

## **CINETIQUE DE LA DIFFUSION DE LA VAPEUR D'EAU DANS L'ALUMINE ACTIVEE**

BAGUENNE M. BELLAGI A.  
Ecole Nationale d'Ingénieurs de Gabès  
Route de Mednine 6029 Gabès

### **Résumé**

L'analyse du processus diffusionnel est faite à partir d'une relation simple proposée par Weis.

L'utilisation de cette relation permet de calculer le coefficient de diffusion effective dans les conditions de température et de pression constantes. La diffusivité trouvée est valable pour décrire la cinétique de diffusion dans tout l'intervalle du temps. Une comparaison des résultats trouvés est faite avec le modèle de diffusion isotherme. A partir de la variation de la diffusivité avec la température, l'énergie d'activation de diffusion est déterminée.

Nous constatons finalement que dans le domaine de température exploré (314.2, 333.7 K), le coefficient de diffusion effective est multiplié par un facteur 2.0 lorsque nous passons de la limite inférieure à la limite supérieure de l'intervalle.

### **ABSTRACT**

The transient diffusion of water vapor on activated alumina is analysed by the Weiz equation. It is found that this one parameter model describes well the sorption kinetic and provides an easy method for calculating the effective diffusion coefficient for the isobaric-isothermal process. The effective diffusion parameter is sufficient to describe the entire kinetic curve, at short and long times. A comparison of the general solution of the diffusion equation with this relation is done. It shows a weak difference between them. From the diffusion coefficients determined at different temperatures an activation energy is calculated which agrees well with reported values, indicating an increase by a factor 2 when the temperature is increased from 39 to 80 °C.

## 1. INTRODUCTION

La diffusion des fluides au sein d'un solide poreux est un processus complexe qui est décrit en première approximation par une loi phénoménologique du type loi de Fick:

$$N_D = - \rho D_e \text{grad } q$$

Dans cette équation  $N_D$ , désigne la densité de flux de diffusion,  $q$  la concentration en soluté adsorbé et  $D_e$  un coefficient de diffusion dite effective.

La détermination de ce dernier n'est généralement pas aisée. S'agissant d'un coefficient global de transfert, il dépend d'une manière non encore élucidée dans tous ces détails des différents mécanismes diffusionnels qui ont lieu à l'intérieur du solide ( diffusion moléculaire libre, diffusion de Knudsen, de surface etc) et des caractéristiques de la texture poreuse. Un calcul rigoureux a priori de ce coefficient n'est à ce jour pas possible et le recours à l'expérience s'avère incontournable.

En pratique, il est souvent déterminé par comparaison des courbes cinétiques expérimentales avec celles obtenues à l'aide du modèle décrit par l'équation en haut.

Dans le cas d'un grain sphérique de rayon  $R$ , la masse  $m_t$  d'un gaz adsorbé au temps  $t$  sur la surface, s'écrit pour un processus isotherme :

$$\frac{m_t}{m^*} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[ - \frac{(n\pi)^2 D_e t}{R^2} \right] \quad (1)$$

ou alternativement:

$$\frac{m_t}{m^*} = 6 \sqrt{\frac{D_e t}{R^2}} \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \text{ierfc} \left( n \sqrt{\frac{R^2}{D_e t}} \right) \right] - \frac{3D_e t}{R^2} \quad (2)$$

Deux formes limites de ces relations sont généralement utilisées pour atteindre la diffusivité  $D_e$  ou la constante du temps  $D_e/R^2$ .

Pour des temps faibles ( $m_t/m^*$  inférieure à 0.30), l'équation (2) peut être réduite à :

$$\frac{m_t}{m^*} = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D_e t}{R^2}} \quad (3)$$

Vers la fin du processus ( $m_t/m^*$  supérieure à 0.70) la relation (1) est équivalente au premier terme dans le développement du membre droit et peut être mise sous la forme :

$$\frac{m_t}{m^*} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left[-\frac{\pi^2 D_e t}{R^2}\right] \quad (4)$$

Le coefficient de diffusion est alors déterminé à l'aide de l'une des relations (3) et (4) en mettant à profit la partie initiale ou finale de la courbe cinétique.

L'utilisation de ces deux procédures pour une même expérience conduit le plus souvent à deux valeurs distinctes de la diffusivité effective ( $D_e/R^2$ )<sub>i</sub> et ( $D_e/R^2$ )<sub>f</sub> (ref.1,2,3).

Ceci a été interprété dans le cas de l'adsorption de la vapeur d'eau par des grains sphériques d'alumine activée par le fait que le coefficient  $D_e$  n'est pas constant, mais dépend de la quantité adsorbée  $q$  (ref.1).

En se basant sur les principes des transformations irréversibles, Weis (ref.5) et Smith (ref.6) ont expliqué cette différence non pas par la dépendance de  $D_e$  de la concentration mais par sa relation avec la pente de l'isotherme de partage.

Une méthode permettant d'accéder plus facilement à  $D_e$  a été proposée récemment dans la littérature (ref.2). Elle repose sur un modèle purement descriptif du processus diffusionnel dont l'équation est:

$$\frac{m_t}{m^*} = \tanh(B \sqrt{t}) \quad (5)$$

où  $B$  est une constante.

Nous devons signaler que cette équation n'est pas une solution de l'équation fondamentale de conservation de masse car cette dernière est unique et dépend seulement des conditions aux limites du problème étudié.

C'est une équation qui lisse parfaitement la solution exacte (1) aussi bien dans la partie initiale que la partie finale de la courbe cinétique et fournit le même coefficient de diffusion effective théorique.

Elle présente un certain nombre de caractéristiques intéressantes:

- Comme la fonction  $\tanh$  est équivalente à son argument lorsqu'il tend vers zéro, nous avons:

$$\tanh ( B \sqrt{t} ) \sim B \sqrt{t}$$

La comparaison avec la relation (3) montre qu'en posant:

$$B = 6 \sqrt{\frac{D_e}{\pi R^2}} \quad (6)$$

les deux modèles (équations 2 et 5) sont confondus pour les faibles valeurs de  $t$ .

- Pour les temps grands ( $t \rightarrow \infty$ ), les fonctions dans les relations 1 et 5 tendent toutes les deux vers l'unité.

- Les représentations graphiques des deux fonctions pour une même valeur de  $D_e / R^2$  sont des courbes de même allure et s'écartent au maximum de 10 % l'une de l'autre ( ref.2).

La figure 1 est une comparaison entre une courbe théorique calculée par l'équation 1 et son lissage par la relation proposée.

Pour tenir compte de l'écart des courbes cinétiques par rapport à l'origine au début des expériences, un terme d'écart  $A$  a été introduit dans l'équation (5) qui devient ainsi:

$$\frac{m_t}{m^*} = \tanh ( B \sqrt{t} - A ) \quad (7)$$

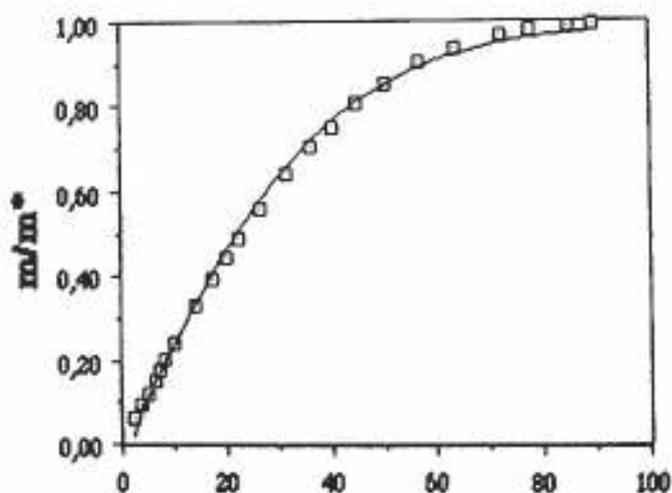


Fig. 1 : Lissage de l'équation (1) ( $D_e/R^2 = 5,85 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ) par la fonction  $m/m^* = \text{th}(-0,0167 + 0,0255 t^{1/2})$ .

Cet écart peut être la conséquence de plusieurs effets parmi lesquels nous pouvons citer: la diffusion externe du soluté à travers la couche limite, la faible vitesse de transfert de matière à l'intérieur du solide au début du processus d'adsorption ...

Afin de simplifier la discussion ultérieure, le modèle diffusionnel isotherme (éq.1) sera appelé modèle 1 et celui correspondant à l'éq.(7), modèle 2.

Le but de ce travail est une étude à l'aide de ces deux modèles des cinétiques d'adsorption de la vapeur d'eau sur une alumine activée commerciale. Deux séries d'expériences ont été réalisées.

Dans la première, les cinétiques isothermes sont mesurées à des humidités différentes. Les données expérimentales et les résultats théoriques préliminaires de cette série ont fait l'objet d'un autre travail ( ref.1).

Les expériences du second groupe ont été conduites à différentes températures en maintenant constante l'humidité absolue du gaz porteur.

## **2. ETUDE EXPERIMENTALE**

Le dispositif expérimental est décrit ailleurs ( ref.1). Rappelons simplement que les expériences ont été conduites d'une façon dynamique en faisant passer à travers un lit différentiel de grains d'alumine, suspendu au bras d'une microbalance, un courant d'air d'humidité contrôlée.

Les débits du gaz porteur ont été fixés au préalable dans une plage où la résistance au transfert du soluté dans le film externe entourant les grains est négligeable.

## **3. EFFET DE LA CONCENTRATION**

Nous commençons par l'application du modèle 1 aux données expérimentales d'étude de l'effet de l'humidité absolue du gaz porteur sur la diffusion effective pour faire une comparaison des résultats obtenus avec le modèle 2.

Les expériences ont été effectuées à différentes humidités absolues du gaz porteur.

### **3.1 Interprétation par le modèle 1**

Les diffusivités ont été déterminées par une procédure itérative (algorithme de Newton-Raphson) permettant de minimiser l'écart quadratique entre les valeurs expérimentales de  $m_t/m^*$  et ses valeurs théoriques, calculées à l'aide de l'équation de ce modèle en partant d'une valeur approximative de  $D_e$ .

Les résultats obtenus aux différentes humidités du gaz porteur sont rassemblés sur le tableau 1.

**Tableau 1:** Constantes du temps  $D_e/R^2$  ( $s^{-1}$ ) en fonction de l'humidité absolue de l'air  $Y$ (kg/kg) (modèle 1)

$Y$	$10^6 D_e/R^2$
0.01539	63.15
0.01649	57.38
0.01880	55.74
0.02076	52.41
0.02138	52.26

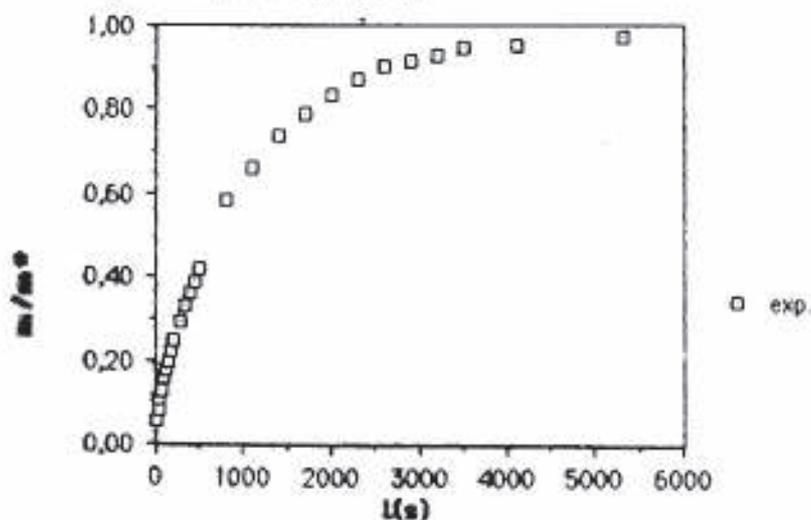
Nous remarquons que  $D_e/R^2$  diminue lorsque l'humidité du gaz porteur augmente.

### 3.2 Interprétation par le modèle 2

L'équation 7 peut être mise aussi sous la forme:

$$\operatorname{arctg}\left(\frac{m_t}{m^{\infty}}\right) = B \sqrt{t} - A \quad (8)$$

L'application de la méthode des moindres carrés à cette relation a permis d'accéder aux constantes du temps regroupées dans le Tableau 2. Tout en constatant le même comportement de  $D_e/R^2$  en fonction de la quantité adsorbée, que dans le modèle 1, nous remarquons que ces constantes du temps calculées par la rel.8 (colonne 4) sont les plus importantes de toutes celles déterminées (1.6 à 2.0 fois les diffusivités calculées par le modèle 1). Il est aussi intéressant de noter que le modèle 2 lisse bien les données expérimentales (fig. 2).



**Fig.2 :** Courbe Cinétique: Humidité absolue  $Y = 0.02138$  kg/kg.

Nous constatons que les données cinétiques sont bien décrites par le modèle 2 surtout dans le domaine initial et final.

**Tableau 2:** Constantes du temps  $D_e/R^2$  ( $s^{-1}$ ) en fonction de l'humidité du gaz porteur (kg/kg) (modèle 2)

Y	B	$10^6 \cdot D_e/R^2$
0.01539	0.0377	124.2
0.01649	0.0351	107.6
0.01880	0.0327	93.5
0.02076	0.0312	85.0
0.02138	0.0364	82.0

Sur la figure 3 sont portées les constantes du temps calculées par le modèle 1 et 2.

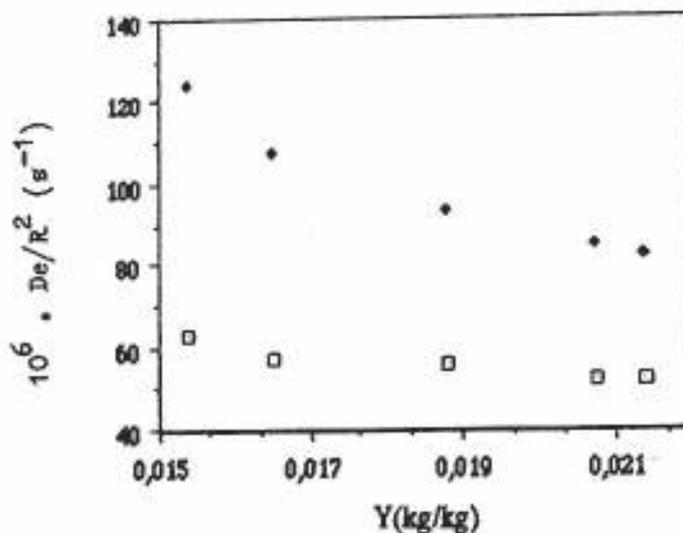


Fig. 3 : Constantes cinétiques  $D_e/R^2$  calculées par le modèle 1 et 2.

#### 4. EFFET DE LA TEMPERATURE

Afin de déterminer l'effet de la température sur la diffusion effective, les expériences ont été menées à 314.2, 319.2, 323.2, et 333.2 K et sous les conditions suivantes:

- Pression totale 1.013 10<sup>5</sup> N/m<sup>2</sup>
- Débit du gaz ( à 20 °C et 1.013 10<sup>5</sup> N/m<sup>2</sup> ) 1000 ml/min
- Humidité absolue du gaz 0.01649 kg/kg
- Diamètre moyen des particules 2.82 mm
- Charge d'adsorbant frais 224 g

Les courbes cinétiques sont représentées sous forme de  $(1 - m_t/m^*)$  en fonction de  $t$  dans un repère semi-logarithmique sur la figure 4. Au vu de ces courbes, nous remarquons que la température est un paramètre important en adsorption de la vapeur d'eau sur l'alumine activée.

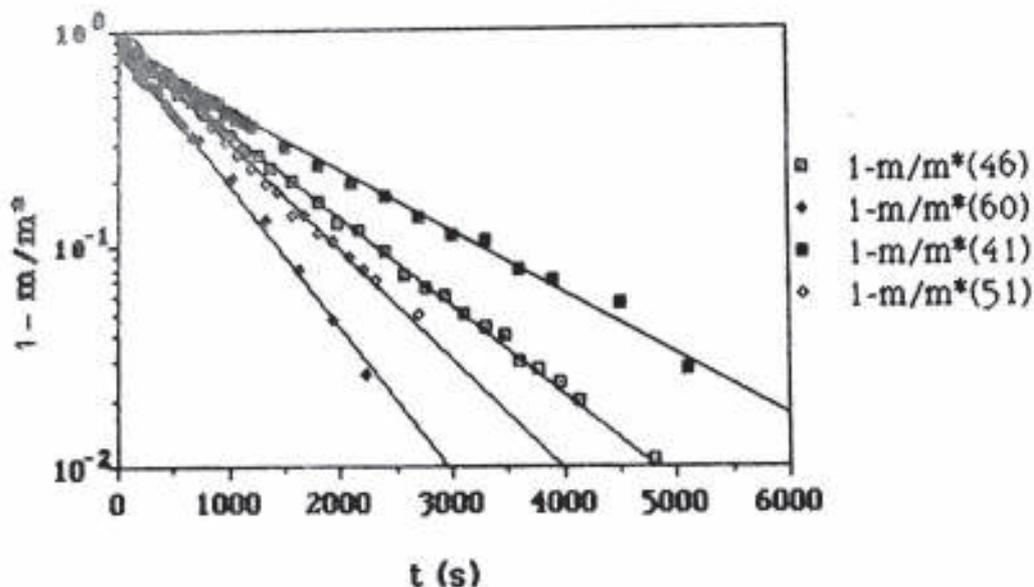


Fig. 4 : Courbes cinétiques: Effet de la température

L'interprétation des courbes expérimentales à l'aide des deux modèles a permis la détermination des constantes cinétiques pour chaque température. Les résultats finaux sont portés sur le tableau 3.

**Tableau 3:** Coefficients de diffusion effective  $D_e$  ( $m^2 \cdot s^{-1}$ ) en fonction de la température d'adsorption (comparaison des résultats trouvés avec la littérature)

T K	$10^{10} \cdot D_e$ modèle 1	$10^{10} \cdot D_e$ modèle 2	$10^{10} \cdot D_e$ littérature (4)
314.2	1.19	2.12	2.24
319.2	1.46	2.59	2.61
323.2	1.70	3.01	2.95
333.7	2.50	4.44	4.00

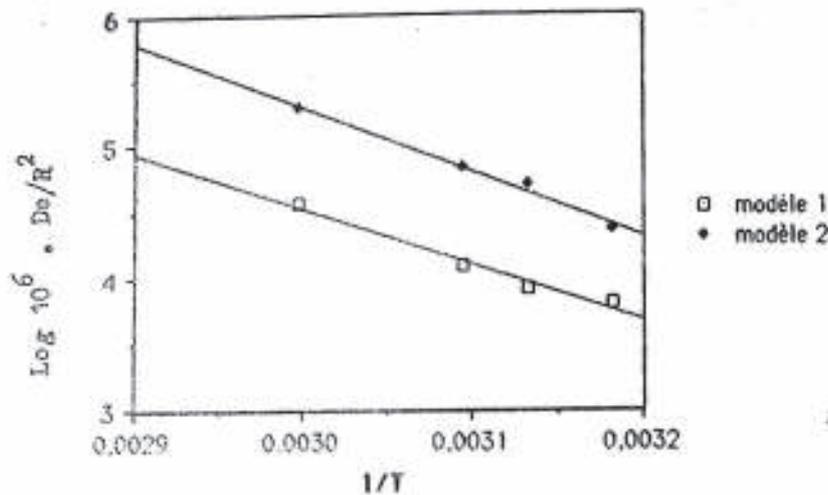


Fig.5 : Energie d'activation

Généralement, la variation de la diffusivité effective avec la température est décrite par une loi du type Arrhénius :

$$D_e = D^0 \exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right] \quad (9)$$

Ceci implique que la diffusion interne d'un soluté fluide dans un solide poreux est assimilée à un processus activé. Comme la figure 5 le montre, les deux modèles donnent la même valeur pour l'énergie  $E_a$ , soit:

$$E_a = 33.00 \text{ kJ/mol}$$

L'énergie d'activation trouvée est très proche de celle calculée par Steinmet et al.(4) lors de leur étude du séchage d'une alumine activée poreuse dans des conditions isothermes et qui est égale à 26.00 kJ / mol.

Les valeurs de  $D^0$  calculées par les deux modèles sont différentes:

$$D^0 = 6.5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D^0 = 3.7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}.$$

Donc, ici le modèle 2 a aboutit à des diffusivités effectives plus importantes que le modèle 1 (rapport 2). La valeur de  $D^0$  trouvée par Steinmet et al.(4) est égale à  $4.7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ .

**Le quel de ces deux coefficients est le plus près de la réalité ?**

Dans les références (4), (7) et (8), le coefficient de diffusion effective de la vapeur d'eau dans l'alumine activée est de l'ordre de  $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  valeur très proche de celles fournies par les modèles 1 et 2.

Un calcul de  $D_e$  en fonction de la température par la formule trouvée dans la référence (4) (tableau 3, colonne 4) montre que ce dernier est quasiment égal à celui calculé par le deuxième modèle.

En fin une confrontation des données expérimentales avec celles calculées respectivement par les modèles 1 et 2 (fig.6) permet de dire que  $D_e$  calculé par le modèle 2 est à retenir.

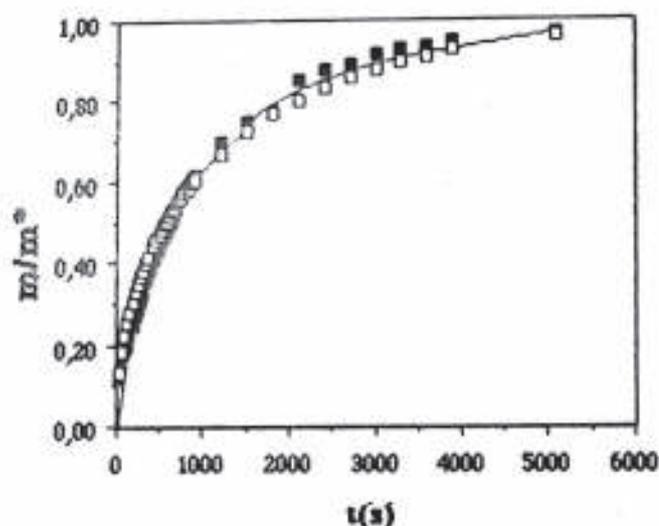


Fig.6 : Lissage des points expérimentaux ( $Y = 0.02138 \text{ kg/kg}$ ) par les modèles 1 et 2 et comparaison avec les données expérimentales.

#### 4.DETERMINATION DE $m^*$ ET $D_e$ A PARTIR DES PREMIERS POINTS EXPERIMENTAUX PAR LE MODELE 2.

De l'équation (5), la dérivation de  $m_t$  par rapport à  $\sqrt{t}$  donne la relation:

$$\frac{dm}{d\sqrt{t}} = m^* B [1 - tB\sqrt{t}] \quad (10)$$

La combinaison de (5) et (10) aboutit à:

$$\frac{dm}{d\sqrt{t}} = m^* B [1 - tB\sqrt{t}] = m^* B - \frac{B}{m^*} m^2 \quad (11)$$

Nous constatons que  $m^*$  et  $D_e$  peuvent être déterminés à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite  $dm/d\sqrt{t}$  en fonction de  $m^2$ .

L'avantage de cette construction est la possibilité du calcul des deux paramètres  $m^*$  et  $D_e$  en temps petit c'est à dire nous n'avons pas besoin de poursuivre la cinétique jusqu'à sa fin pour connaître  $m^*$ . En effet les figures 7 et 8 justifient cette idée.

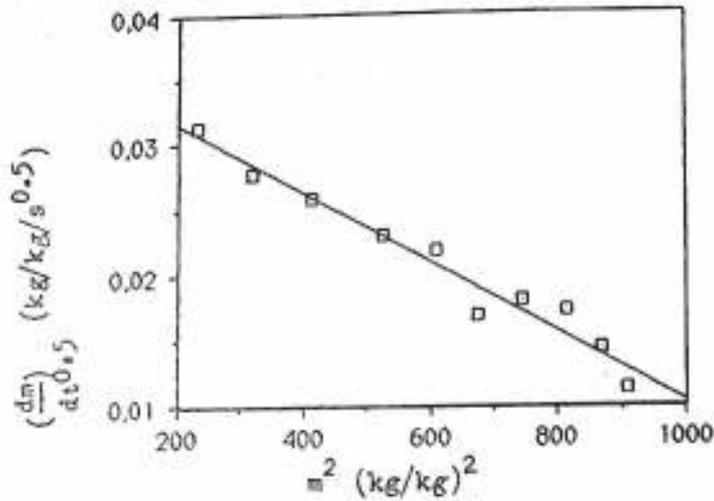


Fig. 7 : Représentation de  $dm/dt^{0.5}$  en fonction de  $m^2$  à  $T = 324.2$  K .

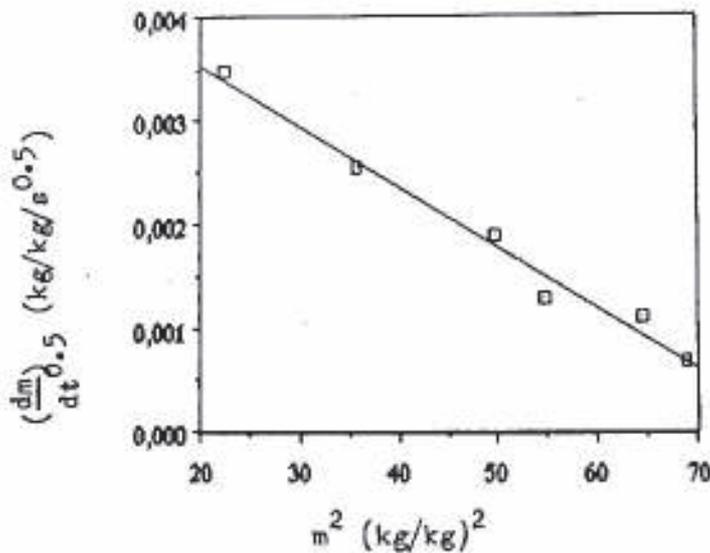


Fig. 8 : Représentation de  $dm/dt^{0.5}$  en fonction de  $m^2$  à  $T = 353.2$  K .

Le tableau 4 regroupe respectivement les valeurs de  $m^*$  déterminées expérimentalement et calculées à partir de l'équation (11) ainsi que les constantes du temps calculées à partir des équations 8 et 11.

Nous remarquons que ces valeurs sont quasiment égales et l'écart maximum est de 5.5 %.

**Tableau 4:** Calcul de  $m^*$  et  $D_e/R^2$  à partir de l'éq. 11 et comparaison avec l'expérience et l'équation 8.

T	$m^*(exp)$	$m^*$	$10^5.D_e/R^2$	$10^5.D_e/R^2(eq.11)$
K	kg/kg	kg/kg	$s^{-1}$	$s^{-1}$
353.2	0.0283	0.0283	23.2	22.5
337.2	0.0638	0.0638	19.4	21.0
324.2	0.1164	0.1127	16.6	15.5
312.2	0.2100	0.1990	7.0	7.0

## 5. CONCLUSION

L'interprétation de la dynamique d'adsorption de la vapeur d'eau sur alumine activée par le modèle descriptif d'expression simple ( eq.8 ) montre que :

- les courbes cinétiques sont bien ajustées par cette équation, la diffusivité obtenue est très différente de celle à laquelle aboutit la solution du modèle diffusionnel isotherme ( rapport de 1.6 à 2 ). Une comparaison avec la littérature montre que le calcul de  $D_e$  par cette equation est valable.
- L'effet de la température est très bien pris en compte par ce modèle au niveau de l'énergie d'activation  $E_a$ .
- Enfin le modèle 2 permet de déterminer le coefficient de diffusion et la quantité adsorbée à l'équilibre à partir des premiers points expérimentaux.

## Nomenclature

- A : constante (équation 7)
- B : équation 6 (  $\sqrt{s}$  )
- $D_e$  : coefficient de diffusion effective ( $m^2/s$ )
- $(D_e/R^2)_i$  constante du temps déterminée à partir de la partie initiale ( $s^{-1}$ )
- $(D_e/R^2)_f$  constante du temps déterminée à partir de la partie finale ( $s^{-1}$ )
- $E_a$  : énergie d'activation (kJ/mol)
- $m_t$  : masse d'eau adsorbée à l'instant t (kg  $H_2O$ /kg de solide sec)
- $m^*$  : masse d'eau adsorbée à l'équilibre (kg  $H_2O$ /kg de solide sec)
- $N_D$  : densité de flux de diffusion ( kg  $H_2O$ /( $m^2.s$ ))
- q : concentration du soluté dans le solide (kg  $H_2O$ /kg de solide sec)
- R : rayon moyen du grain d'alumine activée (m)

- t : temps (s)  
Y : humidité absolue de l'air ( kg H<sub>2</sub>O vapeur/kg d'air sec)  
ρ : masse volumique du solide sec (kg/m<sup>3</sup>)

*Soumis en mars 1990*  
*Accepté en mai 1991*

### Références bibliographiques

- 1 Bellagi A., Bagueenne M.  
Diffusion de la vapeur d'eau dans les pores d'une alumine activée  
Cinquièmes Journées de Chimie de Tunisie  
Hammamet, Tunisie, 18-20 Décembre 1988
- 2 Abrams L. et Owens A.  
J. Phys. Chem. 90, 2301-2302, 1986
- 3 Ruthven D. M.  
Principles of Adsorption and Adsorption Processus  
Wiley, New York, 1984
- 4 Steinmet D., Baxerres J.L., Hamate M. et Laguerie C.  
Sixth International Drying Symposium IDS 88 - VERSAILLE,  
September 5-8 1988.
- 5 Weis P. B.  
Chemtech 1, 134, 1981
- 6 Smith, D.M. Keller, J. F.  
Ind. Eng. Chem. Fundam. 24, 499, 1985
- 7 Ryoza T, Hironobo I., Hajime T. et Morio O.  
J of Chem. Eng. of Japan, Vol 16, 5, 364-369, 1983
- 8 Marcussen. L.  
Acta Polytech. Scand. Chemistry Including Metallurgy  
Serie N° 94, 1970