

ADSORPTION DE LA VAPEUR D'EAU À LA SURFACE D'UNE ALUMINE ACTIVÉE : ISOTHERMES DE PARTAGE

M. BAGUENNE, A. BELLAGI

Ecole nationale d'ingénieurs de Gabès, Route de Médenine, 6029 Gabès, Tunisie.

(Soumis en novembre 1991, accepté en février 1992)

Résumé

Les isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau sur une alumine activée industrielle ont été déterminées par une technique dynamique pour trois températures allant de 22,5 °C à 60 °C. On observe successivement une chimisorption, une adsorption forte d'eau moléculaire, l'édification de couches multiples et la condensation dans les pores. La quantité d'eau adsorbée pour former la monocouche confirme le modèle qui suppose l'adsorption d'une molécule d'eau sur chaque couple d'hydroxyles. La formation de multicouches et la condensation capillaire sont caractérisées par une enthalpie constante égale à l'enthalpie de condensation de l'eau. La décroissance de l'enthalpie d'adsorption du type exponentielle peut être mise en relation avec la structure polaire de l'adsorbant et la possibilité de formation des liaisons hydrogène. Trois modèles d'adsorption sont mis à profit pour décrire les données expérimentales obtenues. En particulier, l'équation de BET à n couches fournit une valeur de n proche de celle estimée à partir des caractéristiques géométriques moyennes de la texture poreuse de l'adsorbant et de l'épaisseur du film adsorbé.

Abstract

Water vapor adsorption on activated alumina has been determined by a flow method for three temperatures ranging from 22.5 °C to 60 °C. Dissociative chemisorption occurs on dehydroxylated surface of alumina followed by strong molecular adsorption, multilayer edification and capillary condensation. The determination of the quantity of water vapor adsorbed indicates that a molecule of water is physically linked on two adjacent hydroxyl groups. In the first molecular layer, the high initial heat of adsorption is attributed to the formation of a hydrogen-bond and the polarity of the adsorbent. In the multilayers and the capillary condensation ranges, the heat of adsorption is constant and equal to the condensation heat. Three models are used to fit the adsorption isotherms data. In particular, BET equation with finite molecular layers provides a number of molecular layers n similar to that calculated from the mean pore size of the adsorbent and the thickness of the adsorbed film.

1. Introduction

L'utilisation de l'alumine activée comme un adsorbant de la vapeur d'eau dans l'industrie chimique est très répandue.

Le processus est souvent réalisé à la température ambiante (réf.4,10,11). Mais à cause des effets thermiques importants intervenant au cours de l'opération, la température dans l'adsorbent n'est pas uniforme. La connaissance de l'équilibre de partage à différentes températures devient alors indispensable pour la modélisation correcte du procédé.

2. Caractéristiques de l'alumine activée

La présente étude a été menée sur une alumine activée Rhône-Poulenc, d'origine Pechiney de type A.

C'est une alumine activée amorphe ou désorganisée: son diagramme RX montre qu'elle ne présente aucune structure cristalline décelable (réf.1).

Sa texture poreuse a été étudiée par deux techniques complémentaires : la porosimétrie à mercure et l'adsorption d'azote à 77 K. La représentation des cycles d'adsorption-désorption d'azote en fonction de P/P° donne lieu à des boucles d'hystérésis de la texture poreuse de l'alumine (fig.1).

Le tableau I rassemble les résultats obtenus par les deux techniques, ainsi que la composition chimique de l'alumine, telle qu'elle est donnée par le fabricant (réf.2).

Tableau I. Propriétés physiques et chimiques de l'alumine.

a) Propriétés texturales (ref.1)

Surface BET ($\sigma N_2 = 16.2 \text{ \AA}^2$)	275 m ² /g
Volume total des pores	0.4400 cm ³ /g
Volume des méso et macropores ($r_p > 30 \text{ \AA}$)	0.144 cm ³ /g (31%)
Diamètre moyen des pores	26 \AA.
Hystérésis de type E pour $0.4 < P/P^\circ < 0.7$	
Masse volumique réelle	3.0 g/cm ³
Masse volumique apparente	1.4 g/cm ³

b) Composition chimique (en % massique) (ref.2)

Al ₂ O ₃	> 94
Na ₂ O soluble dans l'eau	0.30
Na ₂ O total	0.40
SiO ₂	0.02
Fe ₂ O ₃	0.04
TiO ₂	0.01
Perte au feu	3 à 5

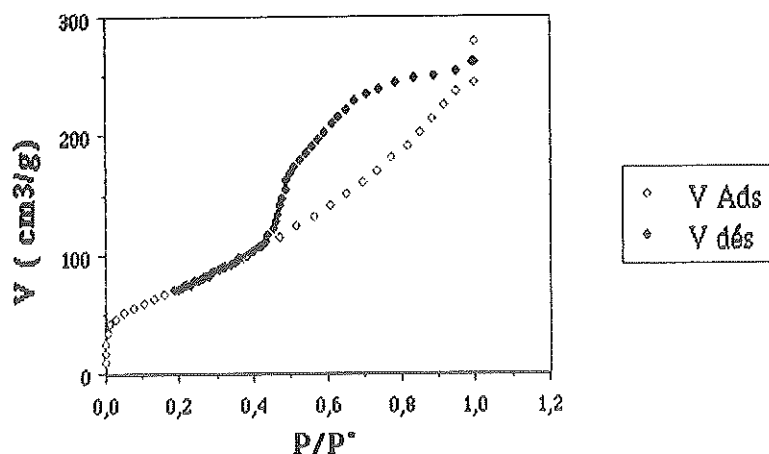


Figure 1: Isotherme d'adsorption d'azote sur alumine activée

3. Partie expérimentale

3.1 Appareillage.

Les isothermes sont déterminées à l'aide de l'appareillage décrit dans la référence 3, en opérant comme suit: le contact est établi entre le solide (masse = 200 mg) et le fluide en écoulement sous des conditions de température et humidité bien fixées. L'équilibre est considéré comme atteint lorsque aucune variation du poids du solide n'est décelable (à 0.2 % près).

Une expérience dure 14 à 18 heures pour une température supérieure à 40 °C et 24 heures pour une température inférieure ou à fortes humidités relatives.

3.2 Conditionnement de l'adsorbant

Afin de standardiser les propriétés de l'alumine au début de chaque expérience, un protocole opératoire est appliqué rigoureusement lors de la régénération: l'alumine est maintenue pendant 12 heures, sous vide, à 150 °C au moyen d'un four électrique commandé par un régulateur de précision. Au cours de cette opération, la masse de l'échantillon se stabilise à une valeur constante. Ensuite de quoi, l'adsorbant est ramené, toujours sous vide, à la température d'adsorption.

4. Résultats expérimentaux

Sur la figure 2 sont portées les isothermes de partage de la vapeur d'eau sur l'alumine activée à 22.5, 40 et 60 °C.

Nous constatons que les isothermes sont du type II de la classification de BDTT.

L'étude de l'état d'hydratation superficiel de l'alumine activée utilisée dans notre cas a montré qu'elle a une concentration de $12 \text{ OH}^-/100 \text{ A}^2$. En tenant compte de la quantité adsorbée par l'alumine à $22,5 \text{ }^\circ\text{C}$ et à $P/P^\circ = 0,10$ ($2,77 \cdot 10^{-3} \text{ mol/g}$) et de la surface spécifique, on trouve exactement un recouvrement à la monocouche de 6 molécules de $\text{H}_2\text{O}/100\text{A}^2$ ce qui permet d'admettre l'adsorption d'une molécule d'eau sur chaque couple d'hydroxyle voisin. Ce résultat est en accord avec les observations de Della Gatta *et al* (réf.4) lors de leur étude de l'adsorption de la vapeur d'eau sur une alumine "eta".

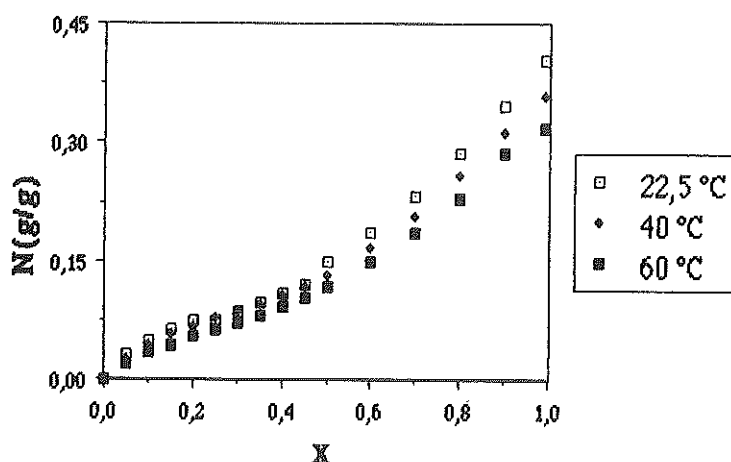
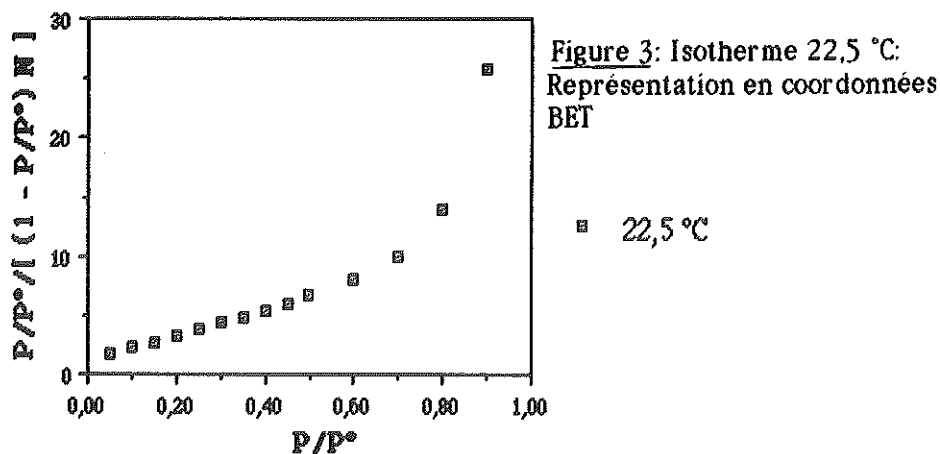


Figure 2: Isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles théoriques ou semi-empiriques sont proposés dans la bibliographie pour interpréter les isothermes de partage des produits hygroscopiques. Dans le cadre de ce travail, nous sommes intéressés par les modèles de BET et de Freundlich.

4.1 Modèle de BET (réf.12)

Le choix de ce modèle est dicté par le type des isothermes obtenues . Le traçage complet des isothermes dans un repère $(x/[N(1-x)], x)$, illustré sur la figure 3 à l'exemple de l'isotherme $22,5^\circ\text{C}$, montre qu'effectivement les points expérimentaux sont alignés sur une droite pour des humidités relatives inférieures à 0,40, mais qu'au-delà de cette valeur une déviation de plus en plus importante est observée. Cette non-linéarité peut être expliquée par l'édification d'un nombre fini de couches.



4.2 Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich est:

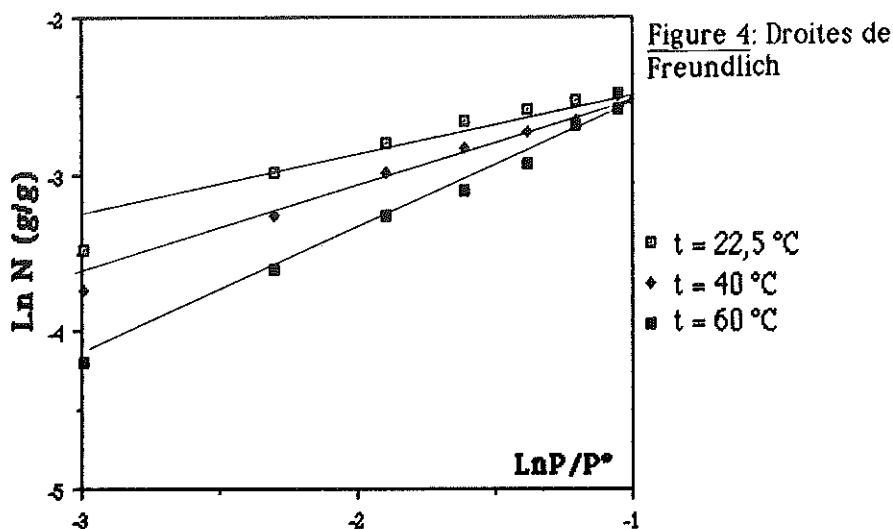
$$N = k' X^{1/n'} \quad (1)$$

Cette équation représente correctement dans le domaine de la monocouche les trois isothermes (fig.4). Généralement cette représentation est attribuée à une hétérogénéité de la surface du solide.

L'équation de Freundlich peut se mettre sous la forme:

$$\text{Log } N = \text{Log } N_m + K + \frac{RT}{q_m} \text{Log } X \quad (2)$$

Les valeurs de k' et de n' déterminées à partir des droites de Freundlich ainsi que les valeurs de q_m sont portées sur le tableau II.



T °C	k'	1/n'	q _m kJ/mol
22.5	0.1463	0,49	5,02
40.0	0.1413	0,57	4,47
60.0	0.1351	0,71	3,90

Tableau II. Paramètres de l'équation de Freundlich en fonction de T

Les valeurs de k', n' et q_m ainsi déterminées décroissent quand la température augmente. Ce résultat montre que le modèle d'adsorption décrit parfaitement les données d'équilibre jusqu'à P/P° = 0,35 (θ ≤ 1).

Les droites Freundlich concourent en un point dont l'ordonnée est indépendante de la température et correspond à la quantité de vapeur d'eau nécessaire pour former la monocouche N_m (N_m = 0,082 g/g). La valeur de N_m trouvée est très proche de celle donnée par le fabricant de l'alumine activée (réf.2) et qui est égale à 0,09 g/g.

N_m calculée est à peu près le double de la quantité adsorbée à P/P° = 0,10. Ce résultat peut être expliqué comme suit: la quantité adsorbée à P/P° = 0,10 est la quantité nécessaire pour la réhydroxylation superficielle et moitié restante représente la quantité d'eau nécessaire à l'adsorption d'une monocouche d'eau moléculaire sur les hydroxyles.

En prenant pour aire élémentaire d'une molécule d'eau 10,4 Å²(réf.12) valeur théorique, la surface de l'alumine sera égale à 285 m²/g. On peut s'étonner de la concordance de cette valeur trouvée et celle calculée à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote (S = 275 m²/g) pour l'alumine activée à cause de l'ionocité de surface de l'alumine et la polarité de la molécule d'eau.

4.3 BET à n couches

Dans le développement de la théorie BET originale, le nombre de couches recouvrant la surface peut tendre vers l'infini. L'expérience montre, que dans de nombreux cas, ce nombre de couches est en fait limité par la structure poreuse du solide (réf.6).

Dans ces conditions l'isotherme BET à n couches est:

$$\frac{N}{N_m} = \frac{Cx}{1-x} \frac{1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}}{1 + (C-1)x - Cx^{n+1}} \quad (3)$$

où n est le nombre de couches que peut contenir le solide.

Les résultats du calcul des trois paramètres C, N_m et n par un programme des moindres carrés généralisé sont groupés sur le tableau III. Le lissage des isothermes de partage par ce modèle est porté sur la figure 5.

Nous avons appliqué ce modèle à l'isotherme d'adsorption de la vapeur d'eau sur une alumine activée en type A - 201 déterminée à 21 °C par Carenglià & al.(réf. 5). Le résultat du lissage est porté aussi sur le tableau III première ligne.

T K	C	N _m g/g	n
21.0	16.7	0.085	9
22.5	13.7	0.083	9
40.0	10.0	0.074	9
60.0	7.20	0.067	9

Tableau III. Paramètres de l'équation BET à n couches

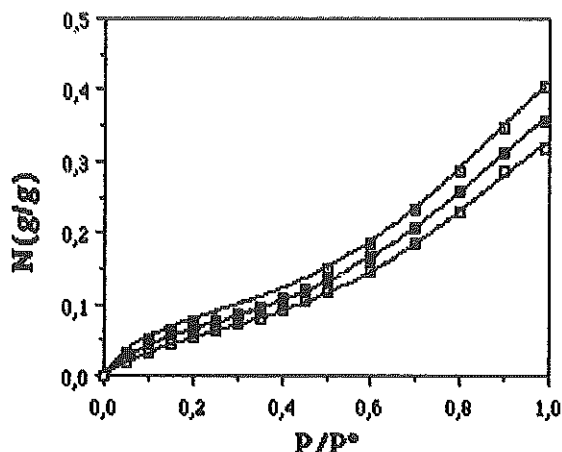


Figure 5 : lissage des isothermes par le modèle BET n couches

■ t = 22,5 °C
■ t = 40 °C
□ t = 60 °C
— Modèle

4.4 Calcul théorique de n

Afin de connaître la validité du modèle BET n couches choisi, un calcul de n à partir du rayon moyen des pores r_p supposés cylindriques et l'épaisseur moyenne de la monocouche d'eau adsorbée e_m est effectué. Le nombre maximum de couches adsorbées n est égal à :

$$n = \frac{r_p}{e_m} \quad (4)$$

r_p est déterminé à partir du volume d'eau adsorbé à la saturation et la surface BET par la formule (réf.7):

$$r_p = \frac{2 V_{H_2O}}{S_{BET}} \quad (5)$$

où V_{H_2O} et S_{BET} sont respectivement le volume de vapeur d'eau adsorbé à la saturation et la surface BET déterminés à partir de l'isotherme d'adsorption.

A 22,5°C, V_{H_2O} et S_{BET} sont respectivement égaux à 0.405 g/g et 285 m²/g.

Il vient:

$$r_p = 28.4 \text{ \AA}$$

C'est une valeur quasiment égale à celle donnée par la courbe différentielle de distribution poreuse de l'alumine activée déterminée à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote et qui est égal à 26 Å (réf.1).

En prenant une valeur de e_m égale à 3.1 (réf.8), nous trouvons un nombre de couches adsorbées égal à 9.1: valeur trouvée par le modèle BET n couches.

5. Enthalpie d'adsorption isostérique

Pour mieux connaître le mode de fixation des molécules d'eau à la surface d'alumine, nous allons calculer l'enthalpie d'adsorption ou enthalpie isostérique.

L'équation de l'isostère est:

$$\left[\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right]_N = \frac{q_{iso} - E_1}{R T^2} \quad (6)$$

L'enthalpie d'adsorption de la vapeur d'eau sur l'alumine peut être calculée à partir des pentes des courbes $\ln P$ en fonction de $1/T$. Le résultat du calcul est porté sur la (fig.6).

L'interprétation du phénomène d'adsorption du couple vapeur d'eau/alumine conduit à penser que la fixation de la première couche monomoléculaire de la vapeur d'eau est plus énergétique que les couches supérieures et que la chaleur isostérique d'adsorption est en valeur absolue supérieure à la chaleur de liquéfaction de l'eau (10.5 kcal/mol).

L'enthalpie nette de formation de la monocouche est de 5 à 15 kilocalories par mole adsorbée, tandis que pour les couches supérieures, cette enthalpie n'est à peu près égale qu'à 0.5 kilocalorie par mole.

La forte décroissance (type exponentielle: caractéristique de l'adsorption d'un soluté polaire sur un solide ionique (réf.9)) de l'enthalpie d'adsorption pour les faibles taux de recouvrement peut être attribuée à la formation à la surface d'alumine des groupes hydroxyles par un processus dissociatif.

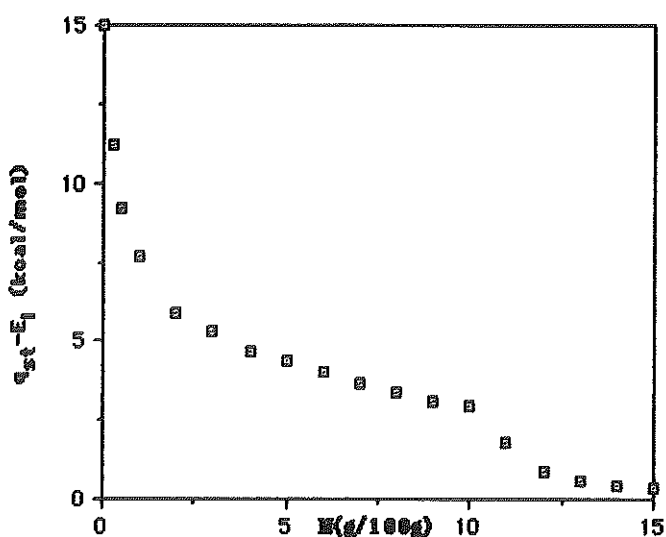


Figure 6 : Enthalpie nette d'adsorption

6. Entropie d'adsorption

L'entropie différentielle peut être exprimée par rapport à l'entropie molaire de la phase gazeuse sous la pression unité $\Delta S_{G(T,1)}$:

$$\Delta S = \Delta S_a - \Delta S_{G(T,1)} \quad (7)$$

A température constante, l'entropie dépend de la pression et de la différence d'entropie due à l'adsorption déduite de la chaleur isostérique correspond au passage d'une mole à l'état gazeux à la pression d'équilibre p à l'état adsorbé en équilibre avec cette pression:

$$\Delta S_a - \Delta S_{G(T,P)} = - q_{iso} / T \quad (8)$$

$$\text{Or : } \Delta S_{G(T,P)} = \Delta S_{G(T,1)} - R \ln P \quad (9)$$

En combinat (8) et (9) il vient:

$$\Delta S = \Delta S_a - \Delta S_{G(T,1)} = - q_{iso} / T - R \ln P \quad (10)$$

L'entropie différentielle exprimée par rapport à l'entropie molaire de la phase liquide ΔS_l est:

$$\Delta S_a - \Delta S_l = - q_{iso} / T - R \ln P/P^* \quad (11)$$

La variation d'entropie en fonction de θ représentée sur la figure 7 montre que plus la masse adsorbée augmente plus l'entropie de l'eau adsorbée tend vers celle de l'eau liquide. Donc l'eau adsorbée tend vers l'état libre donc le moins ordonné.

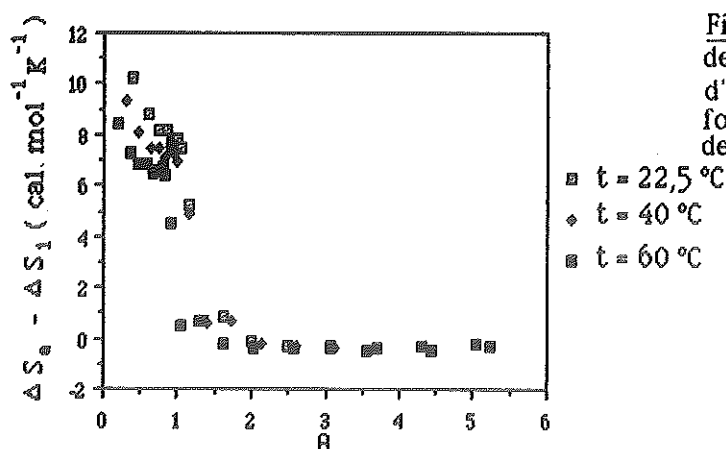


Figure 7: Variation de l'entropie d'adsorption en fonction du taux de recouvrement

7. Conclusion

Ce travail nous a permis d'étudier l'adsorption de la vapeur d'eau sur l'alumine activée en fonction de la température.

Les isothermes d'adsorption sont du type II de la classification de BDDT.

Les données expérimentales sont comparées avec les modèles théoriques suivants:

- équation de BET $0,05 < P/P^{\circ} < 0,35$
- équation de Freundlich $0 < \theta < 1$
- équation de BET à n couches

La restriction du lissage par le premier modèle à l'intervalle $[0,05,0,35]$ indique que l'adsorption est faite en un nombre limité de couches.

Le modèle BET généralisé donne un nombre de couches adsorbées égal à 9. Le calcul de ce nombre à partir des dimensions moyennes des pores du solide et de la molécule d'eau fournit la même valeur.

L'enthalpie nette d'adsorption aux faibles taux de recouvrement ($\theta < 0,1$) est supérieure à 63 kJ/mol. Ce résultat peut être interprété par un mécanisme d'adsorption chimique (formation d'hydroxyles). La première couche adsorbée est figée. Ce mécanisme aboutit à une forte hétérogénéité. Avec l'augmentation du taux de recouvrement l'adsorption est du type physique. On constate l'édification des multicouches ($0,1 \leq P/P^{\circ} \leq 0,4$) et la condensation dans les pores ($0,4 \leq P/P^{\circ} \leq 0,7$) qui se poursuivent à enthalpie d'adsorption constante très proche de l'enthalpie de condensation de l'eau. L'entropie de l'eau adsorbée tend vers celle de l'eau liquide, ce qui correspond au fait que les molécules d'eau sont dans un état moins ordonné.

Nomenclature

- C : Constante BET
 e_m : Epaisseur de la monocouche adsorbée (Å)
 E_l : Enthalpie de condensation de la vapeur d'eau (kcal/mol)
N : Masse d'eau adsorbée par gramme d'alumine sèche (g/g)
 N_m : Masse d'eau adsorbée à la monocouche (g/g)
n : Nombre de couches adsorbées
 n' : Constante (équation de Freundlich)
R : Constante des gaz parfaits (J/mol/K)
 r_p : Rayon du pore (Å)
T : Température d'adsorption K
K : Constante
 k' : constante (équation de Freundlich)
p : Pression partielle (N/m²)
 P° : Pression de saturation à T (N/m²)
 q_m : Enthalpie moyenne d'adsorption (kJ/mol)
 q_{iso} : Enthalpie isostérique d'adsorption (kcal/mol)
 ΔS : Entropie (kcal/mol/K)
 S_{BET} : Surface BET
 V_{H_2O} : Volume d'eau adsorbé (g/g)
X : Pression relative P/P°
 θ : Fraction de surface recouverte par le soluté

Références

1. Baquenne M. - Thèse de spécialité, ENIGabès, 1986.
2. Société Rhône-Poulenc - Documents techniques, SC Org. F., 1984, 04, 1.
3. Baquenne M., Bellagi A. - J. Soc. Chim. Tun., 1989, Vol. II, n° 10, 31-38.
4. Della Gatta G., Fubini B., Venturolli G. - J. Chem. Phys., 1973, Vol. 70, n° 1, 64-71.
5. Carenglia S.C. et Ping W.L. - Ind. Eng. Chem. Res., 1989, 28, 1025-1030.
6. Gabis V. et Lagache M. - Les surfaces des solides minéraux. Société française de minéralogie et cristallographie, Paris, 1982, vol. 1, p. 140.
7. Lowell S. et Shields J.E. - Powder Surface Area and Porosity. B. Scarlett, 1984, 2nd ed.
8. Harkins W.D. et Jura G. - J. Amer. Chem. Soc., 1944, 66, 1362-66.
9. Della Gatta G., Fubini B. - J. Chem. Phys., 1975, 72, n°1, 65-70.
10. Wade W.H. - J. Phys. Chem., 1965, 69, 1, 322-326.
11. Hachermann N. - J. Phys. Chem., 1961, 65, 937.
12. Brunauer S. et Emmet P.H. - J. Amer. Chem. Soc., 1937, 59, 1553.