

PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'EAU ADSORBEE DANS LES ZEOLITHES 13X ET 4A. I. CAPACITE D'ADSORPTION DE LA VAPEUR D'EAU EN FONCTION DE LA PRESSION ET DE LA TEMPERATURE

MARIE-HELENE SIMONOT-GRANGE et FATIMA BELHAMIDI-EL HANNOUNI

*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au C.N.R.S.,
Faculté des Sciences Mirande, B.P. 138, 21004 Dijon Cédex (France)*

(Reçu le 20 janvier 1984)

ABSTRACT

Over the range of filling degrees from 0.06 to 1 for the 13X zeolite, and from 0.16 to 1 for the 4A zeolite, two equations are necessary to calculate the sorption capacity as a function of the pressure and the temperature. One is available on the range of low filling degrees and expresses the predominance of adsorbed water-located charge attraction forces on the surface of zeolitic cavities, the other is available on the range of high filling degrees and expresses the predominance of adsorbed water-zeolitic framework and adsorbed water-adsorbed water dispersion forces.

RESUME

Dans le domaine de taux de remplissage compris entre 0,06 et 1 pour la zéolithe 13X et 0,16 et 1 pour la zéolithe 4A, deux équations sont nécessaires pour calculer la capacité d'adsorption en fonction de la pression et de la température. L'une est valable dans le domaine des faibles taux de remplissage et traduit la prédominance des forces d'attraction eau adsorbée-charges localisées sur la surface des cavités zéolithiques, l'autre est valable dans le domaine des forts taux de remplissage et traduit la prédominance des forces de dispersion eau adsorbée-charpente zéolithique et eau adsorbée-eau adsorbée.

INTRODUCTION

La réalisation des machines thermiques à affinité utilisant les systèmes zéolithe 13X-H₂O(g) et zéolithe 4A-H₂O(g) [1] nécessite la connaissance des capacités d'adsorption des zéolithes et des capacités thermiques massiques des matériaux (eau adsorbée, zéolithe) dans un grand intervalle de température allant de la température ambiante à 350°C. Or, si l'équation permettant de calculer les coordonnées d'équilibre (pression, p , température, T et taux de remplissage, θ) du système zéolithe-H₂O(g) dans le domaine

des taux de remplissage élevés ($\theta > 0,5$) peut facilement être déduite des données de la littérature [2-5] aucune relation n'est par contre calculable pour les faibles taux de remplissage. D'autre part à notre connaissance, les capacités thermiques massiques des matériaux ne sont pas données dans la littérature. Il était donc indispensable de compléter la détermination des coordonnées d'équilibre des systèmes zéolithe 13X-H₂O(g) et zéolithe 4A-H₂O(g), et d'entreprendre celle des capacités thermiques massiques des zéolithes et de l'eau adsorbée entre 20 et 350°C. Dans cette première partie du travail sont analysés les résultats relatifs aux capacités d'adsorption d'eau par les zéolithes et dans une deuxième partie seront donnés les résultats concernant les capacités thermiques massiques des matériaux.

ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

Pour l'analyse et la compréhension des résultats obtenus, il est nécessaire de rappeler quelques points essentiels de la théorie de l'adsorption dans les composés microporeux. Cette théorie développée par Polanyi [6] prévoit que le volume adsorbé, W , est une fonction du potentiel d'adsorption, ϵ , et pose qu'à volume d'adsorbant constant, le potentiel d'adsorption est indépendant de la température. La fonction $\epsilon = f(W)$, appelée "courbe caractéristique", a été précisée empiriquement par Dubinin et al. [7]. Dans un premier temps, Dubinin et al. [7] et Radushkevich [8] ont admis que le volume adsorbé, W , sous une pression p et à une température T , obéissait à une fonction homogène du potentiel type distribution de Gauss

$$W = W_0 e^{-K(\epsilon/\beta)^2} \quad \text{avec } \epsilon = RT \ln (p_0/p)$$

qui sous la forme

$$\log W = \log W_0 - D(T \log (p_0/p))^2 \quad \text{avec } D = \frac{2,3 KR^2}{\beta^2}$$

constitue la transformée linéaire de la courbe caractéristique (β = coefficient d'affinité, K = constante caractérisant la distribution des pores, p_0 = tension de vapeur saturante de l'adsorbant liquide à T , W_0 = volume maximal adsorbé). Le grand intérêt de cette courbe (en général utilisée sous sa forme linéaire) réside dans le fait qu'elle résume à elle seule le réseau d'isothermes, d'isobares et des courbes à taux de remplissage constant $\theta = W/W_0$. A partir de cette courbe, il est possible de déterminer théoriquement la quantité adsorbée pour toute pression et toute température et ceci pour n'importe quel gaz. Ainsi, pour un adsorbant, ayant tracé la courbe caractéristique d'adsorption d'un gaz donné à partir d'une isotherme ou d'une isobare convenablement choisie, il est possible de prévoir la capacité d'adsorption d'un gaz à partir d'un coefficient d'affinité β tel que $\epsilon = \beta f(W)$ en posant $\beta_{\text{eau}} = 1$.

La relation empirique de Dubinin–Radushkevich s'est avérée valable pour de nombreuses zéolithes, mais dans des intervalles restreints de température et de pression correspondant, en général, à des taux de remplissage élevés $\theta > 0,5$.

Dubinin et Astakhov [9] ont alors repris le problème en considérant cette fois l'hétérogénéité du phénomène d'adsorption. En effet, à l'intérieur des cavités zéolithiques, les cations compensateurs, en partie localisés, créent des centres actifs d'adsorption avec une distribution non uniforme de densité électronique (dipole, quadrupole, etc.). Il existe donc des interactions électrostatiques dues à des forces d'attraction et des forces de dispersion. Ainsi, dans le cas de l'eau, molécule polaire de petite taille, il faut distinguer deux types de forces d'interaction: les premières molécules s'adsorbent sur les centres actifs à cause des forces d'attraction, puis lorsque les centres actifs sont saturés, il reste un espace libre (espace inexistant lors de l'adsorption de grosses molécules) dans lequel l'adsorption est le résultat des forces de dispersion (interactions adsorbant-adsorbat et adsorbat-adsorbat). Les auteurs ont alors posé que dans chaque domaine d'interactions spécifiques une équation empirique du type précédent était valable avec une distribution de Weibull [10] sous la forme

$$W = W_0 e^{-(\epsilon/E)^n} \text{ avec } E = \frac{\beta}{\sqrt{K}}$$

ou

$$\log W = \log W_0 - D \left(T \log \frac{p_0}{p} \right)^n \text{ avec } D = \frac{(2,3)^{n-1} K^{n/2} R^n}{\beta^n}$$

L'ordre de distribution n (n nombre entier supérieur ou égal à 2), l'énergie caractéristique E et le volume maximal adsorbé W_0 diffèrent pour chaque type de forces d'interaction. Ainsi, si on désigne par les indices 1 et 2 les paramètres des deux domaines relatifs respectivement aux faibles taux de remplissage (forces d'attraction) et aux forts taux de remplissage (forces de dispersion), le volume total des micropores accessible au gaz est

$$W_0 = W_{01} + W_{02}$$

et les taux de remplissage de chaque domaine sont

$$\theta_1 = \frac{W_1}{W_{01}} \text{ avec } 0 \leq W_1 \leq W_{01} \text{ et } \theta_2 = \frac{W_2}{W_{02}} \text{ avec } 0 \leq W_2 \leq W_{02}$$

D'après Dubinin et Astakhov [9] les deux domaines sont définis par des transformées linéaires du type

$$\log \theta_1 = -D_1 \left(T \log \frac{p_0}{p} \right)^{n_1} \text{ et } \log \theta_2 = -D_2 \left(T \log \frac{p_0}{p} \right)^{n_2}$$

Dans de précédents travaux réalisés au laboratoire [1] une autre forme de la courbe caractéristique a été donnée. En effet, dans le cas de gaz facilement

condensables tels que la vapeur d'eau, le gaz peut être à chaque instant en équilibre avec sa phase liquide, à la température T_0 et l'adsorption de cette vapeur par une zéolithe se fait alors au sein du système zéolithe-vapeur-liquide. L'équilibre divariant à l'interface zéolithe-gaz est défini par une relation du type $\psi(T, p, \theta) = 0$ qui n'est autre que l'équation de la courbe caractéristique, et l'équilibre monovariant à l'interface liquide-gaz est défini par une relation du type $g(T_0, p) = 0$, qui n'est autre que l'équation de Clausius-Clapeyron. A l'équilibre, la fonction g permet alors de substituer la variable T_0 à la variable p et de transformer ψ en une fonction $\phi(T, T_0, \theta) = 0$. L'équation de la courbe caractéristique se présente alors sous la forme

$$\log W = \log W_0 - D' \left(\frac{T - T_0}{T_0} \right)^n \quad \text{ou} \quad \log \theta = -D' \left(\frac{\Delta T}{T_0} \right)^n$$

$$\text{avec } D' = \frac{K^{n/2} (\Delta_{\text{vap}} H_m)^n}{2,3 \beta^n} \quad \text{et} \quad \Delta T = T - T_0$$

Les premières données concernant la détermination des capacités d'adsorption de la vapeur d'eau par la zéolithe 13X sont résumées dans la littérature [2,3] sous forme de la courbe caractéristique et de réseaux d'isothermes et d'isostères (dans l'intervalle de température 20–280°C et le domaine de pression 0,133–30664 Pa) à partir desquels il est très difficile de déterminer avec précision les valeurs des coordonnées d'équilibre. Pour la zéolithe 4A, seules les isothermes à 25 et 100°C dans le domaine de pression 1,33–3192 Pa sont données [11]. Reprenant ces études au laboratoire pour les deux zéolithes, de précédents travaux ont conduit à donner une équation de la transformée linéaire de la courbe caractéristique type Dubinin-Radushkevich, ($n = 2$; 13X : $D' = 2,30$ [5], $D' = 3,10$ [4]; 4A : $D' = 1,38$ [4]).

BUT DE L'ETUDE ET CHOIX DES CONDITIONS

Les capacités d'adsorption de la vapeur d'eau par les zéolithes 13X et 4A ont été déterminées dans le but de trouver des relations simples conduisant à un calcul rapide de la quantité d'eau adsorbée pour un couple de valeur température T de la zéolithe – température T_0 de l'eau en équilibre avec la vapeur d'eau (sans passer par les abaqués). En effet, d'une part, la réalisation pratique des machines thermiques à adsorption sur zéolithe conduit à mettre en jeu le système zéolithe-liquide-vapeur, l'énergie utilisable étant principalement fournie par le changement d'état liquide \rightarrow vapeur (froid) ou inversement vapeur \rightarrow liquide (chaleur). Dans ce cas (voir analyse bibliographique), l'équilibre du système est alors défini par les paramètres θ , T , T_0 , T et T_0 correspondant respectivement aux températures de l'adsorbé et de l'évaporateur (ou condenseur). D'autre part, l'étude expérimentale a été faite

au sein du système zéolithe-liquide-vapeur, matériellement réalisé par le choix des paramètres T et T_0 (et non p).

Les intervalles de température explorés sont pour la zéolithe 350–50°C, et pour l'eau 16–50°C (ce qui correspond au domaine de pression 1824–12463 Pa). L'étude a été réalisée par le tracé d'isobares d'adsorption. Le conditionnement choisi pour la zéolithe est le bâtonnet de 1,6 mm de diamètre et contenant 21% de liant argileux (forme commercialisée par Union Carbide). Le volume total des micropores offert à l'adsorbat est alors $W_0 = 0,267 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ * pour la zéolithe 13X [5,12] et $W_0 = 0,220 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ * pour la zéolithe 4A [4]. La masse de zéolithe (anhydre) utilisée est, pour la zéolithe 13X, $z = 9,48 \text{ g}$, et, pour la zéolithe 4A, $z = 9,83 \text{ g}$.

TECHNIQUE EXPERIMENTALE ET METHODOLOGIE

L'appareil utilisé (Fig. 1) est un réacteur spécialement conçu et mis au point pour une étude parallèle à celle-ci et concernant la cinétique d'évolution du système liquide-gaz-zéolithe [12,13]. Ce réacteur comprend un évaporateur (tube vertical en pyrex à double paroi) contenant de l'eau et un

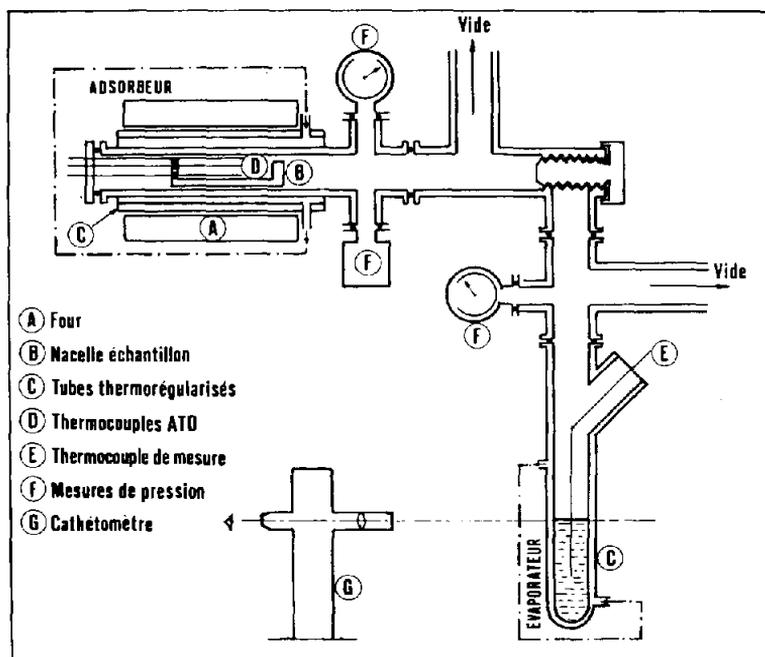


Fig. 1. Réacteur expérimental.

* Par gramme de zéolithe anhydre (zéolithe + liant).

adsorbé (tube horizontal en inox à double paroi) placé dans un four et contenant la zéolithe. Un système de vannes et un groupe à vide permettent de dégazer indépendamment le liquide et la zéolithe, ou de mettre en communication les deux compartiments. L'évaporateur et l'adsorbé étant isolés, l'eau est dégazée et la zéolithe activée à 350°C sous 10^{-2} Pa pendant 12 h. L'évaporateur étant thermorégularisé à la contrainte-température T_0^c (correspondant à une des tensions de vapeur d'eau ci-dessus désignées), une adsorption est réalisée à 350°C par ouverture de la vanne de communication des deux compartiments. Lorsque l'équilibre est atteint, une descente de température du four est programmée de telle sorte qu'à chaque instant l'équilibre H_2O (adsorbé) \rightleftharpoons H_2O (gaz) soit quasiment réalisé. La hauteur de l'eau évaporée est alors mesurée en fonction du temps à l'aide d'un cathétomètre. Connaissant la section du tube évaporateur et la masse volumique de l'eau à la température de l'évaporateur, il est alors simple de calculer la masse d'eau adsorbée à toute température d'adsorption de l'intervalle exploré.

Le programme de descente de température est réalisé en arrêtant le chauffage du four. La loi de refroidissement est alors telle que la vitesse est approximativement linéaire entre 350°C et 140°C ($v \cong 65^\circ\text{C h}^{-1}$), puis décroît continuellement pour s'annuler à 50°C. Pour s'assurer qu'avec cette loi de refroidissement à chaque instant l'approximation du quasi équilibre peut être effectivement faite avec les conditions expérimentales choisies, des adsorptions à quelques températures constantes dans l'intervalle 350–50°C ont été réalisées. Les résultats expérimentaux obtenus par cette méthode statique coïncident, aux erreurs d'expérience près, avec ceux de la méthode dynamique.

Enfin, tout au long de l'adsorption par descente de température, il a été vérifié que la pression s'écartait peu de la pression d'équilibre, c'est-à-dire de la tension de vapeur saturante à la contrainte température T_0^c . Dans ces conditions, il est logique d'admettre que la température réelle du liquide T_0 peut être confondue avec la contrainte-température T_0^c .

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Courbes $m = f(T)_{T_0^c}$

Les courbes donnant la masse d'eau adsorbée, m , en fonction de la température de la zéolithe, T , pour une température de l'eau T_0^c donnée (Fig. 2) présentent deux domaines: un domaine haute température dans lequel la zéolithe adsorbe relativement peu et un domaine basse température dans lequel la zéolithe adsorbe beaucoup plus, la limite de ces deux domaines, fonction de la pression, se situant entre 210 et 150°C.

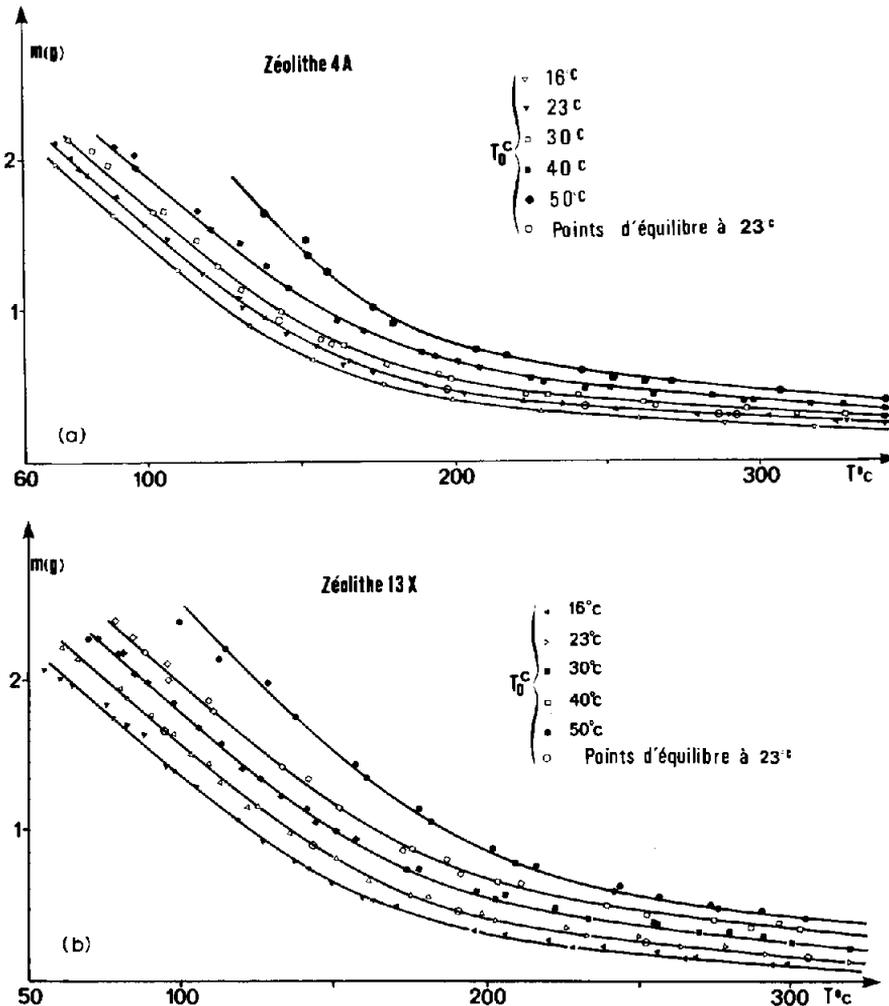


Fig. 2. Isobares d'adsorption.

Transformée linéaire de la courbe caractéristique

La détermination de la transformée linéaire de la courbe caractéristique sous la forme $\log \theta = -D'(\Delta T/T_0)^n$ nécessite la connaissance du taux de remplissage θ et des deux paramètres n et D' . Le taux de remplissage de la zéolithe se calcule à partir de la masse d'eau adsorbée par la relation $\theta = m/zW_0\rho_T$ (ρ_T = masse volumique de l'adsorbat à la température T de la zéolithe prise égale à celle de l'eau pour $T < 100^\circ\text{C}$ et à $-1,3426 \times 10^{-3} T + 1,09264 \text{ g cm}^{-3}$ avec T en degrés Celsius suivant l'hypothèse de Dubinin [14] pour $T > 100^\circ\text{C}$). Le domaine de taux de remplissage exploré se situe entre 0,06 et 1 pour la zéolithe 13X et 0,16 et 1 pour la zéolithe 4A. Les paramètres n et D' se déduisent des pentes et de l'ordonnée à l'origine des

courbes $\log(-\log \theta) = n \log(\Delta T/T_0) + \log D'$ et $\log \theta = -D'(\Delta T/T_0)^n$. Pour les deux zéolithes, la courbe $\log(-\log \theta) = f(\log(\Delta T/T_0))$ (Fig. 3) montre que les points expérimentaux ne se situent pas suivant une seule droite, mais suivant deux portions de droites définissant deux domaines d'hydratation caractérisés chacun par un couple de valeurs n et D' . Le passage d'un domaine à l'autre se situant aux alentours d'un point de coordonnées fixes (Tableau 1a), il s'ensuit que la transition intervient à un taux de remplissage unique θ_d , mais à une température T_d qui est fonction de la pression de vapeur d'eau imposée (Tableau 1b). Pour les deux zéolithes, la limite commune des deux domaines se situe à $\theta_d \cong 0,32$.

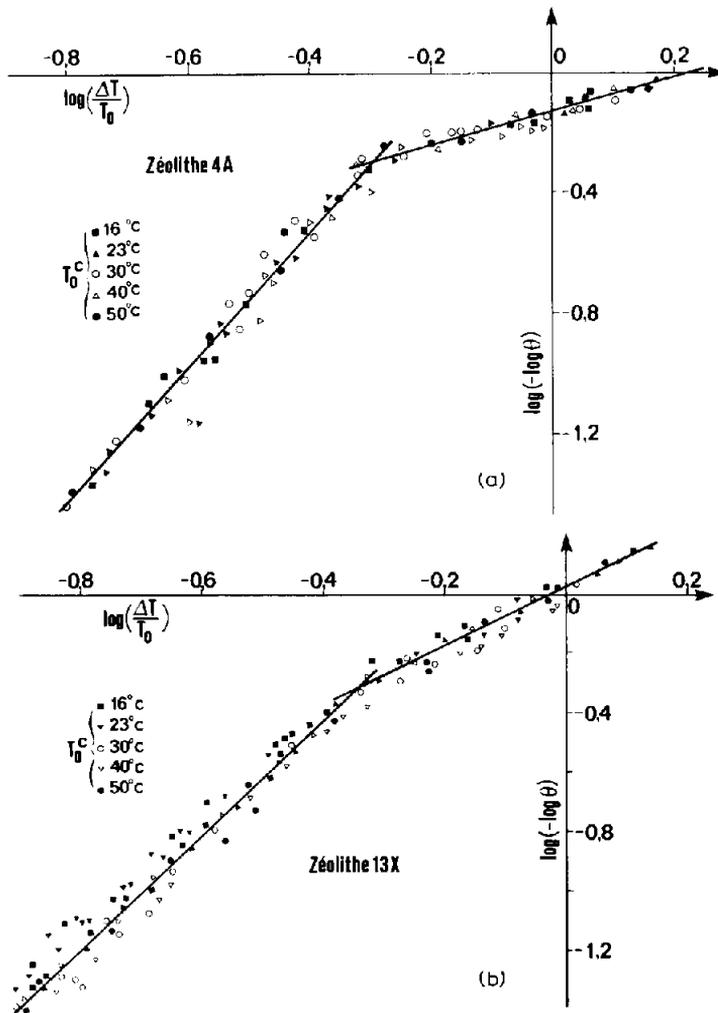


Fig. 3. Transformées $\log(-\log \theta)$ dans le cas d'une distribution homogène.

TABLEAU 1

Coordonnées des points de transition des deux domaines d'adsorption

Zéolithe	13X	4A	
θ_a	0,320	0,316	(A)
$(\frac{\Delta T}{T_0})_d$	0,46118	0,50431	
T_0^∞ (°C)	T_d (°C)		
	13X	4A	
16	149	162	
23	160	172	
30	170	183	(B)
40	184	198	
50	199	213	

Dans le domaine d'hydratation correspondant à des forts taux de remplissage ($\theta > \theta_a$), la transformée linéaire de la caractéristique est définie par des valeurs de n et D' de l'ordre de 2. L'équation est de la forme (Fig. 4)

$$\log \theta = -2,14 \left(\frac{\Delta T}{T_0} \right)^{1,89} \quad \text{pour la zéolithe 13X} \quad (1)$$

$$\log \theta = -2,29 \left(\frac{\Delta T}{T_0} \right)^{2,22} \quad \text{pour la zéolithe 4A} \quad (2)$$

Dans le domaine d'hydratation correspondant à des faibles taux de remplissage ($\theta < \theta_a$), la transformée linéaire de la caractéristique est définie par des valeurs de n et D' inférieures ou de l'ordre de 1. L'équation est de la forme (Fig. 4)

$$\log \theta = -1,05 \left(\frac{\Delta T}{T_0} \right)^{0,97} \quad \text{pour la zéolithe 13X} \quad (3)$$

$$\log \theta = -0,74 \left(\frac{\Delta T}{T_0} \right)^{0,57} \quad \text{pour la zéolithe 4A} \quad (4)$$

Ces équations établies expérimentalement à partir d'échantillons de zéolithe conditionnée avec 21% de liant argileux sont aussi valables pour la poudre pure. Dans ce cas, pour calculer le volume d'adsorbat, sous les conditions d'équilibre T , T_0 , $W = \theta W_0$, il suffit de connaître le volume maximal accessible à l'adsorbat par gramme de zéolithe pure. Pour les deux souches utilisées, ce volume maximal est

$$W_0 = 0,338 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \quad \text{pour la zéolithe 13X}$$

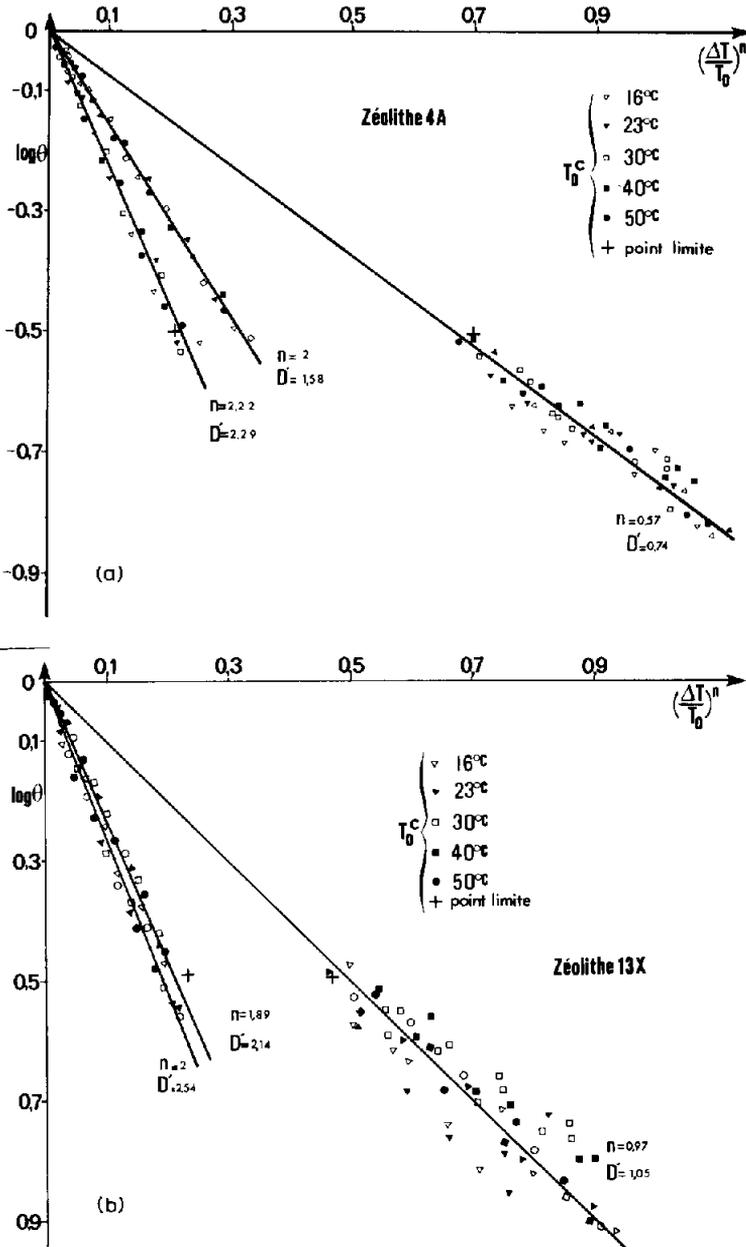


Fig. 4. Transformées linéaires de la courbe caractéristique dans le cas d'une distribution homogène.

$W_0 = 0,278 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ pour la zéolithe 4A

les valeurs données sur les fiches commerciales étant respectivement de $0,360 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ et $0,285 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

ANALYSE DES RESULTATS

Si les résultats sont analysés aux regards des conclusions de Dubinin et al., les deux domaines d'hydratation peuvent être interprétés comme traduisant les deux types de forces électrostatiques, les forces d'attraction dans le domaine des faibles taux de remplissage ($\theta < \theta_d$) et les forces de dispersion dans le domaine des forts taux de remplissage ($\theta > \theta_d$). En effet, la courbe expérimentale $\log(-\log \theta) = f(\Delta T/T_0)$ a été calculée dans le cas d'une distribution homogène. La présence de deux parties linéaires dans cette représentation et la valeur du paramètre n très inférieure à 2 observée dans le domaine des faibles taux de remplissage traduisent le fait que cette hypothèse n'est pas vérifiée. En prenant comme limite commune des deux domaines d'interaction le point d commun aux deux demi-droites, les deux domaines d'hydratation doivent être représentés par les équations

$$\log \theta_1 = \log \frac{\theta}{\theta_d} = -D'_1 \left(\frac{\Delta T}{T_0} \right)^{n_1} \quad \text{avec } 0 \leq \theta \leq \theta_d$$

$$\log \theta_2 = \log \frac{\theta - \theta_d}{1 - \theta_d} = -D'_2 \left(\frac{\Delta T}{T_0} \right)^{n_2} \quad \text{avec } \theta_d \leq \theta \leq 1$$

La représentation graphique en $\log(-\log \theta_i)$ donne effectivement deux droites permettant de déterminer les couples de valeur n_i, D'_i (Fig. 5; l'indice i indique la valeur particulière des paramètres dans la représentation hétérogène). Ainsi, chaque domaine vérifie une transformée linéaire spécifique de la courbe caractéristique (Fig. 6) et conformément au type de distribution le paramètre n est du même ordre de grandeur ou supérieur à 2.

Quelle que soit l'hypothèse de départ, le paramètre expérimental n n'est jamais un nombre entier. En effet, la loi $\epsilon = f(W)$ est explicitée à partir d'un modèle mathématique et la valeur de n nombre entier strictement supérieur ou égale à 2 relève seulement d'une estimation d'essai.

Que la distribution soit homogène ou hétérogène en posant, à priori, dans le domaine des forts taux de remplissage $n = 2$, valeur entière voisine de celle observée expérimentalement et caractérisant l'équation de Dubinin-Radushkevitch, on constate que les résultats de ce travail vérifient aussi la transformée linéaire $\log \theta = f[(\Delta T/T_0)^2]$; ceci s'explique par l'imprécision des représentations mathématiques en logarithme (valeurs de D_i voisines) (Fig. 4).

A partir de la valeur expérimentale de D' , il est possible d'atteindre l'énergie E et la constante K respectivement caractéristiques de l'adsorption et de la distribution dans la zéolithe en utilisant les relations

$$E = \frac{\beta \Delta_{\text{vap}} h}{(2,3 D')^{1/n}} \quad \text{et} \quad K = \left(\frac{\beta}{E} \right)^2$$

avec pour l'eau: $\beta = 1$ et $\Delta_{\text{vap}} h = 2437 \text{ J g}^{-1}$. Les résultats, rassemblés dans

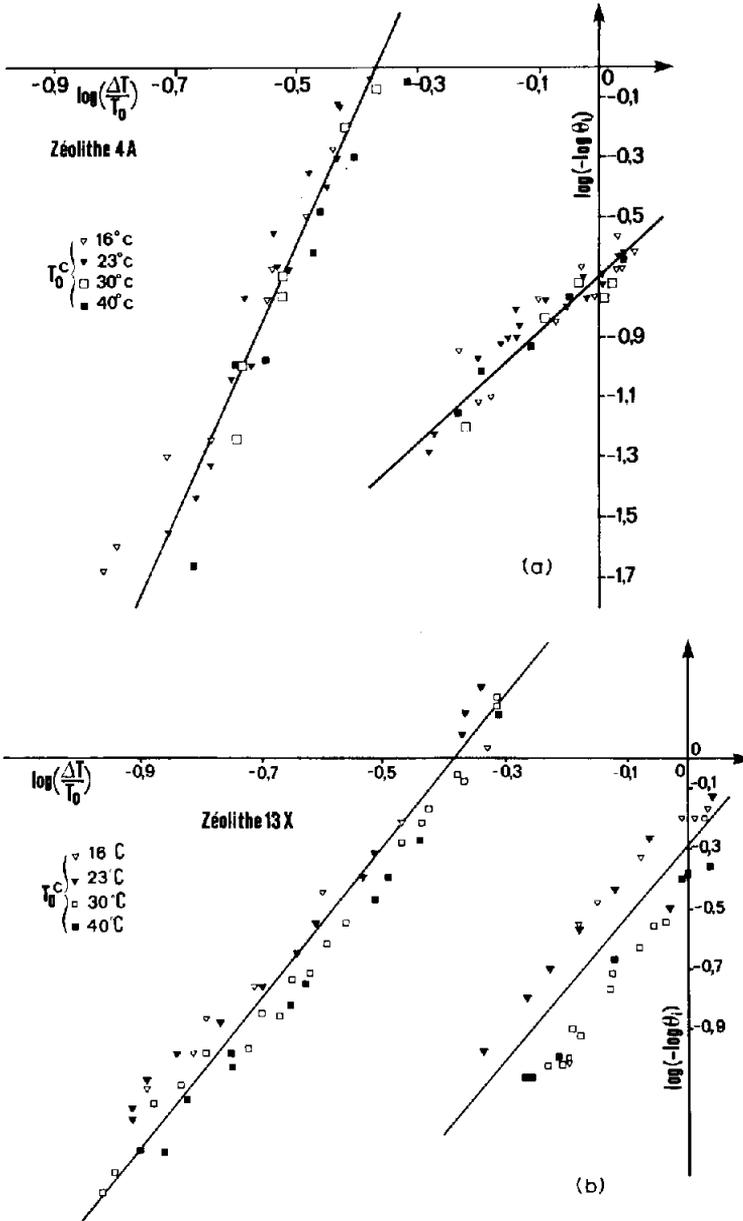


Fig. 5. Transformées $\log(-\log \theta)$ dans le cas d'une distribution hétérogène.

le Tableau 2, montrent que, conformément à la théorie, dans le cas du modèle d'adsorption hétérogène, les valeurs de E et K sont spécifiques des deux types d'interactions, tandis que dans le cas du modèle d'adsorption homogène, une seule valeur de E et de K caractérise l'ensemble du domaine d'hydratation. La légère différence observée dans le cas de la zéolithe 4A provient peut-être du fait que la localisation des cations n'est pas la même

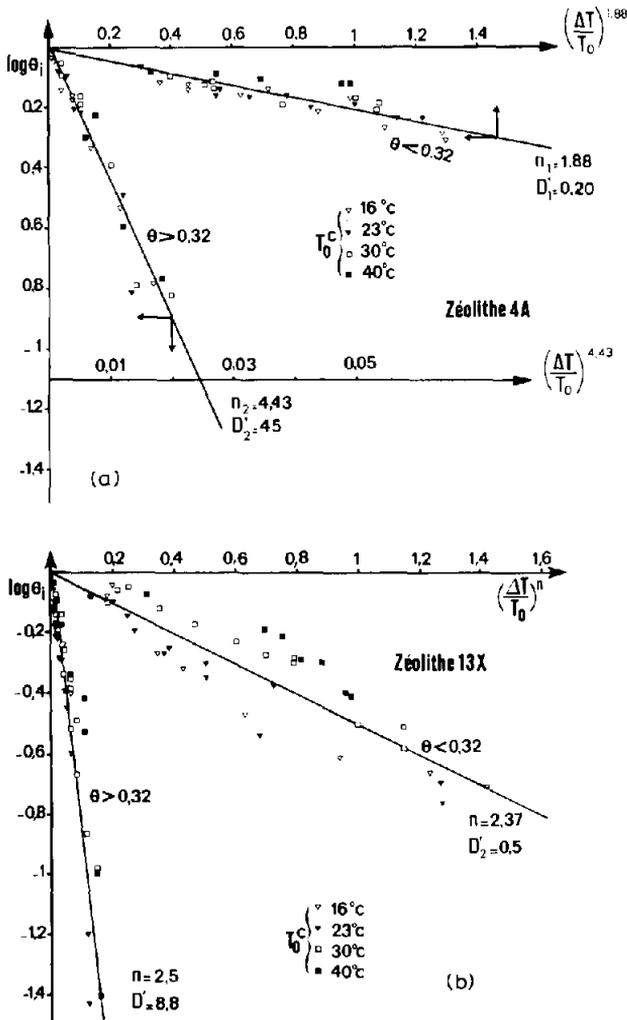


Fig. 6. Transformées linéaires de la courbe caractéristique dans le cas d'une distribution hétérogène.

dans le cristal anhydre et le cristal hydraté, l'adsorption de l'eau ayant pour conséquence d'entraîner certains cations hors de leurs positions à l'état anhydre [15,16], ce qui n'est pas le cas pour la zéolithe 13X.

Enfin, la courbe caractéristique sous sa forme originale $\epsilon = f(W)$ (Fig. 7) a été tracée à partir des deux transformées linéaires établies dans ce travail. Dans le cas de la zéolithe 13X, la comparaison de cette courbe avec celle de Dubinin et al. [3,17] montre que, dans le domaine des forts taux de remplissage, les deux courbes coïncident parfaitement, tandis que, dans le domaine des faibles taux de remplissage, les deux courbes sont légèrement décalées. Cette différence est essentiellement due au fait que ce domaine correspond à celui des faibles quantités adsorbées (mesures peu précises) et

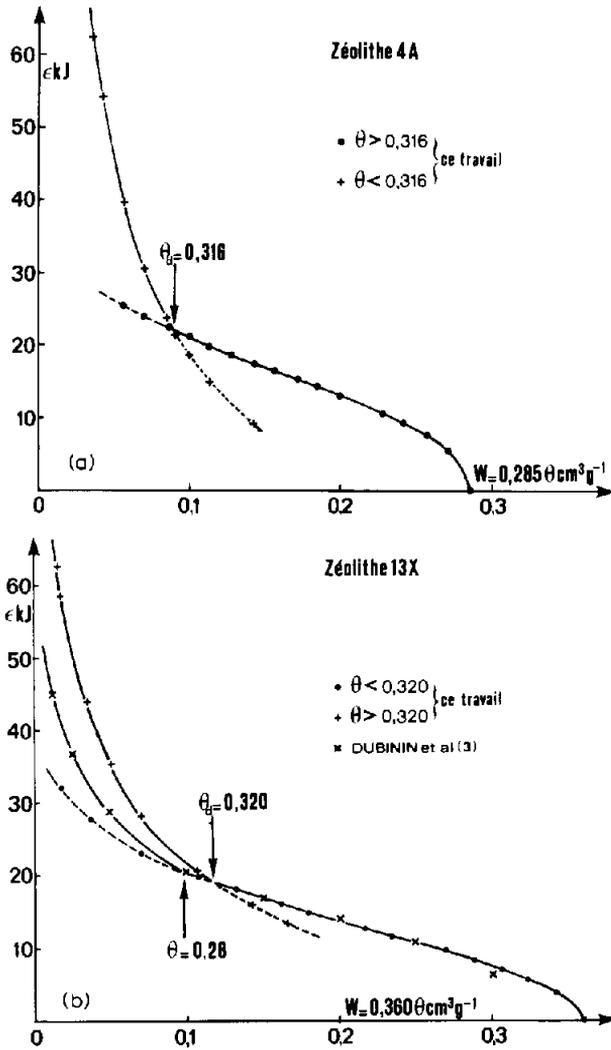


Fig. 7. Courbes caractéristiques.

que pour des températures supérieures à celle de l'ébullition normale de l'eau, les auteurs précités ne prennent pas la même hypothèse que celle adoptée dans ce travail pour le calcul des masses volumiques de l'eau adsorbée [3]. Il apparaît que, quel que soit le cas envisagé, la courbe caractéristique est le résultat de deux portions de courbe traduisant chacune une équation $\epsilon = f(W)$. Le point de rencontre des deux courbes de Dubinin et al. pour la zéolithe 13X se situe aux alentours de $\theta = 0,28$. Compte tenu des restrictions exprimées et de l'imprécision de la courbe tracée à partir d'une figure petit format, la concordance avec la valeur trouvée dans ce travail $\theta_d = 0,32$ peut être considérée comme bonne. Aucune comparaison n'a pu être faite avec la zéolithe 4A.

TABLEAU 2

Energies d'adsorption et constantes de distribution dans les zéolithes

zéolithe	θ	n	D'	E ($J g^{-1}$)	$K \times 10^7$ ($J^{-2} g^2$)
<i>Adsorption homogène</i>					
13X	> 0,32	1,89	2,14	1049	9,09
		2,00	2,54	1008	9,84
	< 0,32	2,00 ^a	2,30	1059	8,92
		2,00 ^a	3,10	913	12,0
4A	> 0,32	0,97	1,05	982	10,4
		2,22	2,29	1153	7,52
	< 0,32	2,00	1,58	1278	6,12
		2,00 ^a	1,38	1368	5,34
<i>Adsorption hétérogène</i>					
13X	> 0,32	2,50	8,80	732	18,6
	< 0,32	2,37	0,50	2297	1,89
	> 0,32	4,43	45,0	855	13,6
4A	< 0,32	1,88	0,20	3683	0,74

^a Travaux antérieurs suivant les réfs. 4 et 5.

CONCLUSION

Pour le calcul pratique des capacités d'adsorption, il est hors de question de considérer l'hétérogénéité du phénomène d'adsorption puisque cette hypothèse conduit au calcul fastidieux de deux taux de remplissage. Il est nécessaire de prendre un seul taux de remplissage définissant l'intégralité du domaine d'hydratation, mais pour chaque zéolithe, il est indispensable de considérer deux équations, l'une valable dans le domaine des forts taux de remplissage (éqns. 1 ou 2), et l'autre valable dans le domaine des faibles taux de remplissage (éqns. 3 ou 4), le passage de l'une à l'autre se faisant à taux de remplissage fixe.

Sur le plan fondamental, ce travail confirme, de manière originale, l'existence de deux types d'interaction eau-adsorbant zéolithique (forces d'attraction sur des sites localisés et forces de dispersion), la courbe caractéristique étant en réalité formée de deux portions de courbes traduisant chacune un type d'interaction. Si le passage d'un type d'interaction à l'autre correspond à une transition de phase de l'adsorbat, une discontinuité doit être observée dans la courbe représentant la capacité thermique massique de l'adsorbat en fonction de la température (partie II de ce travail).

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 J.J. Guilleminot, *Ann. Chim. (Paris)*, 4 (1979) 131.
- 2 R.M. Barrer et G.C. Bratt, *J. Phys. Chem. Solids*, 12 (1959) 130.
- 3 M.M. Dubinin, O. Kadlec et A. Zukal, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 31 (1966) 406.
- 4 A. Cointot, J. Cruchaudet et M.H. Simonot-Grange, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 497.
- 5 J.J. Guilleminot, Thèse d'Ingénieur-Docteur, Dijon, 1978.
- 6 M. Polanyi, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.*, 16 (1914) 1012; 18 (1916) 55.
- 7 M.M. Duhinin, E.D. Zaverina et L.V. Radushkevich, *Zh. Fiz. Khim.*, 21 (1947) 1351.
- 8 L.V. Radushkevich, *Zh. Fiz. Khim.*, 23 (1949) 1410.
- 9 M.M. Dubinin et V.A. Astakhov, *Adv. Chem. Series 102*, American Chemistry Society, Washington, DC, 1971.
- 10 W. Weibull, *J. Appl. Mech.*, 18 (1951) 293.
- 11 D.W. Breck, W.G. Eversole, R.M. Milton, T.B. Reed et T.L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 5963.
- 12 J.C. Setier, Thèse de Doctorat de 3ème Cycle, Dijon, 1981.
- 13 M.H. Simonot-Grange, *J. Chim. Phys.*, 80 (5) (1983) 481.
- 14 M.M. Dubinin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, 8 (1965) 1500.
- 15 T.B. Reed et D.W. Breck, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 5972.
- 16 J.V. Smith et L.G. Dowell, *Z. Kristallogr.*, 126 (1968) 135.
- 17 M.M. Dubinin, *J. Colloid Interface Sci.*, 23 (1967) 487.