

ETUDE DE L'ADSORPTION DU *n*-HEXANE DANS UNE ZEOLITHE H-ZSM5: UTILISATION D'UN MODELE CINETIQUE NON ISOTHERME

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

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

(Reçu le 19 juin 1984)

ABSTRACT

Sorption kinetics of *n*-hexane at 273 K in H-ZSM5 are not isothermal as shown by measuring thermal effects directly in zeolite samples.

The determination of a mass-transfer coefficient with a linear-driving-force model (LDF) provides an adequate description of non-isothermal adsorption kinetics in differential tests.

RESUME

La cinétique d'adsorption différentielle du *n*-hexane à 273 K dans la H-ZSM5 ne peut être considérée comme isotherme, comme le montrent les écarts de température mesurés directement dans la zéolithe.

La détermination d'un coefficient de transfert de masse à l'aide d'un modèle "linear-driving-force" permet d'obtenir une bonne corrélation avec les courbes expérimentales obtenues dans des conditions non-isothermes.

INTRODUCTION

La zéolithe ZSM5 fait partie d'une nouvelle génération de zéolithes, qui contiennent une forte teneur en silicium. Sa structure poreuse présente deux types de canaux très semblables de forme elliptique limités par des anneaux de 10 oxygènes ayant respectivement pour dimensions: $5,7 \times 5,1 \text{ \AA}$ et $5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$, ces valeurs conduisent à un diamètre cinétique de l'ordre de 6 \AA , et ils seront donc très facilement accessibles au *n*-hexane de diamètre moléculaire $4,9 \text{ \AA}$.

Les travaux concernant les propriétés d'adsorption relatives à la ZSM5 ou à la silicalite sont récents [1,2] et à notre connaissance il n'existe qu'une

* Personne à qui doit être envoyée la correspondance.

étude concernant la diffusion, c'est-à-dire celle réalisée par Ma et coll. sur la silicalite. Cependant il n'y a rien concernant les ZSM5 protonées.

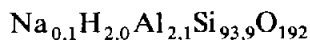
Ce travail a pour but d'étudier les propriétés d'adsorption et surtout de diffusion du *n*-hexane dans la ZSM5, en tenant compte du transfert de chaleur lors de l'adsorption et donc en utilisant un modèle non-isotherme pour la cinétique d'adsorption [3].

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les mesures d'adsorption et de diffusion ont été réalisées par gravimétrie à l'aide d'une microbalance électronique Sartorius, les cinétiques d'adsorption sont effectuées à l'aide de faibles variations de pression de l'adsorbat, ce qui permet de déterminer les diffusivités différentielles. Du fait du volume important du système on peut le considérer comme étant à pression et volume constants.

Pour le système étudié les chaleurs d'adsorption sont importantes, il en va de même pour les effets thermiques, ceux-ci ont été mesurés séparément avec une balance Setaram à l'aide d'un thermocouple plongeant directement dans l'adsorbant. Le suivi parallèle de la masse s'est avéré impossible pour une cinétique différentielle étant donné la faible précision de cette balance.

L'activation de l'échantillon s'effectue à 350 °C pendant une nuit à une pression de 10^{-3} – 10^{-4} Torr. La zéolithe HZSM5 qui a été préparée selon les Brevets Mobil [4] correspond à la formule



ce qui donne un taux d'échange protonique supérieur à 95%. La taille des cristallites a été déterminée par microscopie électronique, leur forme est analogue à celle montrée dans la littérature [5], leur diamètre variant de 1–2 μm .

ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption du *n*-hexane dans la ZSM5 ont été étudiées à 0, 25, 50 et 100 °C, elles sont représentées sur la Fig. 1. La capacité d'adsorption à saturation déterminée à 0 °C correspond à 0,145 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ soit 1,11 mmol g^{-1} , cette valeur a été obtenue à plusieurs reprises sur divers échantillons. Cette valeur est inférieure à celle de la silicalite [2]: 0,19 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ soit 1,5 mmol g^{-1} ; toutefois lorsque la zéolithe contient des cations sodium, la valeur de 1,28 mmol g^{-1} est rapportée par Anderson et coll. [1]. De plus la capacité de la ZSM5 a été estimée par Vedrine et coll. à 0,15 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ [6].

La détermination du volume libre calculé par adsorption d'azote (Fig. 2) montre que tout le volume poreux est accessible au *n*-hexane.

La linéarisation de ces isothermes (Fig. 3) peut être faite à l'aide de l'équation de Langmuir

$$\frac{P}{q} = \frac{1}{Kqm} + \frac{P}{qm}$$

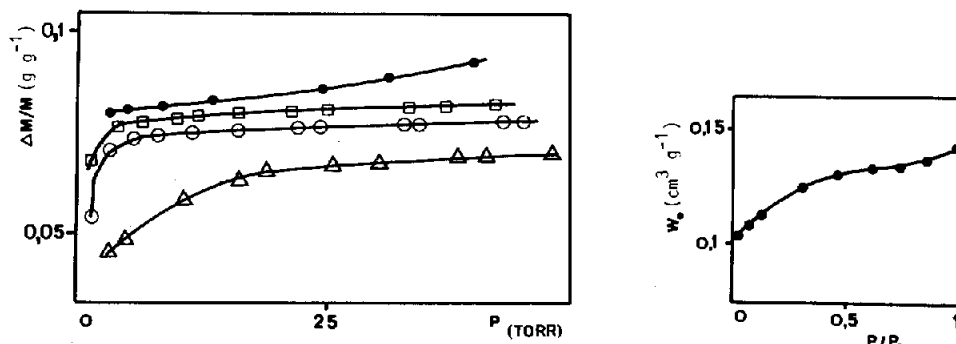


Fig. 1. Isothermes d'adsorption du *n*-hexane dans la H-ZSM5 à (●) 273 K; (□) 298 K; (○) 323 K; (Δ) 373 K.

Fig. 2. Capacité d'adsorption de la H-ZSM5 par N₂ à 77 K.

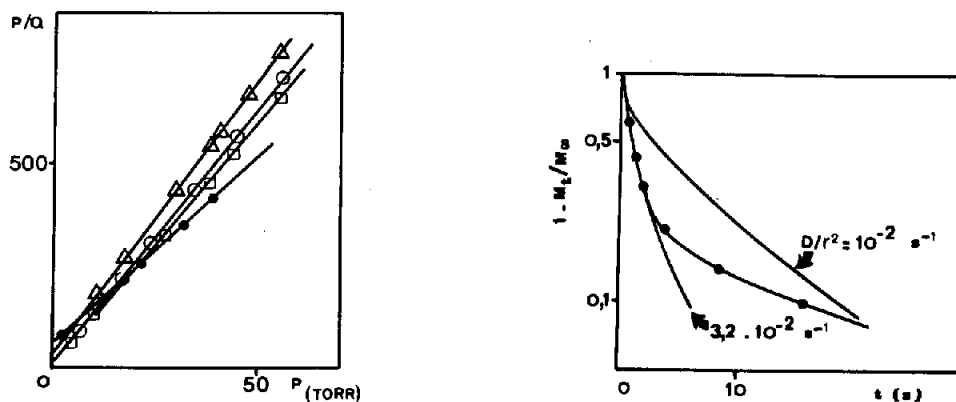


Fig. 3. Isothermes d'adsorption de Langmuir pour le *n*-hexane dans la H-ZSM5 à (●) 273 K; (□) 298 K; (○) 323 K; (Δ) 373 K.

Fig. 4. Comparaison d'une courbe expérimentale et de courbes théoriques issues de l'éqn. (1).

avec q la masse adsorbée en g g^{-1} de zéolithe activée, qm la masse adsorbée à saturation et K un coefficient d'adsorption.

Les valeurs W_0 ainsi calculées sont indiquées dans le Tableau 1. A 273 K on retrouve une valeur semblable à la précédente, par contre à plus haute température on est plus éloigné de la pression de vapeur saturante et le volume est plus faible. La chaleur isostérique est estimée à un remplissage de

0,4, elle est voisine de 75 k J mol^{-1} ce qui corrobore la valeur de Flanigen [7], 16–18 kcal mol^{-1} .

CINETIQUES D'ADSORPTION

Analyse théorique

La solution mathématique des lois de Fick pour un processus diffusionnel, lorsque l'échantillon est soumis à un test différentiel, s'écrit

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2\pi^2Dt/r^2) \quad (1)$$

où M_t et M_∞ sont les masses adsorbées, respectivement, aux temps t et à l'équilibre, D le coefficient de diffusion constant, et r le rayon des cristallites de zéolithes. En fait ce modèle s'applique à des conditions isothermes, si l'on compare les courbes expérimentales et celles de ce modèle (Fig. 4) on note une divergence qui conduirait à considérer que le coefficient de diffusion D n'est pas constant mais diminue au cours de la cinétique, un tel phénomène est significatif de l'influence des effets thermiques, ce qui a été rapporté par divers auteurs [8,9].

L'effet de la chaleur d'adsorption peut jouer à la fois sur la cinétique et sur l'équilibre. Il y a en principe, trois résistances au transfert de chaleur qui doivent être considérées, en premier lieu la conduction thermique à travers le cristal de zéolithe, puis le transfert de chaleur ou la conduction entre les cristaux de zéolithe à travers l'échantillon d'adsorbant, enfin le transfert de chaleur entre l'échantillon et l'atmosphère environnante.

En réalité, pour des échantillons dont la taille est inférieure à $10 \mu\text{m}$ et des quantités de l'ordre de 30–80 mg, le transfert de chaleur externe est toujours beaucoup plus important que la conduction intracristalline, ou que le transfert de chaleur entre particules.

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 la température reste faible et tous les auteurs s'accordent à penser que l'on peut négliger cette variation de la diffusion avec la température [10]. Cependant en fin de cinétique la dépendance de l'équilibre avec la tempéra-

TABLEAU 1

Volume de *n*-hexane adsorbé par la H-ZSM5

$T(\text{K})$	273	298	323	373
$W_0 = qm/d$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,145	0,128	0,126	0,129

ture reste l'effet dominant, et si la dépendance de la diffusivité avec la température peut être expérimentalement éliminée, il n'en va pas de même pour l'équilibre.

Plusieurs modèles ont été proposés pour rendre compte de cinétiques se déroulant en conditions non-isothermes [9,11,12], cependant ils apparaissent souvent complexes et leur application expérimentale difficile. Le plus simple est celui où l'équation de vitesse du transfert de masse est représentée par une "linear driving force" (LDF) et a été proposé par Chihara et coll. [13]. Ce modèle approché, a été récemment développé par Sircar [3].

Les équations de transfert de masse et de chaleur s'écrivent

$$\frac{dn}{dt} = k(n^* - n) \quad (2)$$

$$C_p \frac{dT}{dt} = q \frac{dn}{dt} - ha(T - T_0) \quad (3)$$

où n représente la masse adsorbée par unité de poids de zéolithe, n^* l'état d'équilibre, h le coefficient de transfert de chaleur externe, a la surface externe de l'adsorbant, q la chaleur isostérique d'adsorption et C_p la chaleur spécifique de l'adsorbant avec k le coefficient de transfert de masse, qui n'a pas de liaison directe avec D , mais on peut utiliser l'approximation $k = 60 D/r^2$.

En utilisant des conditions appropriées aux limites, on obtient

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 + \frac{\beta\alpha^2}{1 - \beta\alpha^2} \left\{ \exp(rt) - \frac{\exp[-k(1 - \alpha\beta)t]}{\beta\alpha^2} \right\} \quad (3)$$

Les paramètres α , β et h étant définis par

$$\alpha = \frac{k}{k + n} \quad (4)$$

$$\beta = \frac{q}{C_p} \left(\frac{dn^*}{dt} \right)_{n=n_\infty, T=T_0} \quad (5)$$

$$\lambda = \frac{1}{1 + \frac{k}{r}} \left(\beta - \frac{r}{k} - 1 \right) = \frac{ha}{C_p k} \quad (6)$$

De même l'évolution de la température peut être définie par

$$(T - T_0) = \frac{q(n_\infty - n_0)\alpha}{C_p(1 - \beta\alpha^2)} \{ \exp(rt) - \exp[-k(1 - \alpha\beta)t] \} \quad (7)$$

La détermination des divers paramètres est obtenue pour des valeurs de t importantes, l'éqn. (3) peut s'écrire

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 + \frac{\beta\alpha^2}{1 - \beta\alpha^2} \exp(rt) \quad (8)$$

β peut être calculé à partir des isothermes, et lorsque l'équilibre suit la relation de Langmuir on peut écrire

$$\beta = - \frac{q^2}{C_p R T_0^2} \bar{n} \theta (1 - \theta) \quad (9)$$

où \bar{n} est la capacité de la zéolithe à saturation et θ le coefficient de remplissage lors de l'adsorption.

On peut donc déterminer α et r en traçant $\log 1 - M_t/M_\infty = f(t)$. Puis à l'aide des éqns. (4) et (6) on obtient k et ha/C_p . Lorsque les conditions sont isothermes, l'éqn. (3) peut s'écrire

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \exp(-kt) \quad (10)$$

Par contre dans des conditions où l'adsorption est gouvernée par le transfert de chaleur extérieure, c'est-à-dire lorsque la diffusion est rapide

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 + \frac{\beta}{1 - \beta} \exp - \left(\frac{1}{1 - \beta} \frac{ha}{C_p} t \right) \quad (11)$$

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

La vitesse d'adsorption du *n*-hexane dans la H-ZSM5 à 273 K est rapide, de plus la taille des cristallites étant faible, l'influence du transfert de chaleur sur la cinétique d'adsorption est donc importante. Pour la mettre en évidence, les cinétiques ont été réalisées en faisant varier la masse de l'échantillon de zéolithes, successivement 33,1; 49,7 et 84,2 mg pour une pression voisine, les cinétiques différentielles sont reportées sur la Fig. 5, on constate que ces courbes sont nettement différenciées, ce qui ne devrait pas être le cas si le système était isotherme. Les divers paramètres déterminés à l'aide de ces courbes ainsi que les valeurs de β calculées à l'aide des isothermes sont consignés dans le Tableau 2.

Les courbes théoriques trouvées à l'aide de l'éqn. (3) sont en bon accord avec les points expérimentaux (Fig. 5), on remarque ainsi que pour une même pression la valeur de k quelle que soit la masse de l'échantillon, est du même ordre de grandeur, ce qui démontre la validité du modèle LDF. Toutes les cinétiques ont été réalisées plusieurs fois, nous ne mentionnons ici que les plus significatives.

Sur la Fig. 6, en utilisant les paramètres précédemment obtenus pour un échantillon de 33,1 mg de zéolithe, nous avons trouvé à l'aide des éqns. (10) et (11) les courbes correspondant à un système isotherme ou totalement contrôlé par le transfert de chaleur, ce qui permet de vérifier que nous sommes bien dans un cas intermédiaire, contrôlé à la fois par la diffusion intracrystalline et le transfert externe de chaleur.

Nous avons également déterminé quelle était l'influence de la pression sur la valeur de k , et ceci à deux masses différentes, ces graphes sont représentés Fig. 7. On constate dans les deux cas une augmentation du transfert de masse avec la pression (voir Tableau 3) ce qui est en accord avec les résultats d'autres auteurs [3,14]. Encore une fois on remarque la bonne corrélation entre les courbes théoriques (éqn. 3) et les points expérimentaux.

TABLEAU 2

Variation des paramètres de l'éqn. (3) avec la masse de l'échantillon

Masse (mg) échantillon	Pression (Torr)	β	r (s ⁻¹)	k (s ⁻¹)
33,1	17,8	-0,36	-0,036	0,98
49,7	17,7	-0,47	-0,035	0,90
84,2	18,4	-0,56	-0,021	1,00

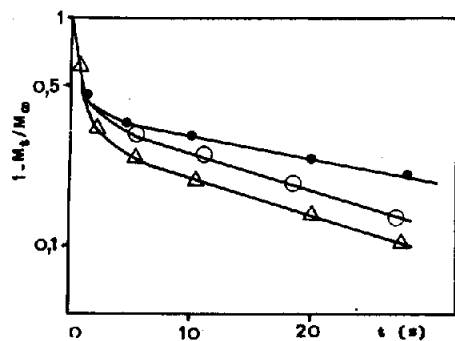


Fig. 5. Cinétiques d'adsorption du *n*-hexane dans la H-ZSM5 à 273 K, pour une masse activée de: (Δ) 33,1 mg; (\circ) 49,7 mg; (\bullet) 84,2 mg.

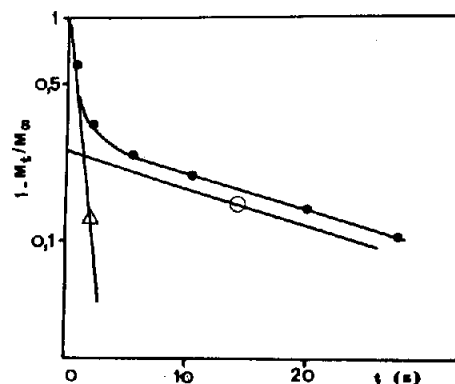


Fig. 6. Comparaison d'une courbe expérimentale (\bullet) avec une courbe théorique issue de l'éqn. (10) (Δ) (cinétique isotherme), et une courbe contrôlée par le transfert de chaleur (éqn. 11) (\circ).

Les variations de température ont été contrôlées expérimentalement, pour les mesures différentielles, ces élévations restent toujours inférieures à 2°C, cependant comme l'a démontré Sircar [15] même une faible variation de température (0,1–0,2°C) peut conduire à une erreur importante sur la

TABLEAU 3

Variation des paramètres de l'éqn. (3) avec la pression

Masse (mg) échantillon	Pression (Torr)	β	r (s ⁻¹)	k (s ⁻¹)
49,7	9	-0,97	-0,033	0,40
	17,7	-0,47	-0,035	0,90
	24,2	-0,42	-0,055	1,45
	32,8	-0,31	-0,067	1,60
84,2	2	-1,37	-0,011	0,26
	10,5	-0,63	-0,020	0,48
	18,4	-0,56	-0,021	1,00
	20,8	-0,36	-0,024	1,18

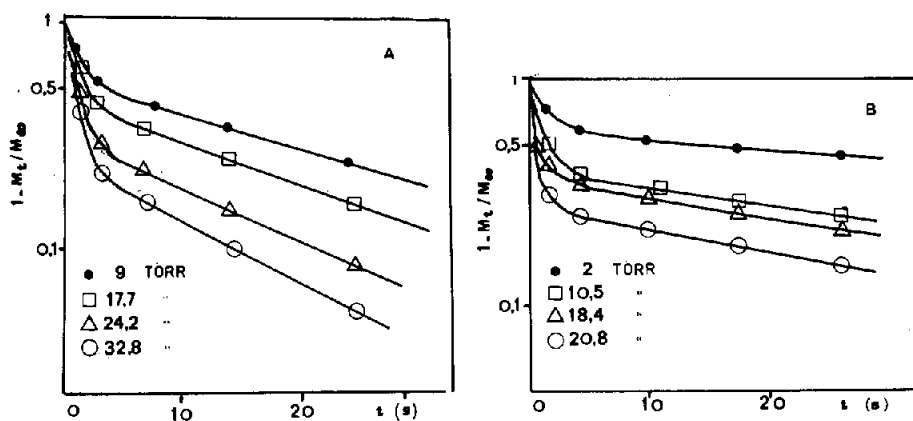


Fig. 7. Cinétique d'adsorption du *n*-hexane dans la H-ZSM5 à 273 K, (A) masse activée 49,7 mg, (B) masse activée 84,2 mg.

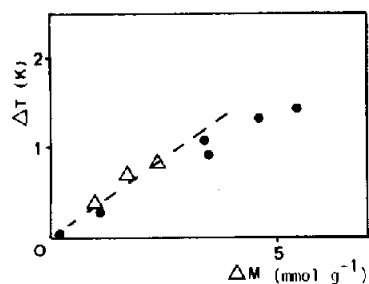


Fig. 8. Variation de l'élévation de température de l'échantillon avec la masse adsorbée; (●) points expérimentaux, (△) points calculés à l'aide de l'éqn. (7) et des paramètres du Tableau 3.

diffusivité lorsque les cinétiques sont considérées comme isothermes (2-3 fois plus faible). Sur la Fig. 8, où sont consignés les écarts de température expérimentaux en fonction des quantités adsorbées, sont également représentées les différences de température calculées à l'aide de l'éqn. (7) en utilisant les paramètres expérimentaux précédents (Tableau 3), on note la bonne concordance avec les mesures expérimentales.

En utilisant l'approximation $k \approx 60 D/r^2$, en considérant que k varie de 0,4 à 1 s^{-1} et en prenant pour r la valeur de $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ on obtient une valeur de D variant de $1,5$ à $4 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Cette valeur est tout à fait comparable à celle indiquée par Ma et coll.: de l'ordre de $10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ à 298 K.

Les vitesses de diffusion dans la H-ZSM5 et la silicalite sont donc tout à fait comparables.

En conclusion, nous avons montré que dans la H-ZSM5 les cinétiques d'adsorption du *n*-hexane ne pouvaient être considérées comme isothermes. Cependant en utilisant le modèle LDF il est possible de déterminer d'une manière simple un coefficient de transfert de masse.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J.R. Anderson, *J. Catal.*, 58 (1970) 114.
- 2 P. Wu, A. Debebe et Y.H. Ma, *Zeolites*, 3 (1983) 118.
- 3 S. Sircar, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 79 (1983) 785.
- 4 R.J. Argauer et G.R. Lanbólt, *U.S. Pat.*, 3702 886 (1972).
- 5 S.B. Kulkarni, V.P. Shiralkar, A.N. Kotasthane, R.B. Borade et P. Ratnasamy, *Zeolites*, 2 (1982) 313.
- 6 A. Auroux, H. Dexpert, C. Leclercq et S. Vedrine, *Appl. Catal.*, 6 (1983) 95.
- 7 E.M. Flanigen, *Nature (London)*, 271 (1978) 512.
- 8 R. Haul, W. Heintz et H. Stremming, dans R.P. Townsend (Rédacteur), *Properties and Applications of Zeolites*, The Chemical Society, Londres, 1979, p. 27.
- 9 L.K. Lee et D.M. Ruthven, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 75 (1979) 2406.
- 10 D.M. Ruthven, L.K. Lee et H. Yucel, *AIChE J.*, 26 (1980) 16.
- 11 P.P. Zolotarev et L.V. Radushkevich, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 195 (1970) 1361.
- 12 A. Brunovska, V. Hlavalek, J. Ilavsky et J. Valtyni, *Chem. Eng. Sci.*, 33 (1978) 1395.
- 13 K. Chihara, M. Suzuki et K. Kawazoe, *Chem. Eng. Sci.*, 31 (1976) 505.
- 14 A.P. Vavlitis, D.M. Ruthven et K.F. Loughlin, *J. Colloid Interface Sci.*, 84 (1981) 526.
- 15 S. Sircar, *Carbon*, 19 (1981) 285.