

MESURE DE LA VITESSE DE DIFFUSION INTRACRISTALLINE D'HYDROCARBURES SATURÉS DANS LA ZÉOLITHE ZSM-5

G. JOLY, A. RENAUD, M. DUFOUR et A. COINTOT

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

(Reçu le 10 avril 1989)

ABSTRACT

The effect of heat transfer on the rates of adsorption of saturated hydrocarbons onto HZSM-5 at 273 K depends on the nature of the hydrocarbon. Uptake rates for 2,4-dimethylpentane are well described by an isothermal model, and uptake rates for 3-methylpentane by a non-isothermal model. Intracrystalline diffusion control is thus confirmed. For *n*-hexane, the uptake curves cannot be described by a mathematical model.

The influence of modified ZSM-5 on *n*-hexane diffusivities at 273 K is also described.

RÉSUMÉ

L'influence du transfert de chaleur sur la vitesse d'adsorption d'hydrocarbures saturés sur la HZSM-5 à 273 K varie avec l'hydrocarbure correspondant. La cinétique d'adsorption du diméthyl-2,4 pentane est bien décrite par un modèle isotherme, celle du méthyl-3 pentane par un modèle non isotherme, confirmant dans les deux cas un contrôle de la cinétique par la diffusion intracristalline. Dans le cas du *n*-hexane, la totalité de la courbe ne peut être décrite par un modèle.

Dans une deuxième partie, nous montrons l'influence de ZSM-5 modifiées sur la vitesse de diffusion du *n*-hexane à 273 K.

INTRODUCTION

La zéolithe ZSM-5 qui présente des dimensions de pore de l'ordre de 5,5 Å formé par des anneaux de 10 atomes d'oxygène, est très utilisée dans les réactions catalytiques industrielles, en raison notamment de sa sélectivité de forme.

Les phénomènes d'adsorption (capacité et vitesse de diffusion) jouent un rôle important dans la détermination de l'activité et de la sélectivité de ces composés et sont directement liés à leur structure particulière.

De nombreux travaux [1–6] ont porté sur la détermination des isothermes d'adsorption et des vitesses de diffusion d'hydrocarbures saturés (*n*-hexane, méthyl pentane, ...) et aromatiques (benzène, xylène, toluène, ...) dans

HZSM-5 et ZSM-5 modifiées soit par échange soit par traitement à la vapeur.

Le but de notre travail était d'étudier les vitesses d'adsorption d'hydrocarbures saturés dans la HZSM-5 et de vérifier dans quelle mesure, à partir de ces vitesses d'adsorption, on pourrait atteindre la vitesse de diffusion intracristalline.

Dans une publication récente [7] nous avons mis en évidence dans le cas du *n*-hexane l'influence de certains paramètres, et notamment du transfert de chaleur, et avons proposé une détermination des vitesses de diffusion qui prenait en compte le transfert de chaleur.

Ici nous nous sommes proposé de vérifier quels hydrocarbures permettaient d'atteindre la vitesse de diffusion intracristalline, en considérant tout d'abord que le système était isotherme, puis dans un second temps nous avons voulu montrer que cette détermination du coefficient de diffusion intracristalline restait toujours possible en appliquant un modèle mathématique qui incluait ce paramètre de transfert de chaleur.

Dans une deuxième partie, nous avons déterminé les isothermes d'adsorption du *n*-hexane dans diverses ZSM-5 modifiées ainsi que la vitesse d'adsorption de ce même hydrocarbure. Ceci afin d'examiner l'influence de ces modifications sur les réactions catalytiques de cracking du *n*-hexane.

MODE OPERATOIRE

Les mesures d'adsorption et de diffusion ont été réalisées gravimétriquement à l'aide d'une micro-balance électronique Sartorius.

Pour la mesure des coefficients de diffusion, on suit la variation de masse d'un petit échantillon de zéolithe lorsqu'il est soumis à une faible variation différentielle de pression de l'adsorbat. L'utilisation d'un système à volume constant de grande capacité permet de l'assimiler à un système à volume et pression constante, qui est proche de celui de Wu et al. [8]. Une description plus détaillée de l'équipement et des procédés peut être trouvée dans la réf. 9.

Les petits échantillons de zéolithe utilisés (15–30 mg) doivent permettre de diminuer l'effet du transfert de chaleur ainsi que l'intrusion possible de diffusion extracristalline, c'est dans ce même but que l'échantillon est étalé le plus possible dans la nacelle.

RESULTATS ET DISCUSSION

Nous avons étudié les cinétiques d'adsorption à 273 K du *n*-hexane, du méthyl-3 pentane et du diméthyl-2,4 pentane dans la HZSM-5. Des courbes d'adsorption typiques sont représentées sur la Fig. 1.

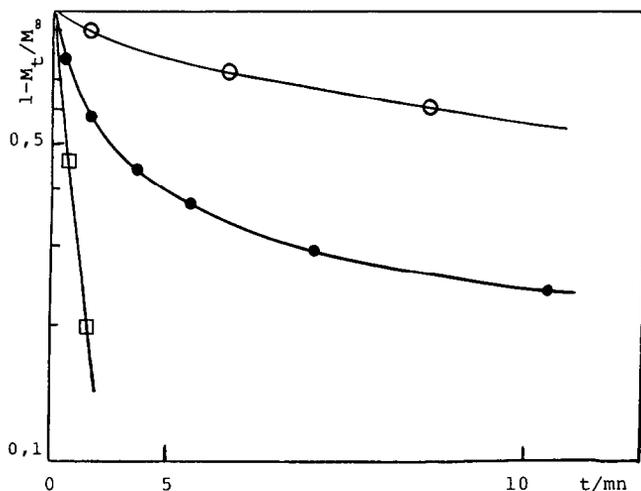


Fig. 1. Comparaison des vitesses d'adsorption d'hydrocarbures sur la HZSM-5 à 273 K: □, *n*-hexane; ●, méthyl-3 pentane; ○, diméthyl-2,4 pentane.

On remarque que le temps de demi-réaction varie de quelques secondes à près d'une heure et donc ces trois composés vont nous permettre d'analyser l'influence du transfert de chaleur en fonction des vitesses de diffusion intracristalline.

Cas du diméthyl-2,4 pentane

Dans ce cas l'absence de résistances intracristallines a été confirmée par des expériences préliminaires où l'on fait varier la masse [7] et la disposition de l'échantillon. Les courbes d'adsorption du diméthyl-2,4 pentane sont reproductibles et ne varient pas avec la masse de l'échantillon.

Ces courbes ont été paramétrées à l'aide du modèle d'adsorption isotherme en considérant que c'est la diffusion intracristalline qui gouverne la vitesse d'adsorption.

Les cristallites de zéolithe sont considérés comme sphériques et l'équilibre comme instantané à la surface de ces cristallites.

En considérant un système à volume et pression constante et que la diffusion intracristalline suit les lois de Fick, la solution est donnée par la formule classique

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

où M_t et M_∞ sont les quantités adsorbées respectivement au temps t et à l'équilibre, D est le coefficient de diffusion constant, et r_0 est le rayon des cristallites.

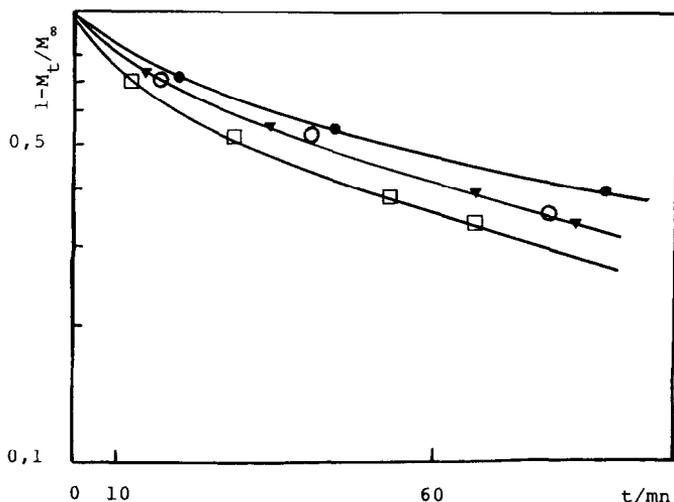


Fig. 2. Cinétiques d'adsorption du diméthyl-2,4 pentane sur la HZSM-5 à 273 K à diverses pressions de 0,5 à 14,7 mbar: ●, ▼, □, ○, points expérimentaux; —, courbes théoriques issues du modèle isotherme.

Dans le cas où les quantités de vapeur adsorbées par l'échantillon lors d'une mesure différentielle ne sont pas infiniment petites, on peut faire intervenir la quantité adsorbée (l'éqn. (2)) et on obtient alors

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - 6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp - (D\mu_n^2 t / r_0^2)}{9\Lambda / (1 - \Lambda) + (1 - \Lambda)\mu_n^2} \quad (2)$$

où μ_n est la racine non nulle de l'équation

$$\tan \mu_n = \frac{3\mu_n}{3 + [1 / (\Lambda - 1)] \mu_n^2} \quad (3)$$

lorsque Λ tend vers 0 on retrouve l'expression (1).

Quelques courbes d'adsorption du diméthyl-2,4 pentane sont représentées sur la Fig. 2. Ces courbes ont été analysées à l'aide de l'éqn. (1). On voit que l'ensemble de ces courbes est bien représenté par cette expression isotherme.

Nous avons d'ailleurs vérifié à l'aide d'un thermocouple placé dans l'échantillon que l'élévation de température, dans le cas du diméthyl-2,4 pentane, est toujours restée inférieure à 0,5°C. Pour plus de détails, voir la réf. 7.

Ainsi si l'on utilise des diffusants volumineux, ici le diméthyl-2,4 pentane de diamètre moléculaire 5,6 Å, dans la zéolithe HZSM-5, du fait de la faible vitesse de diffusion, le transfert de chaleur est négligeable et les courbes de diffusion se superposent parfaitement aux courbes théoriques calculées à l'aide du modèle isotherme de Fick.

Ainsi pour des valeurs de D/r_0^2 qui restent inférieures à 10^{-4} s^{-1} on n'observe pas d'intrusion du transfert de chaleur.

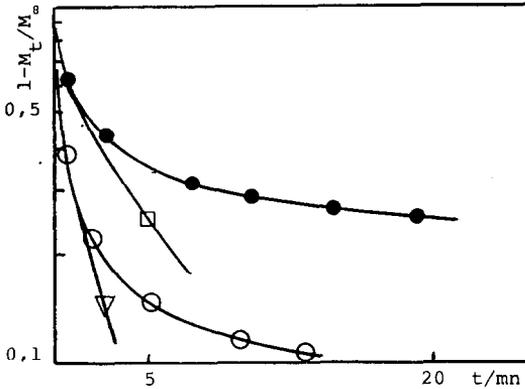


Fig. 3. Cinétiques d'adsorption du méthyl-3 pentane à 273 K. Courbes expérimentales: ●, $r_0 = 5,5 \mu\text{m}$; ○, $r_0 = 3,5 \mu\text{m}$. Courbes théoriques du modèle isotherme: ▽, □.

Cas du méthyl-3 pentane

Sur la Fig. 3 sont représentées des courbes d'adsorption du méthyl-3 pentane dans la HZSM-5 à 273 K. Sur la même figure sont représentées des courbes théoriques issus du modèle isotherme [1]. On remarque que la superposition des courbes expérimentales n'est réalisée que dans la partie initiale. Dans la partie finale la diffusion apparaît plus lente, ce qui laisse supposer une participation du transfert de chaleur. Pour le confirmer, nous avons utilisé un modèle plus complexe instauré par Ruthven et al. [10], modèle dont les hypothèses sont les suivantes.

- (1) L'échantillon est constitué par un assemblage de cristaux zéolithiques.
- (2) La conduction thermique à travers une seule cristallite et le transfert de chaleur entre les cristallites à l'intérieur de l'échantillon sont considérés comme rapides, afin que la seule résistance au transfert de chaleur soit à la surface externe de l'échantillon.
- (3) La diffusion intracristalline représente uniquement le transfert de masse. La variation de température n'a qu'une influence minime sur le calcul des coefficients de diffusion.
- (4) La diffusivité est supposée constante et les relations d'équilibre sont linéaires (c'est-à-dire $\partial C^0 / \partial T$ est constant).

En tenant compte de ces approximations, le système peut être décrit par les équations différentielles

$$\frac{\partial Q}{\partial \tau} = \frac{1}{n^2} \frac{\partial}{\partial n} \left(n^2 \frac{\partial Q}{\partial n} \right) \quad (4)$$

$$\bar{Q} = 3 \int_0^1 Q n^2 \, dn \quad (5)$$

$$\rho(-\Delta H) \frac{d\bar{Q}}{d\tau} = \frac{\rho C_p}{C_\infty - C_o} \frac{dT}{d\tau} + \frac{ha}{(C_\infty - C_o)} \frac{(T - T_o)}{(D/r_o^2)} \quad (6)$$

$$Q(1, \tau) = \frac{C_s - C_o}{C_\infty - C_o} = 1 + \left(\frac{\partial C^0}{\partial T} \right) \left(\frac{T - T_o}{C_\infty - C_o} \right) \quad (7)$$

Avec les conditions initiales et aux limites

$$Q(n, \tau) = 0; (\tau < 0); \left. \frac{\partial Q}{\partial n} \right|_{n=0} = 0 \quad (8)$$

Les solutions de ces équations sont obtenues par transformé de Laplace

$$\begin{aligned} \bar{Q} &= \frac{\bar{C} - C_o}{C_\infty - C_o} \\ &= 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{9[(q_n \cot q_n - 1)/q_n^2]^2 \exp(-q_n^2 \tau)}{(1/\beta) + (3/2)[q_n \cot q_n (q_n \cot q_n - 1)/q_n^2 + 1]} \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} (T - T_o) \left(\frac{\partial Q^0}{\partial T} \right) &= 1 - Q_s \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{-3[(q_n \cot q_n - 1)/q_n^2] \exp(-q_n^2 \tau)}{(1/\beta) + (3/2)[q_n \cot q_n (q_n \cot q_n - 1)/q_n^2 + 1]} \end{aligned} \quad (10)$$

où q_n est donné par les racines de

$$3\beta(q_n \cot q_n - 1) = q_n^2 - \alpha \quad (11)$$

$$\alpha = ha/\rho C_p/D/r^2; \beta = (\Delta H/C_p)(\partial C^0/\partial T)$$

Quand la diffusion est très rapide, les cinétiques sont entièrement contrôlées par le transfert de chaleur.

On peut déterminer le comportement limitant en considérant les formes asymptotiques de l'éqn. (9) pour α petit. Le remplacement de $(q \cot q - 1)$ dans l'éqn. (8) par le développement limité $(-q^2/3 + q^4/45, \dots)$ montre que pour α petit, la première racine de l'éqn. (11) est donnée par $q_1^2 \approx \alpha(1 + \beta)$ et la courbe asymptotique de prise de masse se réduit au premier terme de la somme de l'éqn. (9).

$$\begin{aligned} \bar{Q} &= \frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{\beta}{(1 + \beta)} \exp(-\alpha\tau/(1 + \beta)) \\ &= 1 - \frac{\beta}{(1 + \beta)} \exp\left[\frac{-hat}{\rho C_p (1 + \beta)} \right] \end{aligned} \quad (12)$$

Les courbes théoriques peuvent être établies à l'aide de l'éqn. (12) qui tient compte de ce phénomène.

On détermine au moyen des pentes et des ordonnées à l'origine des courbes expérimentales, les paramètres β , égal au produit de p par le facteur

$(1 + \beta)$. α est obtenu à partir de et en ajustant la courbe théorique du modèle de Ruthven avec la courbe expérimentale. On peut en déduire D/r_0^2 .

L'échantillon utilisé est une zéolithe HZSM-5 dont la taille des cristallites est d'environ 11 μm (valeur moyenne déterminée sur un ensemble de particules).

Pour, par exemple, une pression de méthyl-3 pentane de 11,4 mbar, β est égal à 0,59; la pente p vaut $7,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; on trouve de l'ordre de $1,1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; enfin la valeur de α est de 1,7.

La comparaison des constantes de temps des éqns. (8) et (11) montre que le système peut être considéré comme isotherme si $\alpha/(1 + \beta) \gg \pi^2$. En fait cette condition est inutilement drastique, puisque si la valeur de β est suffisamment petite, les effets thermiques sont importants seulement dans la portion terminale des cinétiques.

Ruthven a mis en évidence que le système est isotherme si le rapport (α/β) est supérieur à 60 [10]. Par ailleurs plus la taille des cristallites est petite, plus le transfert de chaleur se fait ressentir. Le catalyseur que nous avons utilisé est composé de cristallites de dimension moyenne de 11 μm . Dans notre exemple (α/β) est égal à 2,88 \ll 60. On en déduit que le système n'est pas isotherme, mais gouverné en partie par le transfert de chaleur.

En remplaçant les paramètres α , β , γ et en prenant pour le coefficient de diffusion la valeur $6,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, on constate que les points théoriques ainsi obtenus coïncident parfaitement avec la courbe expérimentale.

Dans le cas d'une diffusion influencée par le transfert de chaleur dans sa partie finale, le modèle de Ruthven est donc tout à fait adapté et rend bien compte pour toute la courbe d'une valeur constante du coefficient de diffusion.

L'opportunité s'est présentée de vérifier sur la zéolithe HZSM-5 avec une taille de cristallites différente (3,5 μm en moyenne) si la diffusion mesurée était bien intracristalline, proportionnelle donc au carré des rayons des cristallites des échantillons étudiés.

Nous avons effectué l'adsorption du méthyl-3 pentane et les courbes $\ln(1 - M_t/M_\infty)$ permettent d'observer pour des temps longs l'intervention du transfert de chaleur. A l'aide du modèle de Ruthven, nous avons déterminé comme précédemment les paramètres β , ρ , γ , α et D/r_0^2 .

Ainsi pour une pression de 14,7 mbar, on trouve

$$\beta = 0,59; \rho = 7,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}; \gamma = 0,01 \text{ s}^{-1}; D/r_0^2 = 4.10^{-3} \text{ s}^{-1}; \alpha = 2,9$$

On constate sur la Fig. 4 que pour un coefficient D/r_0^2 de $4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, le modèle isotherme s'applique presque sur l'ensemble de la courbe. Seule dans la partie finale apparaît l'influence du transfert de chaleur qui peut être corrigé en appliquant l'éqn. (12) du modèle de Ruthven.

A une pression de méthyl-3 pentane voisine pour les deux tailles de cristallites, on obtient deux valeurs de coefficient de diffusion D/r_0^2 . Con-

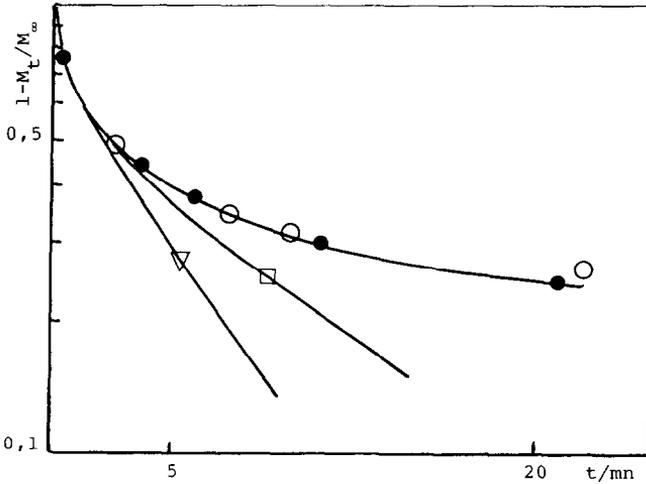


Fig. 4. Cinétiques d'adsorption du méthyl-3 pentane à 273 K: ●, courbe expérimentale; ▽, □, modèle isotherme; ○, modèle non isotherme de D.M. Ruthven.

naissant les rayons r_0 , on peut respectivement les remplacer dans ces rapports et en déduire une valeur identique pour D : $D = 1,2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Puisque D reste constant quel que soit le rayon r_0 des cristallites, c'est que la diffusion est intracristalline.

Bien que dans les deux échantillons, la diffusion du méthyl-3 pentane soit gouvernée en partie par le transfert de chaleur, le modèle de Ruthven permet de donner une valeur au coefficient D/r_0^2 cohérente et constante à la fois tout au long de la cinétique.

Cas du *n*-hexane

Nous avons déjà montré dans une publication précédente [7] l'influence du transfert de chaleur dans le cas de l'adsorption du *n*-hexane dans la HZSM-5 à 273 K et avons proposé un modèle de détermination des paramètres cinétiques.

Cependant pour vérifier l'influence de ZSM-5 modifiées sur la capacité et les vitesses d'adsorption du *n*-hexane, et par delà l'activité de zéolithes modifiées sur le cracking du *n*-hexane, nous nous sommes efforcés de déterminer les coefficients de diffusion d'une manière simple; en vérifiant que les écarts obtenus en utilisant le modèle plus complexe de Ruthven [10] étaient inférieurs à 10%.

La variation du coefficient de diffusion avec la température suit la loi d'Arrhénius $D = A \exp(-E/RT)$, mais dans un test différentiel la variation de température reste faible et tous les auteurs s'accordent à dire que l'on peut négliger cette variation initiale de la diffusion avec la température

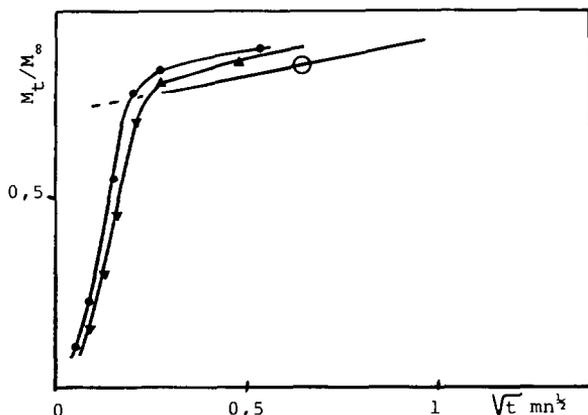


Fig. 5. ●, ▼, Cinétiques d'adsorption du *n*-hexane sur HZSM-5 à 273 K; ○, courbe d'adsorption gouvernée par le transfert de chaleur.

[10,11]. Cependant en fin de cinétique la dépendance de l'équilibre avec la température reste l'effet dominant, et si la dépendance de la diffusivité avec la température peut être expérimentalement éliminée, il n'en est pas de même pour l'équilibre.

Cependant comme nous l'avons vu précédemment dans le cas du méthyl-3 pentane, la partie initiale des courbes d'adsorption, ici aussi, est superposable avec le modèle isotherme, nous sommes alors revenus au modèle simple où la quantité adsorbée est proportionnelle à la racine carrée du temps, c'est-à-dire lorsque l'on considère que la surface d'adsorption reste constante, donc pour des adsorptions petites et des temps courts

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{6}{\pi^{1/2}} \left(\frac{D}{r_0^2} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (13)$$

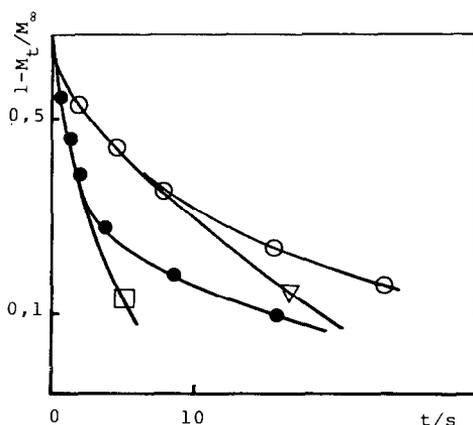


Fig. 6. ●, ○, Cinétiques d'adsorption du *n*-hexane sur HZSM-5 à 273 K; ▼, □, comparaison avec le modèle isotherme.

L'expression des courbes en fonction de $t^{1/2}$ a l'avantage de privilégier la partie initiale de la courbe par rapport à la partie finale. Des courbes représentatives sont reportées sur la Fig. 5. On remarque dans la partie initiale la bonne linéarité jusqu'à une valeur de M_t/M_∞ de l'ordre de 0,7. A titre de comparaison est indiquée une cinétique d'adsorption dans des conditions expérimentales telles que c'est le transfert de chaleur qui gouverne l'adsorption. On peut également vérifier sur la Fig. 6 la validité du modèle isotherme (1) dans la partie initiale de la courbe d'adsorption lorsque l'on trace $\ln(1 - M_t/M_\infty)$ en fonction du temps.

ISOTHERMES D'ADSORPTION ET COEFFICIENTS DE DIFFUSION DU *n*-HEXANE A 273 K DANS LES ZÉOLITHES ZSM-5 MODIFIÉES

Trois types de zéolithes modifiées ont été successivement étudiées. Tout d'abord un échantillon échangé par le baryum, et contenant 0,5% de Ba^{2+} . Ensuite une zéolithe imprégnée par reflux de triméthylphosphite et contenant 1,6% de phosphore. Enfin par l'introduction de silicium au moyen de $SiCl_4$ gazeux. Les caractéristiques des zéolithes ainsi modifiées sont indiquées dans le Tableau 1.

Influence des divers traitements sur la HZSM-5

HZSM-5 échangée au baryum

Bien que la teneur en baryum soit très faible (0,5%), le volume poreux accessible au *n*-hexane diminue d'environ 15%. Les cations Ba^{2+} sont donc situés dans les canaux de la zéolithe et provoquent un bouchage important.

C'est un système qu'on pourrait appeler "tout ou rien". En effet la circulation des molécules de diffusant est tridimensionnelle dans la ZSM-5. Il suffit par conséquent qu'un seul canal soit encore accessible pour que la capacité d'adsorption mesurée soit relativement élevée.

TABLEAU 1

Caractéristiques des zéolithes HZSM-5 modifiées

Zéolithe	Formule ou entité introduite	$W_{nC_6}^a$ (cm ³ g ⁻¹)
HZSM-5	$Na_{0,1}H_{2,0}Al_{2,1}Si_{93,9}O_{192}$	0,22
BaHZSM-5	$Ba_{0,2}Na_{0,1}H_{1,6}Al_{2,1}Si_{93,9}O_{192}$	0,19
TPHZSM-5	1,6% P	0,18
SiHZSM-5 ₁	Rapport Si/Al = 50,2	0,20
SiHZSM-5 ₂	Rapport Si/Al = 50,3	0,20
SiHZSM-5 ₃	Rapport Si/Al = 58,2	0,17

^a W_{nC_6} , capacité d'adsorption du *n*-hexane à 0 °C.

TABLEAU 2

Coefficients de diffusion des hydrocarbures à 0° C dans des zéolites HZSM-5 modifiées

Zéolithe	Domaine de pression (mbar)	<i>n</i> -Hexane $D/r_0^2 \times 10^3$ (s ⁻¹)	Méthyl-3 pentane $D/r_0^2 \times 10^4$ (s ⁻¹)
HZSM-5	18,4–52,3	1,8–5,8	
BaHZSM-5	19,8–42,2	2–4	3–3,8
TPHZSM-5	16,9–53,7	2–8	
SiHZSM-5 ₁	21,2–51,8	3–8	2,5–4
SiHZSM-5 ₂	18,3–50,3	4–5	

De même les coefficients de diffusion du *n*-hexane dans la ZSM-5 au baryum doivent être du même ordre de grandeur que ceux de la zéolithe protonique de référence si les entités Ba²⁺ empêchent totalement le passage du *n*-hexane.

Les valeurs de D/r_0^2 portées dans le Tableau 2 confirment tout à fait ces suppositions. Ces résultats recourent ce qu'on a observé dans le cas des mordénites désaluminées ou imprégnées au phosphore [12].

HZSM-5 imprégnée au phosphore

L'introduction de 1,6% de phosphore (à reflux) n'a qu'un effet très limité sur la capacité d'adsorption de la zéolithe HZSM-5 pour le *n*-hexane (structure tridimensionnelle de la HZSM-5).

1,6% de phosphore correspond à plus de deux phosphores par maille donc à un phosphore par site acide. Ceci signifie que bien que tous les sites acides de la zéolithe soient remplacés par des espèces contenant du phosphore (par exemple, P(OH)₂ = 0), il n'en résulte aucune diminution importante de l'accessibilité du *n*-hexane au volume poreux.

Ceci est vraisemblablement dû à la position des sites acides (donc des espèces à base de phosphore) aux intersections des canaux [13].

ZSM-5 au silicium

Un autre traitement a été employé pour modifier la porosité de la zéolithe HZSM-5.

Ainsi par l'intermédiaire de SiCl₄ gazeux l'introduction de silicium a été réalisée. Les mesures d'adsorption effectuées sur ZSM-5 montrent une diminution du volume poreux accessible, la diminution étant d'autant plus marquée que les molécules considérées sont plus encombrées. Aussi la capacité d'adsorption du méthyl-3 pentane sur l'échantillon Si HZSM-5₃ est-elle environ 20% plus faible qu'à l'azote (Tableau 3).

Toutefois, même avec une teneur en silicium élevée, le volume accessible est encore important. Ceci est dû au système que l'on a qualifié auparavant de "tout ou rien". Pour boucher complètement les pores, il faudrait obstruer l'ensemble puisque la structure est tridimensionnelle.

TABLEAU 3

Capacités d'adsorption de zéolithes HZSM-5 au silicium

Zéolithe	Si/Al	W_{N_2} (cm ³ g ⁻¹) ^a	W_{nC_6} (cm ³ g ⁻¹) ^b	W_{Me-3p} (cm ³ g ⁻¹) ^c
HZSM-5	48,7	0,215	0,22	0,215
SiHZSM-5 ₁	50,2	0,20	0,20	
SiHZSM-5 ₂	50,3		0,20	
SiHZSM-5 ₃	58,2	0,18	0,17	0,15

^a W_{N_2} , Capacité d'adsorption à l'azote à -196°C .^b W_{nC_6} , Capacité d'adsorption au *n*-hexane à 0°C .^c W_{Me-3p} , Capacité d'adsorption au méthyl-3 pentane à 0°C .

En outre, les coefficients de diffusion du *n*-hexane (Tableau 2) déterminés dans la partie initiale des courbes cinétiques sont tous du même ordre de grandeur et comparables à ceux calculés sur Ba HZSM-5 et TPH HZSM-5, ce qui confirme le mécanisme proposé.

Afin de vérifier nos hypothèses nous avons étudié le comportement du méthyl-3 pentane, les coefficients D/r_0^2 sont du même ordre aussi bien dans la zéolithe protonique que dans la zéolithe la plus silicée et ce quel que soit le taux de silicium introduit (Tableau 2). Comme la diffusion du méthyl-3 pentane est environ 10 fois plus lente que celle du *n*-hexane, l'influence du transfert de chaleur est moins marquée. Les molécules de cet hydrocarbure ont en effet un diamètre de 5,6 Å équivalent aux dimensions d'ouverture des canaux (5,1–5,7 Å). Les contraintes stériques sont créées non pas par l'introduction du silicium, mais plutôt par la taille du diffusant.

Il apparaît donc que dans les diverses zéolithes modifiées précédentes, si la capacité d'adsorption du *n*-hexane est modifiée, par contre les vitesses de diffusion restent sensiblement constantes pour un même hydrocarbure, et donc que l'on peut considérer, vu la dimension d'ouverture des canaux de la ZSM-5, que l'introduction des modifications précédentes conduit à une diffusion de type "tout ou rien".

Ce type d'observation a déjà été fait par Wu et coll [8] qui lors de l'étude de la diffusion dans des zéolithes échangées au Ba^{2+} , Na^+ , ... ont remarqué une constance des coefficients de diffusion.

Les mesures de l'activité catalytique du cracking du *n*-hexane sur ces zéolithes modifiées vont dans le même sens puisqu'elles varient peu par rapport aux zéolithes de base: Si HZSM-5₂ est seulement deux fois moins active que HZSM-5 (la capacité à l'azote variant de 0,20 à 0,22 cm³ g⁻¹). Nous avons donc:

—montré l'influence du transfert de chaleur dans la partie finale des courbes cinétiques;

—calculé les coefficients de diffusion et tenu compte du transfert de chaleur pour faire coïncider les courbes théoriques issues de plusieurs modèles mathématiques et les courbes expérimentales;

- mis en évidence à partir de deux tailles de cristallites que les coefficients de diffusion mesurés correspondent à une diffusion intracristalline;
 —montré que les mesures d'adsorption et de diffusion de zéolithes modifiées, bien qu'insuffisantes à elles seules, peuvent néanmoins permettre une meilleure compréhension des réactions catalytiques.

NOMENCLATURE

- a surface externe par unité de volume de zéolithe
 $C(\eta, \tau)$ concentration de la phase adsorbée
 $C_s(\tau)$ concentration de la phase adsorbée à la surface de la cristallite
 C_o concentration de la phase adsorbée initiale (état stable)
 C_∞ concentration de la phase adsorbée finale à l'état stable
 C^0 concentration de la phase adsorbée à l'équilibre
 C_p chaleur spécifique de l'adsorbant
 D diffusivité intracristalline
 h coefficient de transfert de chaleur externe
 $-\Delta H$ chaleur d'adsorption
 $Q(\eta, \tau)$ Concentration sans dimension de la phase adsorbée $\bar{Q}(\eta, \tau) = (C - C_o)/(C_\infty - C_o)$
 $\bar{Q}(\tau)$ valeur moyenne de Q définie par l'éqn. (5), $\bar{Q}(\tau) = M_t/M_\infty$
 $Q_s(\tau)$ concentration sans dimension de la phase adsorbée à la surface de la cristallite, $Q_s(\tau) = (C_s - C_o)/(C_\infty - C_o)$
 Q^0 valeur à l'équilibre de Q
 r_0 rayon de la cristallite
 T température
 T_o température initiale (et finale) à l'état stable

Lettres grecques

- α paramètre sans dimension, $\alpha = (ha/\rho C_p)/D/r^2$
 β paramètre sans dimension, $\beta = (\Delta H/C_p)(\partial C^0/\partial T)_p$
 η coordonnées radiales sans dimension
 μ_n racine de l'éqn. (2)
 ρ densité effective de la zéolithe
 τ variable temps sans dimension

BIBLIOGRAPHIE

- 1 P. Wu et Y.H. Ma, dans D. Olson et A. Bisio (Eds.), Proc. 6th International Zeolite Conference, Reno, 1984, Butterworths, London, p. 251.
- 2 Y.H. Ma, T.D. Tang, L.B. Sand et L.Y. Hou, dans Y. Murakami, A. Ijama et J.W. Ward, Proc. 7th International Zeolite Conference, 1986, Elsevier, Amsterdam, p. 531.

- 3 C. Wu, G. Qin et Y. Xie, Proc. 7th International Zeolite Conference, 1986, p. 481.
- 4 R.E. Richards et L.V.C. Rees, *Zeolites*, 8 (1988) 35.
- 5 D.T. Hayhurst et A.R. Paravar, *Zeolites*, 8 (1988) 27.
- 6 L. Forni et C.F. Viscardi, *J. Catal.*, 97 (1986) 480.
- 7 A. Cointot, M. Dufour et G. Joly, *Thermochim. Acta*, 81 (1984) 197.
- 8 P. Wu, A. Debebe et H.Y. Ma, *Zeolites*, 3 (1983) 118.
- 9 A. Cointot et G. Joly, *Thermochim. Acta*, 73 (1984) 209.
- 10 D.M. Ruthven, L.K. Lee et M. Yucel, *AIChE J.*, 26 (1980) 16.
- 11 A.P. Vavlitis, D.M. Ruthven et K.F. Loughlin, *J. Colloid Interface Sci.*, 84 (1981) 526.
- 12 M. Dufour, Thèse d'état, Poitiers, 1986.
- 13 P. Dejaifve, J.C. Vedrine, V. Bolis et E.O. Derouane, *J. Catal.*, 63 (1980) 331.