

DIFFUSION DE LA VAPEUR D'EAU DANS LE PORES D'UNE ALUMINE ACTIVÉE

M. BAGUENNE et A. BELLAGI

Ecole nationale d'ingénieurs de Gabès (ENIG), Route de Médenine, 6029 Gabès (Tunisie)

RÉSUMÉ : Le but du présent travail est l'étude détaillée de la diffusion de la vapeur d'eau dans le système poreux d'une alumine activée commerciale et la détermination de la diffusion effective D_e . La vitesse d'adsorption a été mesurée à l'aide d'une microbalance d'un appareil ATG. L'échantillon solide constitué d'un lit fixe de grains sphériques ($d_p = 2,8$ mm) secs, est suspendu au plateau de la balance et soumis à un courant d'air de température, humidité et vitesse bien déterminées. L'évolution en fonction du temps de la masse d'eau retenue par l'alumine est suivie par enregistrement. L'interprétation des résultats expérimentaux a été effectuée à l'aide d'un modèle de cinétique reposant sur l'hypothèse d'une résistance au transfert localisée au sein du système poreux, la résistance externe étant négligeable dans la plage des vitesses du gaz explorée. La valeur du coefficient de diffusion dans les pores, rapportée au rayon des grains R a été déterminée en fonction de la quantité adsorbée.

I . Introduction.

En génie chimique, le terme « adsorption » est employé pour désigner deux concepts quelque peu différents :

- d'un côté, il s'agit de l'opération unitaire dont l'importance dans l'industrie de séparation des mélanges liquides et gazeux va croissant. La régénération de certains solvants organiques (hydrocarbures, alcools...) et plusieurs procédés de lutte contre la pollution en sont des exemples typiques ;
- de l'autre côté, ce terme désigne également le phénomène physique qui est à la base de cette opération et qui se retrouve aussi comme une étape fondamentale dans toutes les opérations fluide/solide (catalyse hétérogène, réaction gaz/solide, chromatographie...).

La fixation par un solide des molécules d'un fluide sous forme d'une couche superficielle, qu'elle soit du type physique ou chimique, nécessite la présence d'une aire d'échange la plus grande possible, si l'opération doit être menée d'une façon efficace. D'autre part, l'existence d'une texture poreuse importante introduit un élément supplémentaire dans le mécanisme de transport : avant d'accéder à la surface interne, le soluté doit diffuser maintenant à travers les pores, cette étape étant le plus souvent limitative du processus. Les caractéristiques de la cinétique de cette étape (par

exemple la constante du temps) sont ainsi primordiales pour le calcul des installations industrielles d'adsorption.

Le présent travail fait partie d'une étude ayant pour but l'analyse des différents mécanismes de transfert de la vapeur d'eau au cours de son adsorption sur de l'alumine activée et s'intéresse, en particulier, à la cinétique de diffusion du soluté dans la texture poreuse.

La méthode de mesure adoptée est dynamique, et la masse d'eau retenue par l'adsorbant est mesurée en continu à l'aide d'une thermobalance. Un modèle de diffusion isotherme est mis à profit pour interpréter les résultats expérimentaux et atteindre la constante du temps du transport interne.

II . Appareillage.

L'installation mise au point dans le cadre de cette étude est schématisée sur la figure 1. Un flux d'air est utilisé comme agent de transport de l'humidité vers un lit d'alumine activée, fixé au bras d'une thermobalance électronique.

Comparée aux méthodes statiques, la technique dynamique présente l'avantage d'une économie importante du temps d'équilibrage, relativement plus court ici.

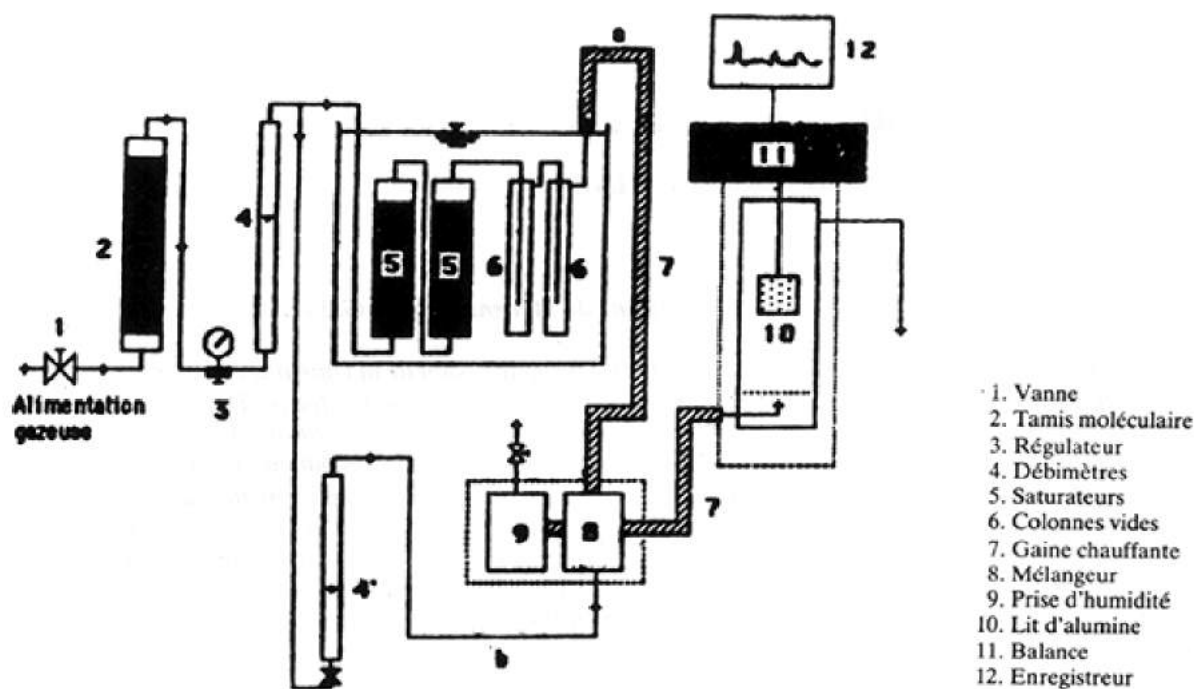


Fig. 1. - Schéma d'installation.

III . Procédure expérimentale.

1) Conditionnement de l'adsorbant.

Dans le but de standardiser ses propriétés de départ, le protocole opératoire pour la régénération d'alumine est appliqué rigoureusement chaque fois : l'alumine est régénérée avant chaque expérience pendant 12 heures, sous vide, à 150 °C au moyen d'un four électrique commandé par un régulateur de précision. Lors de cette opération, la masse de l'échantillon se stabilise à une valeur constante. Ensuite de quoi, ce dernier est ramené, toujours sous vide, à la température d'adsorption désirée.

2) Mode opératoire.

Avant d'entamer l'étude proprement dite, nous avons procédé à un ensemble de tests portant sur la stabilité de l'appareillage, sa fiabilité, la précision et la reproductibilité des résultats obtenus et ainsi que pour déterminer les conditions optimales de l'opération. Les résultats de ces tests peuvent être résumés comme suit :

- (i) Dans les conditions opératoires choisies, aucun constituant de l'air n'est adsorbé par l'alumine ; lors du passage de l'air sec sur le solide aucune variation de masse de cette dernière n'est décelée.
- (ii) A $t = 0$, la vanne d'admission s'ouvre et le gaz entre dans la chambre d'adsorption instantané-

ment. Au cause de la pousée d'Archimède du gaz, la balance est troublée et le stylet de l'enregistreur se déplace momentanément dans le sens des masses négatives puis regagne sa position initiale dans un délai qui ne dépasse pas le 1/10 de minute. Une série d'expériences à l'air sec a été menée pour déterminer l'influence de la pousée d'Archimède sur le poids de l'échantillon en fonction du débit gazeux à différentes températures. Les résultats ont été pris en considération pour corriger les valeur de la masse lors de l'adsorption.

(iii) La température du saturateur a été maintenue égale à celle de la chambre d'adsorption (cf. fig.2).

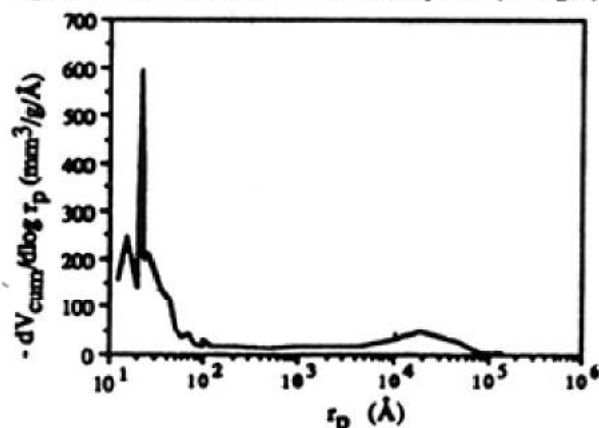


Fig. 2. - Distribution des rayons des pores.

Afin d'éviter la condensation de la vapeur d'eau dans les conduites reliant ces deux éléments de l'appareillage, d'une part, et pour éviter l'établissement d'un gradient thermique au sein de l'alumine, d'autre part, les parois de ces conduites ont été maintenues à une température supérieure de 5. °C à celle de l'adsorbant.

IV . Caractéristiques du solide.

L'étude a été menée sur une alumine activée Rhône-Poulenc (alumine activée type A), commercialisée sous forme de billes de diamètre moyen compris entre 2 et 5 mm. Ses principales caractéristiques sont groupées dans le tableau I.

La figure 2 présente la répartition des rayons des pores et met en relief la présence des micropores.

a) Propriétés texturales [1]	
Surface spécifique BET	275 m ² /g
Volume spécifique des pores	440 cm ³ /g
Diamètre moyen des pores	26 Å
b) Composition chimique (en % massique) [21]	
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

TABLEAU I. Caractéristiques d'alumine activée.

V . Cinétique d'adsorption.

1) Transport interne.

En assimilant le solide poreux à un milieu pseudo-homogène, le transfert interne peut être décrit par un coefficient de diffusion dite apparente ou effective, De. Il s'agit là d'un modèle très simplificateur, presque simplissime, pour rendre compte d'une façon globale des processus complexes ayant lieu au sein du grain solide (diffusion moléculaire, diffusion Knudsen, diffusion de surface, etc.).

Par analogie avec la loi de Fick, le flux de transport interne s'écrit :

$$(1) \quad N_D = -S \cdot \rho_s \cdot De \cdot \delta q / \delta r$$

La bilan de soluté sur un élément de volume du solide donne :

$$(2) \quad \frac{\delta q}{\delta t} = - \operatorname{div} N_D$$

La résolution de cette équation dans le cas général est fastidieuse. Pour la rendre accessible, on a souvent recours à un certain nombre d'hypothèses permettant de simplifier la formulation mathématique du processus sans en altérer l'image physique. Dans notre cas, elles sont au nombre de quatre :

1. Le solide a une humidité initiale homogène.
2. Il ne subit aucune variation de volume au cours de l'expérience.
3. Sa forme géométrique est simple (sphère, cube...), constante lors de l'opération.
4. Le coefficient de diffusion est supposé indépendant de la teneur en eau dans l'intervalle d'humidité étudiée.

2) Équation du modèle.

Afin d'appréhender une des nombreuses étapes placées en série, en particulier dans notre cas, le transport interne, il faut qu'elle soit limitative du processus à l'exclusion de toutes les autres. Cette précaution prise, et en prenant en considération les hypothèses émises plus haut, on a en régime transitoire :

$$(3) \quad \frac{\delta q}{\delta t} = De [\operatorname{div} \operatorname{grad} q]$$

qui, pour un grain sphérique, prend la forme :

$$(4) \quad \frac{\delta q}{\delta t} = De \left(\frac{1}{r^2} \frac{\delta}{\delta r} \left(r^2 \frac{\delta q}{\delta r} \right) \right)$$

Les conditions aux limites et initiale appropriées sont :

$$\begin{aligned} \text{C.L.1} \quad q &= q^* & r &= R \text{ et } t > 0 \\ \text{C.L.2} \quad \frac{\delta q}{\delta r} &= 0 & r &= 0 \text{ et } t > 0 \\ \text{C.I} \quad q &= q^0 & 0 < r < R \text{ et } t &= 0 \end{aligned}$$

Après introduction des coordonnées réduites adimensionnelles :

$$X = \frac{r}{R}; \quad \Phi = X \cdot \frac{q - q^*}{q - q^0}; \quad F_0 = \frac{De \cdot t}{R^2}$$

la résolution de l'équation (4) conduit à :

$$(5) \quad \frac{q - q^*}{q_0 - q^*} = \frac{-2.R \infty - 1^n}{x.r \ 1} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \frac{n.x.r}{R}}{n} \exp(-(nx)^2.F_0)$$

La teneur moyenne du solide en eau Q , seule valeur accessible expérimentalement, est déterminée par intégration de l'équation (5) sur tout le volume de la particule sphérique :

$$(6) \quad Q = \frac{1}{V} \int_0^r q \, dV$$

En introduisant Q dans la relation (5), on arrive finalement à l'expression connue :

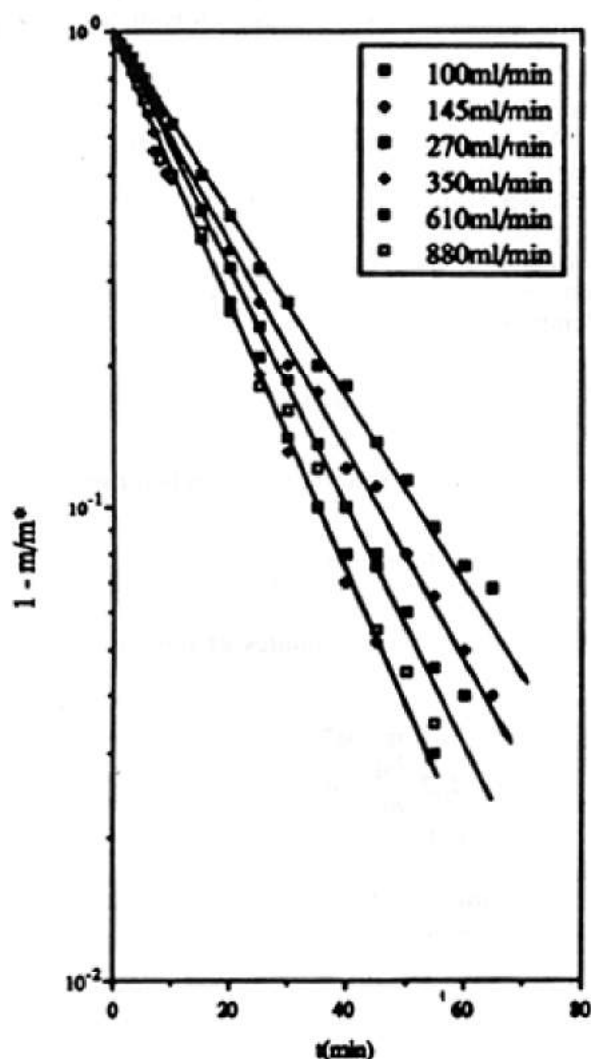


Fig. 3. - Effet de la vitesse du gaz.

$$(7) \quad \frac{Q - q^*}{Q_0 - q^*} = 1 - \frac{mt}{m^*} = \frac{6}{x^2} \frac{\infty}{1} \exp(-(n^2 x^2).F_0)$$

où mt et m^* sont les quantités d'eau retenues à l'instant t et à l'équilibre ($t = \infty$).

VI. Résultats.

Pour atteindre les paramètres du transfert interne, nous devons nous placer dans les conditions opératoires telles que la résistance externe devienne négligeable devant la diffusion interne. L'équation (7) décrit alors la totalité du processus d'adsorption. Comme la figure 3 le montre, à la température de l'expérience (46 °C), les courbes cinétiques sont confondues pour des débits du gaz porteur égaux ou supérieurs à 350 ml/min, indiquant par-là l'indépendance du processus vis-à-vis des conditions hydrodynamiques régnant à l'extérieur des grains.

Ceci a permis de dégager les conditions opératoires appropriées suivantes pour nos expériences :

- Pression totale $1.013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$
- Température d'adsorption 319 K
- Débit d'air (à T et P de l'expérience) 1000 ml/min

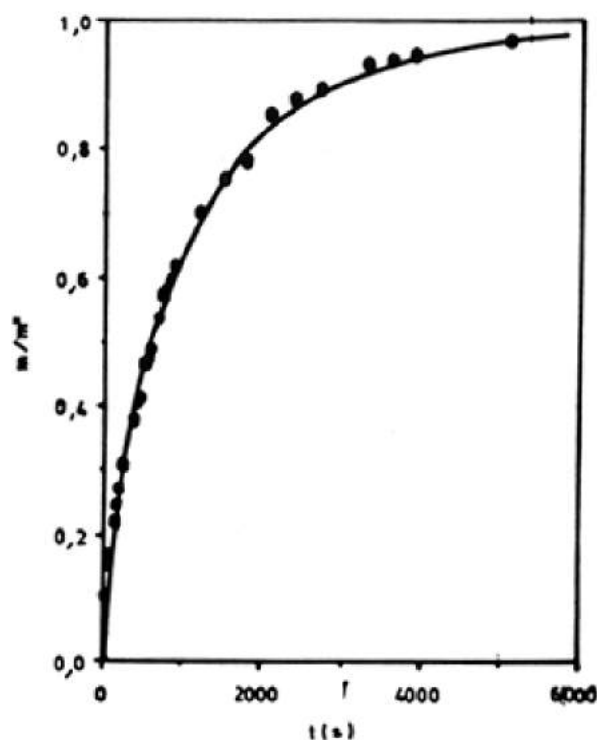


Fig. 4. - Courbe cinétique : $\gamma = .02138 \text{ kg/kg}$.

- Diamètre moyen des grains d'alumine 2,82 mm
- Charge d'adsorbant frais 224 mg

La figure 4 montre un exemple d'une courbe cinétique obtenue à humidité constante (.021380 kg/kg) du gaz porteur.

1) Identification des paramètres cinétiques.

Afin de déterminer le coefficient de diffusion effective D_e , nous faisons appel à des formes approchées de la solution (9), plus faciles à manipuler qu'une somme infinie de termes. Il a été montré [3], en effet, qu'à partir de $mt/m^* = 0,7$, les valeurs de $(1 - m/m^*)$ obtenues à l'aide de l'équation (7) diffèrent au maximum de 2 % de celles calculées par la relation :

$$(8) \quad 1 - \frac{mt}{m^*} \approx \frac{6}{x^2} \exp\left(-\frac{x^2 D_e t}{R^2}\right)$$

D'un autre côté, à des temps assez faibles, l'équation (7) converge lentement et peut être réduite, pour $mt/m^* < 0,3$ à la forme :

$$(9) \quad \frac{mt}{m^*} \approx \frac{6}{x^{0.5}} \frac{(D_e t)^{0.5}}{R}$$

Ainsi, les constantes de temps peuvent être déduites à partir des pentes des droites obtenues en portant le logarithme de $(1 - m/m^*)$ en fonction de t dans le premier cas et $mt/m^* \text{ vs } \sqrt{t}$ dans le second.

Les figures 5 et 6 illustrent ces procédures pour

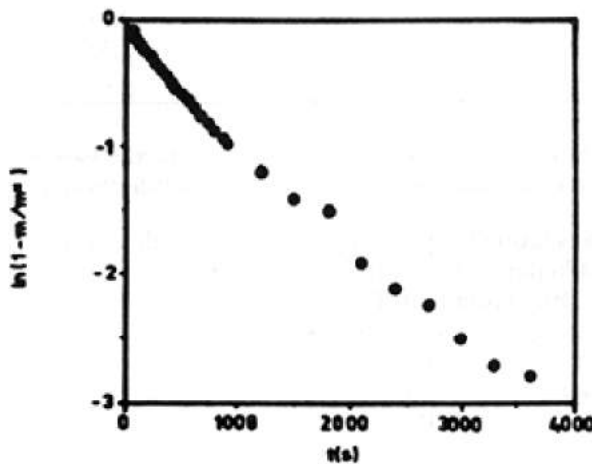


Fig. 5. - Représentation de la cinétique de la figure 4 en coordonnées $[\ln(1 - m/m^*), t]$.

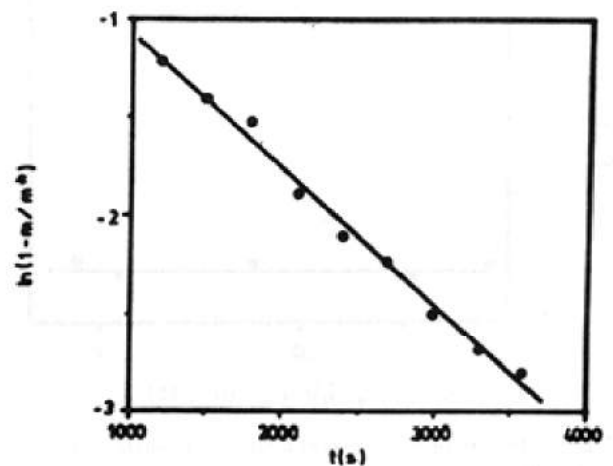


Fig. 5'. - Détermination de la diffusivité effective pour les temps grands.

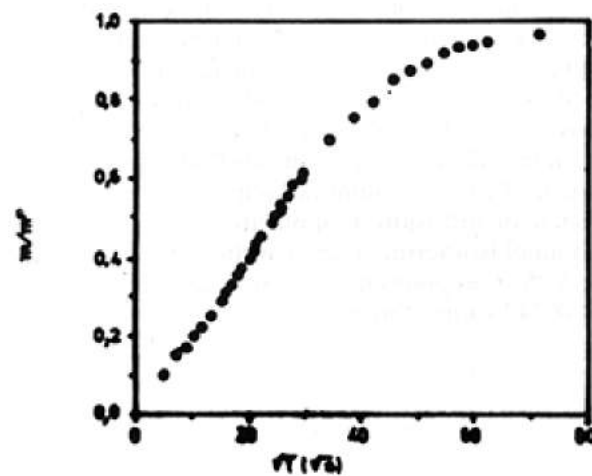


Fig. 6. - Représentation de la cinétique de la figure 4 en coordonnées $[m/m^*, \sqrt{t}]$.

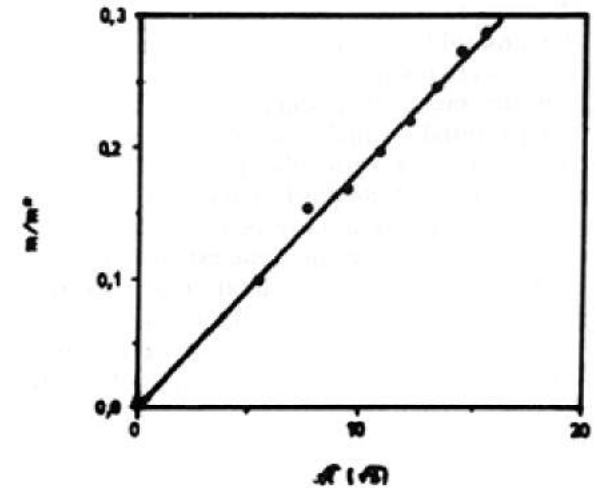


Fig. 6'. - Détermination de la diffusivité effective pour les temps faibles.

la totalité des données de l'expérience de la figure 4 et mettent en évidence la présence des portions linéaires sur les deux représentations de la courbe cinétique (partie finale de la courbe sur la fig. 5 et partie initiale sur la fig. 6).

Sur le tableau II et la figure 7 sont rassemblés les résultats obtenus à l'aide de cette démarche pour des expériences effectuées à différentes humidités absolues du gaz porteur et en adoptant les deux procédures approchées pour chacune d'elles.

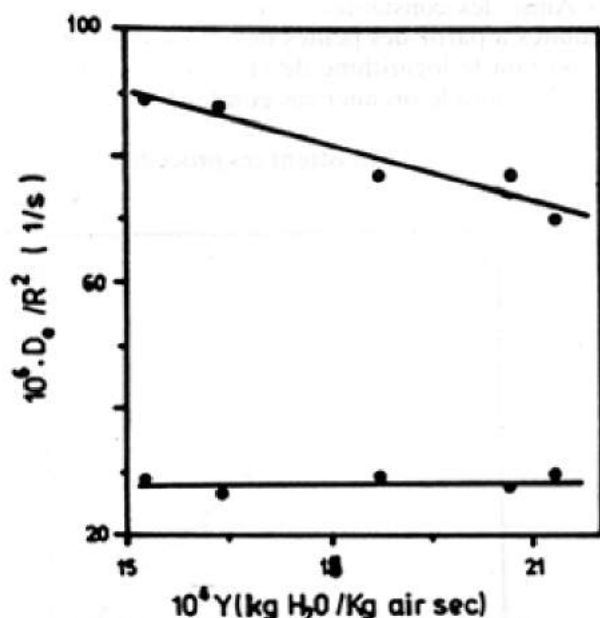


Fig. 7. - Diffusivité initiale (●) et finale (○) en fonction de l'humidité absolue.

2) Discussion.

Un ensemble de remarques peut être fait relativement à ces résultats :

1. Pour une même expérience des deux constantes du temps initial et final sont différentes, ces dernières étant 2,5 à 3 fois plus grandes. La même observation a été faite par Lloyd et coll. [7]
2. Alors que $(De/R^2)_i$ varie peu avec la quantité adsorbée, la constante cinétique est 10^{-10} m²/s.

Afin de comparer nos résultats avec ceux trouvés par d'autres auteurs, les valeurs du tableau II ont été utilisées pour déterminer le coefficient de diffusion effective dans les pores D_p (tableau III) en mettant à profit la relation [3] :

$$(10) \quad \frac{D_p}{R^2} = \frac{De}{R^2} \left[1 + \frac{1 - \epsilon p}{\epsilon p} \frac{dq'}{dc} \right]$$

q initiale	$(De/R^2 \cdot 10^{-6})_i$	q finale	$(De/R^2 \cdot 10^{-6})_f$
0,01899	28,27	0,10120	88,97
0,02650	25,52	0,10400	87,46
0,02570	29,22	0,10700	76,57
0,02780	26,73	0,11460	76,67
0,02960	29,54	0,11620	70,58

TABLEAU II. Constantes du temps De/R^2 en fonction de la quantité adsorbée déterminées au début et à la fin du processus ($De/R^2 : s^{-1}$).

Y	$(D_p \cdot 10^{-6})_i$	$(D_p \cdot 10^{-6})_f$
0,015390	0,85	1,51
0,016493	0,77	1,49
0,018795	0,88	1,30
0,020759	0,80	1,30
0,021385	0,89	1,20

TABLEAU III. Coefficients de diffusion effective dans les pores D_p en fonction de l'humidité absolue de l'air (D_p m²/s).

dans laquelle ϵp est la porosité du solide et dq'/dc est la pente de l'isotherme de partage.

En assimilant l'isotherme de partage de la vapeur d'eau sur l'alumine à une droite au début et à la fin de cinétique, il vient aux conditions opératoires indiquées : $(dq'/dc)_i = 6630$, $(dq'/dc)_f = 3745$.

Ryozo & coll. [5, 6] ont étudié les propriétés de transport de l'eau dans différents types d'alumine et ont trouvé une diffusivité de $63 \cdot 10^{-6}$ m²/s, valeur proche de celle obtenue pour $(De/R^2)_f$ (tableau III). Notons, en outre, que le coefficient de diffusion effective dans les pores calculé par le modèle de Wakao [4] est égal à $0,23 \cdot 10^{-6}$ m²/s et se situe dans l'intervalle des valeurs trouvées expérimentalement. Marcussen [8] a étudié l'adsorption de la vapeur d'eau sur alumine activée par un autre modèle de diffusion. L'application du modèle diffusif isotherme à une courbe cinétique réalisée à 25 °C et pour une concentration du gaz égale à $0,00342$ kg/m³, fournit les résultats suivants :

$$(De/R^2)_i = 31,95 \cdot 10^{-6} s^{-1}$$

$$(De/R^2)_f = 88,96 \cdot 10^{-6} s^{-1}$$

Il est clair que ces deux valeurs sont dans le domaine des valeurs trouvées dans ce travail. La

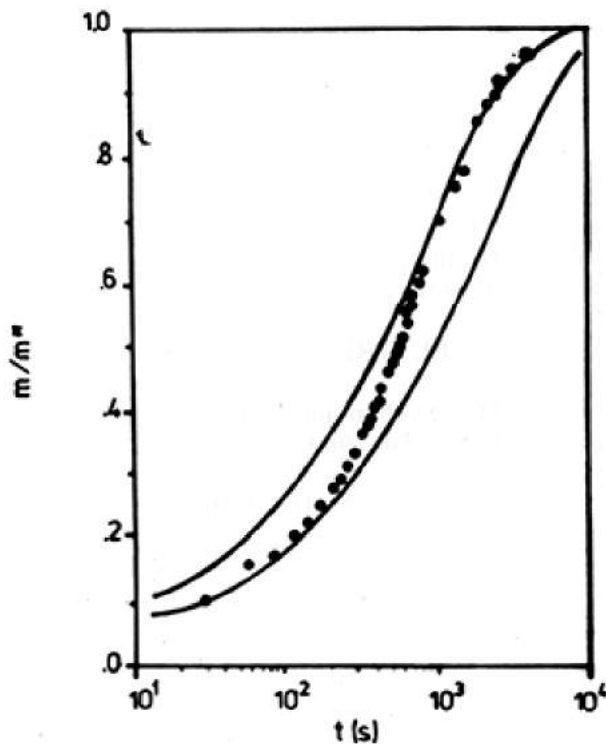


Fig. 8. - Comparaison des données expérimentales et théoriques.

différence entre les valeurs des constantes du temps déterminées au début et à la fin du processus d'absorption peut être attribuée à plusieurs causes.

Sur la figure 8 sont représentées graphiquement et pour un même test les données expérimentales et les courbes cinétiques théoriques calculées à l'aide de la relation (7), en utilisant les deux valeurs de De/R^2 . Cette représentation met en relief le fait que la cinétique d'adsorption n'est décrite totalement par aucune des deux constantes. La courbe expérimentale se superpose alternativement avec l'une et l'autre des courbes théoriques dans les domaines de mt/m^* , dans lesquels ces constantes ont été déterminées. La figure 8 suggère une évolution croissante de la diffusivité effective en fonction de la quantité adsorbée, les deux diffusivités effectives apparaissant comme des valeurs limites d'une fonction :

$$De = De(Q)$$

Comme Ruthven [3] l'a fait remarquer, le début du processus isotherme d'adsorption est très sensible aux éventuelles résistances au transfert du soluté dans les macropores, alors qu'à la fin ce sont

les effets thermiques d'adsorption qui influent sur la cinétique. Pour pouvoir calculer le coefficient De , il a proposé l'utilisation d'une procédure numérique exploitant la totalité de la solution générale (7).

L'hypothèse d'une opération d'adsorption isotherme ne peut pas être toujours réalisée pour le système alumine/vapeur d'eau à cause de l'ordre grand de la chaleur différentielle d'adsorption au début du processus (> 20 kcal/mol). Un calcul de l'échauffement maximum du solide suite à l'adsorption en fonction du temps dans des conditions sévères (concentration du gaz maximale et vitesse de gaz minimale) a montré qu'après une centaine de secondes l'adsorption est isotherme.

Dans notre cas, les diffusivités ont été déterminées par une méthode itérative (algorithme de Newton-Raphson) permettant de minimiser l'écart quadratique entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques calculées par l'équation (7) en partant d'une valeur initiale approximée de De . Les valeurs trouvées pour De par cette procédure aux différentes quantités adsorbées ainsi que ceux de Dp sont rassemblées sur le tableau IV.

q	$De/R^2 \cdot 10^{-4}$	$Dp \cdot 10^{-6}$
0,05634	63,15	0,40
0,05854	57,38	0,37
0,06245	55,74	0,36
0,06565	52,41	0,33
0,06660	52,26	0,33

TABLEAU IV. Constantes du temps De/R^2 et coefficient de diffusion effective dans les pores Dp en fonction de la quantité adsorbée (Dp m²/s).

On constate que De/R^2 varie peu lorsque la quantité adsorbée augmente. C'est un résultat analogue à celui noté les constantes $(De/R^2)_f$ et

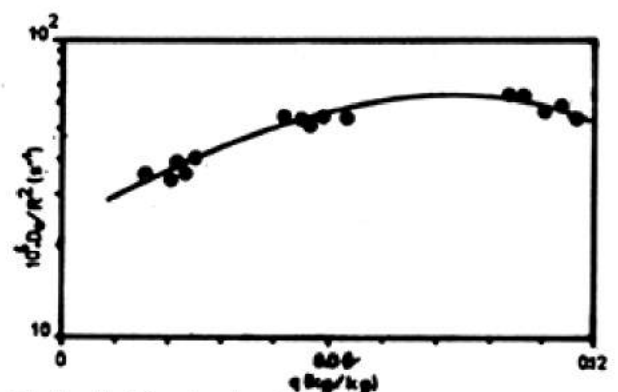


Fig. 9. - De/R^2 en fonction de q.

que ces valeurs constituent quasiment la moyenne arithmétique de $(De/R^2)_i$ et $(De/R^2)_f$.

Sur la figure 9 sont groupés les résultats des trois méthodes de calcul de De/R^2 . Elle met en évidence la variation du coefficient de diffusion effective en fonction de la quantité adsorbée.

VII . Conclusion.

La cinétique de diffusion la valeur d'eau dans les pores d'une alumine activée a été étudiée à 46 °C et pour différentes humidités absolues du gaz vecteur par une méthode dynamique. L'analyse des courbes cinétiques, par un modèle diffusional isotherme à un seul paramètre, a conduit à deux constantes cinétiques : une pour les temps faibles et l'autre pour la partie finale de la courbe cinétique qui représentent des valeurs limites d'une même fonction $De = f(Q)$ à chercher. Un modèle complet qui prend en compte la loi de variation de la diffusivité effective en fonction de la quantité adsorbée doit être envisagé.

NOMENCLATURE

C	: Concentration du soluté à l'équilibre (kg/m ³)
Ce	: Concentration du soluté dans le fluide externe (kg/m ³)
Cs	: Coefficient de diffusion moléculaire de la vapeur d'eau dans l'air (m ² /s)
De	: Coefficient de diffusion effective (m ² /s)
Dp	: Coefficient de diffusion effective dans les pores (cm ² /s)
mt	: Masse moyenne adsorbée à l'équilibre (kg/kg)
N _D	: Densité de flux (kg/m ² .s)
P	: Pression totale (N/m ²)
q'	: Concentration d'équilibre en soluté (kg/m ³ du solide)
q*	: Concentration d'équilibre en soluté (kg d'eau/kg du solide sec)
q ₀	: Concentration à l'instant initial t = 0 (kg/kg)

Q	: Concentration moyenne dans le solide (kg/kg)
r	: Rayon interne (m)
R	: Rayon du grain (m)
S	: Surface de transfert (m ²)
t	: Temps (s)
T	: Température d'adsorption (K)
V	: Vitesse du gaz vecteur (m/s)
Y	: Humidité absolue du gaz vecteur (kg d'eau/kg air sec)

LETTRES GRECQUES

ρ _s	: Masse volumique du solide (kg/m ³)
ε _p	: Porosité du solide

NOMBRES ADIMENSIONNELS

Fo	: Nombre de Fourier (Fo = De.t/R ²)
X	: Coordonnée réduite (X = r/R)
Φ	: X.(q - q*)/(q ₀ - q*)
(De/R ²) _i	: Constante du temps initial (s ⁻¹)
(De/R ²) _f	: Constante du temps final (s ⁻¹)

Soumis en mai 1989 - Accepté en novembre 1989

RÉFÉRENCES

1. Baguette M. - *Cinétique d'adsorption de la vapeur d'eau sur alumine activée industrielle*. Rapport de DEA, ENIG (Tunisie), 1986.
2. Société Rhône-Poulenc - Fiche technique, 1986.
3. Ruthven D.M. - *Principles of adsorption and adsorption processes*. Wiley, New York (USA), 1984.
4. Wakao N., Smith J.M. - *Chem. Eng. Sci.*, 1962, **17**, 825.
5. Ryoza T., Hironobo I., Hajime T., Morio O. - *J. of Chem. Eng. of Japan*, 1983, **16**, 5:364-369.
6. Ryoza T., Hironobo I., Hajime T., Morio O. - *J. of Chem. Eng. of Japan*, 1983, **16**, 5:431-432.
7. Lloyd A., Aaron O. - *J. Phys.Chem.*, 1986, **90**, 2301-2302.
8. Marcussen Lis - *Chem. Eng. Sci.*, 1970, **35**, 1487-1499.