

ADSORPTION DE CO₂ PAR DES ZEOLITHES X ECHANGEES PAR DES CATIONS BIVALENTS

Amine KHELIFA^a, Abdelkrim HASNAOUT^b, Zoubir DERRICHE^c, Abdelkader BENGUEDDACH^b

^a Laboratoire des Sciences et Techniques de l' Environnement et de la Valorisation (S.T.E.V.A.), Département de chimie, Université de Mostaganem, B.P. 1001, R.P., Mostaganem 27000, Algérie.

^b Laboratoire de chimie des matériaux, Université d'Oran Es-senia, Algérie.

^c Laboratoire de physico-chimie des matériaux, U. S. T. d'Oran, Algérie.

Abstract - Adsorption of carbon dioxide by X zeolites exchanged with bivalent cations. The adsorption of carbon dioxide by X zeolites exchanged by Mg²⁺, Sr²⁺, Zn²⁺ and Cu²⁺ cations was studied by thermogravimetry. The corresponding isosteric heats of adsorption decrease with the filling of pore volume, except for Cu(63)X. This evolution of the heat indicates a specific interaction between cations present within supercages and CO₂ molecules. Several models have been used in order to describe the experimental isotherms. The best fit of sorption isotherm data was obtained with the Sips model.

Résumé - L'adsorption de CO₂ sur des zéolithes X échangées par les cations Mg²⁺, Sr²⁺, Zn²⁺ et Cu²⁺, a été étudiée par thermogravimétrie. La détermination des chaleurs isostériques montre que celles-ci décroissent, de façon spécifique à chaque cation, avec le taux de remplissage, à l'exception de Cu(63)X. Ce changement de l'évolution de la chaleur révèle une interaction spécifique entre les cations présents dans les supercages, et les molécules de CO₂. Plusieurs modèles, par la suite, ont été utilisés, en vue de décrire les isothermes expérimentales. C'est ainsi que les isothermes d'adsorption de CO₂ sur des zéolithes X échangées par des cations bivalents sont bien représentées par le modèle de Sips.

1. INTRODUCTION

Dans ce travail nous nous proposons d'étudier l'adsorption de CO₂ sur des zéolithes X échangées, à plus de 40%, par des ions Mg²⁺, Sr²⁺, Zn²⁺ et Cu²⁺, et de préciser les caractéristiques de l'adsorption (localisation, énergie, caractère homogène ou non de la surface), par le biais de la détermination des chaleurs isostériques. Une attention particulière a été portée, par la suite, sur la modélisation des isothermes d'adsorption. Dans cet ordre d'idées, diverses équations d'isothermes d'adsorption localisée et mobile, quelques-unes prenant en considération les interactions adsorbat-

Tirés-à-part : A. KHELIFA, Laboratoire S.T.E.V.A., département de chimie, Université de Mostaganem, B. P. 1001, R. P., Mostaganem 27000, Algérie.

adsorbats, sont utilisées pour décrire les isothermes expérimentales. A partir de ces modèles, des hypothèses relatives au comportement de la phase adsorbée à l'intérieur de la zéolithe seront avancées.

Le choix de la zéolithe s'explique par le fait que des zéolithes, présentant un rapport Si/Al aussi bas que celui de la NaX, ont une affinité nettement plus grande pour l'introduction de cations polyvalents. Par ailleurs, l'introduction des ions Mg^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} et Cu^{2+} dans la zéolithe, par échange cationique, modifie fortement le comportement adsorptif et/ou catalytique de ces solides. Toutefois, il a été montré au cours de travaux précédents [1, 2] ainsi que ceux de Amelitcheva et al. [3], que l'influence du cation bivalent introduit, ne devient significative qu'au-delà d'un taux d'échange de 40-50 %.

2. CONDITIONS EXPERIMENTALES

2.1. Echange ionique

La zéolithe NaX (Si/Al = 1,21) a été fournie par la firme CECA. La formule de la maille élémentaire correspondante est: $Na_{87} [(AlO_2)_{87} (SiO_2)_{105}] nH_2O$. Les opérations d'échange ionique ont été réalisées dans des pots contenant initialement 100 ml de solution aqueuse du nitrate ou du chlorure du cation à introduire et 2 g de zéolithe. L'échange durait 24 heures, sous agitation magnétique et à température ambiante. Une fois l'équilibre atteint, les solutions surnageantes ont été filtrées et les échantillons solides lavés à l'eau déminéralisée et séchés à l'étuve pendant une nuit, à 353 K. Les taux d'échange ont été déterminés à partir de la variation des concentrations cationiques en solution et dans la zéolithe, au moyen du spectromètre d'absorption atomique Perkin-Elmer 2380. Les diverses zéolithes sont désignées par $M(x)X$, où M est le cation introduit à x pourcent de la capacité d'échange totale. La détermination de cette capacité nécessite la connaissance du nombre de molécules d'eau contenu dans la maille élémentaire. La quantité d'eau a été obtenue thermogravimétriquement. Ainsi, la capacité d'échange totale est égale, pour la NaX, à 5,46 méq par gramme de zéolithe hydratée ($n = 250$).

2.2. Adsorption

Les mesures d'adsorption ont été réalisées thermogravimétriquement à l'aide de la thermobalance, Setaram, B.70. Une description détaillée de l'appareil a été décrite dans un précédent article [1]. Chaque expérience a nécessité l'utilisation d'environ 250 mg de zéolithe. Après activation des échantillons à 673 K, sous vide dynamique secondaire pendant 12 h, l'adsorption de dioxyde de carbone a été réalisée, après fixation de la température. La gamme de pressions explorée variait entre 0,5 et 400 Torr, celle de températures entre 273 et 393 K. Après introduction de CO_2 , la mesure de la pression d'équilibre nécessitait jusqu'à 3 heures d'attente, pour les premiers points de l'isotherme, tandis que pour les pressions élevées, un délai de 20 minutes suffisait. L'erreur commise pour l'adsorption de 10 mg d'adsorbat était de 1 %. Un gaz de haute pureté (>99,9 %), provenant de Sidal (France), a été utilisé.

Les différents échantillons ont été soumis à l'analyse aux rayons X, en utilisant le diffractomètre Phillips PW 1700. Aucune dégradation de réseau digne d'être relevée n'est apparue.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Isothermes d'adsorption de CO_2

Les isothermes d'adsorption de CO_2 sur NaX, Mg(46)X, Sr(52)X, Zn(62)X et Cu(63)X, représentées en coordonnées n (quantité adsorbée) = f (pression d'équilibre), sur les figures 1 à 5, sont du type I de la classification de Brunauer. Celles-ci présentent leur concavité vers l'axe des abscisses ainsi qu'un palier horizontal pour les pressions élevées, du moins à basse températures.

Cette limite se justifie en remarquant que le volume de la phase adsorbée est limité par le volume de la microporosité dans lequel se fait l'adsorption.

NaX adsorbe 5,04 mmole/g à 303 K et sous une pression de 352 Torr. Cette valeur est en bon accord avec les données rapportées [4] dans des conditions similaires. Les capacités d'adsorption de CO₂, pour les différentes zéolithes X, à 273 K et sous une pression de 300 Torr, figurent dans le *tableau I*.

Tableau I. Caractéristique d'adsorption de CO₂ à 273 K et sous 300 Torr des zéolithes utilisées.

Zéolithes	M ²⁺ (M = Mg, Sr, Zn ou Cu) Cations M ²⁺ / maille élémentaire	Molécules de CO ₂ /maille élémentaire
NaX	0,0	79,2
Mg(46)X	20,0	51,5
Sr(52)X	22,6	55,3
Zn(62)X	26,8	53,1
Cu(63)X	27,2	27,3

Sachant que les cations agissent comme centres actifs pour l'adsorption de CO₂, au moins aux faibles quantités adsorbées, leur distribution au sein des sites du réseau zéolithique détermine le comportement adsorptif de la zéolithe. En considérant le diamètre cinétique de la molécule de CO₂ (3,3 Å), par rapport à l'ouverture de la cage sodalite (2,6 Å), il a été établi que les molécules du dioxyde de carbone ne peuvent être adsorbées que dans les supercages. En conséquence, la diminution de l'affinité d'adsorption, lorsque l'on introduit les cations M²⁺ à la place de Na⁺, pourrait être attribuée à une dépopulation des sites cationiques répartis au sein de la supercage, autrement dit à une diminution de la densité cationique de la supercage, lesdits cations occupant préférentiellement les sites localisés à l'intérieur des unités sodalites (I', II') et/ou au sein du prisme hexagonal (I). Le même phénomène a été observé, dans le cas de l'adsorption de N₂ sur des Zn(x)X et Cu(x)X, [5].

3.2. Chaleur isostérique d'adsorption

La chaleur isostérique d'adsorption de CO₂ dérive de l'équation de Clausius-Clapeyron:

$$-\Delta \overline{H}_a = Q_{st} = R \left(\frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right) \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (1)$$

La chaleur isostérique (Q_{st}) est obtenue en traçant les courbes isostères: $\ln P = f\left(\frac{1}{T}\right)$, à quantités adsorbées constantes. Si Q_{st} est indépendante de la température, les courbes isostères doivent être linéaires, ce qui est le cas dans la présente étude.

L'évaluation de Q_{st} et sa variation en fonction du recouvrement de la surface fournissent des informations utiles quant à la nature énergétique de la surface et au type d'interactions adsorbat-adsorbant. En général, une nette décroissance de Q_{st}, au fur et à mesure que la quantité de CO₂ adsorbée par la zéolithe augmente, révèle une hétérogénéité des sites d'adsorption qui conduit à un recouvrement progressif des sites selon les valeurs décroissantes de la chaleur d'adsorption, tandis qu'une légère variation de Q_{st} indique une dualité entre l'interaction adsorbat-adsorbant et adsorbat-adsorbant [6]. La *figure 6* présente les courbes de la chaleur isostérique en fonction de la quantité adsorbée. Elle montre que la courbe relative à la NaX présente une décroissance continue, de 44 jusqu'à 34,5 kJ.mol⁻¹. Cette nette décroissance de la chaleur isostérique, au fur et à mesure que la quantité adsorbée augmente, est attribuée à l'interaction des ions Na⁺ avec les molécules de CO₂. Ce profil de la chaleur isostérique, ainsi obtenu, a été signalé dans plusieurs travaux [4, 7-10]. La valeur

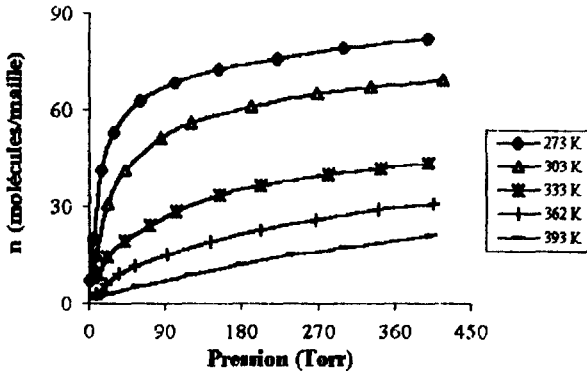


Figure 1. Isothermes d'adsorption de CO₂ sur NaX

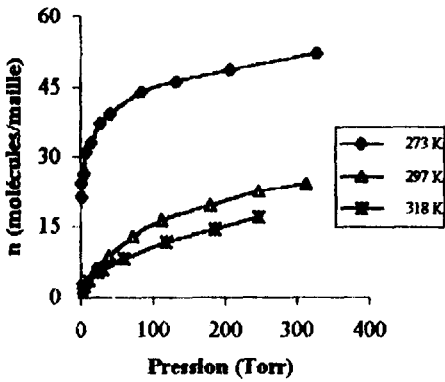


Figure 2. Isothermes d'adsorption de CO₂ sur Mg(46)X

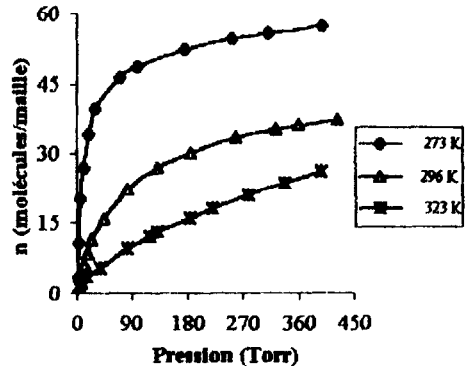


Figure 3. Isothermes d'adsorption de CO₂ sur Sr(52)X

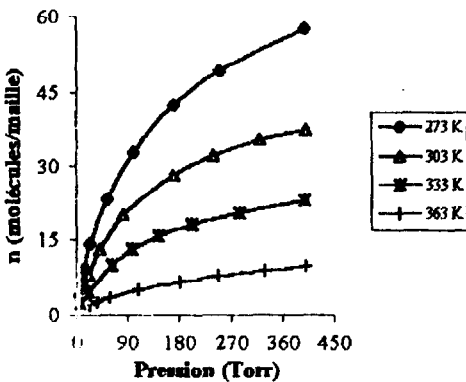


Figure 4. Isothermes d'adsorption de CO₂ sur Zn(62)X

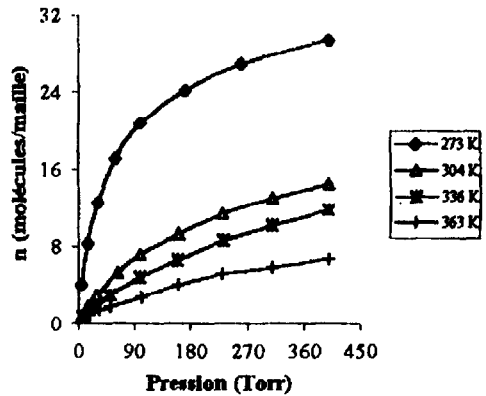


Figure 5. Isothermes d'adsorption de CO₂ sur Cu(63)X

de la chaleur isostérique de la NaX, extrapolée à quantité de CO₂ adsorbée nulle, est égale à 46 kJ.mol⁻¹. Cette valeur est en bon accord avec les résultats trouvés par plusieurs auteurs (tableau II).

Tableau II. Chaleur isostérique d'adsorption de CO₂ sur NaX à n=0.

Si/Al	Q _{st} (kJ.mol ⁻¹)	Référence
1,21	46,0	Cette étude
1,23	45,0	7
1,23	49,1	4
1,34	48,1	8
1,38	47,3	9
1,45	47,5	10

Les échantillons Mg(46)X, Sr(52)X et Zn(62)X mettent en évidence une nette décroissance de la chaleur isostérique, à mesure que la quantité adsorbée augmente. Cette évolution indique une interaction spécifique entre les cations M²⁺ (M = Mg, Sr ou Zn), présents dans les supercages, et les molécules de CO₂. En effet, dans les zéolithes déshydratées, les cations M²⁺ occupent de préférence les sites I et I' répartis au sein du prisme hexagonal et de l'unité sodalite, respectivement, jusqu'à approximativement 40-50 % de la capacité d'échange cationique totale, par unité de maille [3]. Ainsi l'échange de Na⁺ par M²⁺, à des pourcentages < 40-50%, ne conduit pas à une interaction entre les cations M²⁺ et les molécules de CO₂, comme cela a déjà été observé. Une absence d'interaction spécifique CO₂-adsorbant, relative à une zéolithe NaX échangée par Cu²⁺ et Zn²⁺, à des teneurs inférieures à 50 %, a déjà été signalée dans un travail précédent [1,2].

Les courbes relatives à Mg(46)X et Zn(62)X convergent vers la valeur de la chaleur isostérique de la NaX, extrapolée à quantité de CO₂ adsorbée nulle. Ceci montre que l'adsorption commence sur les Na⁺ accessibles, ce qui est cohérent car la chaleur isostérique est plus forte. Une telle observation n'est plus valable pour Sr(52)X, dans la mesure où l'adsorption se produirait initialement sur un petit nombre de sites énergétiques, occupés par les cations Sr²⁺. Il est à remarquer aussi que les pentes des courbes diffèrent selon la nature du cation considéré, c'est à dire selon la force de l'interaction.

Les remarques relatives aux M(x)X (M = Mg, Sr, ou Zn), ayant trait à une hétérogénéité énergétique site cationique-adsorbat, au-delà d'un taux de 50 %, ne sont plus valables pour l'échantillon Cu(63)X. Celui-ci, en effet, présente une certaine constance de la chaleur isostérique, quelle que soit la quantité de CO₂ adsorbée.

Par diffraction de rayons X, il a été montré [11] que les ions Cu²⁺, introduits à des taux élevés, occupent de façon prédominante les sites I' qui sont inaccessibles aux molécules de CO₂. Fraissard et al. [12] ont aussi trouvé que les cations Ce³⁺ et La³⁺, insérés dans la zéolithe NaX, s'établissent de préférence dans les sites inaccessibles.

Par spectroscopie IR, il a été montré que l'introduction de Cu²⁺ dans une zéolithe, entraîne la formation de (Cu-O-Cu)²⁺ [13]. La formation d'entités (Cu-O-Cu)²⁺, peu actives, au sein du réseau zéolithique, conduit à un affaiblissement de l'interaction site cationique-adsorbat, de sorte à aboutir à des zéolithes présentant une surface énergétiquement homogène.

Aucun échantillon ne met en évidence une augmentation de la chaleur isostérique, avec la quantité adsorbée, évolution indiquant une prépondérance de l'interaction adsorbat-adsorbat. Ces observations ont aussi été signalées, dans le cas de l'adsorption de CO₂ sur une zéolithe X [14], Zn(x)A [15], Cu(x)A [16], Na-ZSM-5 [4] et Na-G [17]. En fait, le caractère minoritaire des interactions adsorbat-adsorbat pourrait être dû à l'état physisorbé du CO₂, communément décrit par un complexe linéaire, conduisant à une adsorption par le bout de chaîne, c'est à dire un oxygène (18). Dans un travail précédent (19), il a été montré que les interactions adsorbat-adsorbat deviennent importantes, dans le cas de l'adsorption de C₃H₆ sur Cu(x)X, à cause des effets stériques et du fait que C₃H₆ est adsorbé par la double liaison.

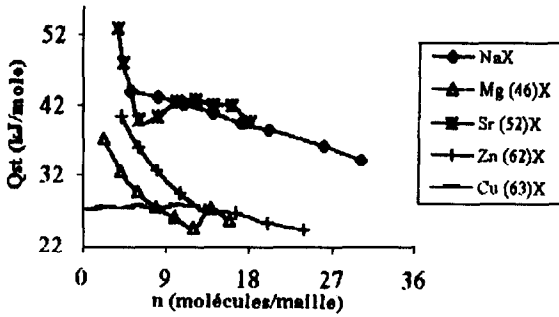


Figure 6. Chaleur isostérique d'adsorption de CO_2 sur MnaX .

3.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

3.3.1. **Modèle de Langmuir.** Langmuir, considérant les hypothèses suivantes: une surface librement atteinte, des sites localisés, sans interaction mutuelle et énergétiquement équivalents, a proposé, dans le cas d'une adsorption monomoléculaire, la formule générale suivante [20]:

$$n = n_m \cdot \frac{kp}{1 + kp} \quad (2)$$

avec n : quantité adsorbée,

n_m : quantité adsorbée à saturation,

k : coefficient dépendant de la température: $k = k_0 \exp E/RT$.

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir, en coordonnées $n/p = f(n)$, des droites. Les principaux résultats figurent dans le *tableau III*.

Tableau III. Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.

Zéolithes	T (K)	Coefficient de régression	Equation d'isotherme	Erreur relative moyenne (%)
NaX	273	0,980	$Y = -0,0669 X + 5,4123$	3,5
NaX	303	0,977	$Y = -0,0265 X + 1,9885$	3,1
Sr(52)X	296	0,991	$Y = -0,0129 X + 0,5589$	8,5
Zn(62)X	273	0,980	$Y = -0,0105 X + 0,7079$	3,2
Zn(62)X	303	0,988	$Y = -0,0102 X + 0,46$	2,5
Zn(62)X	333	0,983	$Y = -0,009 X + 0,2549$	3,4
Cu(63)X	273	0,986	$Y = -0,0224 X + 0,6936$	7,9

La représentativité d'un modèle théorique vis à vis de données expérimentales est basée sur le coefficient de régression ainsi que sur l'erreur relative moyenne.

L'erreur relative moyenne, E_{rm} , est déterminée par la relation suivante:

$$E_{rm}(\%) = \frac{100}{N_{exp}} \sum_0^{N_{exp}} \frac{|n_{exp} - n_{cal}|}{n_{exp}} \quad (3)$$

avec n_{exp} : quantité adsorbée expérimentale,

n_{cal} : quantité adsorbée calculée,

N_{exp} : nombre de données expérimentales.

Il est intéressant de remarquer que ce modèle ne décrit pas bien nos isothermes expérimentales, à l'exception des Zn(62)X ainsi que d'autre cas particuliers. L'une des hypothèses fondamentales n'étant pas satisfaite (surface énergétiquement homogène) il n'est donc pas étonnant de constater que l'équation de Langmuir, globalement, ne s'applique pas, bien que Choudhary et al. [21] ont trouvé un résultat contraire, pour les couples CO₂/NaX, CO₂/NaY et CO₂/NaM.

3.3.2. Modèle de Fowler-Guggenheim. Fowler et Guggenheim [22] ont étudié, par la thermodynamique statistique, l'adsorption monomoléculaire localisée, en introduisant les interactions entre molécules adsorbées. L'équation de ce modèle s'écrit comme suit:

$$kp = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left[\frac{zw}{RT} \theta\right] \quad (4)$$

θ : taux de recouvrement,

p : pression,

w : énergie d'interaction mutuelle entre deux molécules adsorbées sur des sites voisins,

z : nombre de sites entourant un site donné,

k : constante dépendant de la température:

$$k = k_0 \exp E/RT$$

L'équation de l'isotherme peut s'écrire également:

$$Y = \ln \frac{p[1-\theta]}{\theta} = -\ln k + \frac{zw}{RT} \frac{n}{n_m} \quad (5)$$

Si cette équation est vérifiée, on obtient en coordonnées $y = f(n)$ des droites.

Nous avons tracé $y = f(n)$ et pour les isothermes dont le modèle de Fowler-Guggenheim s'applique, les valeurs du coefficient de régression, l'erreur relative moyenne, la droite de l'isotherme théorique et zw , ont été déterminées, et rassemblées dans le *tableau IV*.

Tableau IV. Paramètres de linéarisation du modèle de Fowler-Guggenheim.

Zéolithes	T (K)	Coefficient de régression	Equation d'isotherme	Erreur relative moyenne (%)	zw (kJ.mol ⁻¹)
NaX	333	0,992	Y= 0,0402 X + 4,0435	5,5	+ 9,23
NaX	362	0,985	Y= 0,0364 X + 5,2764	8,5	+ 8,21
Mg(46)X	273	0,991	Y= 0,1333 X - 1,2737	6,3	+ 27,71
Zn(62)X	273	0,982	Y= 0,0121 X + 4,7688	6,7	+ 2,51
Zn(62)X	303	0,986	Y= 0,0297 X + 5,0544	6,3	+ 6,37
Zn(62)X	333	0,975	Y= 0,0539 X + 5,5813	10,4	+ 11,84
Zn(62)X	363	0,986	Y= 0,1393 X + 6,5673	9,9	+ 31,45
Cu(63)X	304	0,995	Y= 0,0817 X + 6,4051	8,0	+ 17,53

Le modèle de Fowler-Guggenheim permet d'avoir une bonne représentation des isothermes d'adsorption CO₂-Zn(62)X. L'énergie d'interaction, zw , est dans tous les cas positive, donc il y a répulsion entre les molécules adsorbées. L'augmentation de l'énergie d'interaction avec la température, pour Zn(62)X, pourrait s'expliquer par l'agitation thermique des molécules adsorbées.

Pour le reste des échantillons, la validité de ce modèle semble limitée, à l'instar du modèle de Langmuir. Ces échantillons ont été éliminés sur la base d'un coefficient de régression inférieur à 0,970 ainsi qu'une erreur relative moyenne nettement supérieure à 10 %. La validité quelque peu restreinte de ce modèle pourrait être due, comme mentionné auparavant, à l'état physisorbé du CO₂:

une adsorption par le bout de chaîne ne peut que minorer les interactions adsorbat-adsorbat, contrairement à l'hypothèse fondamentale de ce modèle.

3.3.3. **Modèle de Hill-De Boer.** Hill [23] et De Boer [24] ont donné une équation de l'isotherme d'adsorption, qui tient compte des interactions et de la mobilité de la phase adsorbée:

$$k_1 p = \frac{\theta}{1-\theta} \exp \left[\frac{\theta}{1-\theta} - \frac{k_2}{RT} \theta \right] \quad (6)$$

où : $k_1 = k_{01} \exp \left[\frac{E_1}{RT} \right]$ représente les interactions adsorbat-adsorbant et k_2 est la constante d'interaction adsorbat-adsorbat.

Cette équation s'écrit également:

$$y = \ln \frac{p[1-\theta]}{\theta} - \frac{\theta}{1-\theta} = -\ln k_1 - \frac{k_2}{RT} \theta \quad (7)$$

Si l'équation de Hill-De Boer est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées $y = f(n)$ des droites. Les paramètres déterminés figurent dans le *tableau V*.

Tableau V. Paramètres de linéarisation du modèle de Hill-De Boer.

Zéolithes	T (K)	Coefficient de régression	Equation d'isotherme	Erreur relative moyenne (%)	k_2 (kJ.mol ⁻¹)
Mg(46)X	273	0,972	Y = 0,1009 X - 0,816	7,1	- 20,97
Zn(62)X	363	0,982	Y = 0,1235 X + 6,5729	10,3	- 27,88
Cu(63)X	304	0,991	Y = 0,0674 X + 6,411	1,5	- 14,46

Dans tous les cas, il faut remarquer que la constante k_2 est négative, ce qui indiquerait une répulsion entre les molécules adsorbées [24]. La même observation a été faite dans le cas du modèle de Fowler-Guggenheim. Ainsi s'il existe une interaction entre les molécules adsorbées: elle ne pourra être que répulsive. Les points expérimentaux sont bien représentés par le modèle de Hill-De Boer, uniquement pour trois isothermes. La très faible représentativité de ce modèle vis à vis de nos isothermes résiderait dans les hypothèses de cette équation: la mobilité de la phase adsorbée est fort improbable, du moins à faible quantité adsorbée, au vue de l'évolution de la chaleur isostérique.

3.3.4. **Modèle de Freundlich.** Dans de nombreux cas, il est possible de représenter les isothermes expérimentales, à l'aide de la formule empirique suivante:

$$n = k p^m \quad (8)$$

avec n : la quantité de gaz adsorbé,

p : la pression à l'équilibre,

k et m : des constantes expérimentales positives, fonction de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant.

La linéarisation de ce modèle nécessite le tracé de la courbe: $\ln n = f(\ln p)$, tandis que les paramètres figurent dans le *tableau VI*.

Tableau VI. Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.

Zéolithes	T (K)	Coefficient de régression	Equation d'isotherme	Erreur relative moyenne (%)
NaX	333	0,985	$Y = 0,4189 X + 1,3434$	5,4
NaX	362	0,986	$Y = 0,5953 X - 0,0473$	7,3
NaX	393	0,999	$Y = 0,735 X - 1,3389$	2,3
Mg(46)X	273	0,996	$Y = 0,1588 X + 3,0552$	1,6
Mg(46)X	297	0,981	$Y = 0,502 X + 0,3288$	8,6
Mg(46)X	318	0,993	$Y = 0,4978 X + 0,0542$	9,3
Sr(52)X	323	0,992	$Y = 0,589 X - 0,3135$	5,8
Zn(62)X	273	0,974	$Y = 0,6205 X + 0,521$	12,5
Zn(62)X	333	0,978	$Y = 0,6127 X - 0,3763$	9,3
Zn(62)X	363	0,998	$Y = 0,5661 X - 1,0793$	2,3
Cu(63)X	304	0,990	$Y = 0,6878 X - 1,3143$	8,3
Cu(63)X	336	0,998	$Y = 0,725 X - 1,8216$	3,7
Cu(63)X	363	0,998	$Y = 0,6541 X - 1,9831$	4,3

Globalement le modèle s'applique, sauf qu'il s'agit d'une équation empirique qui ne repose pas sur une assise théorique. Dans cet ordre d'idées, nous avons pensé à un modèle qui s'approche de celui de Freundlich : le modèle de Sips.

3.3.5. **Modèle de Sips.** Ce modèle, valable pour une adsorption localisée sans interaction adsorbat-adsorbat, a pour équation [25]:

$$\theta = \frac{AP^c}{(1 + AP^c)} \tag{9}$$

- avec A et c : constantes,
- P : pression d'équilibre,
- θ : taux de recouvrement.

La différence avec le modèle de Langmuir est que, dans ce modèle, il n'est plus question d'une interaction centre adsorbant-adsorbat de type 1:1.

Dans le domaine de faible pression, cette équation se réduit à celle de Freundlich. Si l'équation de Sips est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées $\log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = f(\log P)$ des droites, sachant que la linéarisation de ce modèle aboutit à une équation du type:

$$\log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \log A + c \log P \tag{10}$$

Pour différentes températures, la courbe $\log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = f(\log P)$ a été tracée, le coefficient de régression, l'équation de l'isotherme, l'erreur relative moyenne, A et c , ont été déterminés, et rassemblés dans le *tableau VII*.

Tableau VII. Paramètres de linéarisation du modèle de Sips.

Zéolithes	T (K)	Coefficient de régression	Equation d'isotherme	Erreur relative moyenne (%)	A (Torr ^{-c})	c
NaX	273	0,994	Y=0,7953X-1,1103	4,3	0,0776	0,7953
NaX	303	0,987	Y=0,8175X-1,4408	6,2	0,0362	0,8175
NaX	333	0,999	Y=0,6087X-1,4816	1,3	0,0330	0,6087
NaX	362	0,997	Y=0,7254X-2,0258	3,2	0,0094	0,7254
NaX	393	0,998	Y=0,8184X-2,5199	3,2	0,0030	0,8184
Mg(46)X	273	0,998	Y=0,261X-0,5435	1,0	0,2861	0,2610
Mg(46)X	297	0,979	Y=0,563X-1,8211	9,4	0,0151	0,5630
Mg(46)X	318	0,991	Y=0,5406X-1,9089	5,6	0,0123	0,5406
Sr(52)X	296	0,970	Y=0,631X-1,7297	12,7	0,0186	0,6310
Sr(52)X	323	0,986	Y=0,661X-2,1012	8,3	0,0079	0,6610
Zn(62)X	273	0,998	Y=0,843X-1,9435	3,7	0,0114	0,8430
Zn(62)X	303	0,993	Y=0,7273X-1,9515	4,8	0,0112	0,7273
Zn(62)X	333	0,988	Y=0,6976X-2,1456	6,1	0,0072	0,6976
Zn(62)X	363	0,999	Y=0,6065X-2,3884	1,7	0,0041	0,6065
Cu(63)X	304	0,994	Y=0,7299X-2,5357	6,5	0,0029	0,7299
Cu(63)X	336	0,999	Y=0,7641X-2,7283	2,1	0,0019	0,7641
Cu(63)X	363	0,998	Y=0,6808X-2,7654	2,5	0,0017	0,6808

La détermination de ces paramètres a permis de calculer les isothermes théoriques et de les comparer à l'expérience (*figures 7 à 11*). L'équation de Sips permet d'avoir une bonne représentation des isothermes d'adsorption CO₂-MNaX. Un bon accord, entre les isothermes expérimentales et le modèle de Sips, a aussi été trouvé, dans le cas de l'adsorption de CO₂ sur NaY et La(x)Y [26] et de NH₃ sur Co(x)A et Y(x)L [27].

La constante A pourrait être considérée comme étant représentative de la "force" d'adsorption. Plus la valeur de A est grande et plus l'interaction centre adsorbant-adsorbé est forte, du moins pour les faibles quantités adsorbées. Au fur et à mesure que la température augmente, A diminue (*tableau VII*), indiquant une interaction adsorbé-adsorbant de plus en plus faible. Avec l'augmentation de la température, l'agitation thermique des molécules adsorbées, au sein des cavités zéolithiques, augmente. La phase adsorbée aurait ainsi une plus grande propension à la mobilité à l'intérieur de la zéolithe, au détriment de l'interaction site-adsorbé.

Lorsque la constante c est égale à 1, l'équation de Sips se réduit à celle de Langmuir. Dans cet ordre d'idées, l'écart par rapport à 1, peut être considéré comme étant une mesure de la déviation du modèle de Sips vis à vis de celui de Langmuir. Il est raisonnable d'admettre que cette déviation consiste, du point de vue phénoménologique, en l'existence d'interactions adsorbé-adsorbé. Pour l'ensemble des isothermes où le modèle de Sips s'applique, c est inférieure à l'unité. Ceci montrerait que la phase adsorbée, à faible quantité, est localisée sur des centres d'adsorption, et qu'elle est sujette à des interactions adsorbé-adsorbé minoritaires. Ces interactions adsorbé-adsorbé pourraient être à caractère répulsif, en se basant sur les conclusions issues des modèles de Fowler-Guggenheim et Hill-De Boer.

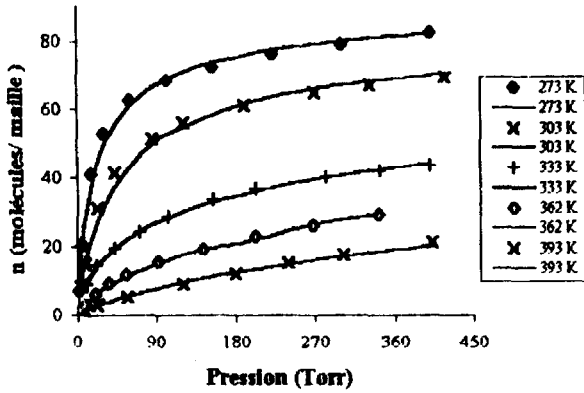


Figure 7. Isothermes selon le modèle de Sips (—), et données expérimentales pour NaX

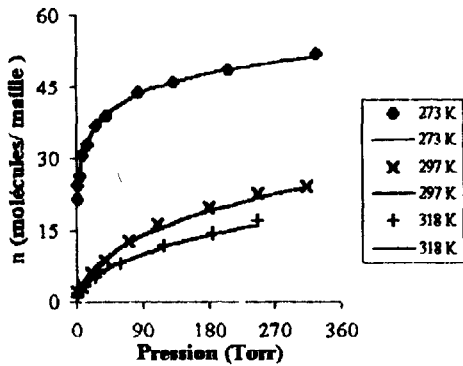


Figure 8. Isothermes selon le modèle de Sips (—), et données expérimentales pour Mg(46)X

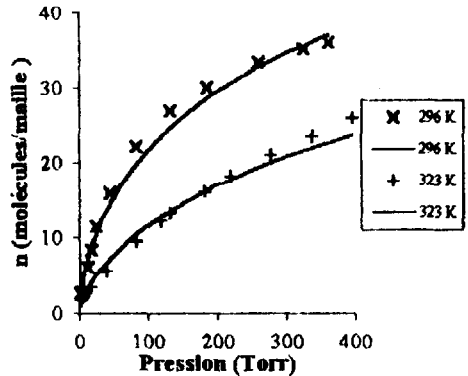


Figure 9. Isothermes selon le modèle de Sips (—), et données expérimentales pour Sr(52)X

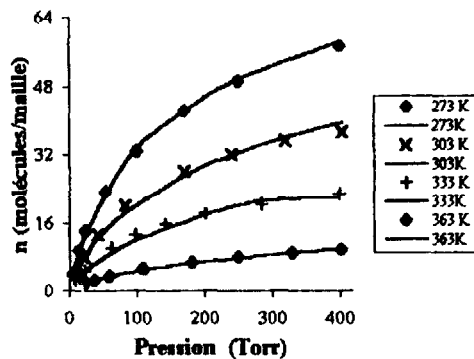


Figure 10. Isothermes selon le modèle de Sips (—), et données expérimentales pour Zn(62)X

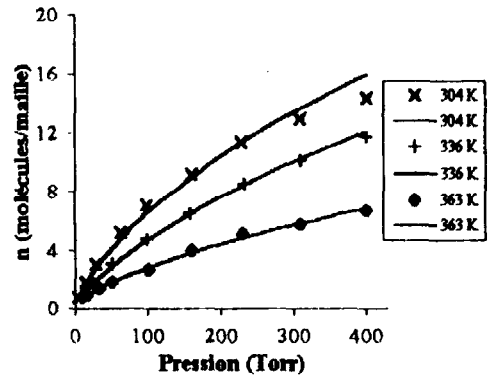


Figure 11. Isothermes selon le modèle de Sips (—), et données expérimentales pour Cu(63)X

4. CONCLUSION

Le but essentiel de cette étude a été la recherche d'un modèle reposant sur une assise théorique et vérifiant les conclusions obtenues à partir de la détermination des chaleurs isostériques. C'est ainsi que les isothermes d'adsorption de CO₂ sur des zéolithes X échangées par des cations bivalents sont bien représentées par le modèle de Sips. Par ailleurs la phase adsorbée, à faible quantité, est localisée sur des centres d'adsorption, et est sujette à des interactions adsorbat-adsorbat minoritaires. Ces interactions adsorbat-adsorbat pourraient être à caractère répulsif.

5. BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Khelifa, Z. Derriche, A. Bengueddach, *Microp. and Mesop. Mat.*, 32 (1999) 199.
- [2] A. Khelifa, Z. Derriche, A. Bengueddach, *J. Soc. Alg. Chim*, 9 (1) (1999) 25.
- [3] T.M. Amelitcheva, A.G. Bezus, L.L. Bogomolova, A.V. Kiselev, N.K. Shoniya, M. Shubayeva, S.P. Zhdanov, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 74 (1978) 30.
- [4] J.A. Dunne, M. Rao, S. Sircar, R.J. Gorte, A.L. Myers, *Langmuir* 12 (1996) 5896.
- [5] A. Khelifa, Z. Derriche, A. Bengueddach, *J. Soc. Alg. Chim*, 8 (2) (1998) 165.
- [6] J.A. Dunne, R. Mariwala, M. Rao, S. Sircar, R.J. Gorte, A.L. Myers, *Langmuir* 12 (1996) 5888.
- [7] J.L. Ginoux, Thèse d'Etat, Grenoble, 1983.
- [8] R.M. Barrer, R.M. Gibbons, *Trans. Faraday Soc.* 61 (1965) 948.
- [9] Avgul, B.G. Aristov, A.V. Kiselev, L.Ya. Kurdyukova, *Russ. J. Phys. Chem.*; 42 (1968) 1424.
- [10] S.S. Khvoshchev, A.V. Zverev, *J. Colloid Interface Sci.* 144(2) (1991) 571.
- [11] P. Gallezot, Y. Bentaarit, B. Imelik, *J. Catal.* 26 (1972) 295.
- [12] J.G. Kim, T. Kompany, R. Ryoo, T. Ito, J. Fraissard, *Zeolites* 14 (1994) 427.
- [13] C. Naccache, Y. Bentaarit, *Zeolites: Science and Technology*, F. Ramoa Ribeiro et al. Ed., (1984) 373.
- [14] E.A. Vasil'eva, S.S. Khvoshchev, I.V. Karetina, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 9 (1984) 1942.
- [15] D. Amari, J.L. Ginoux, L. Bonnetain, *J. Chim. Phys.* 87 (1990) 1083.
- [16] D. Amari, J.L. Ginoux, L. Bonnetain, *J. Thermal Anal.* 37 (1991) 2507.
- [17] S.S. Khvoshchev, A.V. Zverev, *Zeolites* 11 (1991) 742.
- [18] L.H. Little, A. Amberg, *Can. J. Chem.* 40 (1962) 1957.
- [19] A. Khelifa, Z. Derriche, A. Bengueddach, *Appl. Catal. A: General*, 178 (1999) 61.
- [20] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 38 (1916) 2221.
- [21] V.R. Choudhary, S. Mayadevi, A.P. Singh, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 91 (1995) 2935.
- [22] R.H. Fowler, E.A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, (1965).
- [23] T.L. Hill, *J. Chem. Phys.*, 14 (1946) 1441.
- [24] J.H. De Boer, *The Dynamical Character of Adsorption*, Oxford University Press, Oxford (1953).
- [25] R. Sips, *J. Chem. Phys.*, 16 (1948) 491.
- [26] V.P. Shiralkar, S.B. Kulkarni, *Zeolites* 4 (1984) 329.
- [27] B. Coughlan, P.M. Larkin, *Proc. Roy. Irish Acad. Chem. Centenary Issue*, 77B (1977) 383.