_j étant les températures initiale et finale. A partir de ces mesures expérimentales, il est alors possible d'atteindre les capacités thermiques massiques à pression constante, moyennes dans l'intervalle de température T_i , T_j , de la zéolithe et de l'adsorbat. Pour alléger le texte, on omettra de mentionner par la suite les deux qualificatifs "à pression constante" et "moyenne".

Les capacités thermiques massiques de la zéolithe anhydre et de la zéolithe hydratée sont respectivement:

$$C_p(\text{an}) = \frac{\Delta_{T_i}^{T_j}h(\text{an})}{\Delta T} \text{ et } C_p^*(\text{hy}) = \frac{\Delta_{T_i}^{T_j}h(\text{hy})}{\Delta T}$$

Si $C_p(\text{an})$ est une vraie capacité thermique, par contre $C_p^*(\text{hy})$ n'en représente qu'une valeur apparente. En effet, l'expérience réalisée avec la zéolithe en présence de vapeur d'eau s'exprime par l'équation-bilan (Fig. 2):

$$\Delta_{T_i}^{T_j}h(\text{hy}) = \Delta_{T_i}^{T_j}h(\text{an}) + \Delta_{T_i}^{T_j}H(\text{adst}) + \Delta_{T_i}^{T_j}H(\text{adsn}) \quad (1)$$

avec

$\Delta_{T_i}^{T_j}h(\text{an})$ = enthalpie due au refroidissement d'un gramme de zéolithe anhydre entre les températures T_i et T_j

$\Delta_{T_i}^{T_j}H(\text{adst})$ = enthalpie due au refroidissement de l'adsorbat de la température T_i à la température T_j

$\Delta_{T_i}^{T_j}H(\text{adsn})$ = enthalpie due à l'adsorption des $(m_j - m_i)$ grammes de vapeur d'eau entre les températures T_i et T_j

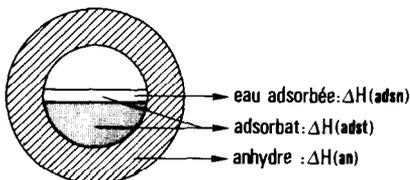


Fig. 2. Schéma du bilan calorimétrique dans la zéolithe.

(m_i et m_j désignent les masses d'eau adsorbée par gramme de zéolithe anhydre à l'équilibre aux températures T_i et T_j et sous la pression imposée.) $C_p^*(\text{hy})$ prend donc en considération non seulement la capacité thermique de la phase hydratée, mais aussi le phénomène d'adsorption. On le désigne par capacité thermique globale du système zéolithe-eau et c'est cette valeur qui devra être utilisée pour effectuer le bilan thermique de la machine thermique à affinité.

La capacité thermique massique de l'adsorbat, $C_p(\text{adst})$, est atteinte en explicitant les termes de l'équation-bilan (1) dus au refroidissement de l'adsorbat et à l'adsorption. Ces termes s'écrivent:

$$\Delta_{T_i}^{T_j} H(\text{adst}) = \frac{1}{2}(m_i + m_j) C_p(\text{adst}) \Delta T$$

$$\Delta_{T_i}^{T_j} H(\text{adsn}) = (m_j - m_i) \Delta_{\text{adsn}} h_{\bar{\theta}}$$

$\Delta_{\text{adsn}} h_{\bar{\theta}}$ étant l'enthalpie différentielle d'adsorption massique au taux de remplissage $\bar{\theta}$ à la température moyenne $\frac{1}{2}(T_i + T_j)$. L'équation-bilan donne alors:

$$C_p(\text{adst}) = C_p^*(\text{adst}) - \frac{(m_j - m_i)}{\frac{1}{2}(m_i + m_j) \Delta T} \Delta_{\text{adsn}} h_{\bar{\theta}} \quad (2)$$

en posant:

$$C_p^*(\text{adst}) = \frac{C_p^*(\text{hy}) - C_p(\text{an})}{\frac{1}{2}(m_i + m_j)} \quad (3)$$

$C_p^*(\text{adst})$ représente la capacité thermique massique globale de l'adsorbat incluant la capacité thermique de l'adsorbat et le phénomène d'adsorption. Il faut remarquer que la capacité thermique massique de l'adsorbat, $C_p(\text{adst})$, ne représente pas une grandeur massique partielle, mais une grandeur massique apparente puisque dans tout le domaine de composition exploré la valeur prise de la capacité thermique massique de la zéolithe anhydre est celle du constituant pur. Pour le calcul pratique de $C_p(\text{adst})$, le terme $C_p^*(\text{hy}) - C_p(\text{an})$ est atteint directement à partir des mesures calorimétriques; m_i , m_j et $\bar{\theta}$ sont calculés à partir des transformées linéaires de la courbe caractéristique de Dubinin-Astakhov établies dans la partie I [1] et $\Delta_{\text{adsn}} h_{\bar{\theta}}$ est déduit des données de la littérature [13].

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les résultats sont représentés (Figs. 3-8) en fonction des paramètres température T , taux de remplissage θ ou masse d'eau adsorbée par gramme de zéolithe anhydre m , par des courbes tracées à partir des points expérimentaux obtenus à $T = \frac{1}{2}(T_i + T_j)$, $\theta = \bar{\theta}$ ou $m = \frac{1}{2}(m_i + m_j)$. Les

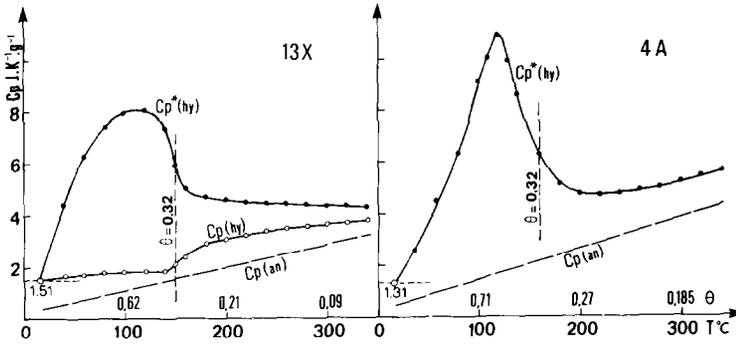


Fig. 3. Capacités thermiques massiques de la zéolithe anhydre $C_p(an)$, capacités thermiques globales du système zéolithe-eau $C_p^*(hy)$ et dans le cas de la zéolithe 13X capacités thermiques de la zéolithe hydratée $C_p(hy)$.

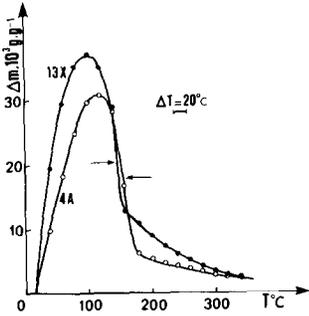


Fig. 4. Dérivée de l'isobare ($p = 18$ mbar), $\Delta m = f[\frac{1}{2}(T_i + T_j)]$ pour $|T_j - T_i| = 20^\circ\text{C}$; (→) $\theta = 0,32$.

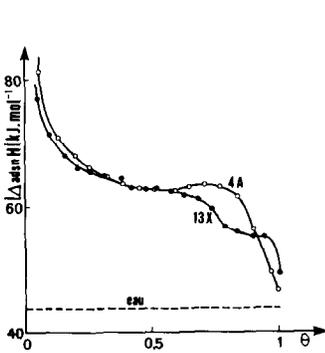


Fig. 5. Enthalpies différentielles d'adsorption suivant Avgul et al. [13].

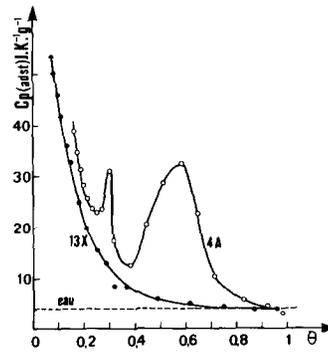


Fig. 6. Capacités thermiques massiques apparentes de l'eau adsorbée.

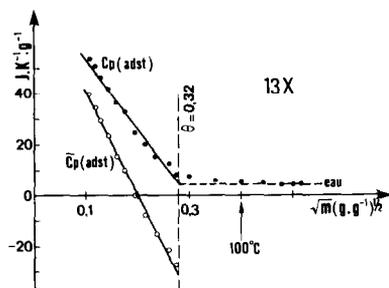


Fig. 7. Capacités thermiques massiques apparentes $C_p(\text{adst})$ et partielles $\bar{C}_p(\text{adst})$ de l'eau adsorbée par la zéolithe 13X fonction affine de \sqrt{m} .

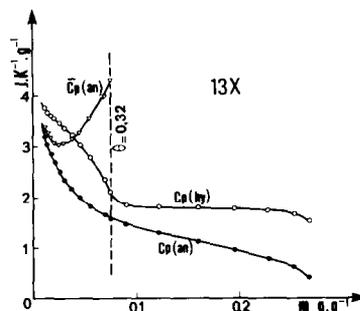


Fig. 8. Capacités thermiques massiques réelles $C_p(\text{an})$ et partielles $\bar{C}_p(\text{an})$ de la zéolithe 13X anhydre, et capacités thermiques de la zéolithe 13X hydratée $C_p(\text{hy})$ en fonction de la masse d'eau adsorbée.

définitions et les valeurs des grandeurs utilisées dans la partie I [1] ne sont pas rappelées dans ce texte.

Capacité thermique de la zéolithe anhydre

La capacité thermique massique de la zéolithe anhydre, le mot massique signifiant par gramme de zéolithe anhydre, varie linéairement en fonction de la température (Fig. 3). La loi expérimentale est de la forme:

$$C_p(\text{an}) = 0,26 + 8,6 \times 10^{-3} (T - 273) \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ pour la zéolithe 13X}$$

$$C_p(\text{an}) = 0,20 + 11,9 \times 10^{-3} (T - 273) \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ pour la zéolithe 4A}$$

Si les valeurs des capacités thermiques massiques des zéolithes 13X et 4A à 20°C sont équivalentes à celle de la 5A à 20°C, elles lui deviennent bien supérieures dès 100°C (terme en T dix fois plus petit dans le cas de la zéolithe 5A).

Capacité thermique globale du système zéolithe-eau

La capacité thermique globale du système zéolithe-eau, rapportée à un gramme de zéolithe anhydre, varie considérablement en fonction de la température en tendant vers deux valeurs limites, l'une à basse température et l'autre à haute température, et en passant par un maximum vers 120°C (Fig. 3, Tableau 1). En effet, à basse température l'adsorption tend vers l'état saturé de telle manière que la quantité d'eau adsorbée Δm pendant un saut de température ΔT décroît pour s'annuler à la saturation (Fig. 4). A cette limite, le phénomène d'adsorption n'intervient plus et la valeur de la capacité thermique globale du système zéolithe-eau, $C_p^*(\text{hy})$, devient alors

TABLEAU 1

Valeurs des capacités thermiques massiques apparentes de l'eau adsorbée et des capacités thermiques globales du système zéolithe-eau

Zéolithe 13X				Zéolithe 4A			
$\bar{\theta}$	$\frac{1}{2}(T_i + T_j)$ (°C)	$C_p^*(\text{hy})$ (J K ⁻¹ g ⁻¹)	$C_p(\text{adst})$ (J K ⁻¹ g ⁻¹)	$\bar{\theta}$	$\frac{1}{2}(T_i + T_j)$ (°C)	$C_p^*(\text{hy})$ (J K ⁻¹ g ⁻¹)	$C_p(\text{adst})$ (J K ⁻¹ g ⁻¹)
0,067	340	4,29	53,57	0,163	340	5,59	38,78
0,079	320	4,31	50,17	0,173	320	5,40	34,52
0,093	300	4,33	45,94	0,185	300	5,22	31,42
0,110	280	4,38	41,72	0,199	280	5,03	28,22
0,129	260	4,43	36,26	0,213	260	4,88	25,69
0,152	240	4,45	32,66	0,229	240	4,77	23,90
0,179	220	4,50	24,76	0,248	220	4,68	22,90
0,210	200	4,58	19,96	0,268	200	4,72	23,53
0,248	180	4,70	15,65	0,292	180	5,15	30,78
0,293	160	4,98	12,95	0,318	160	6,30	17,19
0,318	150	5,94	8,53	0,447	140	8,64	20,77
0,370	140	7,36	8,00	0,513	130	9,92	28,50
0,490	120	8,07	6,09	0,580	120	10,88	32,49
0,621	100	7,98	5,31	0,647	110	10,01	22,59
0,752	80	7,45	4,31	0,712	100	8,17	10,52
0,869	60	6,27	3,80	0,831	80	6,28	5,89
0,956	40	4,39	3,80	0,922	60	4,47	4,76
				0,979	40	2,56	2,94

celle de la capacité thermique vraie de la zéolithe hydratée, $C_p(\text{hy})$, telle que:

$$C_p(\text{hy,sat}) = C_p(\text{an}) + m_0 C_p(\text{adst,sat}) \quad (4)$$

avec

$$m_0 = W_0 \rho(\text{eau})$$

En prenant pour valeur de la capacité thermique massique de l'adsorbant à la saturation celle de l'eau pure (voir résultats suivants), les capacités thermiques des zéolithes hydratées 13X et 4A à la saturation ($T = 16^\circ\text{C}$) prennent respectivement les valeurs $1,51 \text{ J K}^{-1}$ et $1,31 \text{ J K}^{-1}$ qui sont du même ordre de grandeur que celles extrapolées sur les courbes expérimentales (Fig. 3). A haute température, la capacité thermique globale du système zéolithe-eau tend vers la capacité thermique massique de l'anhydre puisque, dans ce cas aussi, le phénomène d'adsorption devient de plus en plus faible du fait que Δm décroît lorsque la température augmente (Fig. 4). Entre ces deux limites, le phénomène d'adsorption passe par un maximum entraînant une valeur maximale de la capacité thermique globale (Figs. 3 and 4), l'allure de la courbe étant caractéristique de la nature de la zéolithe.

Capacité thermique apparente de l'eau adsorbée

La capacité thermique massique apparente de l'eau adsorbée, le mot massique signifiant par gramme d'eau, est déduite des relations (2) et (3), en prenant pour $\Delta_{\text{adsn}} h_{\bar{\theta}}$ les valeurs de la littérature [13] (Fig. 5). Les résultats (Fig. 6, Tableau 1) montrent que, si pour la zéolithe 13X la capacité thermique massique apparente de l'eau adsorbée décroît lorsque le taux de remplissage augmente pour atteindre celle de l'eau à la saturation, pour la zéolithe 4A, à cette variation continue s'ajoutent deux effets thermiques se traduisant par des maxima situés vers $\theta = 0,30$ et $\theta = 0,57$.

Dans le cas de la zéolithe 13X, il apparaît que, comme lors de l'étude thermogravimétrique [1], une distinction doit être faite entre l'eau adsorbée à de forts taux de remplissage $\theta > 0,32$, et l'eau adsorbée à de faibles taux de remplissage $\theta < 0,32$. Dans le domaine des forts taux de remplissage, la capacité thermique massique apparente de l'eau adsorbée est de l'ordre de grandeur de la capacité thermique massique de l'eau pure. L'eau adsorbée peut être assimilée à l'eau pure avec des interactions adsorbant-adsorbat faibles (forces de dispersion). La capacité thermique de la zéolithe hydratée est alors pratiquement la somme des capacités thermiques des deux constituants purs, la zéolithe anhydre et l'eau, suivant la relation:

$$C_p(\text{hy}) \approx C_p(\text{an}) + mC_p(\text{eau}) \quad \text{avec } m = \theta W_0 \rho_T(\text{adst})$$

Le système zéolithe-eau se comporte comme un mélange parfait. Dans le domaine des faibles taux de remplissage, les molécules d'eau prises en compte sont intimement liées à l'adsorbant par l'intermédiaire des cations compensateurs (forces d'attraction sur des sites) et les capacités thermiques massiques réelles des deux constituants sont des grandeurs massiques partielles $\bar{C}_p(\text{an})$ et $\bar{C}_p(\text{adst})$ telles que:

$$C_p(\text{hy}) = \bar{C}_p(\text{an}) + m\bar{C}_p(\text{adst})$$

avec $\bar{C}_p(\text{an}) \neq C_p(\text{an})$ et $\bar{C}_p(\text{adst}) \neq C_p(\text{eau})$. Or les grandeurs massiques partielles sont reliées à la grandeur massique apparente de l'adsorbat par les relations:

$$\bar{C}_p(\text{adst}) = C_p(\text{adst}) + m \frac{dC_p(\text{adst})}{dm}$$

$$\bar{C}_p(\text{an}) = C_p(\text{an}) - m^2 \frac{dC_p(\text{adst})}{dm}$$

en supposant que la variation de la capacité thermique du système zéolithe-eau avec la température soit négligeable devant celle due à la composition (ce qui reste à vérifier). Pour calculer les valeurs $\bar{C}_p(\text{adst})$ et $\bar{C}_p(\text{an})$, il suffit d'explicitier expérimentalement la loi $C_p(\text{adst}) = f(m)$ qui, comme le montre la Fig. 7, se traduit linéairement sous la forme:

$$C_p(\text{adst}) = -261\sqrt{m} + 78,91 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

On en déduit alors les relations (Figs. 3, 7 et 8):

$$\bar{C}_p(\text{adst}) = -391,5\sqrt{m} + 78,91 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

$$\bar{C}_p(\text{an}) = C_p(\text{an}) + 130,5 m\sqrt{m} \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

$$C_p(\text{hy}) = C_p(\text{an}) - 261 m\sqrt{m} + 78,91m \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

Dans le cas de la zéolithe 4A, les deux maxima mis en évidence dans la courbe de variation de la capacité thermique massique apparente de l'eau adsorbée en fonction de la composition (Fig. 6) correspondent à une zone minimale de l'enthalpie différentielle d'adsorption (Fig. 5). Ils sont à rapprocher de ceux observés dans la littérature pour la zéolithe KNaX et semblent donc attribuables à des restructurations. Deux particularités spécifiques à la zéolithe 4A viennent étayer cette hypothèse. En effet, d'une part l'hydratation entraîne la migration de certains cations hors de leurs sites à l'état anhydre (premier maximum situé à $\theta = 0,30$) et, d'autre part, l'eau se structure en volume sous forme d'un dodécaèdre pentagonal dans les grandes cavités [14] (deuxième maximum situé à $\theta = 0,57$).

ANALYSE DES RESULTATS

Contrairement aux méthodologies mises en oeuvre jusqu'à ce jour, la méthode employée dans ce travail fait intervenir le paramètre température et prend entièrement en considération le phénomène d'adsorption. En effet chaque capacité thermique globale de la zéolithe hydratée est déterminée expérimentalement à un taux de remplissage et une température donnés, et la capacité thermique apparente de l'eau adsorbée qui en découle se calcule en prenant en compte l'enthalpie d'adsorption au taux de remplissage considéré (enthalpie supposée indépendante de la température) et la capacité thermique de la zéolithe anhydre à la température fixée [$\theta(\text{an}) = 0$].

L'influence du paramètre température n'explique qu'en partie les très fortes valeurs des capacités thermiques massiques de l'eau adsorbée observées aux faibles taux de remplissage, c'est-à-dire aux hautes températures. Les principales causes sont essentiellement dues aux erreurs d'expériences et à l'effet de la température sur les associations adsorbant-adsorbat et adsorbat-adsorbat. En effet, d'une part aux erreurs d'estimation des aires des pics signalés au début de ce mémoire viennent s'ajouter l'incertitude sur les valeurs des enthalpies différentielles d'adsorption aux faibles taux de remplissage. Par exemple pour un taux de remplissage $\theta = 0,16$ dans le cas de la zéolithe 4A, l'enthalpie différentielle d'adsorption est de l'ordre de 3866 J g^{-1} pour Avgul et al. [13] (valeurs prises dans ce travail) et 4422 J g^{-1} pour Vergnaud et al. [15]; les valeurs de la capacité thermique de l'eau adsorbée sont alors respectivement $38,8 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ et $35,7 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$, ce qui

correspond à une différence de 8%. D'autre part, et cet effet semble être de loin le plus important, l'augmentation de la température provoque certainement une modification des associations adsorbant-adsorbat, et adsorbat-adsorbat, entraînant une redistribution suivant des sites de niveaux d'énergie potentielle différents, et, comme dans le cas de restructurations particulières observées pour la zéolithe 4A, une contribution additionnelle à la capacité thermique. Il est en effet tout à fait impensable de considérer que pour un même taux de remplissage, les molécules d'eau aient le même niveau d'énergie à la température ambiante et à 350°C.

D'après les résultats de ce travail, la capacité thermique de l'eau adsorbée est en toute rigueur analogue à celle de l'eau seulement dans l'intervalle de température 16–100°C (Fig. 7). Ainsi la capacité thermique de l'eau adsorbée est bien analogue à celle de l'eau à la saturation et à température ambiante, comme les travaux antérieurs l'ont montré, mais il est plus vraisemblable que ce résultat ne soit plus valable dans le cas d'une saturation à une température supérieure à 100°C. Ceci est à rapprocher du fait que, dans le calcul des masses volumiques de l'adsorbat, on assimile cette phase au liquide seulement dans l'intervalle de température compris entre les températures normales de fusion et d'ébullition.

Mis à part le facteur température, les résultats obtenus sont conformes à ceux attendus dans le cas d'une adsorption hétérogène et montrent clairement qu'aux faibles taux de remplissage, la zéolithe ne doit plus être considérée comme un constituant pur. Ses propriétés, et en particulier sa capacité thermique massique, sont profondément modifiées par l'adsorbat.

CONCLUSION

Le calcul du rendement d'une machine thermique à affinité nécessite la connaissance de l'énergie dépensée pour la régénération de la zéolithe qui comprend un terme nécessaire à l'échauffement de la zéolithe anhydre, un terme nécessaire à l'échauffement de l'eau adsorbée et un terme nécessaire à la désorption de l'eau (équation-bilan (1) appliquée à la désorption). Elle sera donc calculée à partir des valeurs expérimentales de la capacité thermique massique globale, $C_p^*(hy)$, par la relation:

$$|E| = \int_i^f C_p^*(hy) dT,$$

représentée par une surface dans le diagramme $C_p^*(hy) = f(T)$ (Fig. 3, Tableau 1).

Sur le plan fondamental, la détermination originale des capacités thermiques massiques de l'eau adsorbée confirme l'existence de deux sortes d'interactions adsorbant-adsorbat. Le système zéolithe-adsorbat est comparable à une solution. Aux forts taux de remplissage cette solution se

comporte comme un mélange parfait tandis qu'aux faibles taux de remplissage les propriétés de l'eau adsorbée, fortement liée aux cations compensateurs de charges de la zéolithe, dépendent de cet adsorbant. Dans le cas particulier de la zéolithe 4A, les contributions additionnelles à la capacité thermique sont attribuables à des restructurations particulières de l'eau adsorbée dont l'une correspond à la formation d'un dodécaèdre pentagonal dans les grandes cavités.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été soutenu par une aide à la recherche accordée par l'Etat sur le Fonds de la Recherche Scientifique et Technique, décision No. 81.D.0511.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M.H. Simonot-Grange et F. Belhamidi-El-Hannouni, *Thermochim. Acta*, 77 (1984) 311.
- 2 G.L. Kington, dans *The Structure and Properties of Porous Materials*, édité par D. Everett et F. Stone, Butterworths, Londres, 1958.
- 3 G.I. Berezin, A.V. Kiselev et V.A. Sinitsyn, *Russ. J. Phys. Chem.*, 37 (1963) 167.
- 4 V. Vučelić et D. Vučelić, *Chem. Phys. Lett.*, 102 (1983) 371.
- 5 G.I. Berezin, A.V. Kiselev et V.A. Sinitsyn, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 69 (1973) 614.
- 6 A.V. Kiselev, *Discuss. Faraday Soc.*, 40 (1965) 205.
- 7 A.V. Kiselev et Ya.I. Yashin, *La Chromatographie Gaz-Solide*, Masson et Cie, Paris, 1969.
- 8 G.I. Berezin, A.V. Kiselev et V.A. Sinitsyn, *Russ. J. Phys. Chem.*, 41 (1967) 490.
- 9 W.D. Basler et H. Lechert, *Z. Phys. Chem.*, 78 (1972) 199.
- 10 I. Eger, M.I. Cruz-Cumplido et J.J. Fripiat, *Clays Miner.*, 14 (1979) 161.
- 11 D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, 1974, p. 750.
- 12 P. Barberi, *Brevet CEA*, No. EN 701-9-831, 1970.
- 13 N.N. Avgul, A.V. Kiselev, Ya. V. Mirskii et M.V. Serdobov, *Russ. J. Phys. Chem.*, 42 (1968) 768.
- 14 V. Gramlich et N.M. Meier, *Z. Kristallogr.*, 133 (1971) 134.
- 15 J.M. Vergnaud, M. Mange, M. Guyot De La Hardrouyere et B. Ray-Coquais, *Soc. Chim. Fr.*, (1965) 84.