

Adsorption et desorption de l'eau vapeur sur un polymère polyacrylique absorbant. Partie 3. Rôle de l'effet thermique local sur la cinétique d'adsorption

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

^a *Laboratoire de Chimie-Physique, Faculté des Sciences, Semlalia, Université Cadi Ayyad, BP S 15, Marrakech (Maroc)*

^b *Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides URA 23, Faculté des Sciences Mirande, Université de Bourgogne, BP 138, 21004 Dijon Cedex (France)*

(Reçu le 1 decembre 1992; accepté le 5 janvier 1993)

Résumé

Cet article porte sur la cinétique d'adsorption de l'eau vapeur sur un polymère réticulé de l'acide acrylique. L'allure des courbes isocinétiques reportées dans le diagramme d'équilibre (p, T) est la manifestation directe de l'effet exothermique de la réaction d'adsorption et de sa conséquence sur l'écart à l'équilibre de vaporisation de l'eau; L'existence de cet effet thermique n'entraîne pas de modification du mécanisme réactionnel comme ceci est indiqué lors d'études cinétiques de réhydratation, ou dans les différentes approches de l'effet Smith–Topley (évaporation, déshydratation, décomposition de carbonates, ou d'ammoniacates).

Adsorption and desorption of water vapour on an absorbant polyacrylic polymer. Part 3. Role of local thermal effect in adsorption kinetics

Abstract

In this paper, water vapour adsorption kinetics on a superabsorbant polymer of the acyclic acid are studied.

The shape of isokinetic curves plotted in the (p, T) equilibrium diagram, is the direct

* Correspondant.

consequence of the adsorption exothermicity. This leads to modification of the local temperature and in consequence the vapour pressure reference at T_c (temperature constraint), is different from the vapour pressure at T_r (temperature response).

There is no modification of the adsorption mechanism in relation to this thermal effect, as was observed in rehydration kinetics, or in Smith–Topley effect studies (evaporation, dehydration, decomposition of carbonates or ammonium salts).

INTRODUCTION

Le phénomène d'adsorption d'un gaz sur un solide met en jeu des quantités importantes de matière et d'énergie [1–3]. L'exothermicité du processus permet une modification locale des conditions de température imposées (contraintes de température T_c). Dans cette étude nous souhaitons montrer les conséquences cinétiques de l'effet thermique local sur le déroulement de la réaction d'adsorption d'eau vapeur sur un polymère: le travail concerne un polymère superabsorbant de l'acide acrylique dont les caractéristiques thermodynamiques et cinétiques de l'adsorption de l'eau vapeur ont été précédemment décrites [4, 5]; nous avons montré en particulier que le mécanisme contrôlant la cinétique d'adsorption est indépendant des conditions de pression et de température imposées, ainsi que de la masse de polymère utilisée (domaine $m \leq 300$ mg). Le mécanisme limitant est de type pseudo-premier ordre, l'énergie mise en jeu étant de surcroît très proche (excepté pour la première adsorption) de la chaleur latente de condensation de l'eau.

La réaction d'adsorption suivie par thermogravimétrie (thermobalance type Mac-Bain) s'effectue à température peu élevée ($T_c \leq 368$ K) dans le domaine des faibles pressions de vapeur d'eau (inférieures ou égales à 20×10^3 Pa); dans ces conditions le transfert de chaleur entre le réacteur et l'échantillon s'effectue essentiellement par conduction gazeuse et reste donc faible, de sorte qu'un écart de température existe durant l'adsorption du gaz par le polymère entre four (température contrainte T_c) et échantillon (température réponse T_r). La température du polymère au cours de la réaction d'adsorption est suivie en continu à l'aide d'un thermocouple chromel–alumel placé dans l'échantillon: l'utilisation de deux échantillons identiques, placés dans la même enceinte réactionnelle, permet d'accéder en même temps à l'évolution de la cinétique d'adsorption (échantillon suspendu à la thermobalance) et à celle de la température T_r (échantillon fixe placé dans les mêmes conditions de température et de pression) et de corrélérer les évolutions de prise de masse et de température du polymère.

RÉSULTATS

La Fig. 1 représente la variation de la température locale T_r du polymère (masse d'échantillon 30 mg) en fonction du temps, pour différentes conditions de pression et de température, correspondant à des quantités de

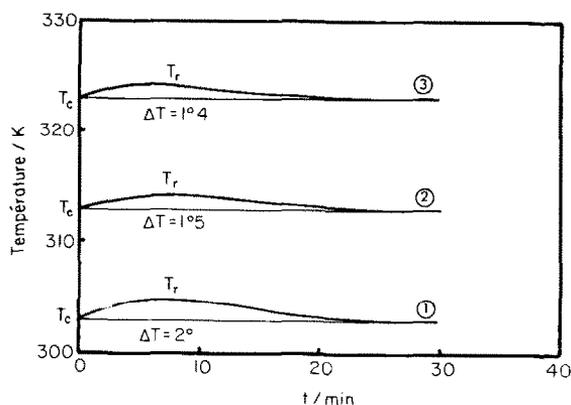


Fig. 1. Evolution de la température réponse (T_r /K) du polymère en fonction du temps (t /min) à la température contrainte (T_c): (1) $p = 3,3 \times 10^3$ Pa, $n = 0,53$, $T_c = 303$ K; (2) $p = 5,8 \times 10^3$ Pa, $n = 0,51$, $T_c = 313$ K; (3) $p = 8,9 \times 10^3$ Pa, $n = 0,46$, $T_c = 323$ K.

matière échangées suffisamment importantes ($0,46 \leq n \leq 0,53$). La variation maximale enregistrée est de l'ordre de 2 K; les valeurs des deux températures, la contrainte T_c et la réponse T_r deviennent égales après une durée d'environ 25 min, nécessaire pour une adsorption complète. La Fig. 2 représente l'évolution de la température du polymère au cours d'une réaction d'adsorption ($n = 0,51$) pour différentes masses m_0 d'échantillon; nous constatons que l'écart de température enregistré est d'autant plus important que la masse de l'échantillon ($30 \leq m_0 \leq 300$ mg; $1,5 \leq \Delta T \leq 8,5$ K) et les quantités de matière échangée comprises entre 15,3 et 153 mg, sont élevées. Quand m_0 devient supérieure à environ 300 mg, la valeur de l'écart observé n'est pratiquement plus modifiée; cependant la durée

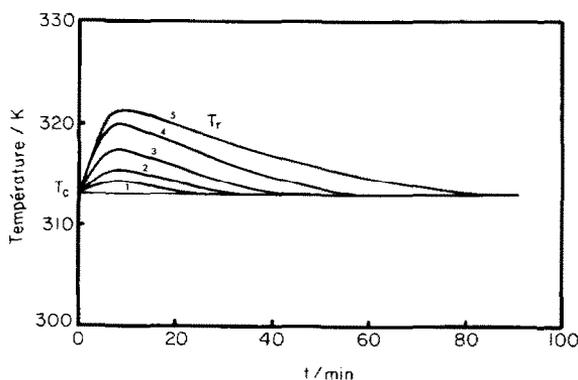


Fig. 2. Evolution de la température réponse (T_r /K), en fonction du temps (t /min), à la température contrainte $T_c = 313$ K, sous la pression contrainte $p_c = 5,8 \times 10^3$ Pa pour différentes valeurs de la masse d'échantillon: courbe 1, 30 mg; courbe 2, 100 mg; courbe 3, 150 mg; courbe 4, 200 mg; courbe 5, 300 mg.

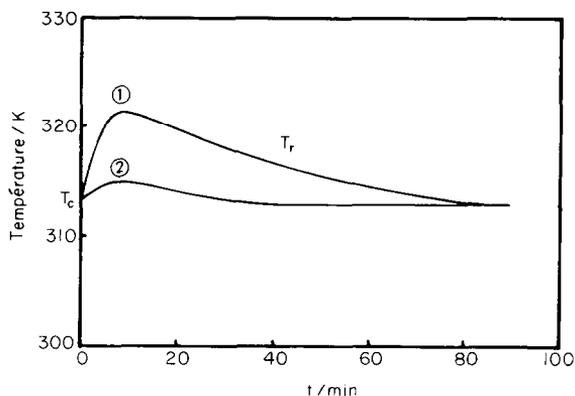


Fig. 3. Evolution de la température réponse (T_r /K) (t /min) en fonction de l'écart à la courbe de saturation de l'eau: $T_c = 313$ K, $m = 300$ mg: courbe 1, $p_c = 5,8 \times 10^3$ Pa, $n = 0,51$; courbe 2, $p_c = 4,1 \times 10^3$ Pa, $n = 0,14$.

nécessaire pour que la température T_r revienne à la valeur initiale imposée T_c augmente avec la masse d'échantillon.

L'écart de température que nous avons mis en évidence même dans le cas où il atteint environ 10°C doit être beaucoup plus faible que celui existant réellement au niveau de l'échantillon et tout particulièrement au niveau de la surface de chaque grain. Il s'agit donc là surtout d'une mise en évidence semi-quantitative de l'écart de température existant entre le four et l'échantillon ($\Delta T = T_r - T_c$).

La Fig. 3 montre l'effet de l'écart à la courbe de vaporisation de l'eau sur la valeur de ΔT : une augmentation de pression conduit à une augmentation de la quantité de gaz adsorbée et de la vitesse d'adsorption et entraîne l'élévation de cet écart.

Pour bien cerner le rôle de l'effet thermique local sur la réaction d'adsorption de l'eau vapeur, nous représentons dans le diagramme pression-température $p(T)$ (Fig. 4) les courbes isovitesse correspondant à différentes vitesses de réaction d'adsorption comprises entre 5 et $50 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Les courbes obtenues peuvent être caractérisées par trois branches. La première est prépondérante dans le domaine des basses températures et basses pressions; la deuxième prend naissance à hautes températures et hautes pressions; la troisième branche assure le raccordement des deux précédentes; les courbes isovitesse (courbe a) présentent un maximum et un minimum bien marqués dont l'écart augmente quand la vitesse de réaction d'adsorption diminue; quand au contraire la vitesse de réaction augmente, ces extrémums ont tendance à disparaître (courbe b). Pour les courbes correspondant aux vitesses faibles (taux d'adsorption faibles) les positions des minimums des courbes ne peuvent être obtenues avec suffisamment de précision.

Nous présentons Fig. 5 les courbes déduites des précédentes et traduisant

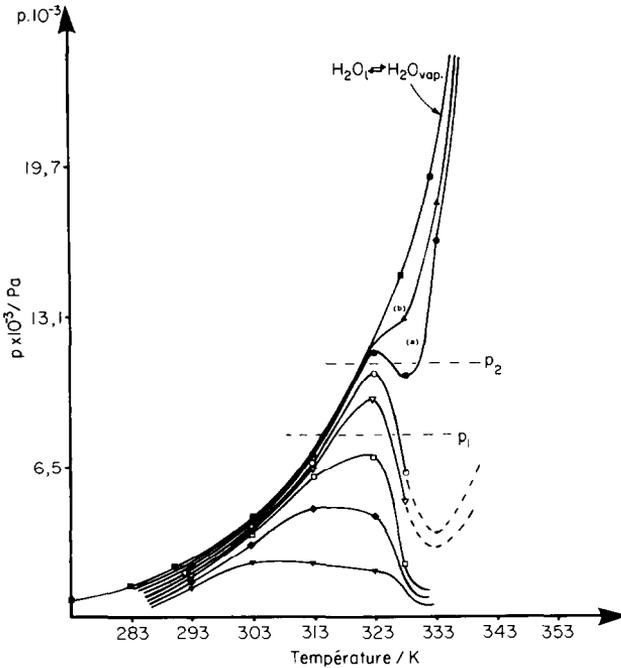


Fig. 4. Diagramme pression–température $p(T)$ (p en Pa, T en K). Localisation des courbes isovitesse de la réaction d’adsorption sur le polymère par rapport à la courbe de vaporisation de l’eau.

la variation de la vitesse de réaction d’adsorption et de la température à pression constante (Fig. 5(a)) en fonction de la pression à température fixe (Fig. 5(b)). On montre ainsi que l’évolution de la vitesse, monotone en fonction de la pression, est comme attendu croissante avec la pression. Par

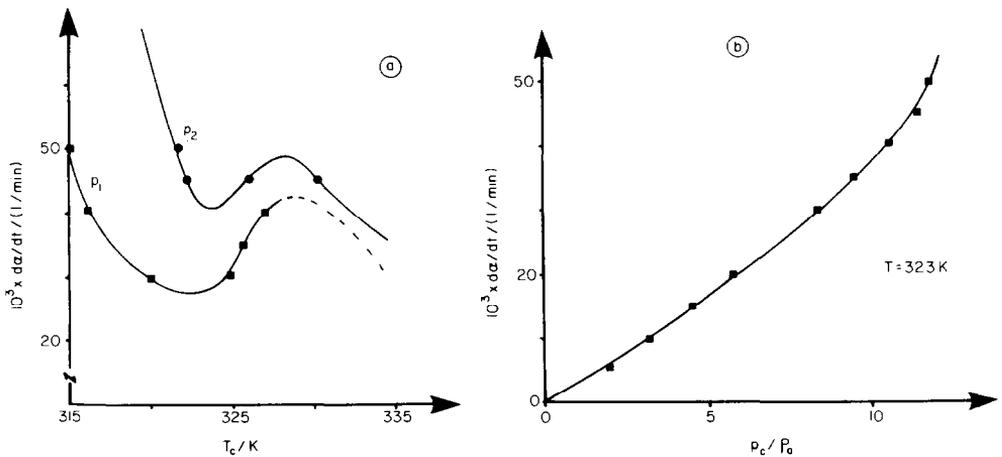


Fig. 5. Evolution de la vitesse d’adsorption de l’eau vapeur sur le polymère $(d\alpha/dt)10^3$ en min^{-1} : (a) en fonction de la température contrainte T_c/K , à pressions constantes (p_1 et p_2 , Fig. 4); (b) en fonction de la pression contrainte p_c/P_0 , à température constante $T_c = 323$ K.

contre, l'évolution en température révèle deux domaines où la vitesse décroît lorsque la température augmente; entre ces deux domaines existe cependant une zone intermédiaire où la vitesse d'absorption croît avec la température, comme le prévoit la loi d'Arrhénius.

DISCUSSION ET CONCLUSION

Les expériences développées sur l'adsorption de l'eau vapeur sur un polymère réticulé de l'acide acrylique ont montré qu'en général, en raison de l'exothermicité de la réaction, la température de l'échantillon T_r est différente de la température imposée T_c . La valeur de l'écart $\Delta T = T_r - T_c$ dépend de l'éloignement des contraintes de pression et de température à la courbe d'équilibre de vaporisation de l'eau (Fig. 6(a)). La réaction

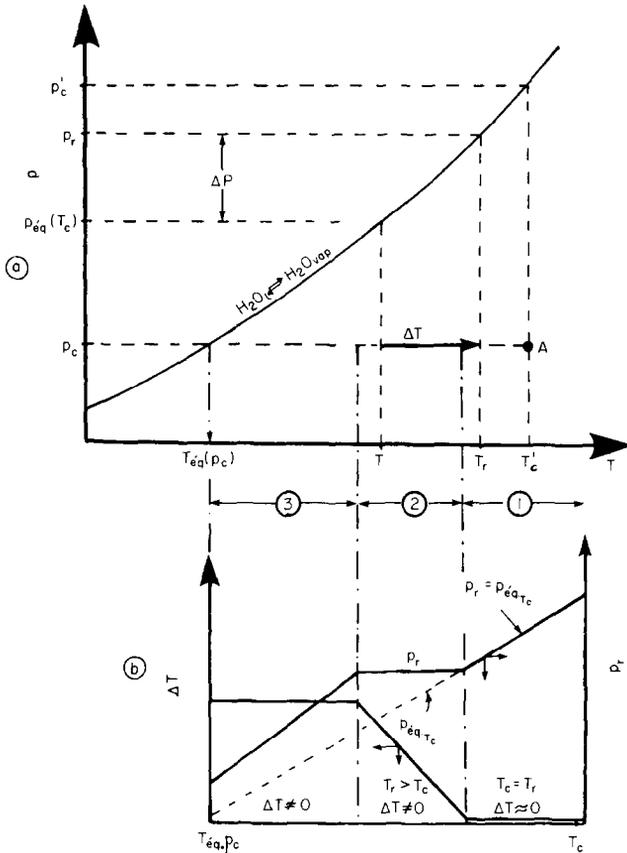


Fig. 6. Représentation schématique de l'évolution des contraintes et des réponses (pression et température): (a) positionnement dans le diagramme (p, T) ; (b) évolutions de l'échauffement ΔT et de la pression p_r en fonction de l'écart à l'équilibre en température ($p_c = cst$).

effectuée à température T_c , se déroule en fait à la température $T_r = T_c + \Delta T$; de ce fait, la pression de référence (pression relative p/p_0 , p_0 vapeur saturante) ne correspond pas à la valeur $(p_{\text{éq}})T_c$ mais à la valeur $(p_{\text{éq}})T_r = p_r$.

Les expériences décrites auparavant montrent que l'évolution de ΔT peut être schématiquement représentée comme indiqué Fig. 6(b). A pression p_c constante, l'abaissement de la température T_c permet de passer d'une valeur $\Delta T \approx 0$ (domaine 1) à une valeur $\Delta T \neq 0$ (domaines 2 et 3). Le domaine 2 correspond à une augmentation assez régulière de ΔT qui atteint une valeur constante dans le domaine 3, pour les températures T_c proches de la température d'équilibre $T_{\text{éq}}(p_c)$.

Partant d'un point tel que A, Fig. 6(a) (p'_c, T'_c), toute diminution de température contrainte s'accompagne d'un rapprochement de la courbe de vaporisation de l'eau et donc d'une augmentation de la vitesse d'adsorption: dans ce premier domaine 1, la pression de référence est la pression p'_c correspondant à la température contrainte T'_c . Dans le domaine 2, ($\Delta T \neq 0$) la pression de référence devient celle correspondant à la température réponse T_r de sorte qu'on peut retrouver un couple de conditions (p, T) correspondant à une valeur de la vitesse déjà obtenue pour une température contrainte plus élevée du domaine 1. Si dans ce domaine on retrouve ici une évolution comparable à celle prévue par la loi d'Arrhénius, il s'agit en fait d'une modification de la pression de référence liée à la température locale de l'échantillon.

Lorsque (domaine 3) la valeur de ΔT devient pratiquement constante, de nouveau la pression de référence, bien que différente de celle correspondant à la contrainte T_c , diminue de manière régulière avec T_c : la vitesse augmente de nouveau avec l'abaissement de la température.

Les courbes isovitesse $p(T)_v$, représentées Fig. 4, regroupent les points du diagramme thermodynamique (p, T) où la vitesse de réaction d'adsorption prend une valeur constante: pour une pression, p_1 par exemple et trois températures différentes, on observera une même vitesse de réaction d'adsorption; cette constatation paraît pouvoir s'expliquer ici par un effet thermique influençant la cinétique de réaction d'adsorption: si l'échauffement local du polymère, grâce à l'exothermicité du phénomène d'adsorption de l'eau vapeur, permet un accroissement des contributions cinétiques à la vitesse d'une telle réaction (loi d'Arrhénius), il diminue simultanément la valeur des termes d'écart à l'équilibre ce qui entraîne une diminution de la vitesse de réaction d'adsorption de l'eau vapeur sur le polymère. L'allure des courbes isovitesse est une manifestation de l'effet thermique (exothermique) de la réaction d'adsorption et de sa conséquence sur l'écart à l'équilibre de vaporisation de l'eau.

L'étude de la cinétique de réaction d'adsorption de l'eau vapeur sur le polymère [5] a montré que le mécanisme réactionnel, de type pseudo-premier ordre, n'est affecté ni par la masse du polymère, ni par la

température ou la pression contraintes. L'analyse des courbes obtenues Fig. 2 montre que l'écart ΔT croît avec la masse d'échantillon: corrélativement (Fig. 3 réf. 5) la vitesse d'adsorption décroît dans la gamme des masses étudiées. Cette diminution ne peut résulter que du phénomène thermique local: l'augmentation de la masse d'échantillon, via la quantité de matière échangée et la valeur de l'écart ΔT , est équivalent à une augmentation de la pression de référence, qui entraîne une diminution de la vitesse.

D'autres comportements cinétiques apparemment semblables ont été précédemment signalés:

(i) d'une part, les anomalies observées [6] lors de réactions exothermiques de rehydratation: dans ce cas les trois branches des courbes isovitesse correspondent à des mécanismes différents: surfaciques à proximité de la courbe de vaporisation de l'eau (phénomènes capillaires), volumiques au voisinage de l'équilibre de rehydratation (processus diffusionnels), enfin processus de progression interfaciale dans le domaine intermédiaire. Dans ce cas, l'expérience révèle aussi l'existence d'effets exothermiques locaux, mais leurs conséquences sont en fait masquées par l'existence de trois mécanismes correspondant chacun à l'une des branches de la courbe isovitesse.

(ii) d'autre part, l'effet Smith–Topley, dans le cas des transformations endothermiques [7–11] (évaporation, deshydratation, décarbonatation décomposition des ammoniacates). Dans ce cas, les courbes isovitesse (aussi que les courbes $V(p)_T$ et $V(T)_p$) présentent un accident et il a été montré que les mécanismes mis en jeu diffèrent avec l'éloignement à l'équilibre: par exemple pour l'évaporation, les phénomènes conductifs et les processus hydrodynamiques volumiques (Rayleigh Benard) sont remplacés loin de l'équilibre par un phénomène surfacique (instabilité de recul différentiel de la vapeur), le relais étant assuré dans le domaine intermédiaire par les processus hydrodynamiques localisés dans la couche interfaciale (effet Marangoni). De même, dans le cas des deshydratations l'une des interprétations avancées [10, 12–14] repose sur l'évolution avec la pression des transferts de masse dans les milieux poreux: passage d'un mécanisme à faible pression dans les pores de faible diamètre, à un écoulement non capillaire dans les pores de diamètre plus important à plus forte pression.

Dans les cas précédents, l'existence de phénomènes thermiques locaux peut être expérimentalement démontrée, mais ils peuvent eux-mêmes être corrélés aux modifications de mécanismes observés et sont très fortement couplés aux différents processus chimiques ou hydrodynamiques mis en jeu.

Dans le cas de l'adsorption de l'eau vapeur sur le polymère réticulé de l'acide acrylique, l'effet thermique observé n'est pas corrélé à des modifications du mécanisme (interaction des chaînes polymériques avec l'eau vapeur); cet effet a pour seule conséquence de modifier les conditions

locales de température, entraînant le changement de la pression de référence et donc les modifications de vitesses observées. Dans les exemples rappelés précédemment, cette conséquence primaire de l'effet thermique est masquée par les changements de mécanismes mis en jeu, eux-mêmes étroitement corrélés aux processus thermiques sous-jacents.

REMERCIEMENTS

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

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J.J. Guilleminot, F. Meunier et B. Mischler, *Rev. Phys. Appl.*, 15 (1980) 441–452.
- 2 W. Raldow et W.E. Wentworth, *Sol. Energy*, 23 (1978) 75–79.
- 3 A. Adell, *Rev. Phys. Appl.*, 19 (1984) 1005–1011.
- 4 M. Bakass, A. Mokhlisse et M. Lallemand, *Thermochim. Acta*, 204 (1992) 205–212.
- 5 M. Bakass, A. Mokhlisse et M. Lallemand, *Thermochim. Acta*, 206 (1992) 309–320.
- 6 M. Ben Chanaa, M. Lallemand et G. Bertrand, *Thermochim. Acta*, 97 (1984) 369–385; 108 (1986) 289–303; 126 (1988) 265–278.
- 7 G. Bertrand, M. Lallemand, A. Mokhlisse et G. Watelle-Marion, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36 (1974) 1303; 40 (1978) 819.
- 8 A. Mokhlisse, G. Bertrand, M. Lallemand et N. Roudergues, dans H.G. Wiedemann (Ed.), *Proc. 6th ICTA, Bayreuth, 1980, Thermal Analysis, Vol. 1, Birkhauser Verlag, Basel, 1980, p. 81.*
- 9 G. Thomas, J.J. Bardet, J.J. Gruffat, B. Guilhot et M. Soustelle, *J. Chim. Phys.*, 69 (1972) 375.
- 10 L.C. Dufour, R. de Hartoulari et M. Moutaabid, *React. Solids*, 5 (1988) 205–218.
- 11 A. Steinchen, A. Sanfeld, M. Lallemand, D. Stuerger, J. Pantaloni et L. Tadrist, *Microgravity Q. J.*, sous la presse.
- 12 S. Mauran et P. Neveu, *Proc. 4th Mediterranean Congress on Chemical Engineering, Barcelone, Spain, 1987, p. 523.*
- 13 P. Neveu, S. Mauran et B. Spinner, dans G. Grevillot et A. Storck (Eds.), *Ralentissement de la cinétique de réaction à la transition de deux régimes d'écoulement dans un réacteur gaz–solide à lit fixe. Coll. Récents progrès en génie des procédés, Vol. I, No. 4, Lavoisier, Paris, 1987, p. 384.*
- 14 P. Neveu et B. Spinner, *J. Chim. Phys.*, 87 (1990) 1375–1402.