

Etude de la cinétique d'adsorption du couple silica gel/eau par une approche innovante basée sur l'analyse spectrale.

Study of the adsorption kinetics of the silica gel/water couple using an innovative approach based on spectral analysis.

Allaoua SOUDANI*, André DONNOT, Damien DESCIEUX, Riad BENELMIR

Laboratoire LERMAB

Faculté des Sciences & Technologies, Bd. des Aiguillettes, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy

*(auteur correspondant : allaoua.soudani@univ-lorraine.fr)

Résumé

L'adsorption d'un gaz sur un solide est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz (adsorbat) se fixent à la surface d'un solide (adsorbant). Tous les gaz ne s'adsorbent pas avec la même intensité. Dans le but d'améliorer l'efficacité de l'adsorbant d'une machine frigorifique à adsorption par l'intensification des transferts de chaleur et de masse, nous nous intéressons à l'étude de la cinétique d'adsorption du couple Silica-gel /eau. Plusieurs modèles dans la littérature permettent de déterminer la quantité d'adsorbat adsorbé à l'équilibre. Nous proposons une nouvelle approche innovante pour la caractérisation de la cinétique d'adsorption du couple silica gel/eau s'appuyant sur l'analyse spectrale de la réponse de la prise de masse de l'adsorbant. Notre étude met en évidence une corrélation entre la fréquence du signal de consigne de la température du chauffage du four d'une thermobalance et la quantité de vapeur d'eau adsorbée sur l'adsorbant.

Mots clés : Adsorption, Cinétique, adsorbant, Spectral, Fréquence

Nomenclature :

c	Constante BET	F_f	Fréquence du signal de chauffage du four, Hz
D	coefficient de diffusion, cm^2/sec	F_{op}	Fréquence optimum, Hz
K	Constante	K_{ads}	Constante d'adsorption
m	Masse de l'adsorbant, g	K_{des}	Constante de désorption
n	Constante	K_{eq}	Constante de l'interaction entre adsorbat/adsorbant
P	Pression de l'équilibre de l'adsorbat, Pa	M_{max}	Masse maximum adsorbable, g
Q	quantité adsorbée, g	P_A	Pression partielle de l'adsorbat à l'équilibre, Pa
\bar{q}	Concentration moyenne, mequiv./ cm^3	$P_{A,sat}$	Pression de vapeur saturante de l'adsorbat, Pa
q	Concentration, mequiv./ cm^3	\bar{Q}_m	Débit massique moyen, mg/Ms
r	Rayon de la particule, m	\bar{Q}_{mMax}	Débit massique moyen maximum, g/s
t_a, t_b	temps, s	T_{ad}	Période adsorption, désorption, s
v	Volume de gaz adsorbé, m^3	T_f	Période du signal de chauffage du four, s
x	Masse de l'adsorbat, g	$T_{four\ maxi}$	Température du four, °C
ΔM_f	Masse adsorbé, g	$T_{four\ mini}$	Température du four, °C
θ_A	Quantité d'adsorbat adsorbé à l'équilibre, g/g	VM	Volume d'une monocouche adsorbée, m^3

1. Introduction

La mutualisation des plateformes en temps réel de la Grande Région frontalière (belge et allemande) a pour but de renforcer les coopérations dans le domaine de la R+D et de faire de la grande région Est un territoire d'excellence au travers du projet européen RCC|KN (**Réseau de Chambres Climatiques | Klimalabor Netzwerk**). Dans ce projet le LERMAB doit mettre à « disposition » une machine frigorifique à adsorption à deux lits dont le couple adsorbant adsorbé est (Silica gel/ eau). Pour une meilleure compréhension de son efficacité, il nous faut comprendre les différentes dynamiques de transferts de chaleur et de masse en son sein.

La littérature propose plusieurs modèles pour déterminer à l'équilibre la quantité de gaz (adsorbé) adsorbé sur un matériau poreux (adsorbant). Les plus connus sont ceux de Langmuir [1], B.E.T [2], Freundlich [3]

Langmuir:

$$K_{eq} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} \quad (1)$$

$$\theta_A = \frac{K_{eq} P_A}{1 + K_{eq} P_A} \quad (2)$$

B.E.T:

$$v = VM \times c \frac{P_A/P_{A,sat}}{(1 - P_A/P_{A,sat})^{1-c} (1 + P_A/P_{A,sat})^c} \quad (3)$$

Freundlich:

$$\frac{x}{m} = K \times P^{1/n} \quad (4)$$

Les paramètres définissant la quantité adsorbée à l'équilibre sont :

- La température de l'adsorbant.
- La pression et la température de l'adsorbé.

Nous avons aussi d'autres modèles qui décrivent la cinétique d'adsorption avec des conditions bien particulières. Celui d'E. Glueckauf [4] qui est le plus répandu dans la littérature utilise la LDF (Linear Drive force). Il propose quatre équations dont une de Vermulun equ (8).

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = \frac{\pi^2 D}{r^2} (q - \bar{q}) + \left(1 - \frac{\pi^2}{15}\right) \frac{dq}{dt} \quad (5)$$

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = \frac{15D}{r^2} (q - \bar{q}) \quad (6)$$

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = \frac{\pi^2 D}{r^2} (q - \bar{q}) \left(\frac{3}{4} q + \frac{1}{4} \bar{q}\right) / \bar{q} \quad (7)$$

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = \frac{\pi^2 D}{r^2} \frac{(q^2 - \bar{q}^2)}{2\bar{q}} \quad (8)$$

2. Origine de l'idée

Dans la littérature il n'existe aucun modèle qui donne les quantités adsorbées et désorbées pour des variations cycliques de la température de l'adsorbant. Deux séries d'expériences (E11 à E16) et (E21 à E26) ont été réalisées avec une thermobalance dans le but de mesurer les masses d'adsorbat échangées pour des fréquences différentes de température de l'adsorbant.

La [fig.1](#) présente l'évolution de la masse adsorbée (**courbe orange** F_{ad}) pour plusieurs cycles successifs de montées et descentes de la température du four de la thermobalance (**courbe bleu** F_f).

On observe que la variation de la masse adsorbée est en phase avec l'évolution de la température mesurée du four de la thermobalance. La masse totale ΔM_f échangée d'un cycle de période (T_f) à l'autre est identique (amplitude maximale constante), que ce soit en adsorption ou en désorption.

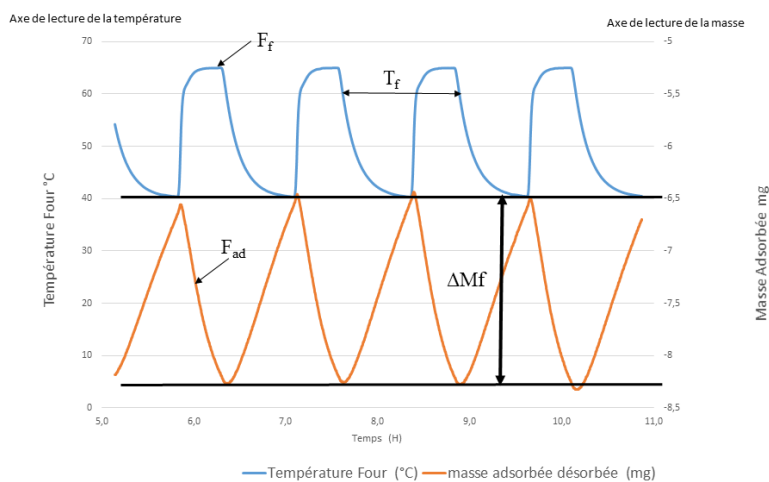


fig 1 : Réponse temporelle de la variation de masse adsorbée en fonction de la température du four de la thermobalance

Cette corrélation nous a amené à pousser plus loin nos investigations et à analyser le phénomène physico-chimique d'adsorption et de désorption avec des techniques de traitement du signal utilisée en électronique. Donc considérer l'adsorbant comme un filtre soumis à un signal (F_f) température du chauffage du four de la thermobalance et répondant un signal (F_{ad}) masse d'adsorbat adsorbée et désorbée.

3. Matériel

Le matériel utilisé pour la mise en œuvre de l'expérience est une thermobalance [fig.2](#) de marque Setaram modèle SETSYS couplé à un générateur d'humidité contrôlée de marque Setaram modèle WETSYS et une canne DSC [fig.2](#). Un système informatique fait l'acquisition des grandeurs masse adsorbée et température du four de la thermobalance.

Une trentaine de milligramme de silica-gel sont placées sur l'un des deux plateaux de la canne DSC de la thermobalance. Un flux de gaz de 40ml/min balaie en permanence la surface du silica-gel. Pour la première série d'expérience (E11 à E16) la pression de vapeur d'eau est maintenue à 1210 Pa ce qui correspond à une température de saturation proche de 10°C (température courante de fonctionnement de l'évaporateur d'une machine à adsorption). Pour la seconde série d'expérience (E21 à E22) la pression de vapeur d'eau est maintenue à 2485 Pa

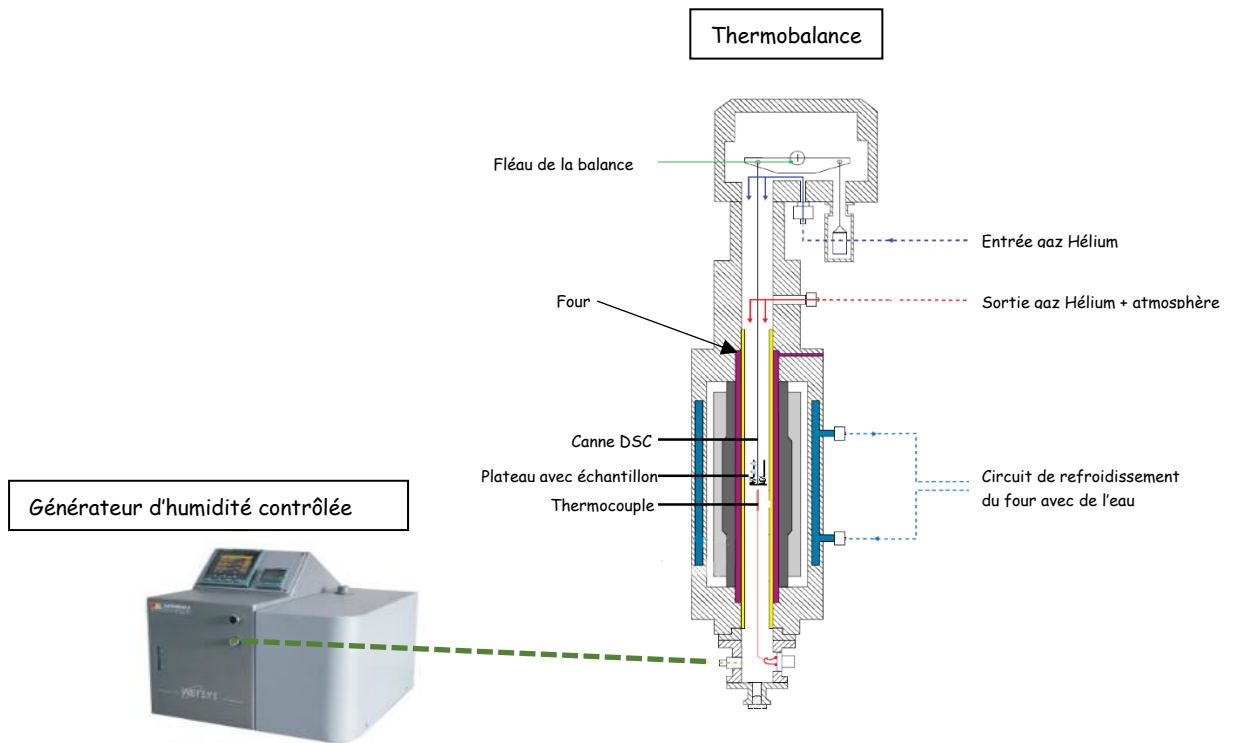
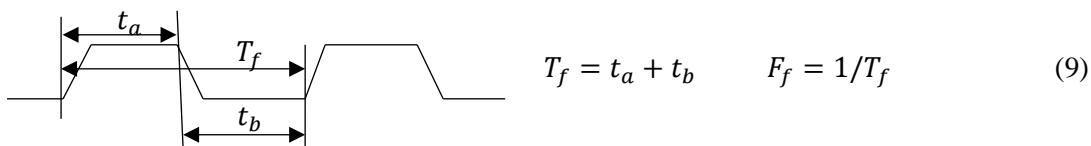


fig. 2 : Thermobalance avec Générateur d'humidité contrôlée

4. Méthode

La régulation du four de la thermobalance nous permet de fixer la variation de température entre $T_{four\ max}$ et $T_{four\ min}$ (niveaux de température respectivement du désorbeur et de l'adsorbeur d'une machine frigorifique à adsorption). Les différentes phases auxquelles nous nous référerons par la suite sont les suivantes, une montée et un maintien en température pour une durée t_a , suivie d'une descente et un maintien en température de durée t_b . On associe aux cycles de montées et de descentes en température une période : T_f



Fréquences des deux séries d'expériences (E11 à E16) et (E21 à E26), le récapitulatif des valeurs de t_a , t_b et F_f sont dans le tableau suivant [tableau.1](#).

Série. n°1 - 35 mg de silica gel $P_{A,sat} = 1210 Pa$				Série. n° 2 - 34 mg de silica gel $P_{A,sat} = 2485 Pa$			
Ref.	t_a	t_b	F_f [μ Hz]	Ref.	t_a	t_b	F_f [μ Hz]
E11	3280 s	5303 s	116,51	E21	12060 s	11941 s	41,66
E12	1782 s	3224 s	199,76	E22	6706 s	6495 s	75,75
E13	1675 s	2884 s	219,35	E23	3939 s	3871 s	128,04
E14	846 s	1617 s	406,01	E24	2565 s	2537 s	196,00
E15	426 s	1073 s	667,11	E25	1953 s	1823 s	264,83
E16	354 s	707 s	942,51	E26	1541 s	1513 s	327,44

tableau.1 : Récapitulation des valeurs des deux séries d'expériences

La série d'expérience n°1 reflète le fonctionnement d'une machine frigorifique à adsorption ; le temps t_b de la température du four de la thermobalance étant plus long que le temps t_a , le phénomène d'adsorption sera plus long que celui de désorption. La série d'expérience n°2 conforte notre méthode avec des temps t_a et t_b équivalents et pour une pression de vapeur saturante de l'eau différente.

5. Résultats et discussion

La masse adsorbée pour chaque fréquence est calculée de la manière suivante, $\Delta M_f = M_{ad} \text{ maxi} - M_{ad} \text{ mini}$. La fréquence du signal du chauffage du four de la thermobalance est calculée comme suite $F_f = 1/T_f$. Nous avons aussi M_{max} qui est la masse maximale adsorbable correspondant à la fréquence minimale. L'ensemble des résultats sont dans le [tableau.2](#) pour la série d'expérience n°1 et dans le [tableau.3](#) pour la série d'expérience n°2. Forme des réponses temporelles pour la série n°1 E12 [fig.3](#) et E21 pour la série n°2 [fig.4](#).

5.1 Série n°1

Série n°1	E11	E12'	E12	E13	E14	E15
$F_f \mu(\text{Hz})$	116,51	199,76	219,35	406,01	667,11	942,51
ΔM_f (mg)	2,99	2,04	1,82	0,84	0,43	0,23
$\Delta M_f/M_{\text{max}}$ (%)	100	68	61	28	14	0,08
$T_{\text{four maxi}}$ (°C)	65	64,98	64,98	64,72	63,1	60,7
$T_{\text{four mini}}$ (°C)	40,75	40,31	40,31	42,07	42,49	44,51

Tableau 2 Valeurs pour $P_{a,\text{sat}} = 1210 \text{ Pa}$

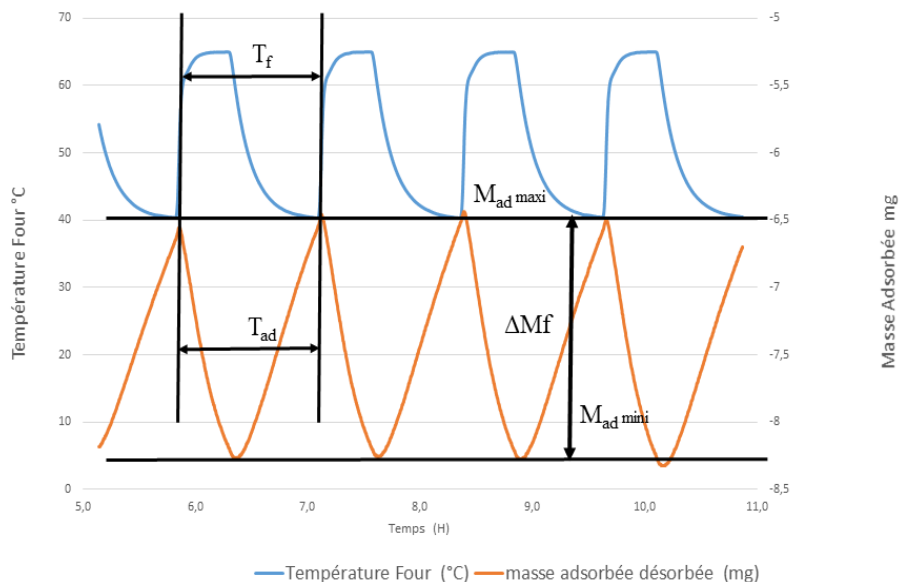


fig 3: Réponse temporelle E12 de la variation de masse adsorbée et de la température du four de la thermobalance

5.2 Série n°2

Série n°2	E21	E22	E23	E24	E25	E26
F_f μ (Hz)	41,6	75,755	128,04	196	264,83	327,44
ΔM_f (mg)	2,07	1,69	1,29	0,91	0,64	0,45
$\Delta M_f/M_{\max}$ (%)	100	80	61	43	30	21
$T_{four\ maxi}$ (°C)	65	65	65	65	65	65,45
$T_{four\ mini}$ (°C)	45	45	45	45	45	43,66

Tableau 3 : valeurs pour $P_{a,sat} = 2485$ Pa

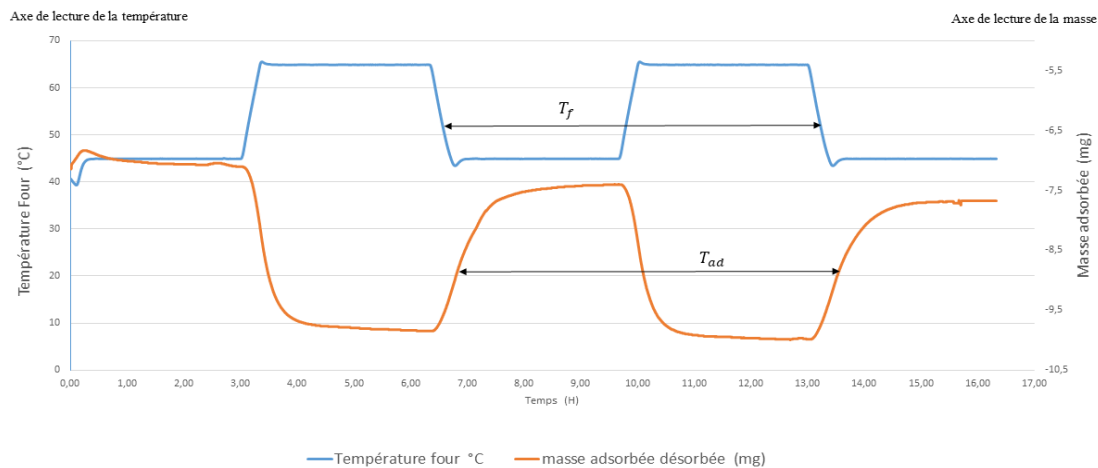


fig 4 : Réponse temporelle E21 de la variation de masse adsorbée et de la température du four de la thermobalance

Pour ces deux expériences (E11 et E21) de la série n°1 et n°2 on observe que les signaux d'adsorptions, désorptions ont la même fréquence que ceux de la mesure de température du four de la thermobalance [fig.3](#) et [fig4](#) $T_f = T_{ad} = 1/F_f$.

La [fig.5](#) donne une évolution du rapport $\Delta M_f / M_{\max}$ en fonction de la fréquence F_f . Cette première indication permet de déterminer la quantité d'adsorbat qui sera adsorbée puis désorbée en fonction de la fréquence du chauffage du four de la thermobalance (représentation spectrale de $\Delta M_f / M_{\max}$).

$$FmE(F_f) = \Delta M_f / M_{\max} \quad (10)$$

Les deux points pour les fréquences supérieures à 6 μ Hz ne sont pas pris en considérations car les masses adsorbées arrivent à la limite de la sensibilité de la thermobalance qui est de 0.1 mg.

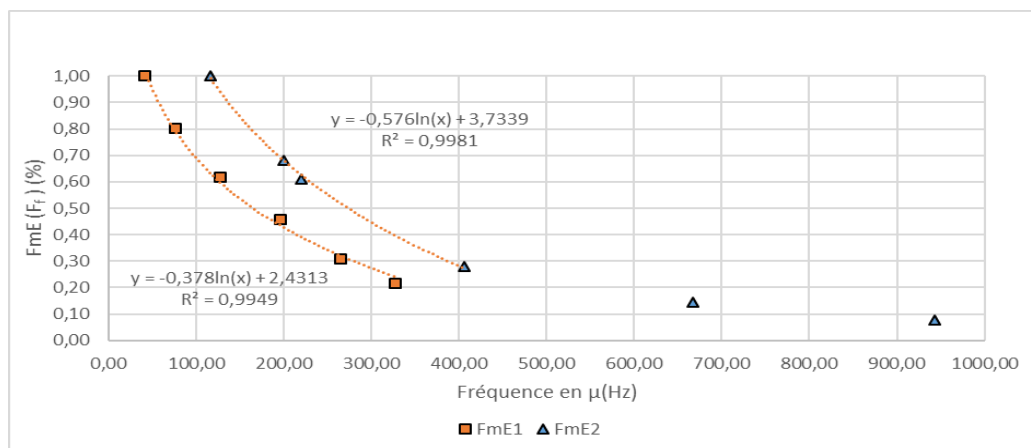


fig 5: Résultat de la réponse en fréquence des deux séries d'expériences (E11 à E16) et (E21 à E26)

Les deux courbes FmE1 et FmE2 peuvent être modélisées avec un coefficient de corrélation ayant une signification contre zéro de 1 pour 1000 :

$$FmE1 = -0.576 \ln(F_f) + 3.7339 \quad (11)$$

$$FmE2 = -0.378 \ln(F_f) + 2.4313 \quad (12)$$

Pour nos essais nous avons donc une relation entre la fréquence et la masse échangée de la forme.

$$FmE = C \cdot \ln(F_f) + D \quad (13)$$

La machine transforme l'énergie d'adsorption en froid thermique dans son évaporateur : La masse d'eau adsorbée est directement liée au froid produit. Pour une durée Δt , on peut donc écrire qu'une quantité adsorbée, désorbée Q s'écrit comme suit :

$$Q = \left(\frac{\Delta t}{T_f}\right) \cdot FmE \cdot M_{\max} \quad (14)$$

$$Q = \Delta t \cdot F_f \cdot FmE \cdot M_{\max} \quad (15)$$

Débit massique moyen d'eau adsorbée, désorbée durant Δt .

$$\bar{Q}_m(F_f) = \frac{Q}{\Delta t} = F_f \cdot FmE \cdot M_{\max} \quad (16)$$

Pour déterminer la fréquence optimum F_{op} qui correspond au débit massique moyen maximum \bar{Q}_{mMax} , on calcule $\bar{Q}_m'(F_f)$.

$$\bar{Q}_m(F_f) = [F_f \cdot C \cdot \ln(F_f) + D \cdot F_f] \cdot M_{\max} \quad (17)$$

Dont la dérivée est:

$$\bar{Q}_m'(F_f) = [C [\ln(F_f) + 1] + D] \cdot M_{\max} \quad (18)$$

Elle possède un maximum:

$$\bar{Q}_m'(F_f) = 0 \quad F_{op} = e^{\frac{-D}{C}} - 1 \quad (19)$$

Les calculs donnent les résultats suivants pour FmE1 et FmE2 voir [Tableau.4](#).

FmE	C	D	F_{op}
FmE1	-0.576	3,7339	240,44
FmE2	-0.378	2,4313	228,61

Tableau 4 : calcul de F_{op}

Les courbes \bar{Q}_mE1 et \bar{Q}_mE2 de la [fig.6](#) montrent bien un maximum pour $F_f = F_{op}$. Cette méthode nous permet de déterminer une fréquence optimum pour un cycle d'adsorption, désorption. Elle donne aussi le débit massique moyen maximum qui servira à calculer le cycle optimum d'une machine frigorifique à adsorption couple silica-gel/eau :

$$\bar{Q}_{mMax} = \bar{Q}_m(F_{op}) \quad (20)$$

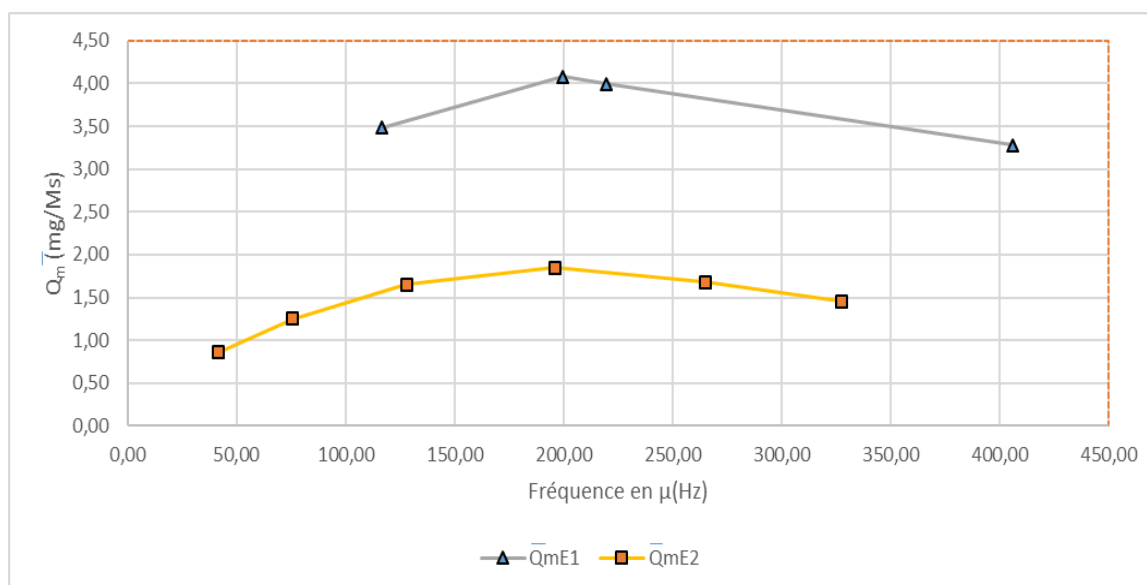


fig 6 : Débit massique moyen en fonction de F_f pour FmE1 et FmE2

6. Conclusion

La nouvelle méthode d'analyse fréquentielle nous permet de prédire la masse que peut adsorber un adsorbant à l'équilibre ou hors équilibre en fonction de la fréquence de sa température, sans avoir besoin de connaître les coefficients de diffusion qui sont présentés dans les quatre équations de E. Glueckauf. Elle nous prédit aussi une fréquence optimum pour un cycle d'adsorption, désorption, cette fréquence F_{op} correspond au débit massique moyen maximum \bar{Q}_{mMax} .

Une nouvelle expérience pour laquelle une série de mesure est en cours d'élaboration permettra d'établir une relation entre les fréquences et la porosité du matériau. Notre réflexion nous laisse à penser qu'il pourrait avoir une corrélation entre les fréquences et les tailles de pores dans le matériau. Un autre axe est en réflexion pour l'établissement d'un modèle qui considérerait le matériau comme un filtre laissant passer certaines fréquences et pas d'autres.

Références

- [1] Langmuir, Irving. « THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. » *Journal of the American Chemical Society* 40, n° 9 (September 1918): 1361-1403
- [2] Brunauer, Stephen, P H Emmett, et Edward Teller. « Adsorption of Gases in Multimolecular Layers » 60 (1938): 11.
- [3] Freundlich, Herbet. « Über die Adsorption à Lösungen ». *Zeitschrift für Physikalische Chemie (1907): Volume 57, publication 4, pages 385-470*, 1 octobre 1907.
- [4] Glueckauf, E. « Theory of Chromatography. Part 9. The "Theoretical Plate" Concept in Column Separations ». *Trans. Faraday Soc.* 51, n° 0 (1955): 34-44.

Remerciements : Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un projet européen INTERREG V A Grande Région. Programme Transfrontalier de Coopération Territoriale européennes 2014-2020. Réseau de Chambres Climatiques. RCC.