

Adsorption et désorption de l'eau vapeur sur un polymère polyacrylique superabsorbant.

Partie II. Cinétiques d'adsorption et de désorption. Influence du cyclage et du temps de stockage

M. Bakass^a, A. Mokhlisse^a, M. Ben Chanaa^a et M. Lallemand^b

^a *Université Cadi Ayyad, Faculté des Sciences Semlalia, Marrakech (Maroc)*

^b *LRRS–UA 23 CNRS, Faculté des Sciences Mirande, BP 138, 21004 Dijon Cedex (France)*

(Reçu le 22 octobre 1991)

Abstract

A kinetic study of the steam adsorption–desorption reaction on the studied polymer under different conditions of pressure and temperature showed that the hydration ratio and the adsorption reaction rate are dependent on the experimental conditions. The desorption reaction rate does not depend upon the experimental conditions (pressure and temperature). The mass of polymer sample affects strongly the kinetics of the adsorption–desorption reaction. The kinetics of the desorption reaction are not influenced by either the number of adsorption–desorption cycles or the storage time; in contrast, the kinetics of the adsorption reaction are affected by the number of cycles. Mechanisms proposed for both reactions are of pseudo-first order type, and are not affected by the experimental conditions.

Résumé

L'étude cinétique de la réaction d'adsorption–désorption de la vapeur d'eau sur le gel en fonction de différentes conditions de pression et de température montre que, pour la réaction d'adsorption, le taux d'hydratation θ et la vitesse de réaction dépendent de façon notable de la pression et de la température. Pour la réaction de désorption, la vitesse de réaction est par contre peu affectée par les conditions expérimentales. Nous avons étudié l'effet de la masse initiale de l'échantillon sur la cinétique de réaction d'adsorption et de désorption et remarqué que celle-ci joue un rôle important dans l'étude envisagée. En ce qui concerne le vieillissement de l'échantillon, le nombre de cycles et le temps de stockage n'ont aucun effet sur la cinétique de réaction de désorption. Par contre, la cinétique d'adsorption est affectée par le nombre de cycles. Le mécanisme réactionnel établi pour les deux processus est de type pseudo-premier ordre; il n'est affecté ni par la pression ou la température, la masse ou le cyclage.

Correspondant: M. Lallemand, LRRS–UA 23 CNRS, Faculté des Sciences Mirande, BP 138, 21004 Dijon, France.

INTRODUCTION

L'énergie solaire est fournie de manière discontinue. Il est donc nécessaire d'avoir un système de stockage entre la production et l'utilisation; ce stockage de la chaleur sous forme d'énergie chimique, dans des pompes à chaleur chimiques utilisant les réactions solide–gaz renversables, a fait l'objet d'études nombreuses [1,2]. Les systèmes utilisant le phénomène d'adsorption d'un gaz sur un solide mettent en jeu de grandes enthalpies de réactions; les zéolithes, les charbons actifs et les gels de silice sont actuellement les adsorbants les plus étudiés ou utilisés.

Les études effectuées [1–14] sur les systèmes liquide–gaz–solides ont montré leur applicabilité dans les machines frigorifiques.

Il nous a paru intéressant de chercher des systèmes du même type fonctionnant d'une part avec l'eau comme adsorbant (compte tenu du prix élevé et de la toxicité de certains adsorbants usuels tel que l'ammoniac et la méthylamine), et d'autre part, avec un adsorbant permettant une bonne renversabilité de la réaction adsorption–désorption et une cinétique rapide dans les deux sens, même à basse température (ce qui n'est pas le cas par exemple pour les systèmes zéolithiques). C'est ainsi que nous avons été amenés à étudier un système liquide–gaz–gel dans lequel le gel est un polymère hydrophile [15]. Les données thermodynamiques du système étudié ont été précisées dans un article précédent [15]. L'objectif de ce travail est d'en préciser le comportement cinétique et d'examiner comment évoluent les vitesses des réactions d'adsorption et de désorption de l'eau vapeur sur le polymère dans des opérations répétées de cyclage. Nous nous sommes intéressés à l'influence du temps de stockage et du nombre de cycles sur les modifications morphologiques, la stabilité et la réactivité du produit.

ASPECT EXPERIMENTAL

Le dispositif expérimental utilisé dans cette étude est une thermobalance de type MacBain à hélice de quartz, reliée à un circuit de vide primaire et un système de "point froid" pour la régulation de la pression de vapeur d'eau.

Le produit étudié est un polymère superabsorbant réticulé de l'acide acrylique [15]. Pour une étude à température constante, on porte sous vide le polymère préalablement à la température d'expérience T , puis on augmente brusquement la pression de vapeur d'eau à la valeur de contrainte P , choisie pour l'expérience. La cinétique de réaction est suivie alors en mesurant la quantité d'eau adsorbée en fonction du temps.

Cette étude a été faite dans un domaine de températures comprises entre 10 et 60°C et de pressions allant de 0,15 à 10 kPa, avec une masse d'échantillon de 30 mg.

Après adsorption et un temps de stockage t_s , le produit est ramené, à la même température, sous pression inférieure à la pression d'équilibre; on suit de même la cinétique de désorption.

RESULTATS

Effet de la pression et de la température

Les figures 1a et 1b représentent respectivement les courbes isothermes et isobares de variation du taux d'avancement α de la réaction d'adsorption en fonction du temps. Le taux d'avancement étant défini par la relation

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_e}$$

ou m_0 = masse initiale du solide; m_t = masse de l'échantillon à l'instant t ; m_e = masse finale de l'échantillon à l'état d'équilibre.

Les courbes sont toutes caractérisées par une première partie quasi-rectiligne. Pour une température donnée, l'abaissement de pression réduit la

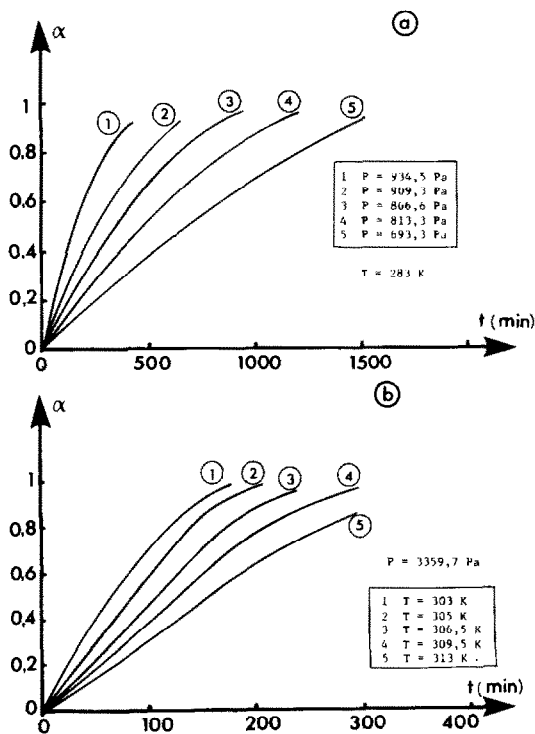


Fig. 1. Courbes d'avancement de la réaction d'adsorption: a, $T = 283 \text{ K}$ (isothermes). b, $P = 3359,7 \text{ Pa}$ (isobares).

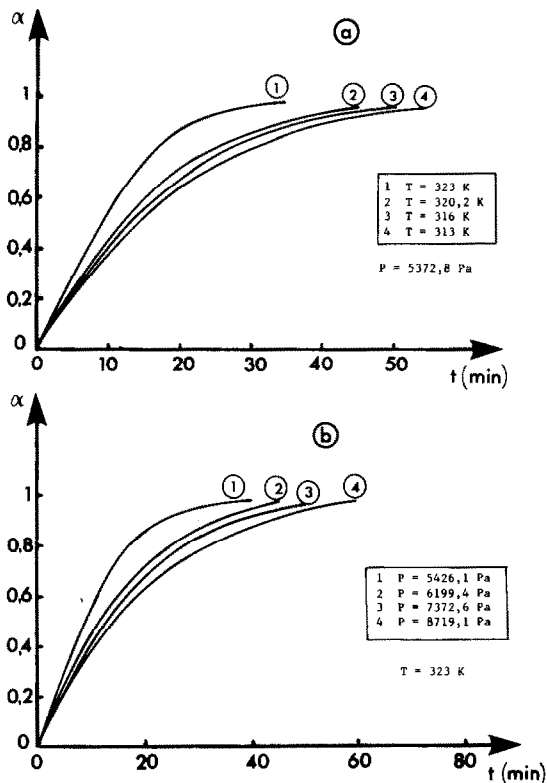


Fig. 2. Courbe d'avancement de la réaction de désorption: a, $P = 5372,8 \text{ Pa}$ (isobares); b, $T = 323 \text{ K}$ (isothermes).

partie rectiligne et les courbes s'incurvent à partir d'un taux d'avancement plus faible. Pour une même pression, l'abaissement de température entraîne logiquement une diminution du temps de réaction.

Les figures 2a et b représentent les courbes relatives à la réaction de désorption de l'eau vapeur du polymère; on constate que:

- pour des températures inférieures à 320 K (figure 2, courbes 2 à 4) et des pressions supérieures à $6199,4 \text{ Pa}$ (figure 2, courbes 2 à 4), les courbes sont très proches les unes des autres; ici, l'effet de température sur la cinétique de réaction est compensé par un effet thermodynamique lié à la quantité d'eau désorbée à chaque température considérée. Dans le cas contraire, la valeur de la vitesse de réaction devient plus rapide au fur et à mesure que la température augmente et l'effet thermodynamique devient secondaire car les quantités désorbées restent très proches.

Effet de masse

Notre étude a été faite dans un domaine de masses comprises entre 10 et 120 mg . La figure 3 représente la variation de la vitesse initiale de

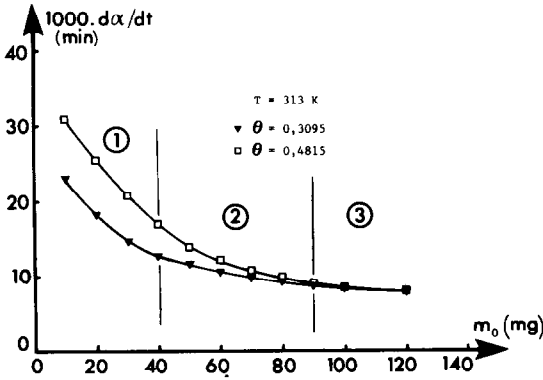


Fig. 3. Variation de la vitesse d'adsorption avec la masse initiale pour deux valeurs de la pression.

réaction en fonction de la masse initiale pour deux taux d'hydratation, correspondant à deux pressions différentes. On constate que la cinétique de réaction diminue quand la masse augmente. On note également, que l'effet observé varie en fonction du taux d'hydratation, la variation de vitesse entre petites et grandes masses étant d'autant plus faible, que le taux d'adsorption, c'est-à-dire la pression sont réduits.

La figure 4 représente l'évolution de la vitesse de réaction de désorption en fonction de la masse; la vitesse de réaction suit une variation identique à celle observée en adsorption.

Influence du cyclage

Sur la figure 5, nous avons représenté l'évolution de la vitesse de réaction d'adsorption en fonction du nombre de cycles pour différents

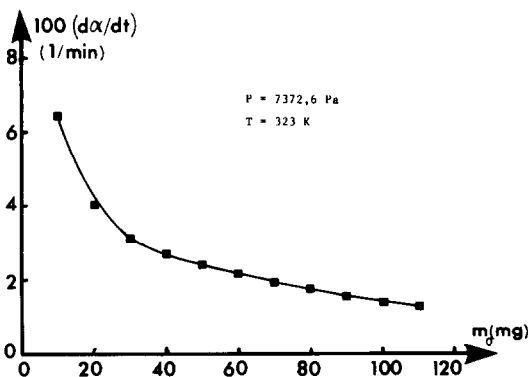


Fig. 4. Evolution de la vitesse de désorption avec la masse initiale.

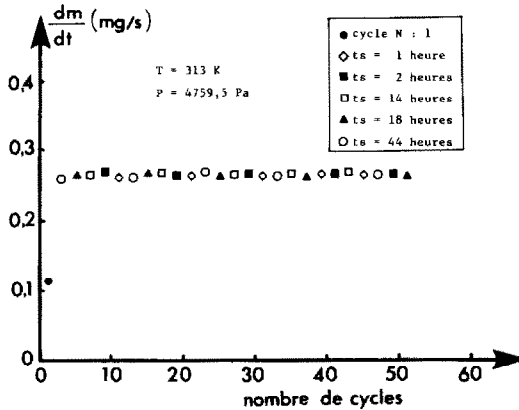


Fig. 5. Evolution de la vitesse d'adsorption avec le nombre de cycles.

temps de stockage t_s séparant la réaction d'adsorption et celle de désorption suivante; ces résultats montrent que la vitesse de la première réaction d'adsorption de l'eau vapeur sur le polymère est de deux à trois fois plus faible que celles observées dans les cycles suivants. Ainsi, à partir du deuxième cycle, la cinétique de réaction est indépendante du nombre de cycles (adsorption–désorption) et du temps de stockage.

La figure 6 représente l'évolution de la vitesse initiale de réaction de désorption en fonction du nombre de cycles; nous constatons que la réaction se fait avec la même vitesse, ce qui permet de conclure que le cyclage et la variation du temps de stockage n'entraînent aucun effet sur la réactivité du système lors de la désorption.

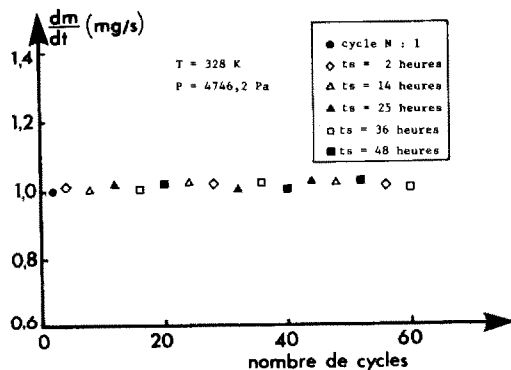


Fig. 6. Variation de la vitesse de désorption avec le nombre de cycles.

Etude morphologique

Nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage pour analyser la morphologie et la stabilité du polymère ayant subi en ou plusieurs cycles des clichés 7a, b et c montrent l'effet des réactions répétées adsorption–désorption sur la morphologie, ils seront discutés ci-après en relation avec les résultats cinétiques.

DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSION

Nous avons étudié la cinétique de réaction d'adsorption et de désorption de l'eau vapeur sur le polymère à plusieurs températures, pressions et masses initiales, afin d'examiner l'effet de ces paramètres sur le mécanisme réactionnel.

Affinité des courbes cinétiques

La transformation de nos courbes d'avancement en coordonnées réduites $\alpha = f(t/t_{0,5})$ (figures 8 et 9) et leur analyse nous a permis de constater que, pour la réaction d'adsorption, les courbes obtenues sont affines pour toute valeur du taux d'avancement; de même, pour les réactions de désorption, les courbes réduites obtenues sont affines. Enfin, la comparaison des courbes réduites des réactions d'adsorption et de désorption montre que toutes ces courbes sont affines entre elles. Dans tout le travail effectué, nous constatons donc que le mécanisme réactionnel est le même pour l'adsorption et la désorption quelles que soient les conditions thermodynamiques et opératoires utilisées. En effet, le régime limitant n'est affecté ni par le nombre de cycles, ou le temps de stockage, ni par la masse.

Mécanisme réactionnel

La comparaison de nos courbes en coordonnées réduites avec celles déduites des modèles théoriques données par Scharp [16] permet de constater que nos courbes se superposent parfaitement avec celle décrivant une cinétique gouvernée par une réaction de type premier ordre (pseudo-premier ordre). Ce résultat permet de dire que l'adsorption ou la désorption de l'eau vapeur sur le polymère se fait de manière uniforme et homogène sur l'ensemble des chaînes polymériques, avec une vitesse proportionnelle à l'écart à l'équilibre; elle n'apparaît pas gouvernée par un phénomène diffusif. L'équation qui permet de décrire le phénomène s'écrit

$$\ln(1 - \alpha) = k_T t$$

ou k_T représente la constante de vitesse (apparente) de la réaction.

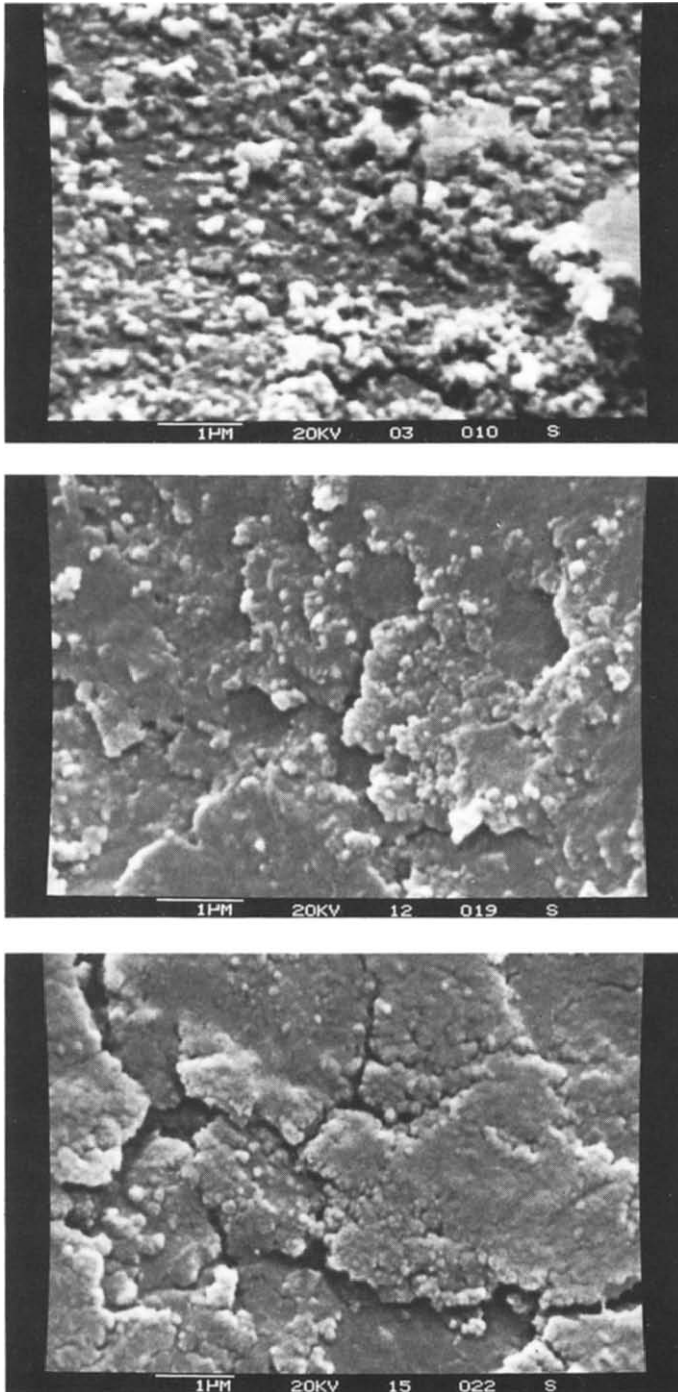


Fig. 7. Vues au microscope électronique à balayage de l'échantillon de polymère: (a) anhydre; (b) après un cycle adsorption-désorption; (c) après 50 cycles.

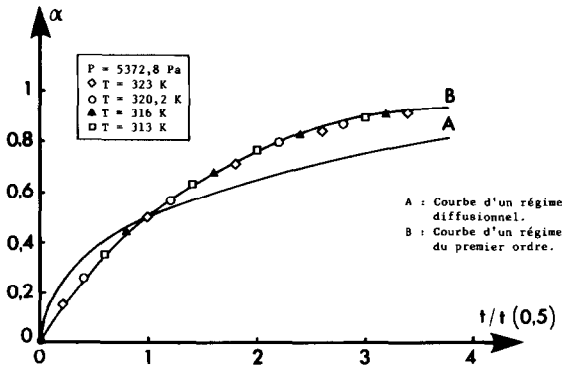


Fig. 8. Courbes d'avancement réduites de désorption à $P = 5372,8$ Pa ($t_{0,5}$: temps de demi-réaction).

Comme l'indique la figure 10, la linéarisation parfaite des courbes d'avancement montre la compatibilité des résultats expérimentaux avec le modèle théorique.

Le fait que l'on obtienne des droites dont la pente est fonction de la pression alors que la température est constante montre que la constante de vitesse de réaction est en fait une constante de vitesse apparente qui est fonction de la température, mais également d'autres paramètres liés aux différentes interactions polymère-eau, polymère-polymère qui se produisent au cours de la réaction.

Cinétique et morphologie

L'étude morphologique du polymère après le cyclage, nous a permis de constater que l'aspect général des sphères n'est pas affecté par les réac-

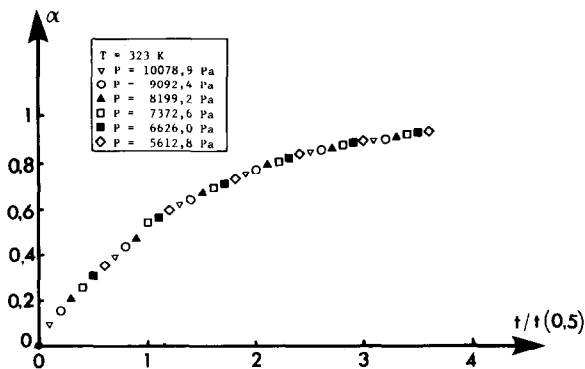


Fig. 9. Courbes en coordonnées réduites $\alpha = f(t/t_{0,5})$ de la réaction d'adsorption à $T = 323$ K.

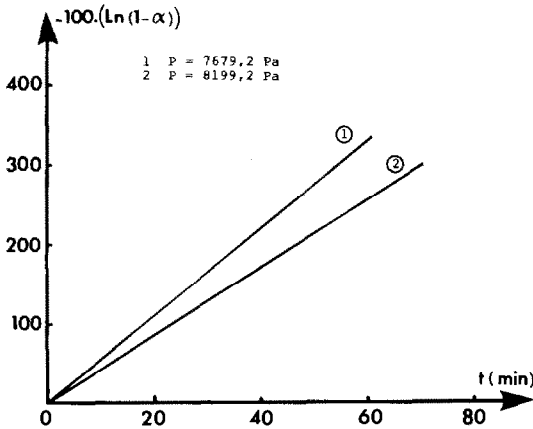


Fig. 10. Courbes transformées $\ln(1 - \alpha) = f(t)$ à $T = 323$ K pour l'adsorption à deux valeurs de la pression.

tions répétées adsorption–désorption. Par contre, l'aspect de la surface est modifié par le cyclage. L'analyse des figures 7a, b et c, nous a permis de constater que des fissures intragranulaires apparaissent dès le premier cycle; leur largeur augmente légèrement dans les tous premiers cycles, mais reste pratiquement constante au cours des cycles suivants. Le changement de l'aspect surfacique des grains de polymère n'entraîne aucune modification du mécanisme réactionnel; il ne modifie la vitesse que de la première adsorption et n'a pas d'effet sur les transformations suivantes. Cette constatation reste valide tant que la pression imposée ne permet pas le mouillage du polymère (absorption de l'eau liquide); le mécanisme réactionnel devient alors totalement différent. Le résultat obtenu à l'aide de l'étude morphologique est en bon accord avec les résultats cinétiques, qui montrent que la cinétique d'adsorption dans le deuxième cycle est rapide par rapport à celle du premier et identique à celle des cycles suivants. De même, il est en accord avec les observations calorimétriques [15] qui montrent que la chaleur mise en jeu au cours du premier cycle est inférieure à celles des cycles suivants, qui sont du même ordre que celle de condensation de l'eau vapeur.

Effet de masse

Comme indiqué auparavant, la masse initiale du polymère n'a aucun effet sur le mécanisme réactionnel. Par contre, elle affecte la cinétique des réactions d'adsorption et de désorption. Sur la figure 3, nous pouvons diviser le diagramme en trois parties; dans la première, pour les masses inférieures à 30 mg, l'écart entre les deux courbes obtenues à deux pressions différentes est pratiquement le même quelque soit la masse; la

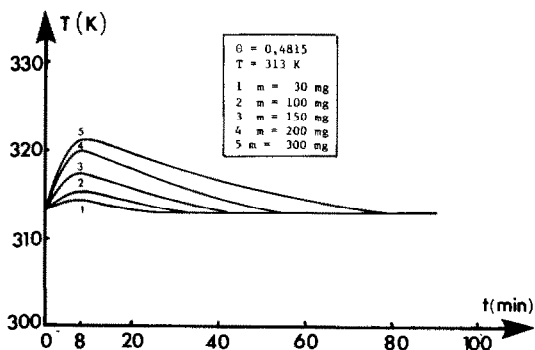


Fig. 11. Effet de la masse sur la température du polymère lors de l'adsorption.

réaction est gouvernée dans ce cas par le phénomène cinétique pur (la vitesse de réaction croît avec l'écart à l'équilibre, ici l'accroissement de la pression). Le troisième domaine pour les masses supérieures à 90 mg, où les courbes sont confondues et où la vitesse devient indépendante de la masse, correspond à un domaine où les modifications des conditions locales de température liées à la transformation compensent l'effet cinétique. La figure 11 représente la variation de la température "locale" de l'échantillon au cours d'une réaction d'adsorption, en fonction de ce paramètre: nous constatons que l'écart de température entre l'échantillon et la consigne du four augmente avec la masse, de sorte qu'avec l'augmentation de la masse, la température de l'échantillon se rapproche de la température d'équilibre à la pression considérée. L'augmentation de la pression entraînerait logiquement une augmentation de la vitesse de la réaction, mais l'élévation de la température locale dans l'échantillon compense l'effet cinétique de la pression par un rapprochement de l'équilibre thermodynamique. Le deuxième domaine pour des masses comprises entre 30 et 90 mg est une zone de transition où les deux phénomènes, chimique et thermique, concourent simultanément à la valeur de la vitesse observée.

CONCLUSION

D'après cette étude, nous avons constaté qu'à l'exception de la première adsorption, les réactions d'adsorption et de désorption sont parfaitement renversables.

Du point de vue cinétique le système étudié présente l'avantage d'avoir une cinétique de régénération très rapide même à basse température, ce qui est un grand avantage par rapport aux systèmes zéolithiques dont la régénération doit se faire à haute température. Cependant, il possède une chaleur de réaction moins importante que celle des systèmes utilisant les zéolithes comme adsorbants pour les faibles taux d'hydratation; en effet,

pour des valeurs de taux d'hydratation inférieures à 0,3, l'enthalpie de réaction est de l'ordre de $62,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ d'eau pour les systèmes zéolithiques alors qu'elle est de l'ordre de $43,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ d'eau pour le polymère étudié [15]; pour les taux supérieurs, cette différence s'amenuise vu que, pour les systèmes zéolithiques, la variation d'enthalpie ΔH diminue quand le taux d'hydratation augmente en relation avec la nature de l'eau. Le système étudié peut donc présenter des critères intéressants pour une application dans le domaine des pompes à chaleur chimiques, en particulier si l'on considère le fait que l'adsorption peut-être suivie du mouillage et que ce produit peut absorber environ 600 fois son poids en eau. Cette étape de mouillage fait l'objet des études en cours.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué dans le cadre de la coopération Franco-Marocaine CNR France–CNRS Maroc.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 W. Raldow et W.E. Wentworth, *Sol. Energy*, 23 (1978) 75.
- 2 J.J. Guilleminot, F. Meunier et B. Mischler, *Rev. Phys. Appl.*, 15 (1980) 441.
- 3 J.P. Bellat, Thèse de Doctorat, Dijon, 1985.
- 4 F.B. Elmannouni, Thèse de Doctorat, Dijon, 1982.
- 5 A. Adell, *Rev. Phys. Appl.*, 19 (1984) 1005.
- 6 F. Meunier et coll., Etude du cycle intermittent charbon actif–méthanol en vue de la réalisation d'une machine à fabriquer de la glace fonctionnant à l'énergie solaire, Congrès I.I.F., Jerusalem, 1982.
- 7 N. Douss et coll., Récents Progrès en Génie Chimique des Procédés. Pompes à Chaleur Chimiques de Hautes Performances, Perpignan, 1988. Diffusion Lavoisier – Techniques et Documentation, Paris.
- 8 H.B. Justrom et B. Carlson, Proc. 3rd Multi-phase Flow and Heat Transfer Symposium/Workshop, Miami Beach, 1983, Elsevier, Amsterdam, 1984, p. 711.
- 9 G. Restuccia et coll., Récents Progrès en Génie Chimique des Procédés. Pompes à Chaleur Chimiques de Hautes Performances, Perpignan, 1988. Diffusion Lavoisier – Techniques et Documentation, Paris.
- 10 J. Bougard, R. Jadot, A. Mahamane et A. Oubara, Récents Progrès en Génie Chimique des Procédés. Pompes à Chaleur Chimiques de Hautes Performances, Perpignan, 1988, Diffusion Lavoisier – Techniques et Documentation, Paris.
- 11 R. Jadot et coll., Récents Progrès en Génie Chimique des Procédés. Pompes à Chaleur Chimiques de Hautes Performances, Perpignan, 1988, Diffusion Lavoisier – Techniques et Documentation, Paris.
- 12 M. Thomas, *J. Appl. Chem.*, 1 (1951) 141.
- 13 N. El Ghandour, R. Valls et M. Ducarroir, *Bull. Chem. Soc. Fara.* 5, 1, (1983) I 133.
- 14 G. Demmaria, L. Dalessio, E. Coffari, M. Paolucci et C.A. Tiberio, *Sol. Energy*, 35 (5) (1984) 409.
- 15 M. Bakass, A. Mokhlisse et M. Lallemand, à paraître dans *Thermochim. Acta*.
- 16 J.M. Scharp, G.W. Brindley, B. Narahari et A. Char, *J. Am. Ceram. Soc.*, 49 (1966) 379.