

Introduction à la diffusion dans les solides nanoporeux

Approche macroscopique et limites.

Jean Pierre Bellat

Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne ICB UMR 6303 CNRS

Université de Bourgogne

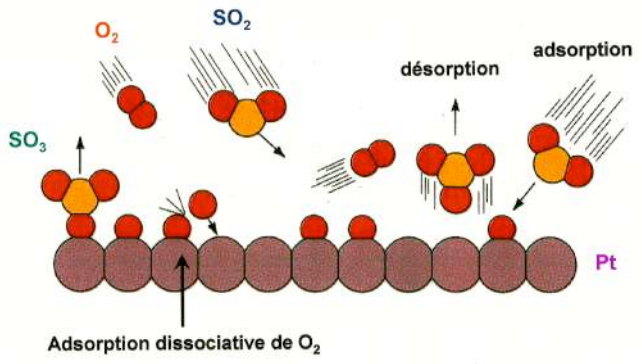
9 A. Savary BP 47870 21078 Dijon Cedex

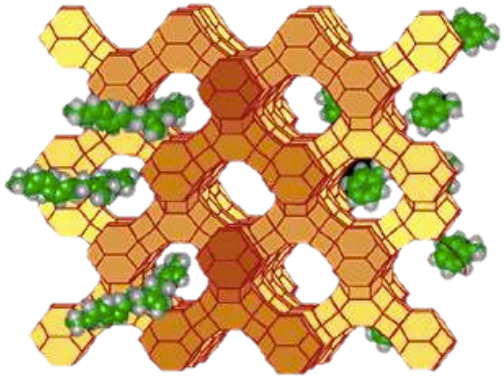
Adsorption sur Solides Poreux

INTRODUCTION

Pourquoi étudier la diffusion ?

Applications des solides poreux : catalyse hétérogène et séparation





Phénomènes de transports de matière dans les pores vers

les sites catalytiques et/ou d'adsorption

(diffusion intracristalline et intercristalline)

Résistances aux transferts de matière

Diffusion intercristalline

Diffusion intracristalline

Processus limitant ?

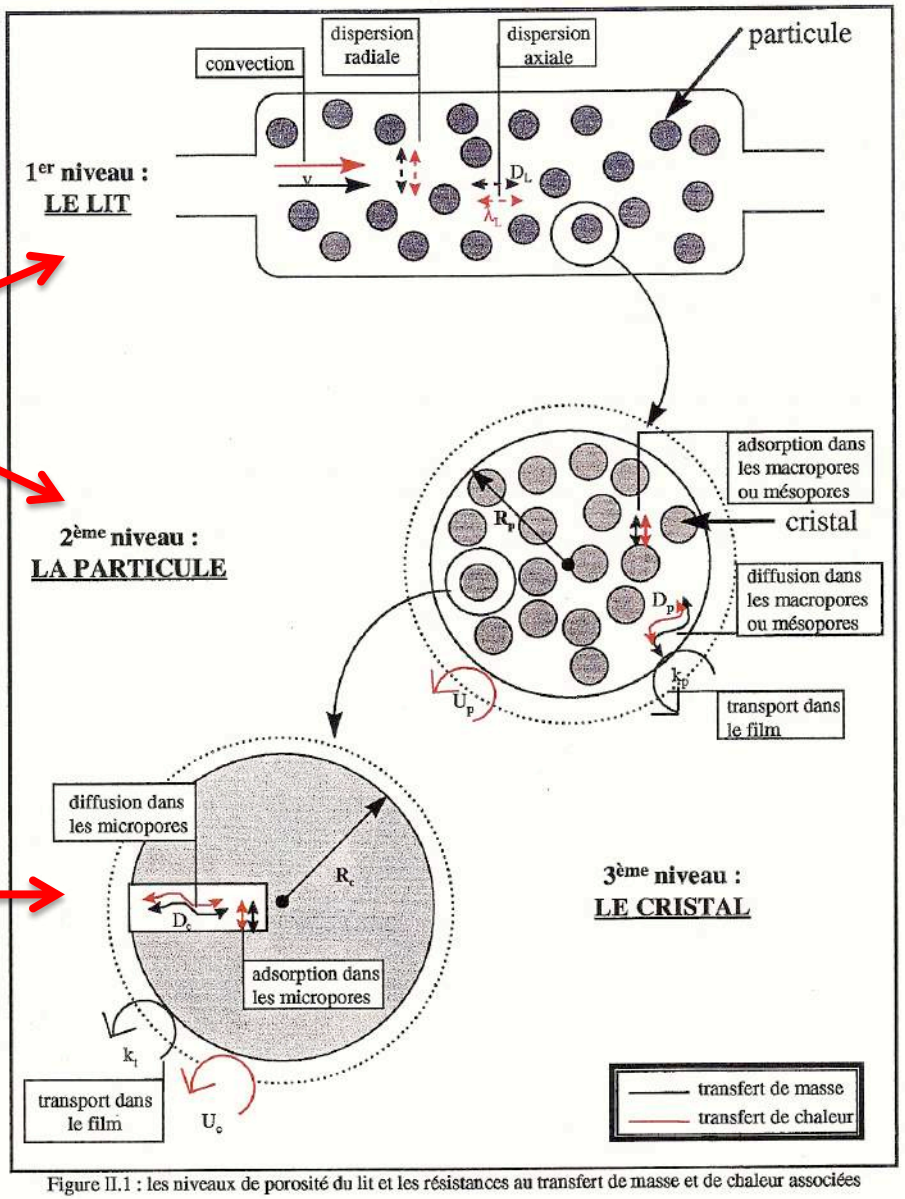


Figure II.1 : les niveaux de porosité du lit et les résistances au transfert de masse et de chaleur associées

E. Jolimaitre, Etude et modélisation du transfert de matière dans les zéolithes MFI. Application à la séparation des hydrocarbures saturés mono- et di-branchés, Thèse Université Lyon 1999.

→ **Nécessité d'étudier la cinétique des processus d'adsorption pour :**

Raison économique : procédés rapides (time is money)

Raisons Fondamentales :

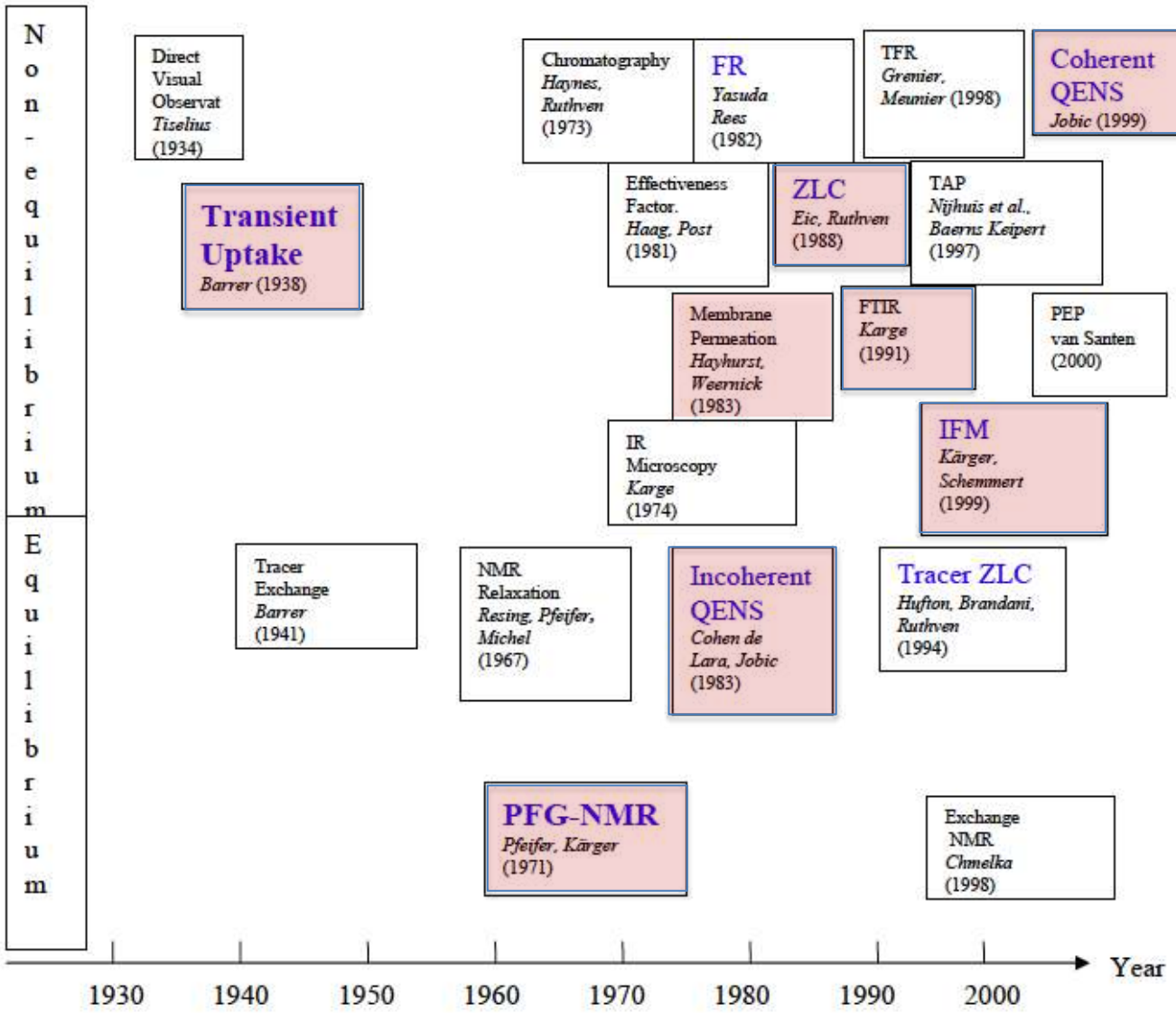
- comprendre les phénomènes de transport (coefficients de diffusion, chemins de diffusion, résistances aux transferts de matière…)

- optimiser la porosité (connectivité), la morphologie, la mise en forme pour améliorer la diffusion ou la rendre plus sélective…

→ **Focaliser sur la diffusion intracristalline dans les nanopores du matériau (configurational diffusion)**

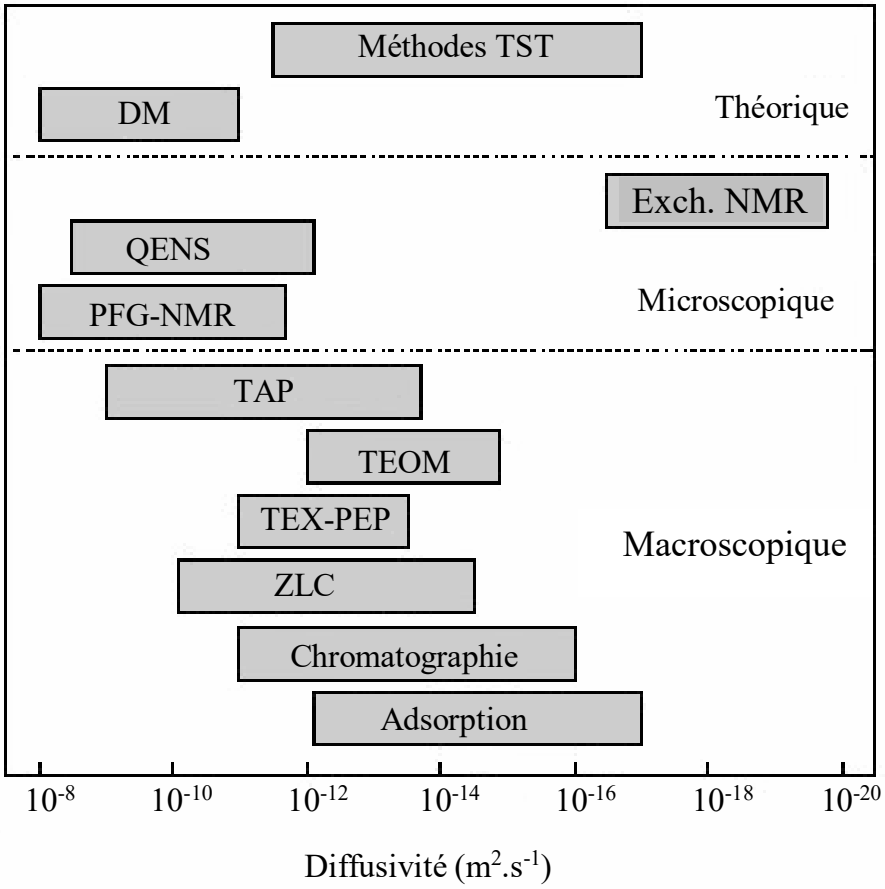
TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Historique des diverses techniques expérimentales



S. Brandani, FOA-9 Giardini-Naxos, Sicily, 2009.

Domaine de coefficient de diffusion mesurable



TST : Transition State Theory

DM : Dynamique Moléculaire

Exch. NMR : Exchange Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

QENS : Quasi Elastic Neutron Scattering

PFG-NMR : Pulse Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

TAP : Temporal Analysis

TEOM : Tapered Element Oscillating Microbalance

TEX-PEP : Tracer Exchange Positron Emission Profiling

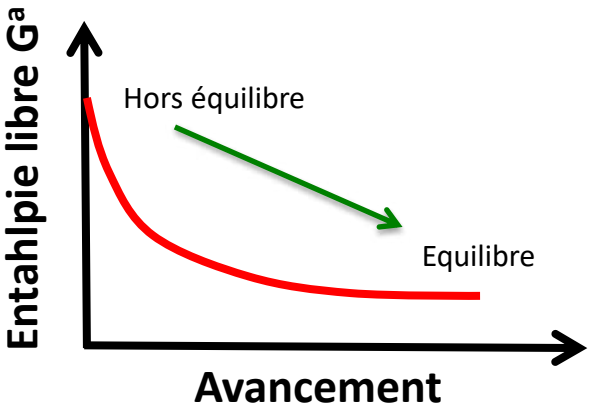
ZLC : Zero Length Column

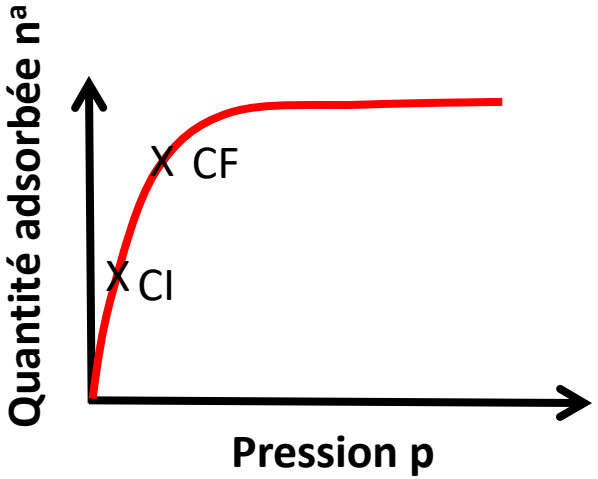
(pour une taille de cristal de zéolithe de 10 µm)

D. Schuring, Diffusion in zeolite: a microscopic understanding. PhD Thesis, Technische Universiteit, Eindhoven, (2002).

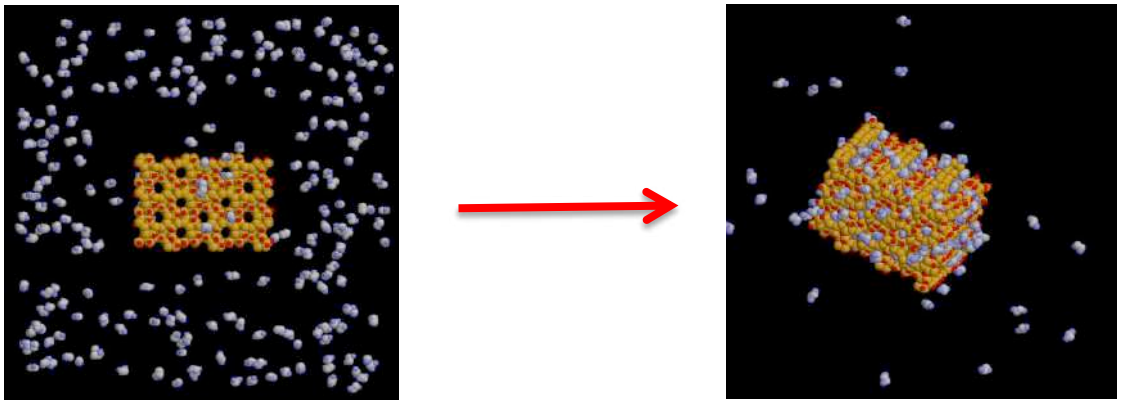
Principe des techniques macroscopiques : ATG, Manometry, ZLC…

Principe de l'approche transitoire : suivi de l'évolution temporelle du système gaz / adsorbant initialement hors équilibre vers l'état d'équilibre.



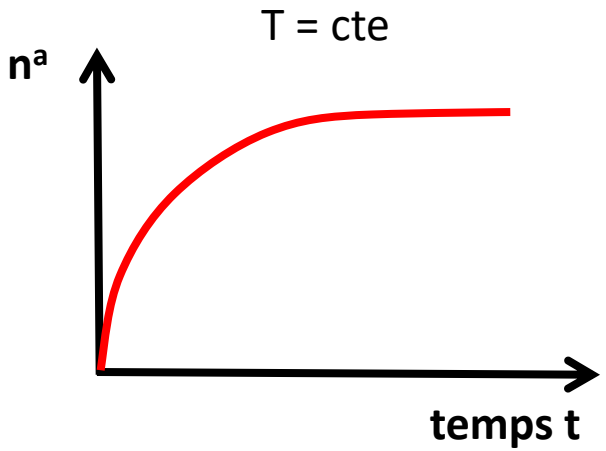


Hors équilibre



Equilibre

Mesure de la quantité adsorbée en fonction de t ou profil de concentration de l'adsorbat en fonction de t à température constante.



Résolution de la seconde loi de Fick pour accéder à D :


Adolf Fick, 1829-1901

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(\mathrm{div}(\mathrm{grad}C) = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

D = coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$)

- par méthode analytique

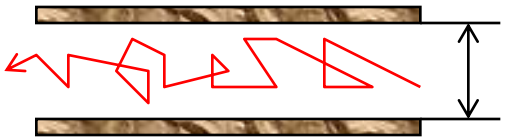
- par méthode numérique (différences finies, éléments finis)

Importance des conditions initiales et aux limites sur le choix de la technique et de la procédure expérimentale.

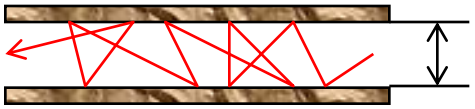
Influence de la taille des pores sur le mode de diffusion

d : diamètre du pore

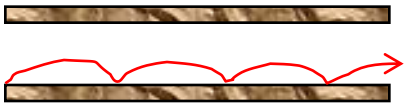
λ : libre parcours moyen



d > λ Diffusion moléculaire



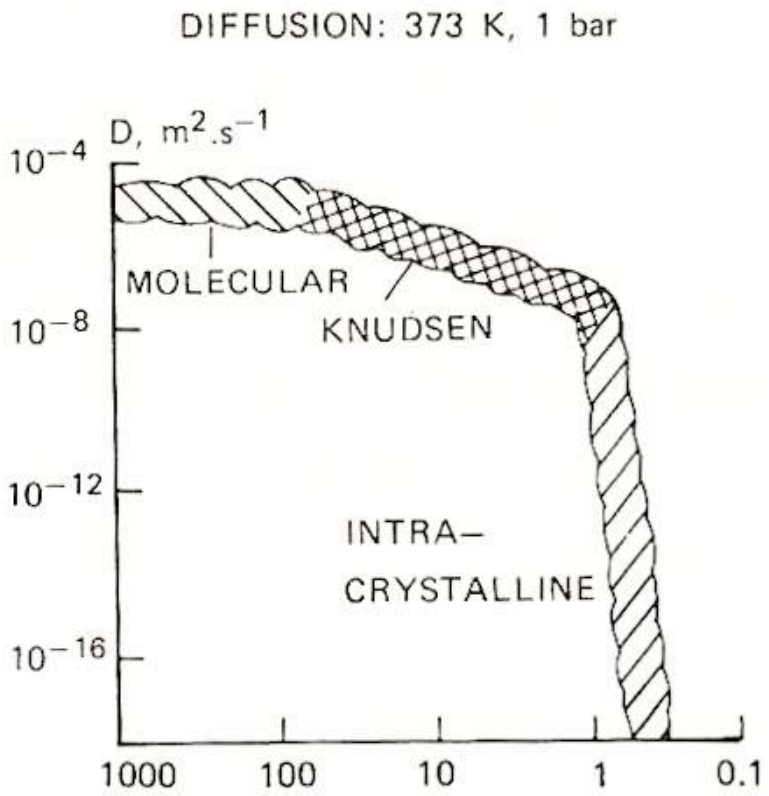
d < λ Diffusion de Knudsen



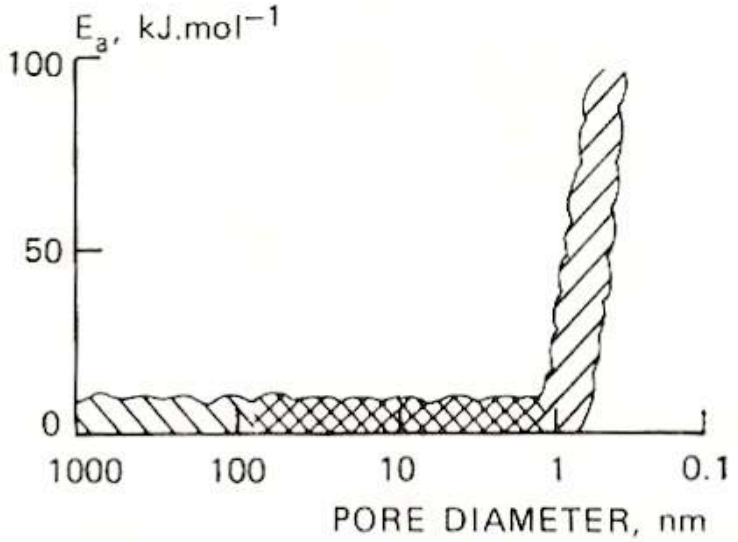
Diffusion de surface

(diffusion par sauts dans des micropores)

Effet de la taille du pore sur le coefficient de diffusion D et l'énergie d'actication E_a



$$D = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$



$D_{intracristallin} < 10^{-8}$ m².s⁻¹

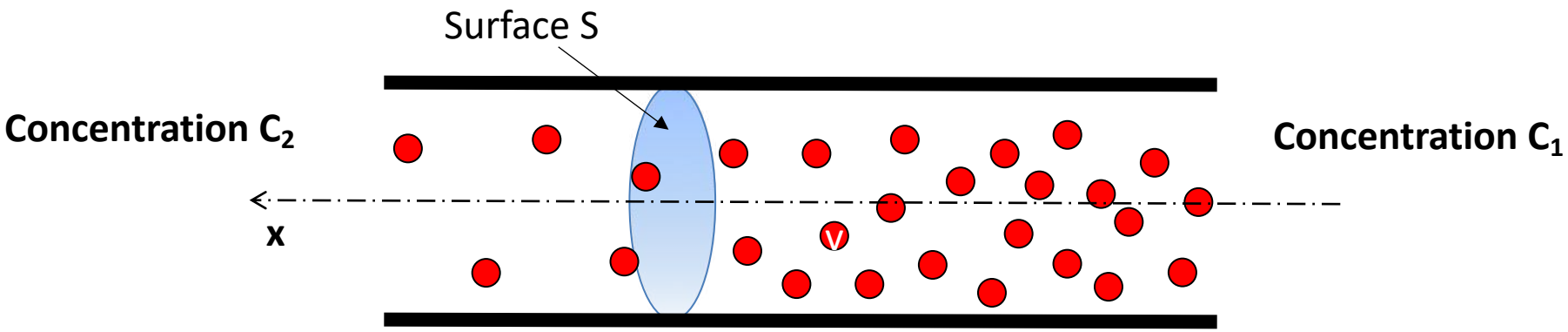
D.M. Ruthven and M.F.M. Post, Introduction to zeolites Science and Practice, Studies in Surface Science and Catalysis 137 (2001) 525 Elsevier.

ASPECT THEORIQUE

DEFINITION DES GRANDEURS CARACTERISTIQUES DE DIFFUSION

Définitions – Qu'entend-on par coefficient de diffusion ?

Flux de matière dans un canal de section S : $J = \frac{N}{St}$ **(mol.m^{-2}.s^{-1})**



→ **Système hors équilibre : $C_1 > C_2$**

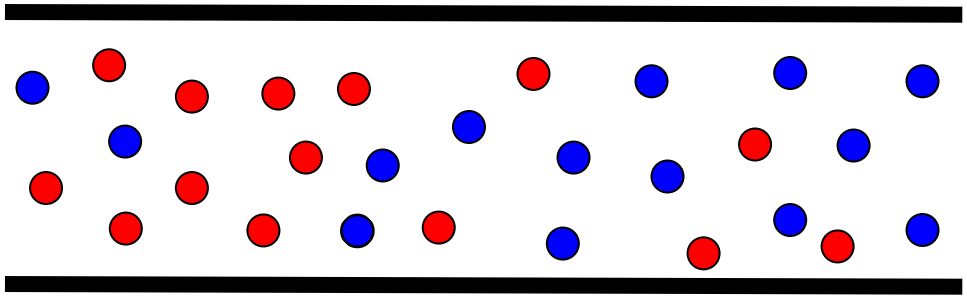
1ère loi de Fick :

$$J = -D_T \mathrm{grad}(C) = -D_T \nabla C = -D_T \frac{\partial C}{\partial x}$$

D_T : coefficient de diffusion ou de transport (transport diffusion) ou de transfert de masse

Système à l'équilibre thermodynamique : $C_1 = C_2$

Molécules identiques marquées en rouge et en bleue



Agitation des molécules par mouvement Brownien

Possibilité de définir deux flux de molécules : J_R et J_B

A l'équilibre le flux total est nul : $J = J_R + J_B = 0$

1ère loi de Fick :

$$J_R = -D_R \frac{\partial C_R}{\partial x} = -D_S \nabla C_R$$

D_S = coefficient d'autodiffusion (self diffusion coefficient)

Remarques :

- **A dilution infinie $D_T = D_S$**

Assez restrictif car souvent $D_T \neq D_s$ même à faible remplissage des micropores

- **Relation d'Einstein : milieu isotrope**

1 dimension : $$\left\langle x^2(t)\right\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \frac{e^{-\frac{x^2}{4D_s t}}}{\sqrt{4\pi D_S t}} dx = 2D_S t$$

3 dimensions : $$\left\langle r^2(t)\right\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} r^2 \frac{e^{-\frac{r^2}{4D_s t}}}{(4\pi D_S t)^{3/2}} dr = 6D_S t$$

Méthode du déplacement carré moyen (mean square displacement) utilisée en dynamique moléculaire :

$$D_S = \lim_{t\to\infty} \frac{\left\langle r(t) - r(0)\right\rangle^2}{6t}$$

J. Kärger and D.M. Ruthven, Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids, 1992, J. Wiley & Sons, New York.

Force motrice diffusante : le gradient de potentiel chimique

Si la diffusion résulte de l'évolution d'un système hors équilibre, la force motrice est plus le gradient de potentiel chimique que le gradient de concentration.

Einstein : relation entre gradient de potentiel chimique et forces de friction

$$fv^a = -\frac{d\mu^a}{dx}$$ avec f le coefficient de friction et v^a la vitesse des molécules adsorbées

$$J = C^a v^a$$

$$\mu^a = \mu^g = \mu^{g^\circ} + RTLn\frac{p}{p^\circ}$$

$$d\mu^a = RTdLnp \quad \text{et} \quad dLnC^a = \frac{dC^a}{C^a}$$

$$J = -\frac{RT}{f}\frac{dLnp}{dLnC^a}\frac{dC}{dx}$$

$$J = -D_T\frac{dC^a}{dx}$$

$$D_T = \frac{RT}{f}\frac{dLnp}{dLnC^a} = D_o\Gamma$$

$$D_o = \frac{RT}{f}$$

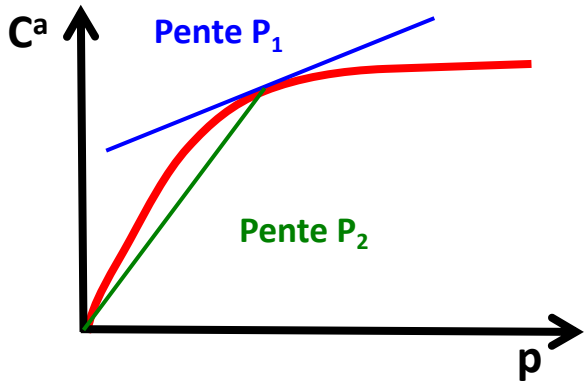
$$\Gamma = \frac{dLnp}{dLnC^a}$$

D_o = coefficient de transport corrigé du facteur thermodynamique Γ.

Il est relié à la mobilité des molécules dans les micropores.

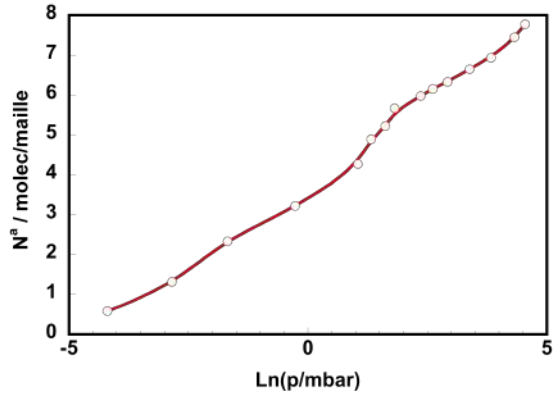
Détermination du facteur thermodynamique Γ

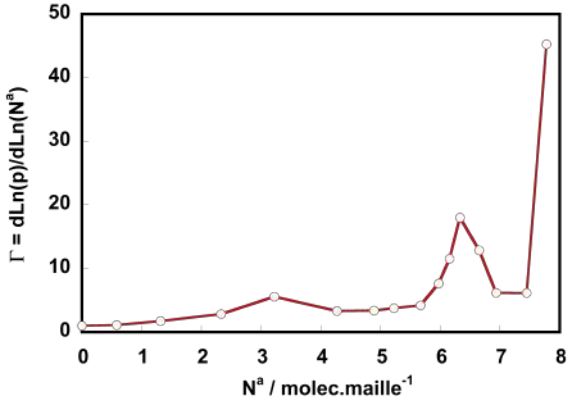
Directement sur l'isotherme d'adsorption



$$\Gamma = \frac{dLnp}{dLnC^a} = \frac{dp}{dC^a}\frac{C^a}{p} = \frac{P_2}{P_1}$$

Par dérivation numérique de l'isotherme d'adsorption





Par dérivation analytique d'un modèle d'adsorption

Ex : Langmuir

$$\theta = \frac{K_L p}{1 + K_L p}$$

$$\Gamma = \frac{1}{1-\theta}$$

Remarque : Thermodynamique irréversible et formalisme de Onsager

Onsager : $$J = -LC^a \frac{d\mu^a}{dx}$$

$$J = -LC^a \frac{d\mu^a}{dC^a} \frac{dC^a}{dx}$$

$$J = -LRT \frac{dLnp}{dLnC^a} \frac{dC^a}{dx}$$

Fick : $$J = -D_T \frac{dC^a}{dx}$$

$$D_T = LRT \frac{dLnp}{dLnC^a} = D_o \frac{dLnp}{dLnC^a} = \frac{RT}{f} \frac{dLnp}{dLnC^a}$$

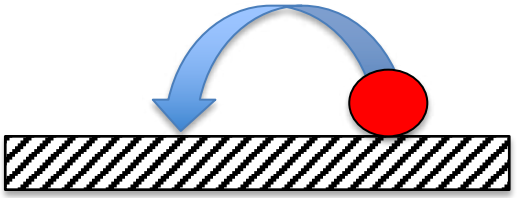
$$L = \frac{1}{f}$$ (mobilité en $mol.m^{-2}.J^{-1}.s^{-1}$)

Relation entre D_T , D_o et D_S ?

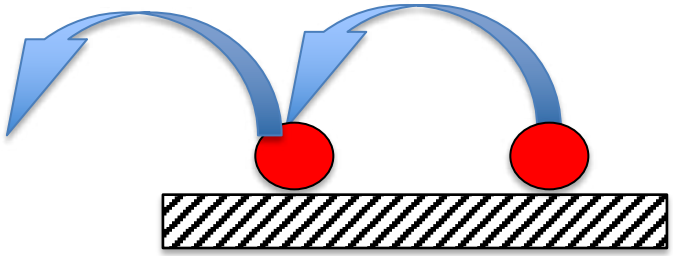
Relation proposée par Krishna dans le formalisme de Stefan – Maxwell.

$$\frac{1}{D_s} = \frac{1-\theta}{D_{SMV}} + \frac{\theta}{D_{SME}}$$

diffusion sur sites vacants
($D_{SMV} = D_o$)



diffusion sur sites occupés
(contre diffusion)

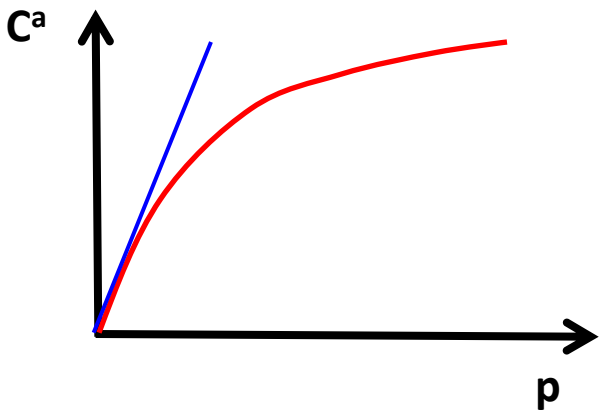


A dilution infinie (faible taux de remplissage $\theta \rightarrow 0$) :

$$D_S = D_{SMV} = D_o$$

R. Krishna and J.A. Wesselingh, Chem. Eng. Sci. 6 (1997) 861 - 911

A faible remplissage, domaine de la loi de Henry : $\theta \rightarrow 0$, $C^a \rightarrow 0$ quand $p \rightarrow 0$



$$D_T = D_o \frac{dLnp}{dLnC^a}$$

Loi de Henry : $C^a = K_H p$

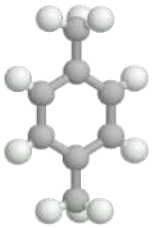
$$\frac{dLnp}{dLnC^a} = 1$$

$$D_T = D_o = D_S = D_{SMV}$$

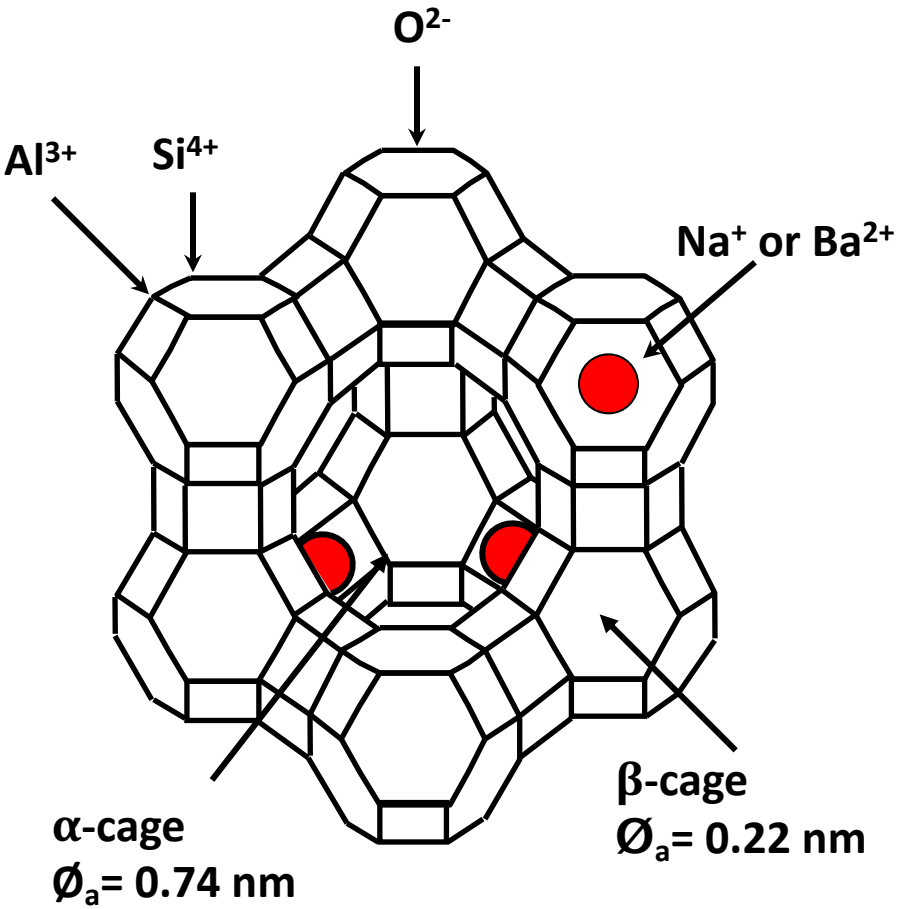
A dilution infinie (faible remplissage)

EXEMPLES DE MESURES DE COEFFICIENTS DE DIFFUSION SELON DIVERSES TECHNIQUES

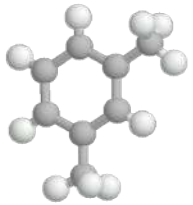
ATG en système ouvert : diffusion des xylènes dans les zéolithes FAU



p-xylène

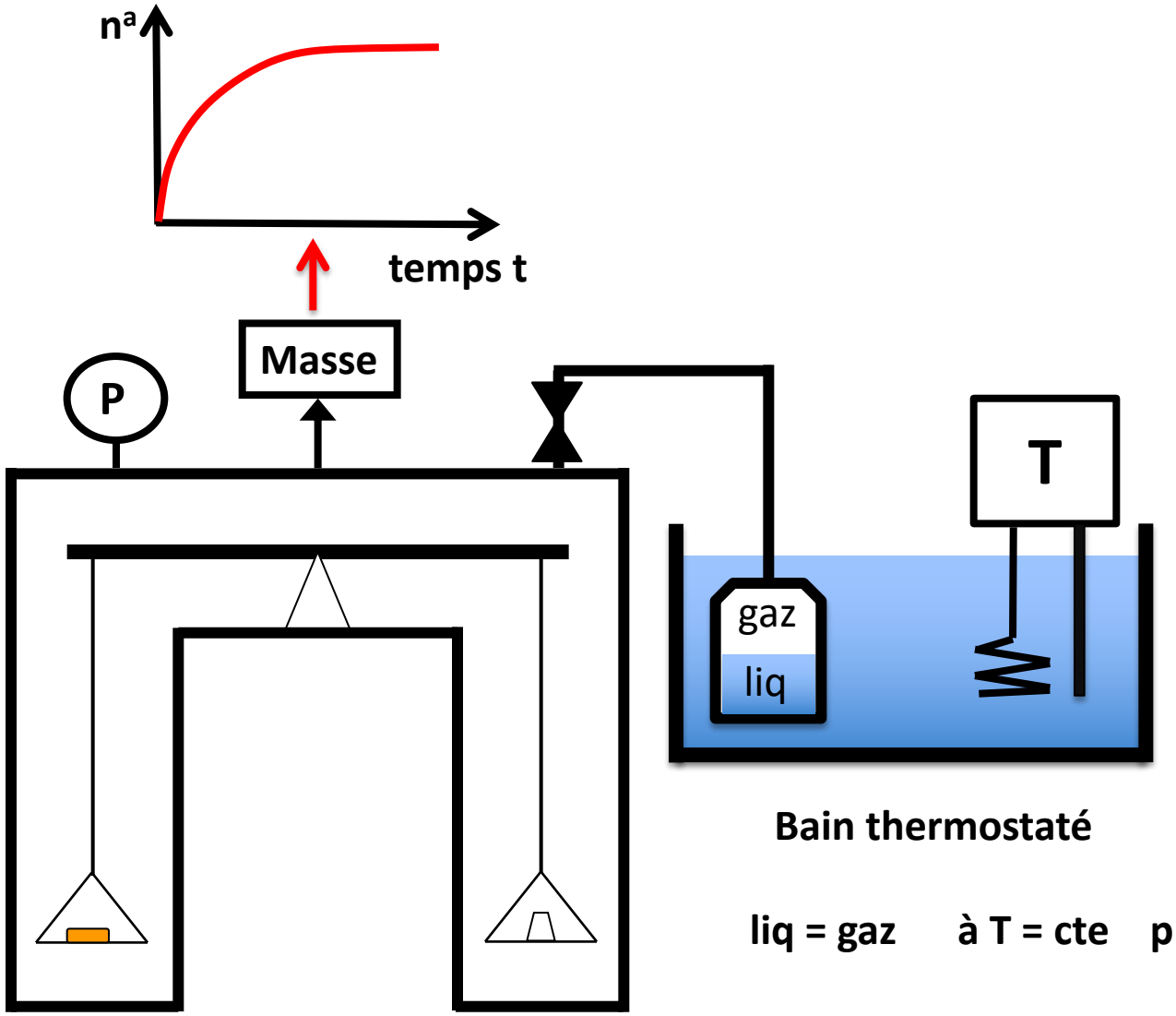


Zéolithe FAU



m-xylène

Thermogravimétrie sous pression de vapeur saturante constante

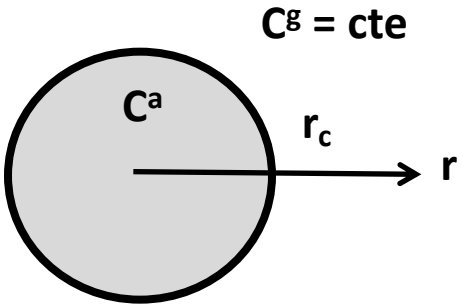


Bain thermostaté

T_{ads} = cte

liq = gaz à T = cte p = cte

Détermination du coefficient de diffusion



Cristal homogène de symétrie sphérique et D_T indépendant de r

$$\frac{\partial C^a}{\partial t} = D_T\left(\frac{\partial^2 C^a}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial C^a}{\partial r}\right)$$

CI : $t = 0 \quad C^a(r,0) = C^a i$

CL : $t > 0 \quad C^g = cte$

$r = r_c \quad C^a(r_c,t) = C_0^a = cte$

(équilibre instantané, fixé par l'isotherme)

$r = 0 \quad \left(\frac{\partial C^a}{\partial r}\right)_{r=0} = 0$

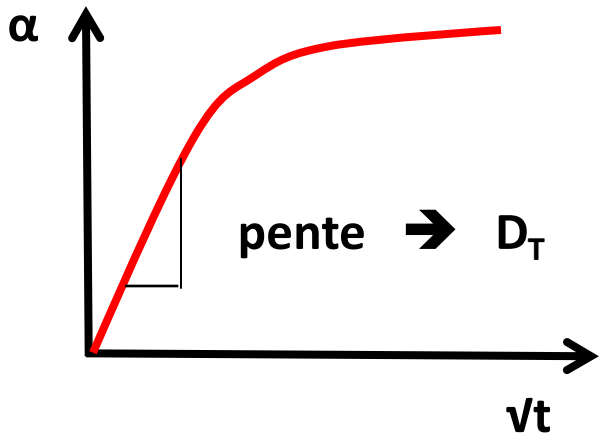
$$\alpha = \frac{C^a(t) - C_i^a}{C^a(\infty) - C_i^a} = 1 - \frac{6}{\pi^2}\sum_1^\infty e^{-\frac{n^2\pi^2 D_T}{r_c^{é}}t}$$

α est le taux d'avancement de la réaction d'adsorption

J. Crank, The Mathematics of Diffusion, 1973, Clarendon Press Oxford UK.

Solution approchée au temps court ($\alpha < 0,3$) :

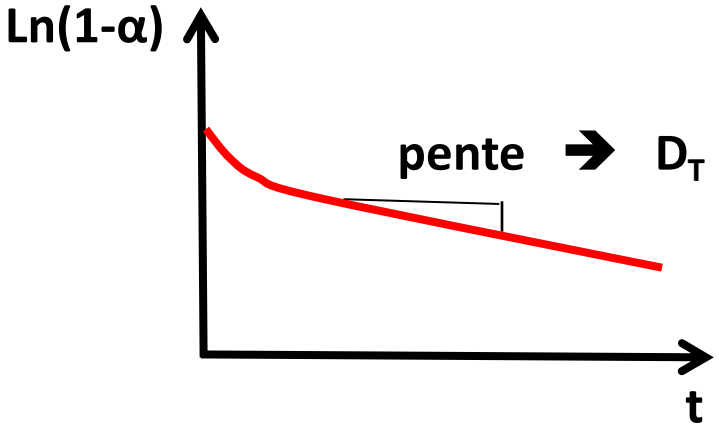
$$\alpha = \frac{6}{r_c\sqrt{\pi}} D_T^{1/2} \sqrt{t} = k\sqrt{t}$$



Solution approchée au temps long ($\alpha > 0,7$) :

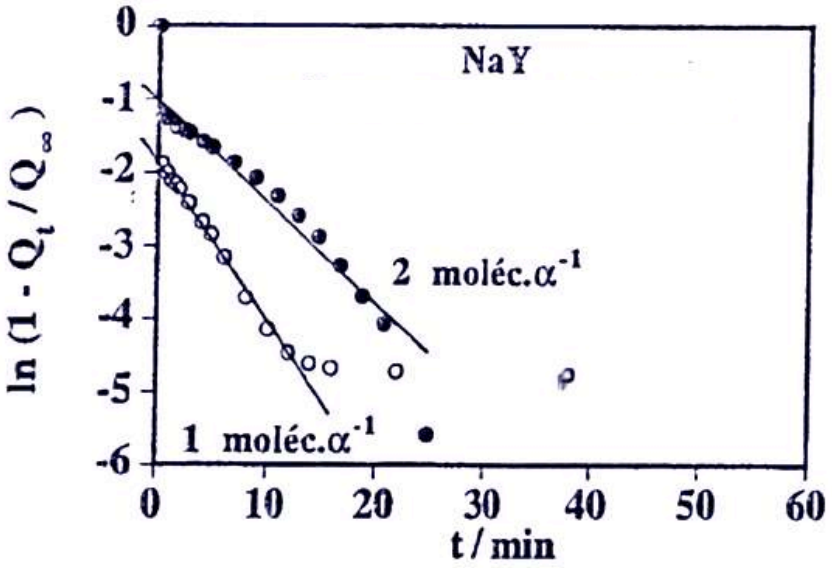
$$\alpha = 1 - \frac{6}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 D_T}{r_c^2} t}$$

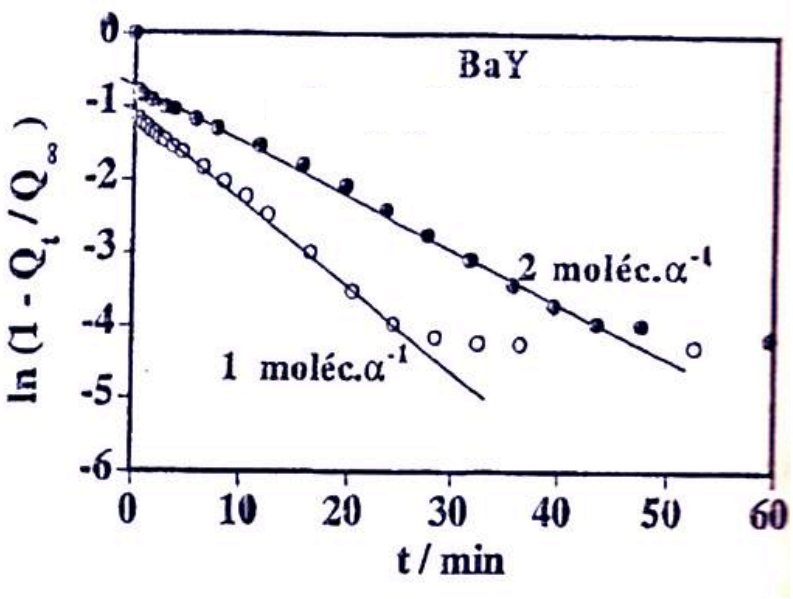
$$Ln(1-\alpha) = Ln\frac{6}{\pi^2} - \frac{\pi^2 D_T}{r_c^2} t$$



Résultats obtenus aux temps longs (α > 0,7)

$$\propto = \frac{Q_t}{Q_\infty}$$

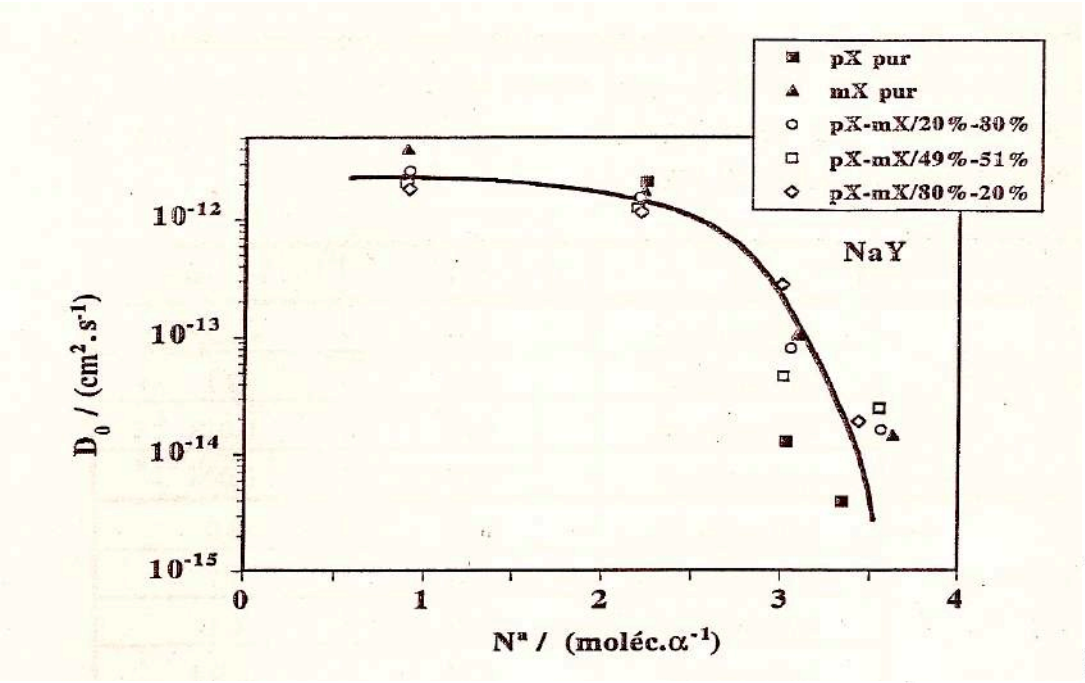




V. Cottier, Coadsorption sélective en phase gazeuse par les zéolithes. Données expérimentales d'équilibre du système p-xylène / m-xylène – faujasite BaY ou NaY et modélisations. Thèse de Doctorat 1996 Université de Bourgogne Dijon.

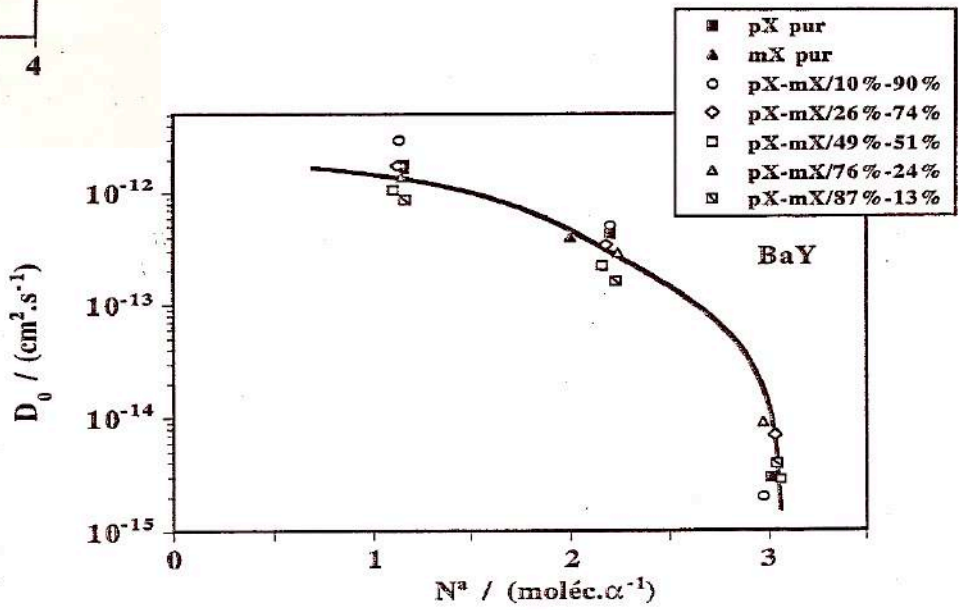
Coefficients de diffusion corrigé du p-xylène et du m-xylène purs ou en mélange

T = 423 K



$D_o(pX) \approx D_o(mX)$

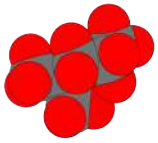
$D_o(NaY) \approx D_o(BaY)$



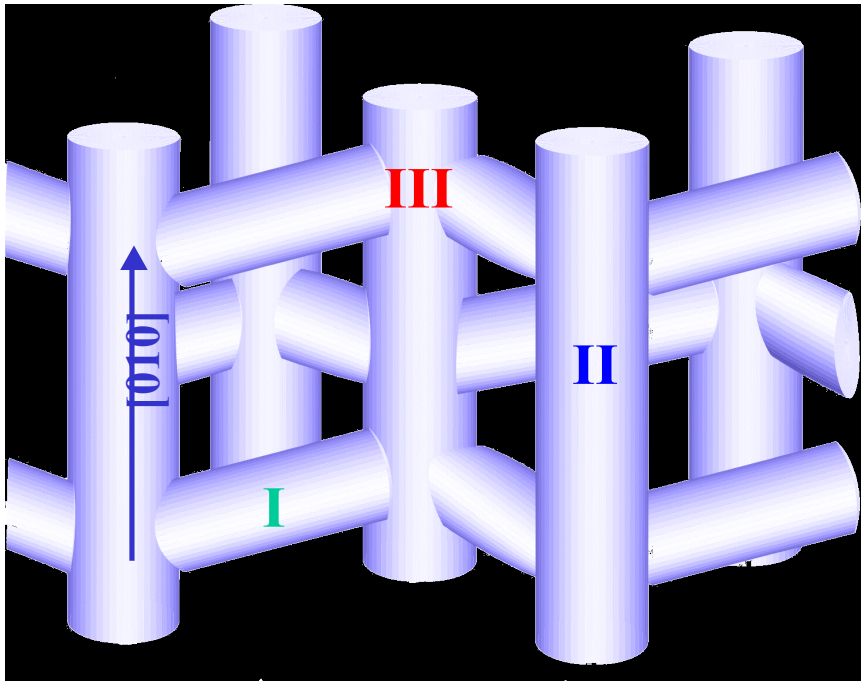
Pas de différences observables à l'échelle macroscopique entre pX et mX.

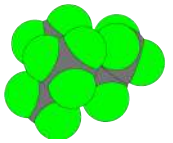
Manométrie en système fermé : diffusion des n-iso-paraffines en C6 dans la silicalite-1

Structure microporeuse MFI

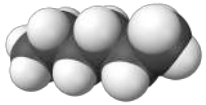


(2MP)





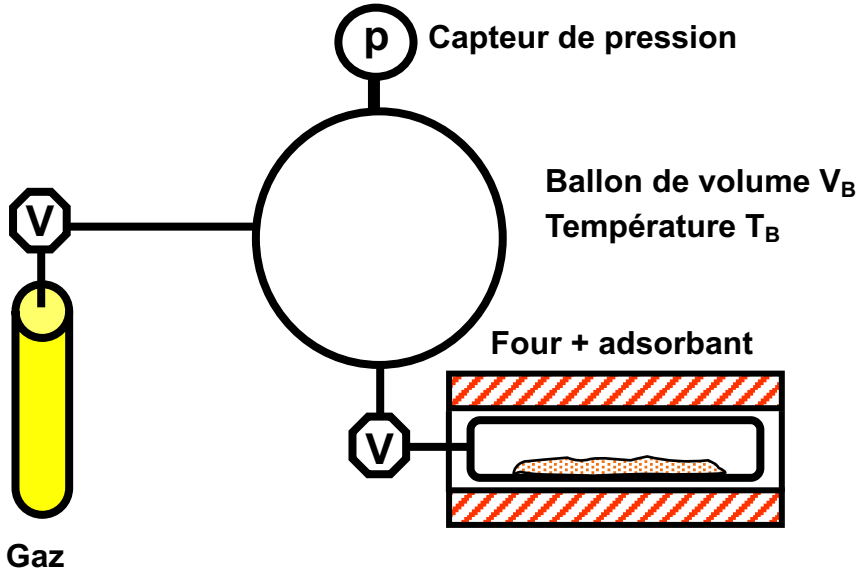
(22DMB)

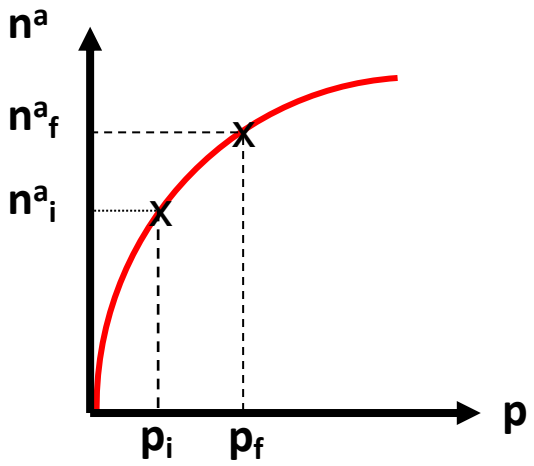


(HEX)

E. Lemaire, A. Decrette, J.-P. Bellat, J.-M. Simon, A. Methivier, E. Jolimaitre, Adsorption and diffusion of linear and dibranched C6 paraffins in a ZSM-5 zeolite. Studies in Surface Science and Catalysis 142B (2002) 1571-1578.

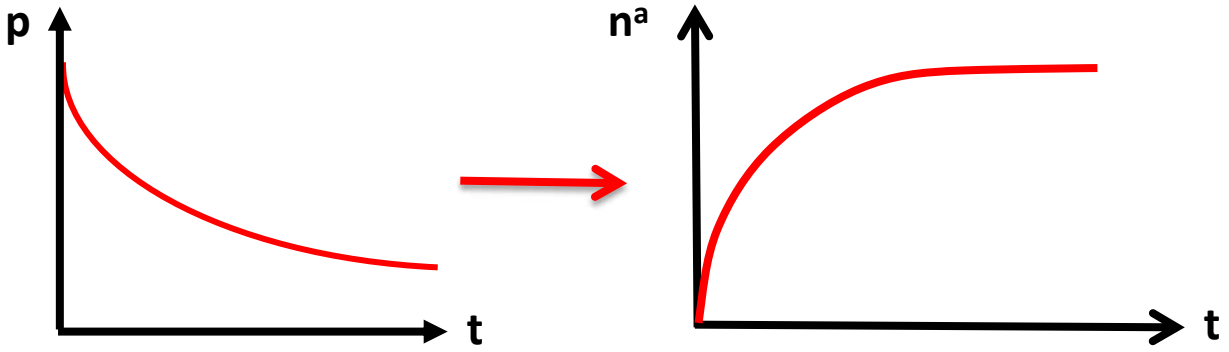
Manométrie isotherme en système fermé



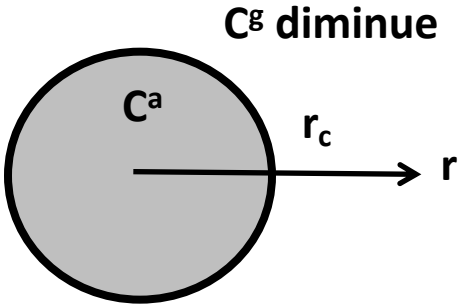


Bilan de matière sur la phase gazeuse : $n^a(t) = [p_i - p(t)]V/RT$

	gaz	=	adsorbat
t = 0	$p_i + p'$		n^a_i
t > 0	p		n^a
t_{eq}	p_f		n^a_f



Détermination du coefficient de diffusion



Cristal homogène de symétrie sphérique et D_T indépendant de r

$$\frac{\partial C^a}{\partial t} = D_T\left(\frac{\partial^2 C^a}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial C^a}{\partial r}\right)$$

CI : t = 0 $\quad C^g(0) = C^g_i$ $\quad C^a(r,0) = C^a_i$

CL : t > 0 $\quad C^g(t)$

r = r_c $\quad C^a(r_c,t)$

t = ∞ $\quad C^g(t) = C^g_f$ et $C^a(t) = C^a_f$

$$\alpha = \frac{C^a(t) - C^a_i}{C^a_f - C^a_i} = 1 - 6K(K+1)\sum_1^\infty \frac{e^{-\frac{\beta_n^2 D_T}{r_c^2}t}}{9(K+1) + \beta_n^2 K^2}$$

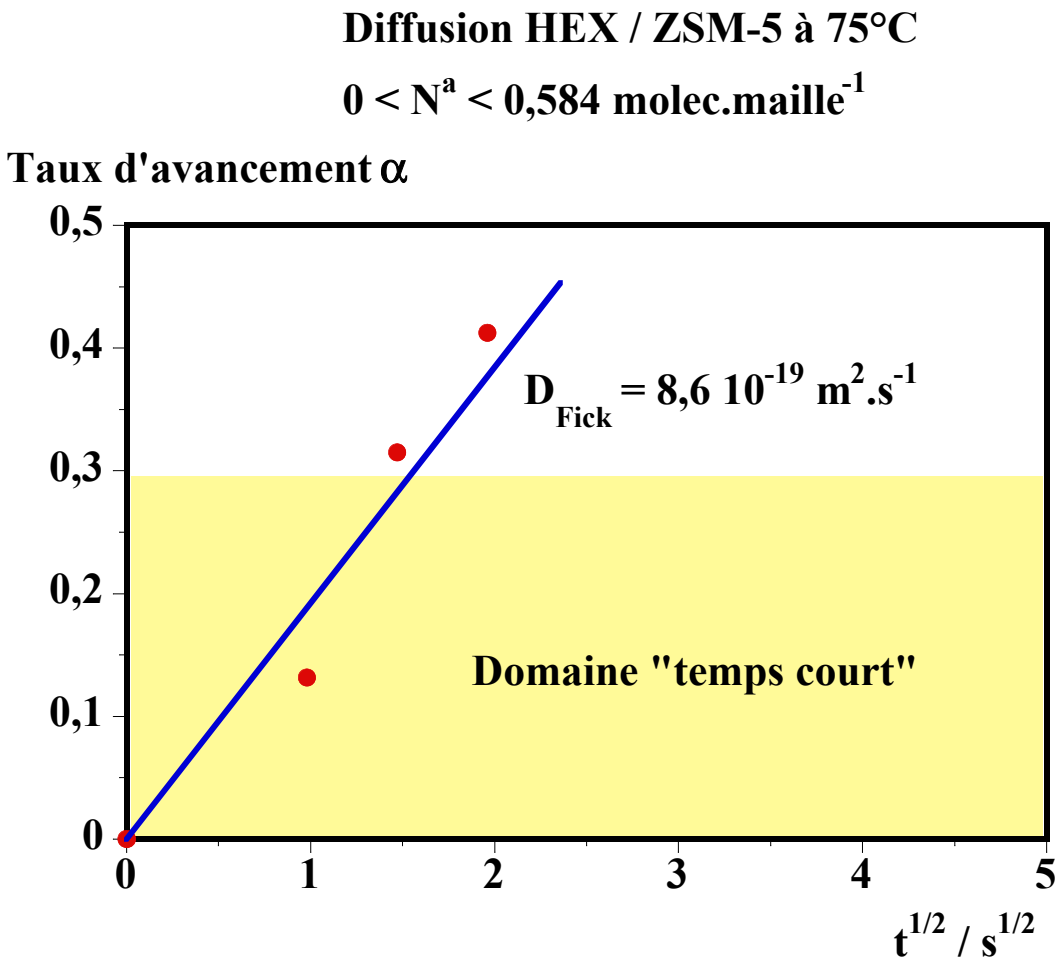
$$K = \frac{(C^g_f - C^g_i)V^{gaz}}{(C^a_f - C^a_i)V^{adsorbant}}$$

β est la n^{ième} racine positive de : $\quad tg(\beta) = \frac{3\beta}{3 + K\beta^2}$

J. Crank, The Mathematics of Diffusion, 1973, Clarendon Press Oxford UK.

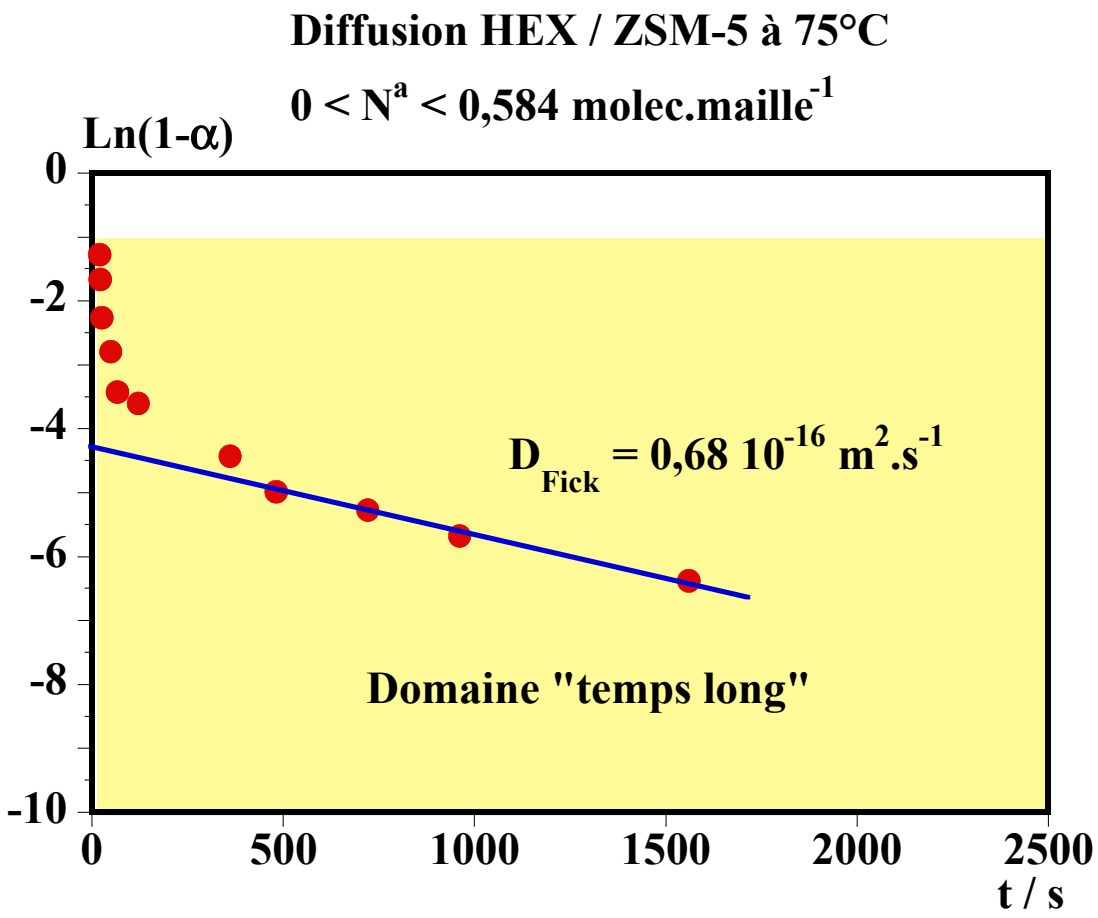
Solution approchée au temps court ($\alpha < 0,3$) :

$$\alpha = \frac{6(K+1)}{r_c K\sqrt{\pi}}\sqrt{D_T t} = k\sqrt{t}$$



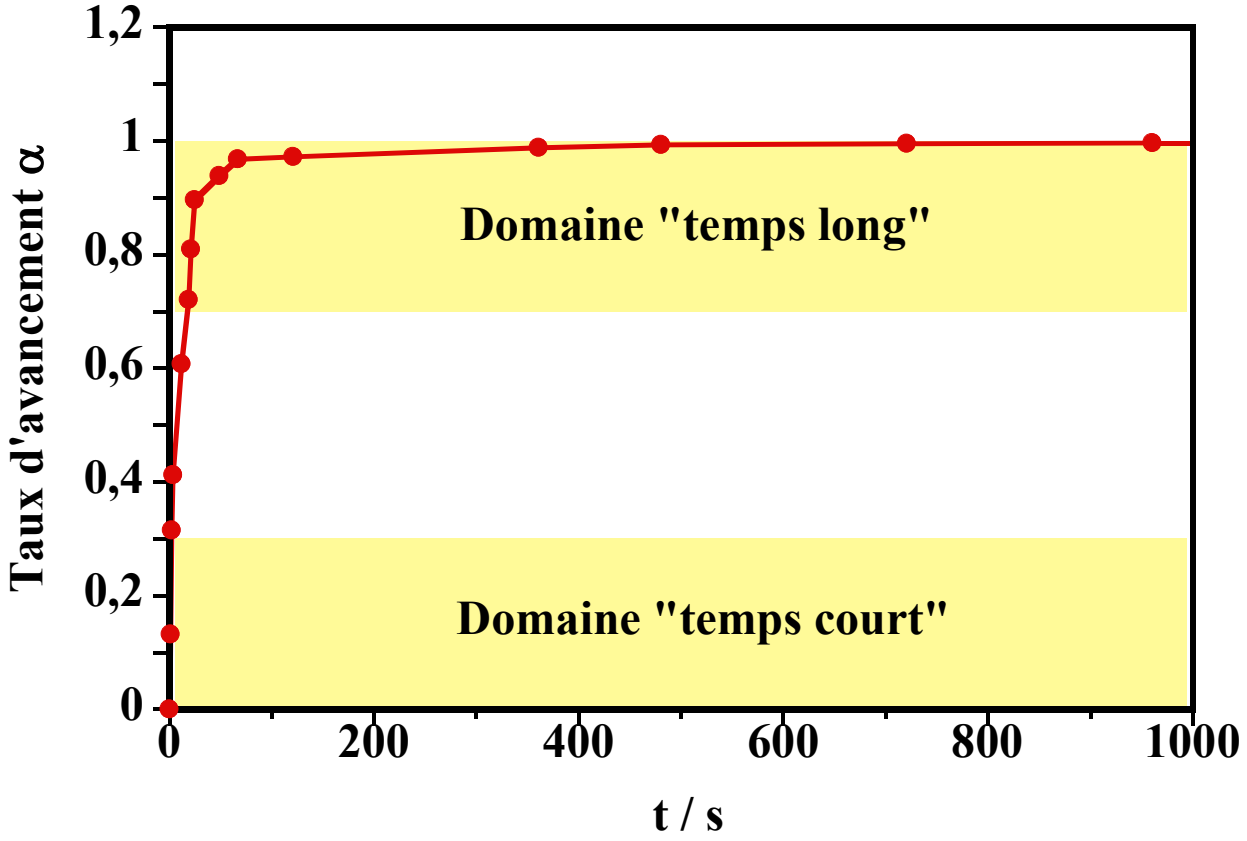
Solution approchée au temps long ($\alpha > 0,7$) :

$$Ln(1-\alpha) = Ln\left[\frac{6K(K+1)}{9(K+1)+\beta_1^2K^2}\right] - \frac{\beta_1^2}{r_c^2}D_T t = k' - kt$$



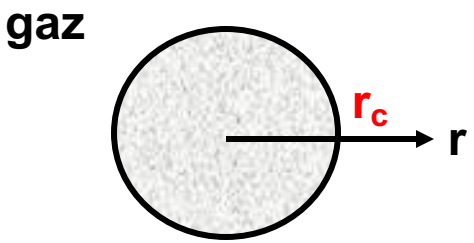
Diffusion HEX / ZSM-5 à 75°C

$0 < N^a < 0{,}584$ molec.maille^{-1}



Méthode numérique par différences finies

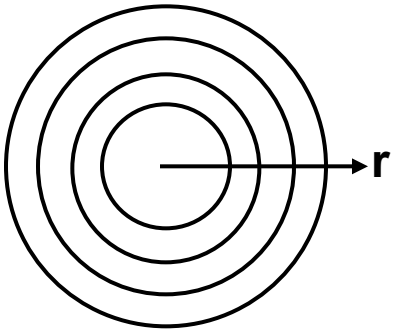
Seconde loi de Fick en symétrie sphérique



$$\frac{\partial C^a}{\partial t} = D_T\left[\frac{\partial^2 C^a}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial C^a}{\partial r}\right]$$

(D_T constant et isotrope)

Résolution numérique par différence finies



1000 couches sphériques e = 1 nm

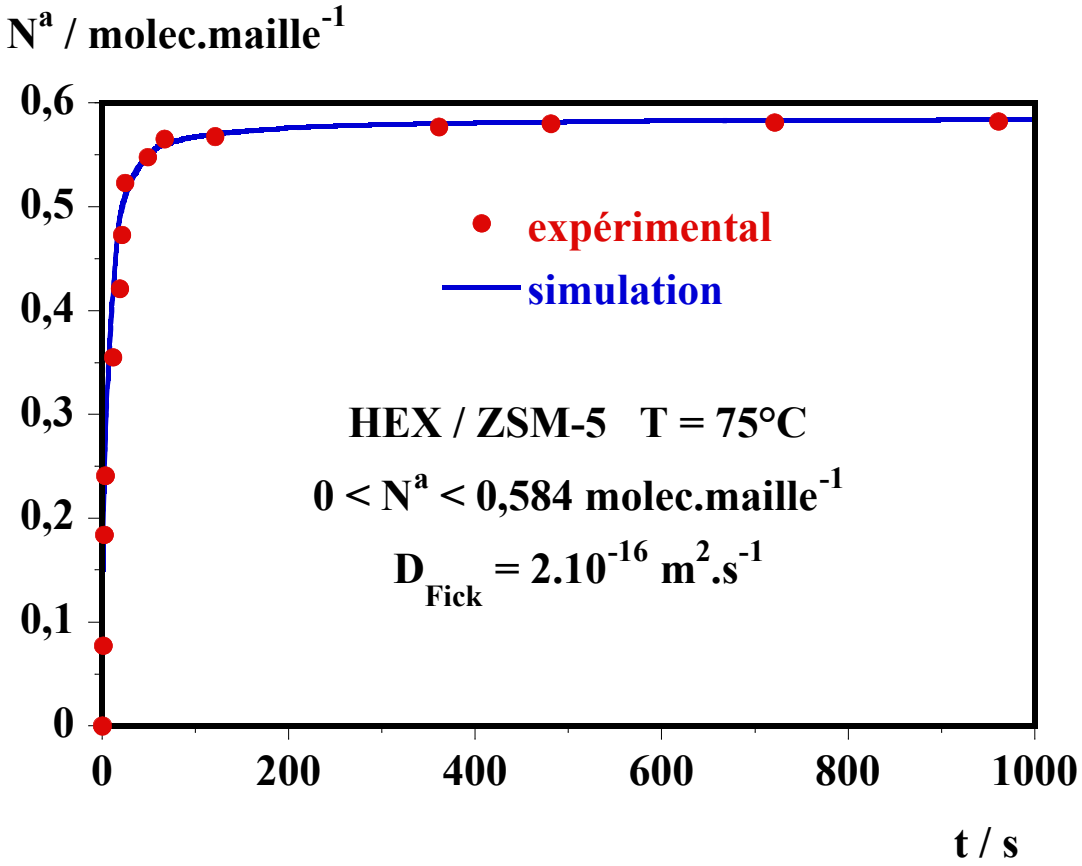
1 seule condition aux limites :

équilibre d'adsorption instantané à la surface du grain fixé par l'isotherme d'adsorption

Simulation des courbes d'avancement — Comparaison avec expérience

↓

D_{Fick}

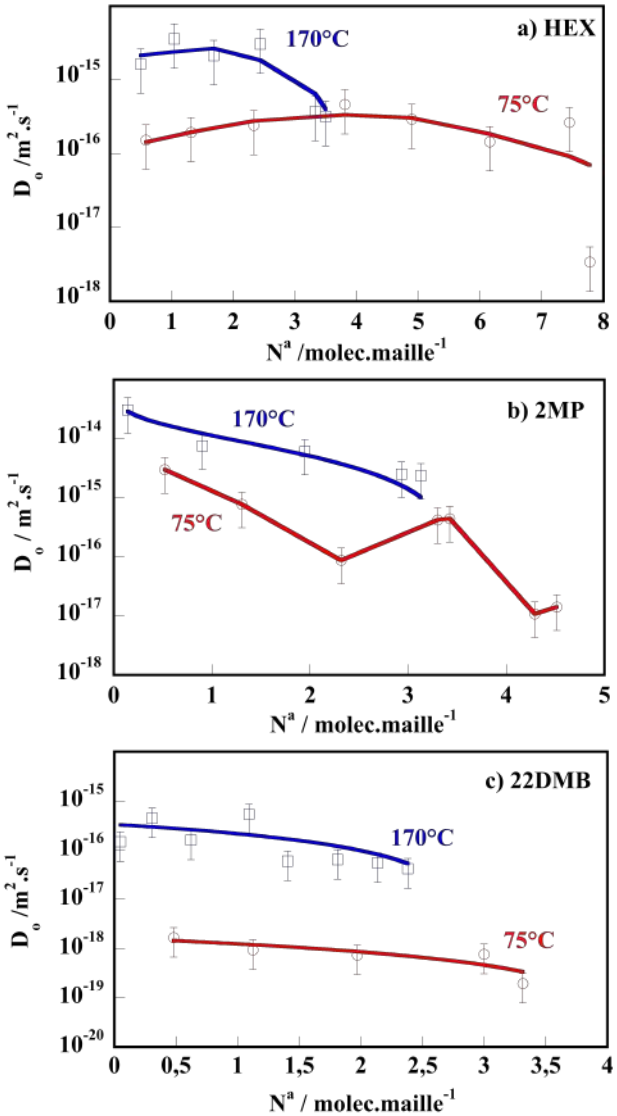


Ajustement sur toutes les données expérimentales

Conditions aux limites plus appropriées

Meilleure précision sur D_{Fick}

Coefficient de diffusion en fonction du remplissage



$$D_T = D_o \frac{dLnp}{dLnC^a}$$

D_o à 75°C et faible remplissage

	HEX	2MP	22DMB
D_o / $m^2.s^{-1}$	2.10^{-16}	1.10^{-14}	$1,6.10^{-18}$

2MP > HEX > 22DMB

?

E. Lemaire, Adsorption sélective et diffusion de paraffines linéaires et branchées en C6 sur la zéolithe ZSM-5. Influence de la transition de phase monoclinique-orthorhombique du matériau poreux sur le processus d'adsorption. Thèse de Doctorat 2004 Université de Bourgogne Dijon.

Sur le rôle de la surface externe ?

Diffusion des n-iso-C6 dans la silicalite-1 par manométrie comparée à DM

Manométrie à 75°C

	HEX	2MP	22DMB
D_o / $m^2.s^{-1}$	2.10^{-16}	1.10^{-14}	$1{,}6.10^{-18}$

$D_{2MP} > D_{HEX} > D_{22DMB}$

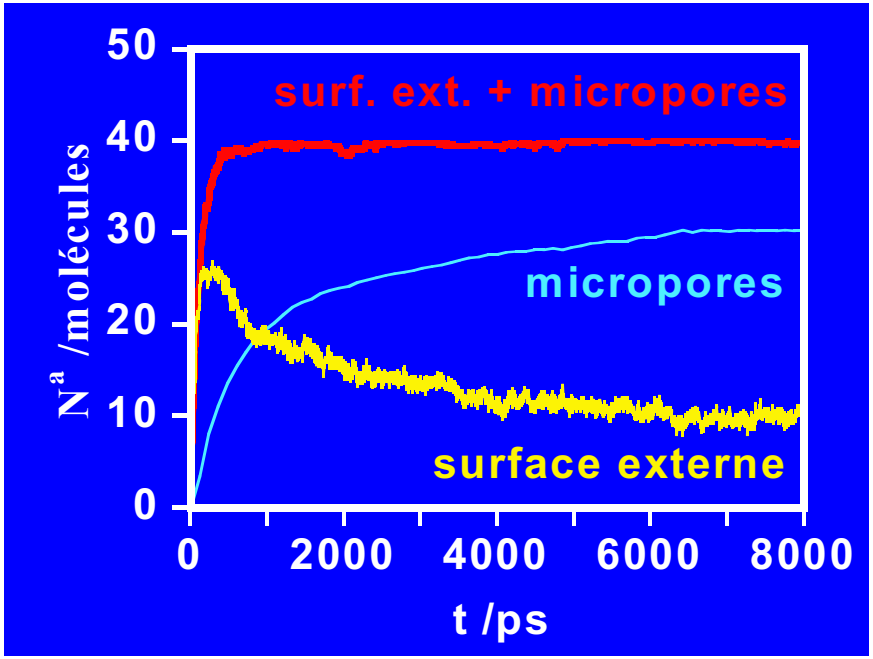
$D_{TNEMD} > D_{Mano}$

TNEMD à 75°C

	HEX	2MP
D_{TNEMD} / $m^2.s^{-1}$	2.10^{-9}	$0.15.10^{-9}$

$D_{HEX} > D_{2MP}$

2-méthylpentane / silicalite-1



Manométrie en système fermé : diffusion du toluène dans les zéolithes

→ **Effet de la mise en forme (compression de la poudre avec liant)**

A l'équilibre

Capacité d'adsorption des COVs

En dynamique

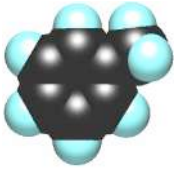
Vitesse d'adsorption des COVs



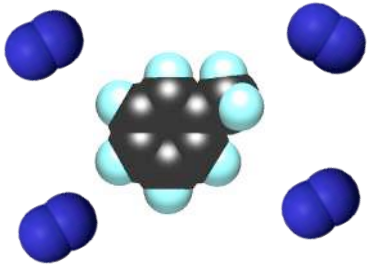
De la poudre à la pastille →



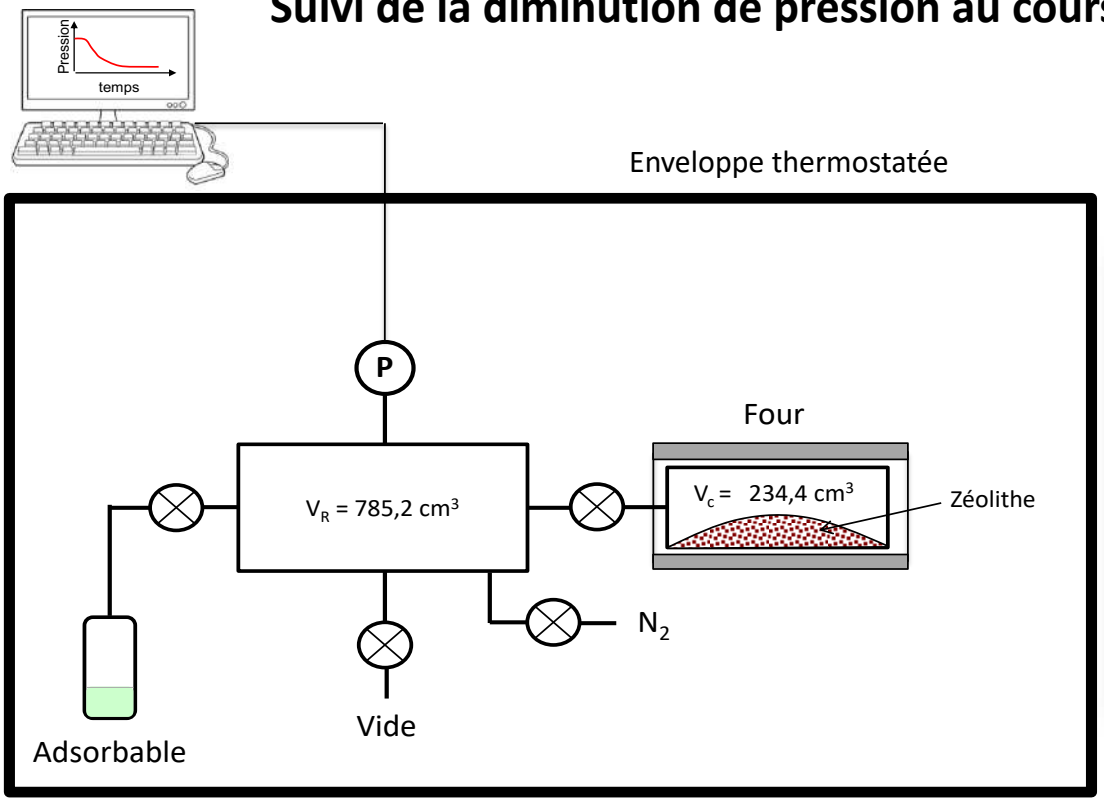
→ **Effet de la présence d'un gaz inerte (N_2)**

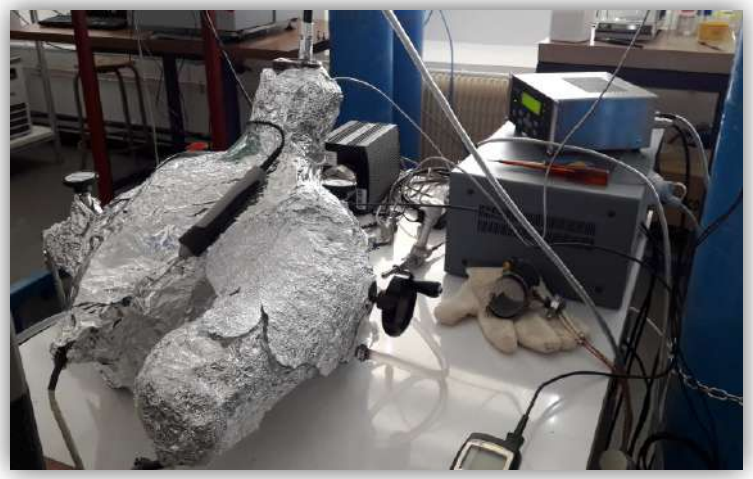


Du toluène pur à l'air pollué par le toluène



Manométrie d'adsorption de gaz
Suivi de la diminution de pression au cours du temps en système fermé





Paramètres expérimentaux optimisés :

Masse de zéolithe : m = 0,3 g environ

Activation zéolithe : T_{act} = 300°C sous vide (≈ 6h)

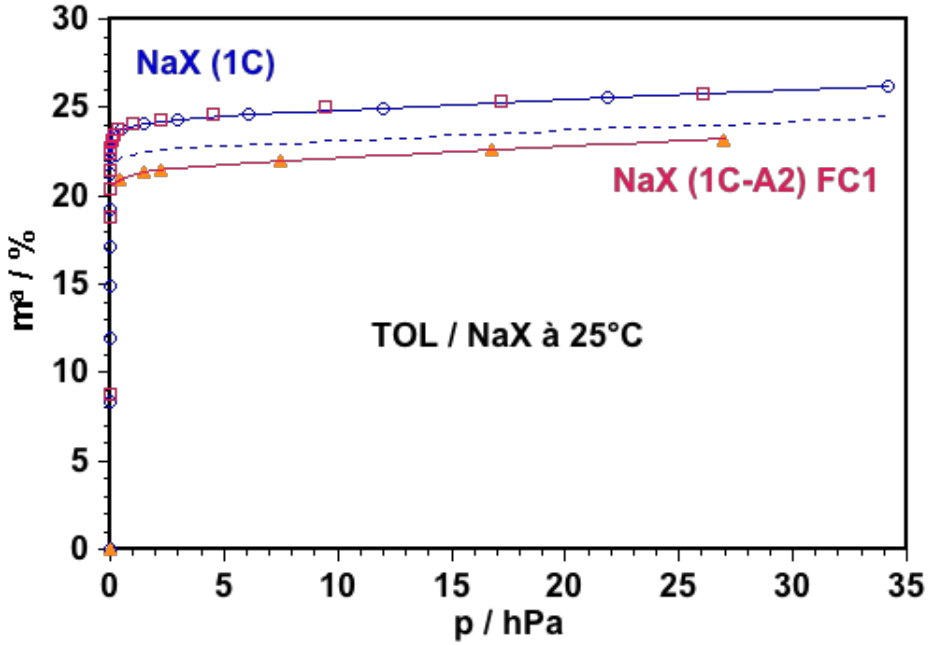
Expérience : - Introduction dans V_R : **$P_{TOLUENE}$ = 5 hPa.** Complément ou non avec N_2 (ou He), **P_{totale} = 987 hPa**.

- Détente du mélange gazeux dans V_c, mesure de la pression au cours du temps.

Température d'adsorption : 25°C

Effet de la mise en forme sur la capacité d'adsorption

Isotherme d'adsorption mesurée par thermogravimétrie McBain



NaX poudre

NaX + 6,6 % de liant poudre

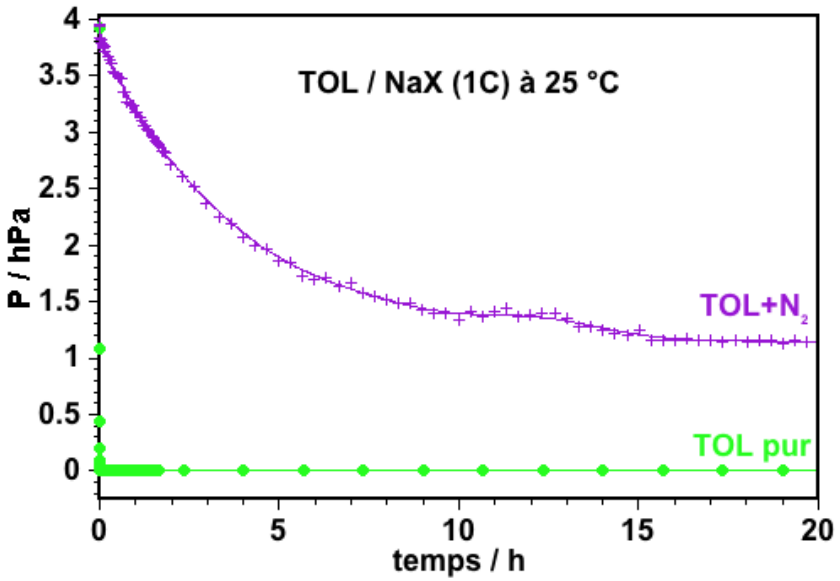
NaX pastille (6,6 % de liant)

Capacité d'adsorption plus faible que celle attendue du fait de la présence de liant : perte de capacité de 1 à 2 %.

Une partie de la porosité est rendue inaccessible après pastillage (très faible perte cependant).

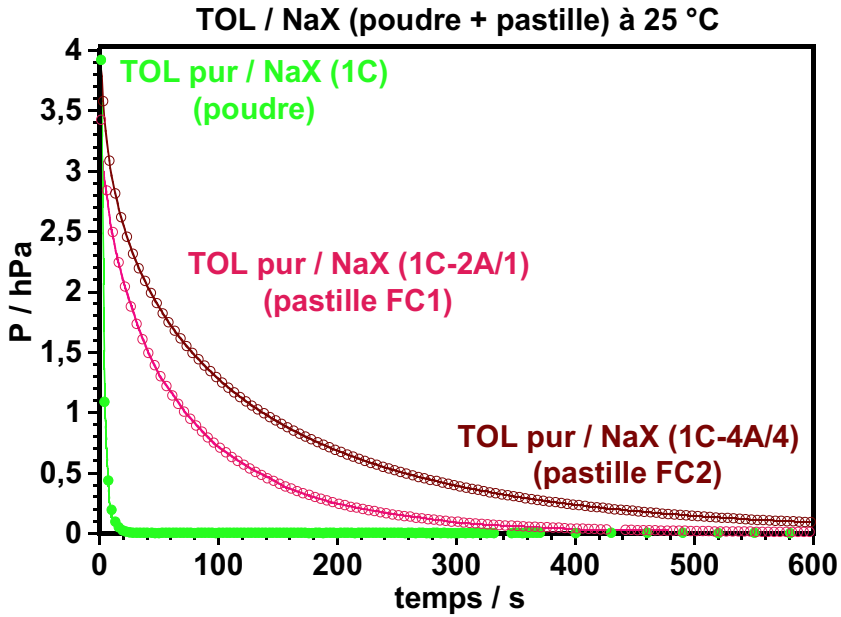
Vitesse d'adsorption du toluène sur NaX à 25°C

Présence de gaz inerte



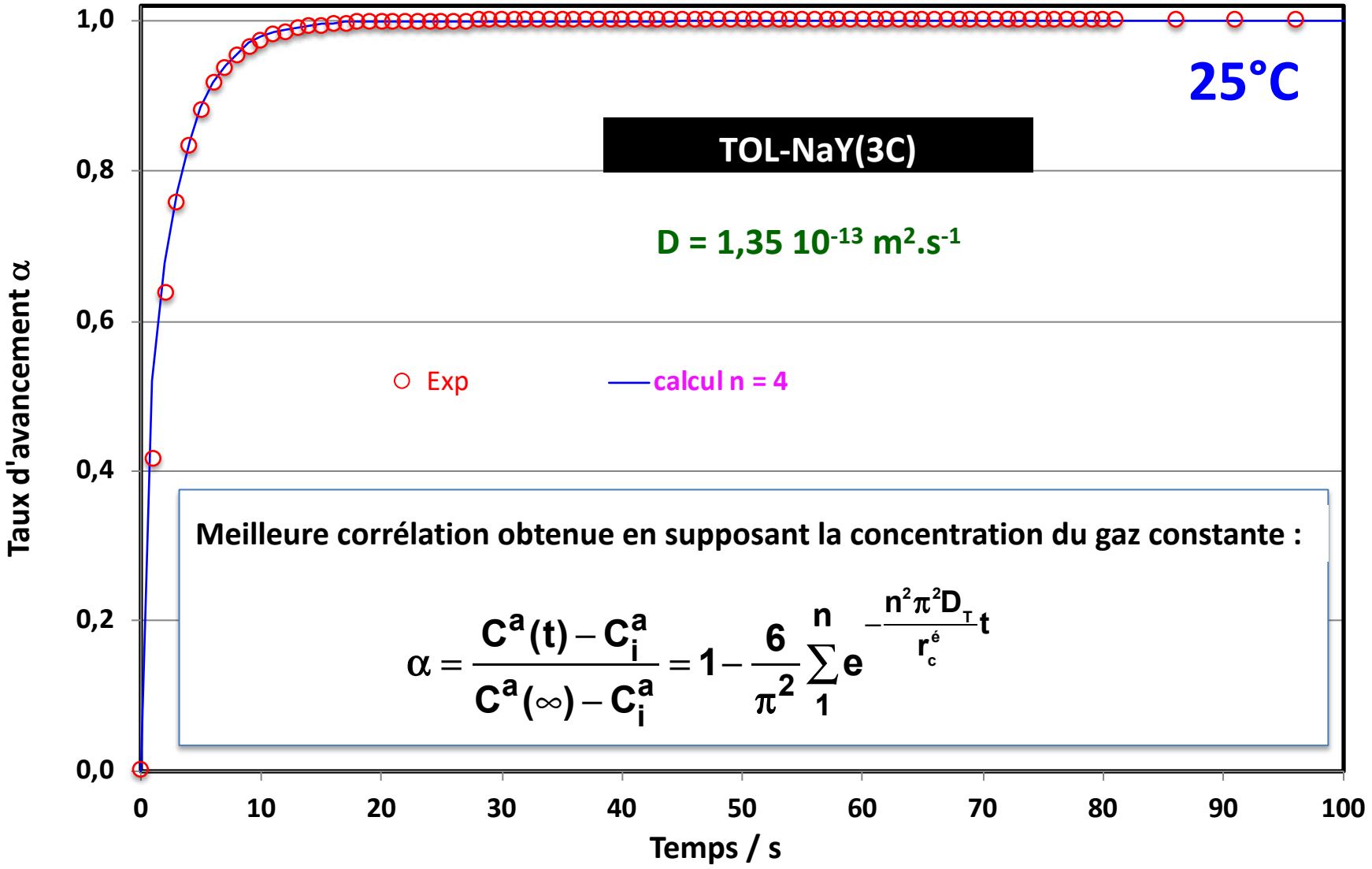
La présence de gaz inerte ralentit la cinétique d'adsorption du toluène.
(Résistance au transfert créée par un film d'azote entourant les grains).

Effet du pastillage

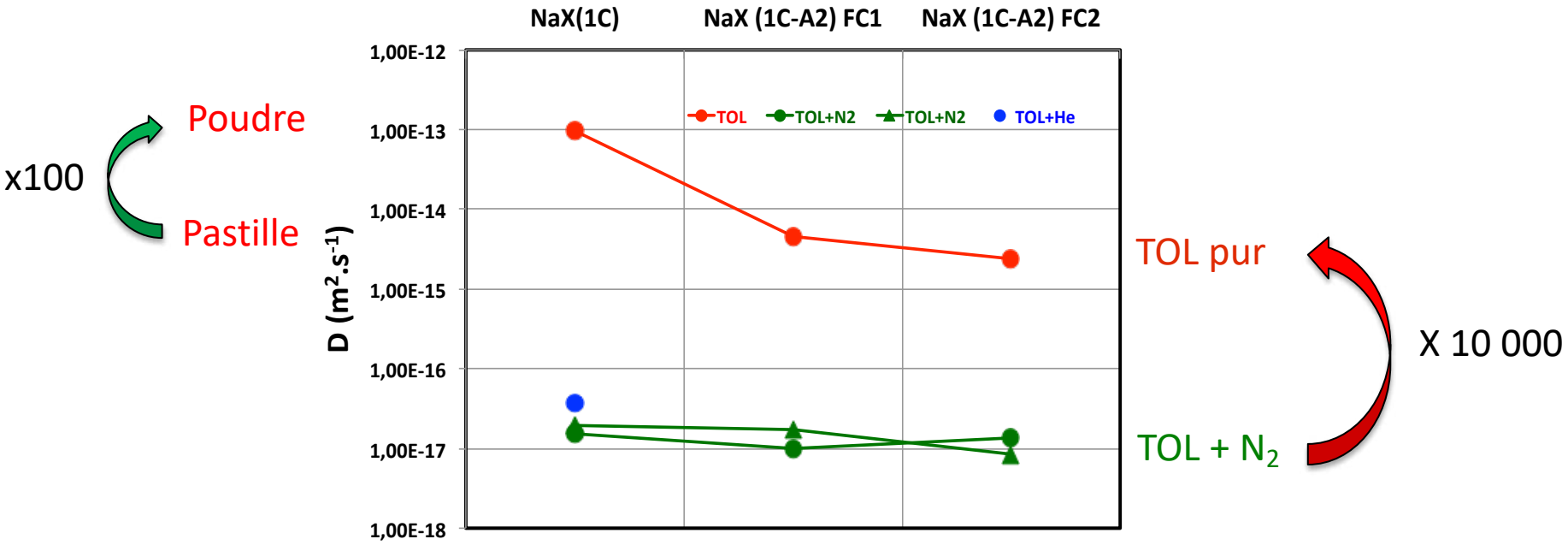


La mise en forme ralentit la cinétique d'adsorption du toluène.
(Diffusion intercristalline réduite)

Détermination du coefficient de diffusion



Coefficients de transport (D) du toluène dans la zéolithe NaX (1C) pulvérulente ou mise en forme à 25 °C et en présence ou non de gaz inerte.



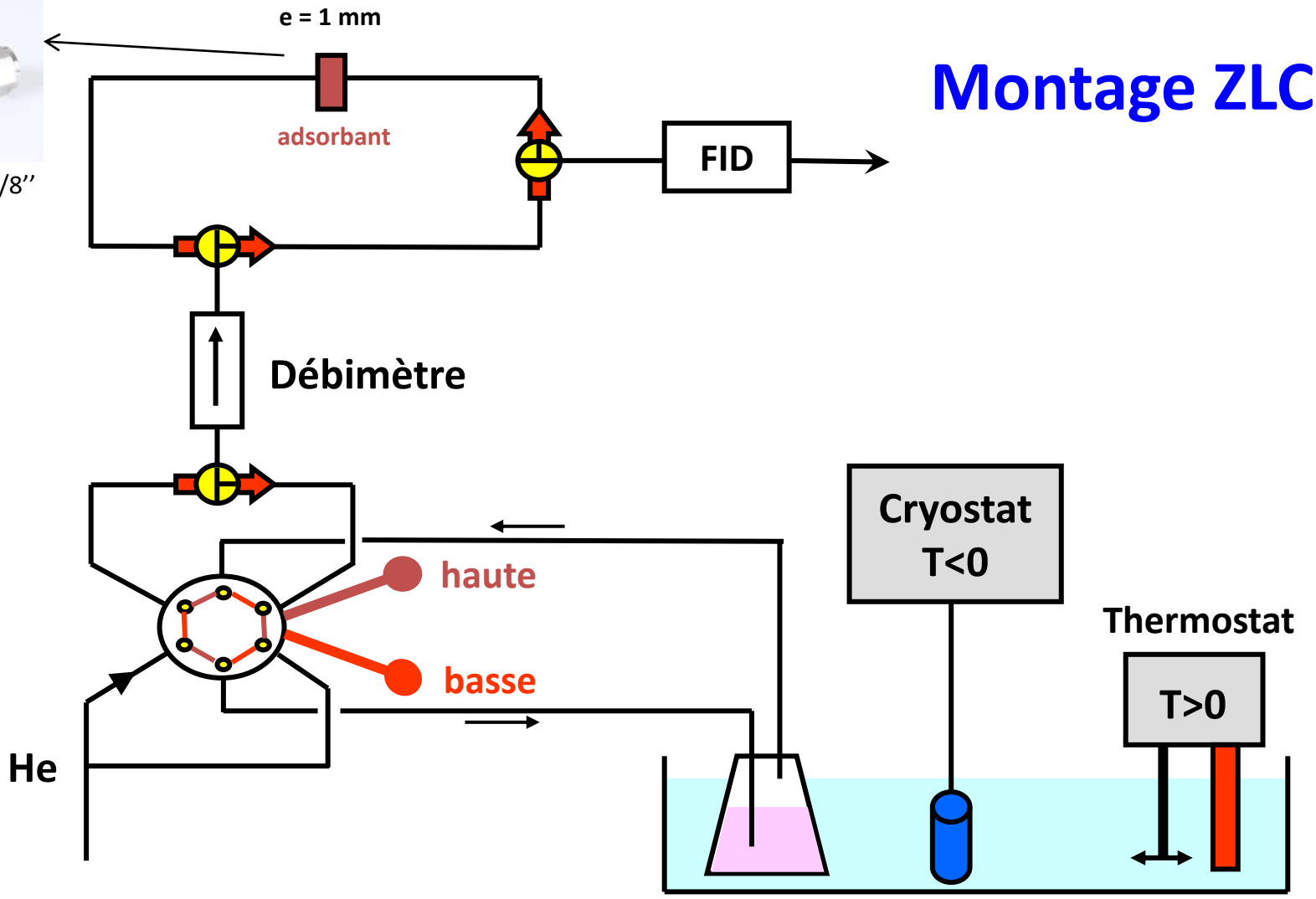
Etape limitante : transfert du toluène au travers du film d'azote entourant les grains de zéolithe.

Technique chromatographique Zero Length Column : ZLC



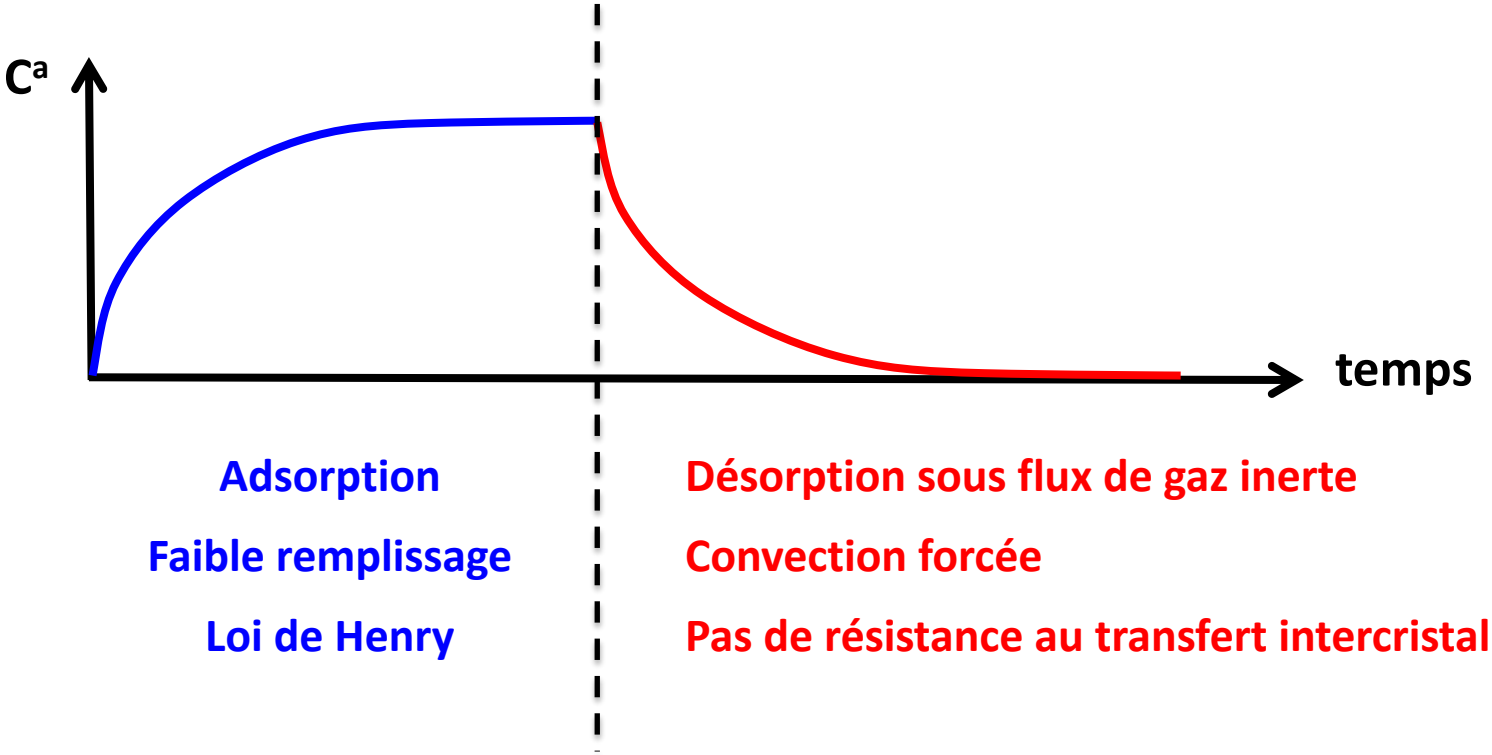
raccord 1/8''

Montage ZLC



M. Eic and D.M. Ruthven, A new experimental technique for measurement of intracrystalline diffusivity, Zeolites, 8, 40, 1988.

Principe de la méthode ZLC :



Adsorption

Faible remplissage

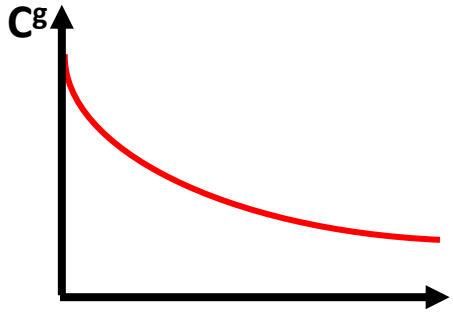
Loi de Henry

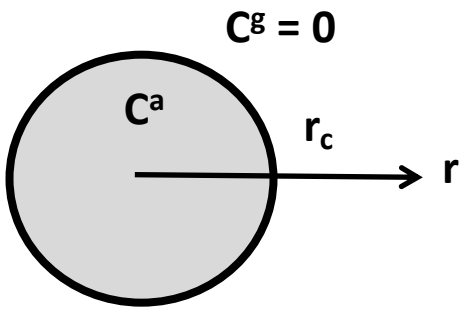
Désorption sous flux de gaz inerte

Convection forcée

Pas de résistance au transfert intercristallin

Suivi au cours du temps de la quantité de gaz désorbée.





Aspect théorique :

$$\frac{\partial C^a}{\partial t} = D_T\left(\frac{\partial^2 C^a}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial C^a}{\partial r}\right)$$

CI : $t = 0$ $\quad C^g(0) = C^g_i$

$C^a(r,0) = C^a_i = K_H C^g_i$

CL : $t > 0$ $\quad C^g(t) = 0$

$r = 0$ $\quad \left(\frac{\partial C^a}{\partial r}\right)_{r=0} = 0$

$$\frac{C^g(t)}{C^g_i} = 2L\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{(\beta_n^2 + L(L-1))}\exp\left(-\frac{\beta_n^2 D}{r_c^2}t\right)$$

β est la n^{iéme} racine positive de : $\beta_n \cot g(\beta_n) + L - 1 = 0$

$$L = \frac{\varepsilon v r_c^2}{3(1-\varepsilon)K_H z D}$$

ε = porosité du lit d'adsorbant

z = épaisseur du lit d'adsorbant

v = vitesse du gaz vecteur

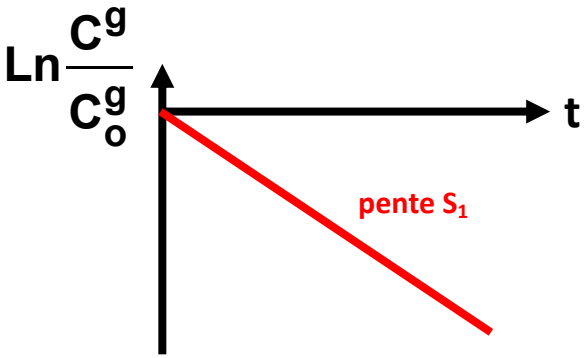
Approximation aux temps long :

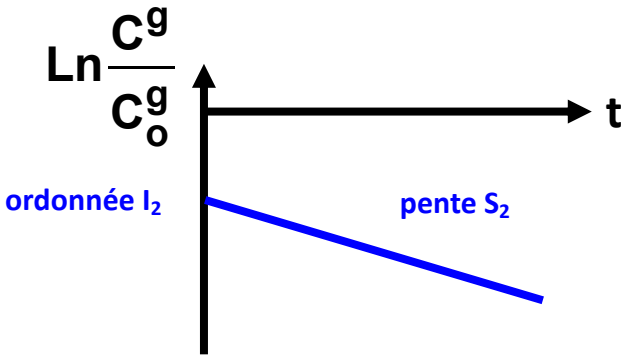
Petite vitesse de gaz v_1 :

$$\mathrm{Ln}\frac{C}{C_o} = \frac{-\varepsilon v_1 t}{(1-\varepsilon)Kz} = S_1 t$$

Grande vitesse de gaz v_2 :

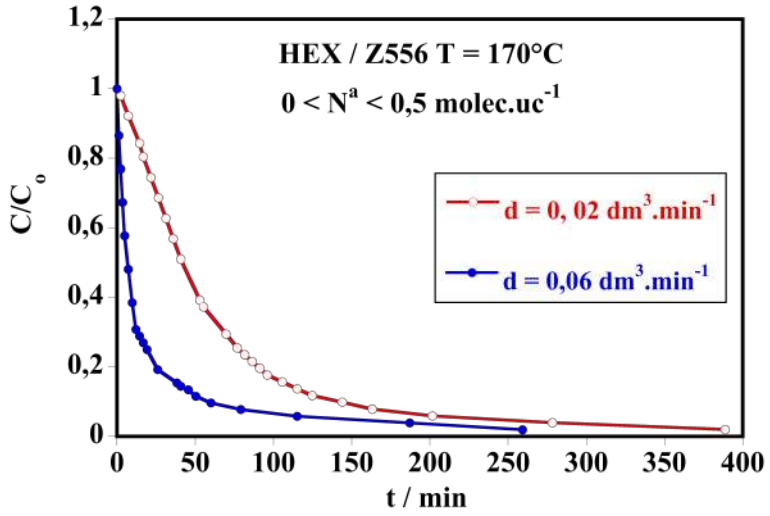
$$\mathrm{Ln}\frac{C}{C_o} = \mathrm{Ln}\frac{2L_2}{\beta_1^2 + L_2(L_2-1)} - \beta_1^2 \frac{D_T}{r_c^2} t = I_2 + S_2 t$$





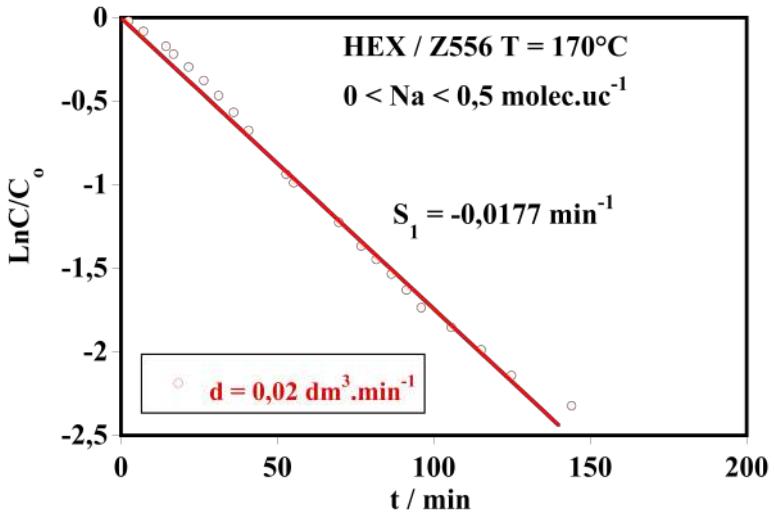
$$\frac{D_T}{r_c^2} = \frac{-S_1}{\frac{v_1}{v_2}\left(3 + 6\exp(-I_2) - 9\frac{v_1}{v_2}\frac{S_2}{S_1}\right)}$$

Exemple d'application ZLC : diffusion du n-hexane dans la silicalite-1

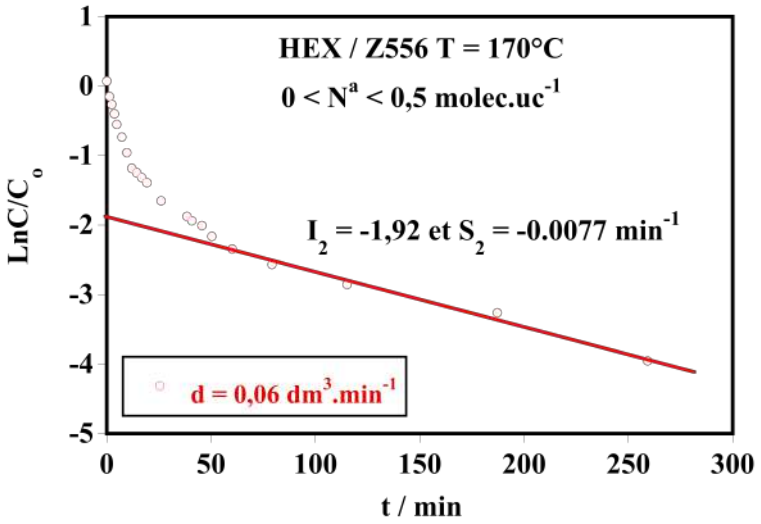


$D_T = 7.10^{-15}\ m^2.s^{-1}$

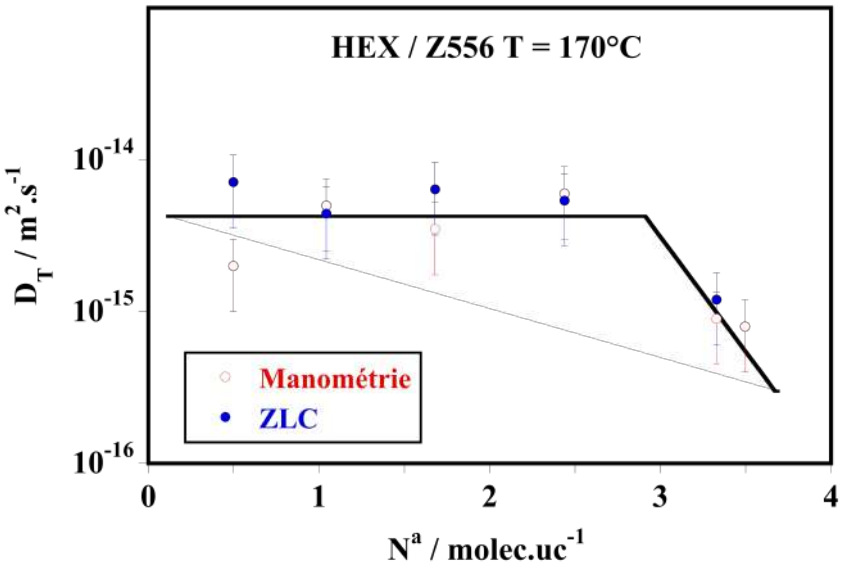
vitesse lente

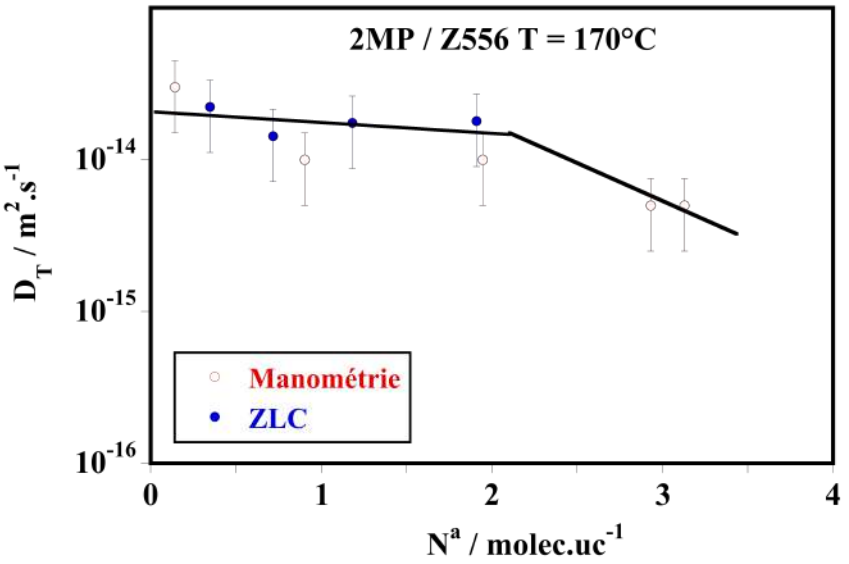


vitesse rapide



Comparaison manométrie et ZLC

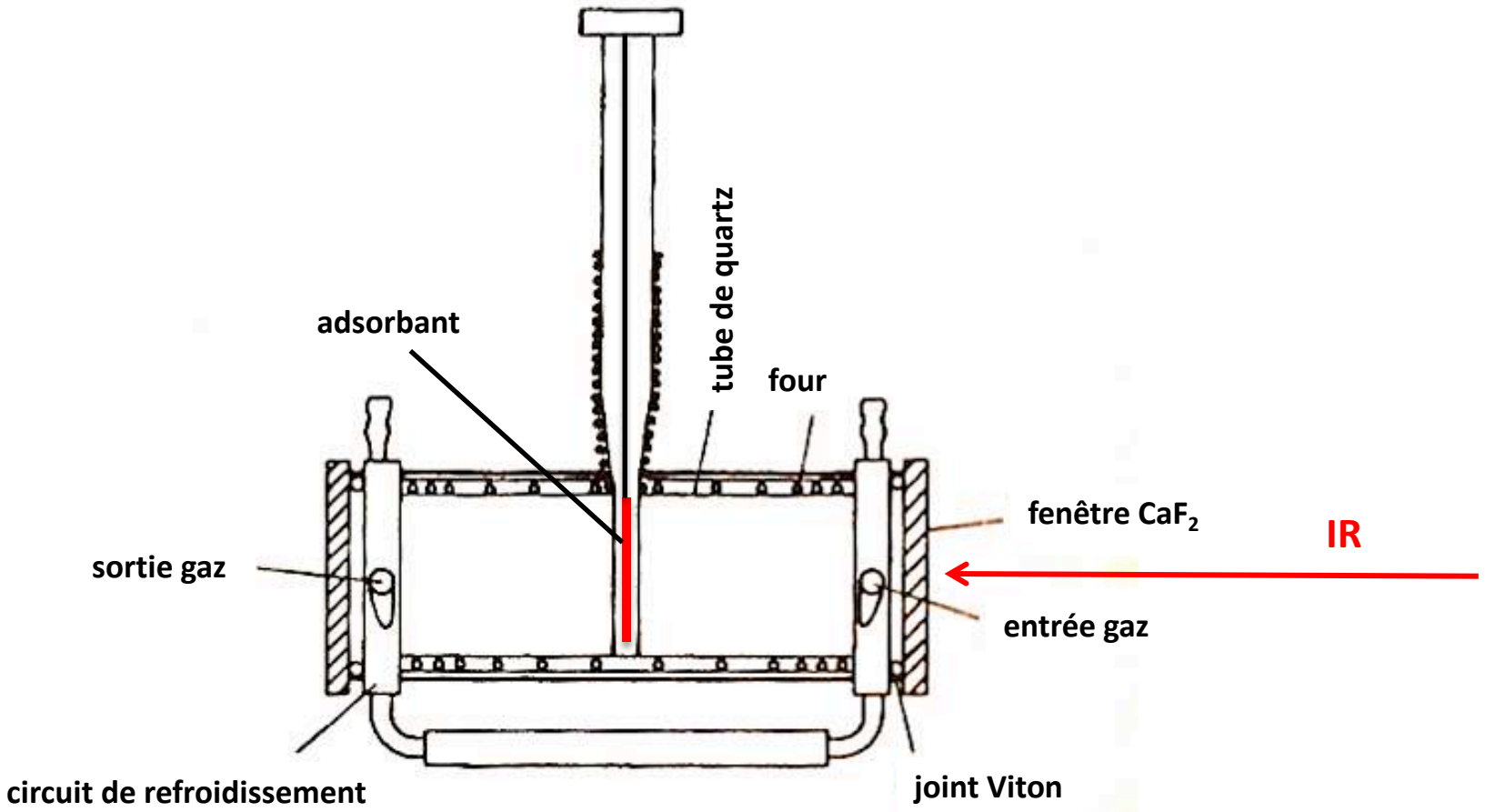




Résultats comparables

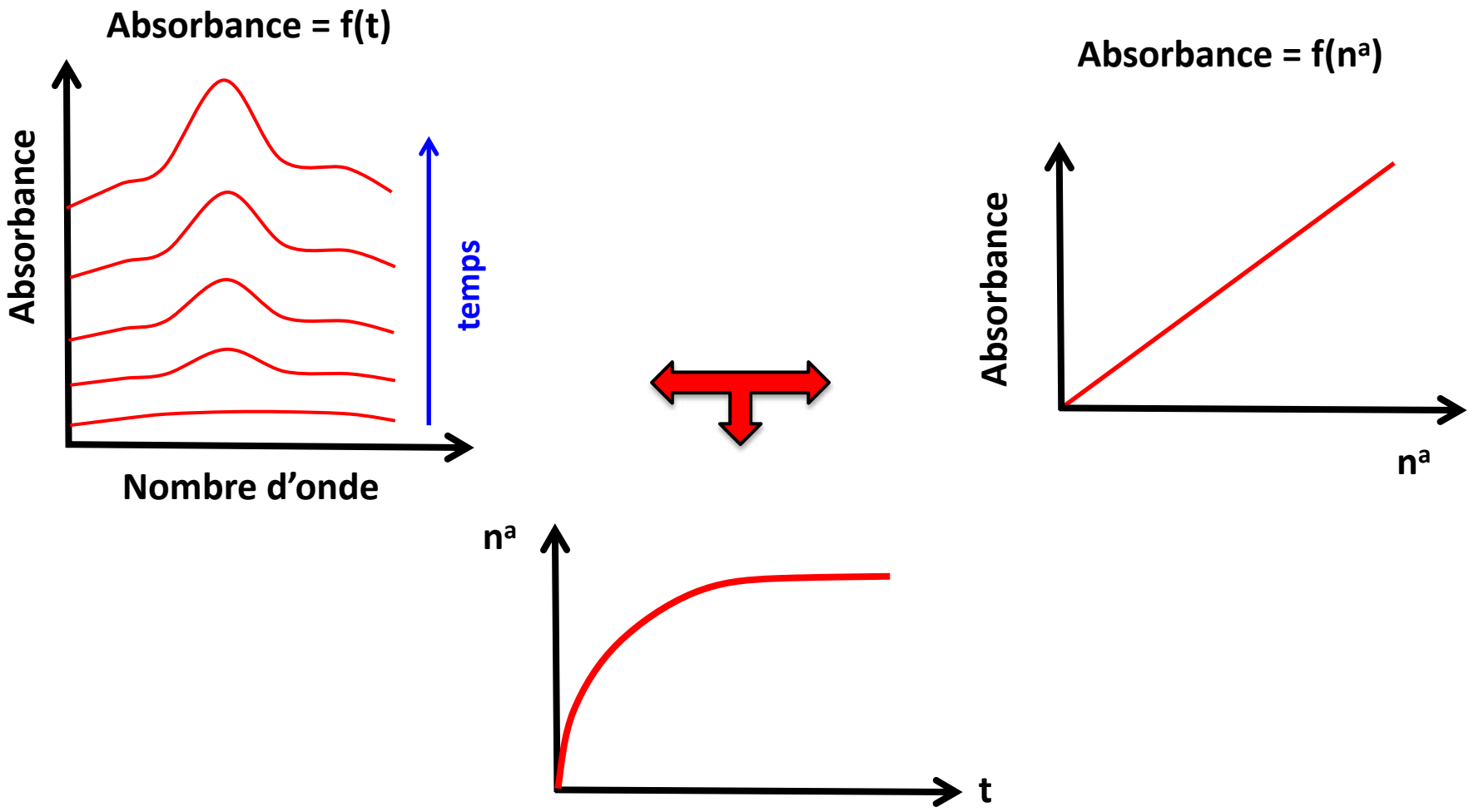
$D_{2MP} > D_{HEX}$

Spectroscopie FTIR in situ en transmission



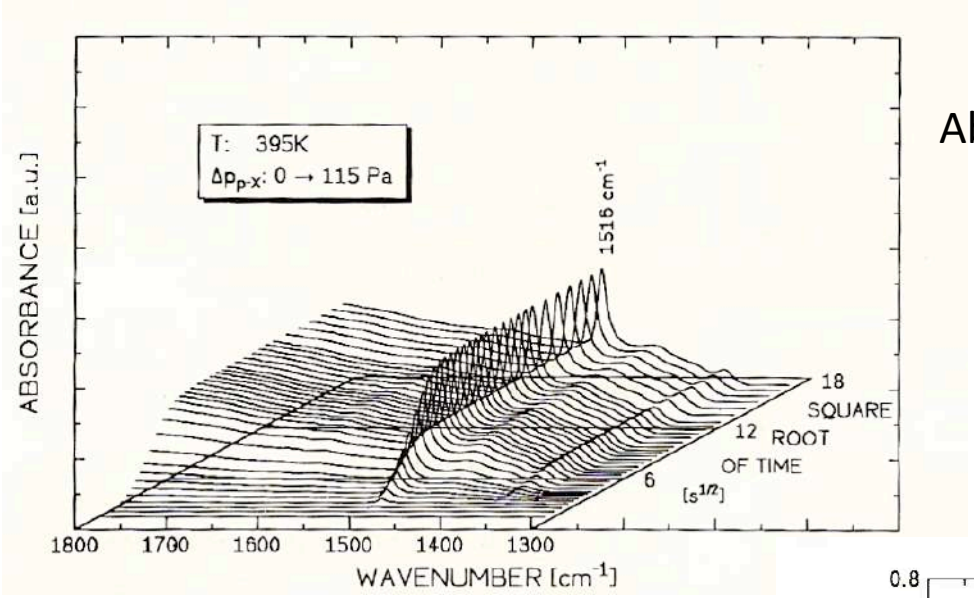
W. Niessen, Untersuchungen zur Diffusion und Gegendiffusion in Zeolithen mit Hilfe des FTIR-Spectroskopie, PhD Thesis University of Berlin, Germany 1991.

Principe : suivi temporel de l'évolution des bandes d'absorption IR des molécules adsorbées



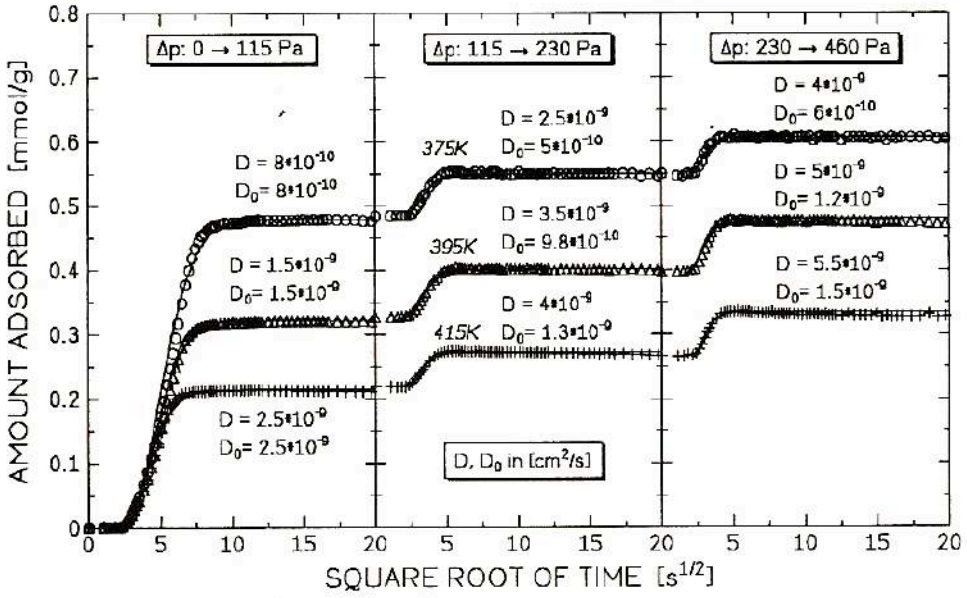
Résolution de la 2ème équation de Fick ⟶ D_T

Exemple : diffusion du p-xylène dans H-ZSM5



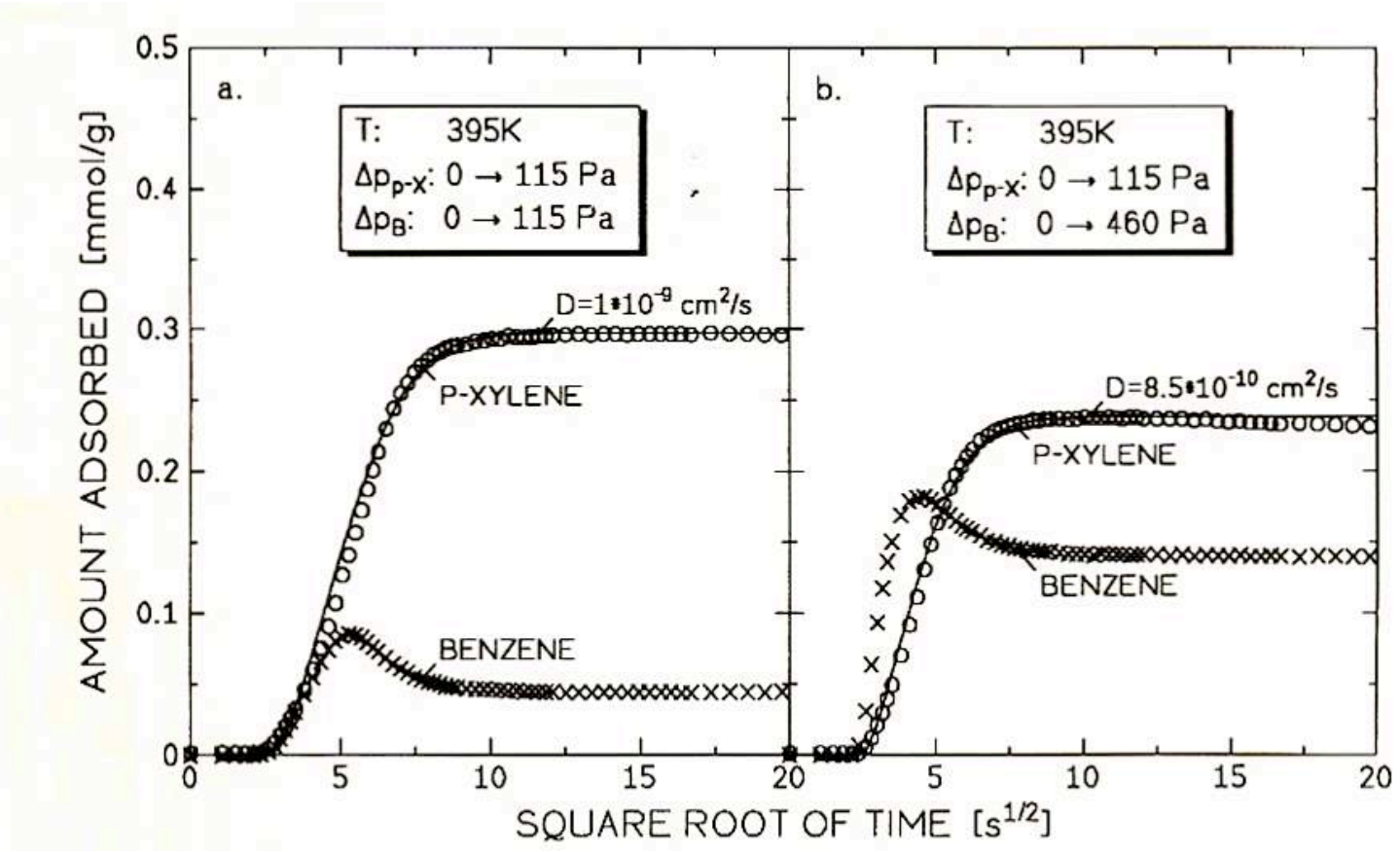
Absorbance = f(temps)

Quantité adsorbée = f(temps)



W. Niessen and H.G. Karge, Microporous Materials 1 (1993) 1-8

Codiffusion de p-xylène et de benzène dans H-ZSM-5

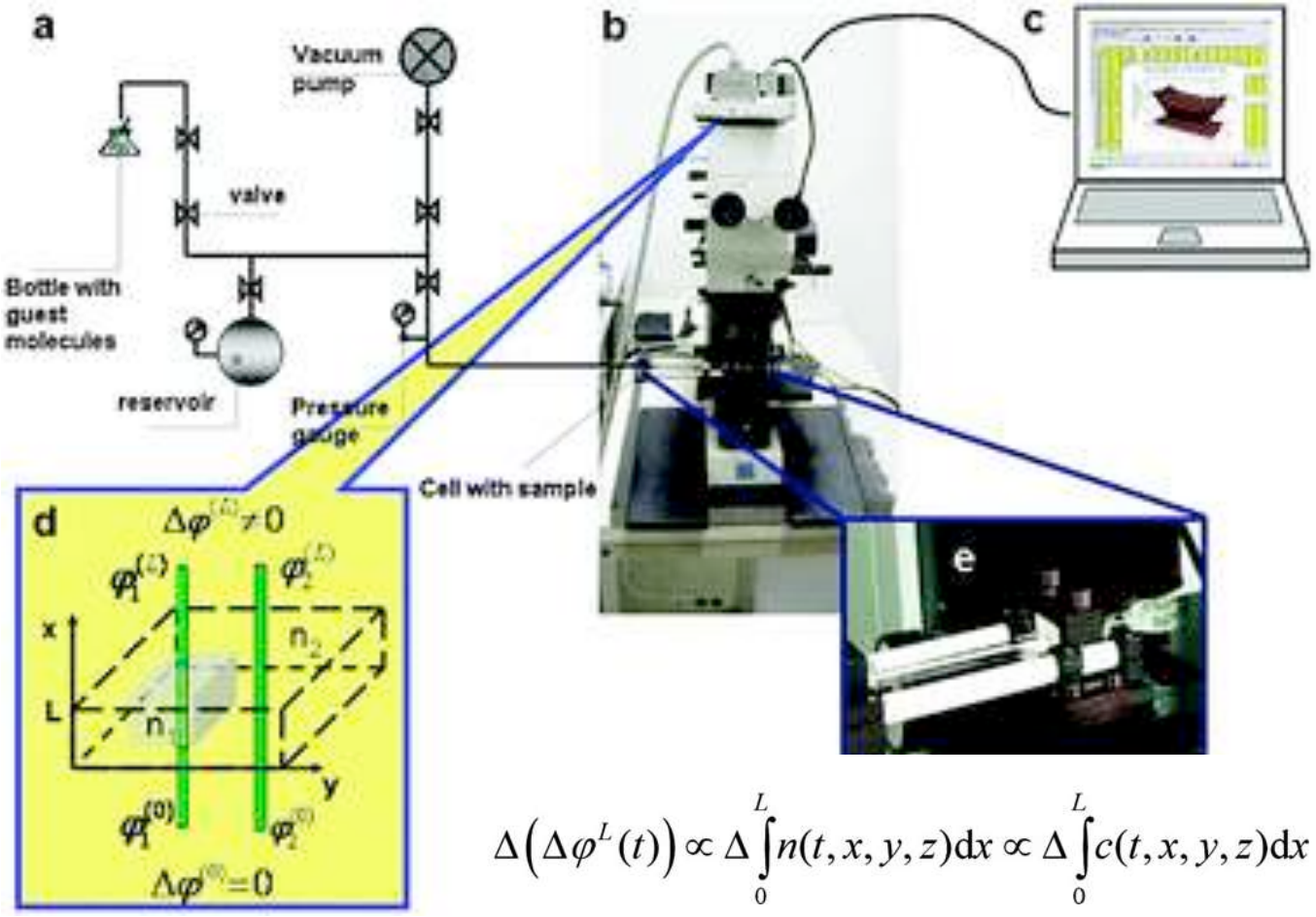


Microscopie d'interférence IFM et microscopie infrarouge IRM

Visualiser en temps réel les profils de concentration en adsorbat dans un cristal !

IFM

Variation de l'indice de réfraction optique n au cours du remplissage qui crée un déphasage Δϕ entre les deux faisceaux lumineux.



$$\Delta\left(\Delta\varphi^{L}(t)\right) \propto \Delta\int_{0}^{L} n(t,x,y,z)\mathrm{d}x \propto \Delta\int_{0}^{L} c(t,x,y,z)\mathrm{d}x$$

C. Chmelik and J. Kärger, Imaging of transient guest profiles in nanoporous host materials: a new experimental technique to study intra-crystalline diffusion. Adsorption 16 (2010) 515–523.

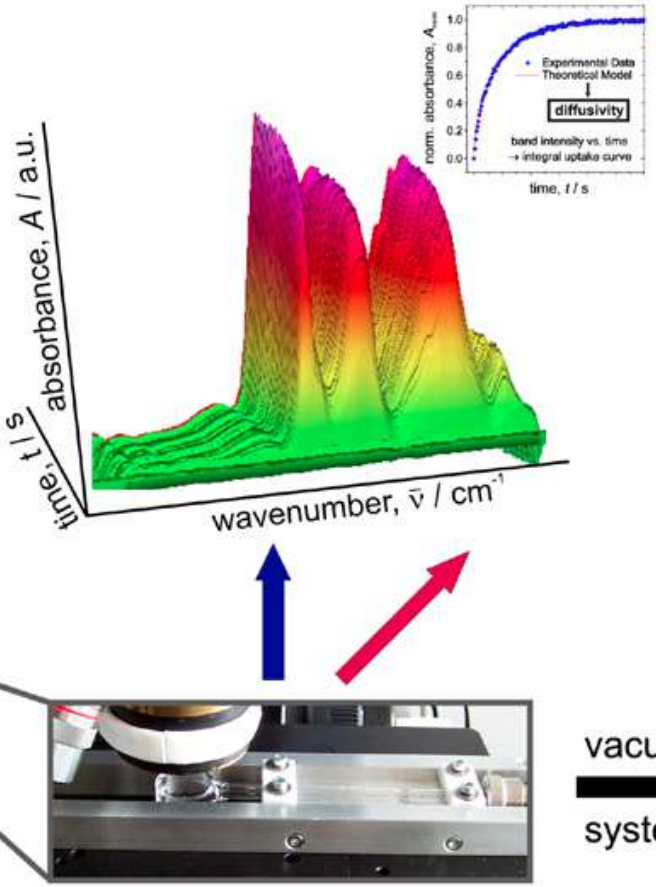
IRM

Mesure de l'absorbance IR qui dépend du remplissage

IR Microscope



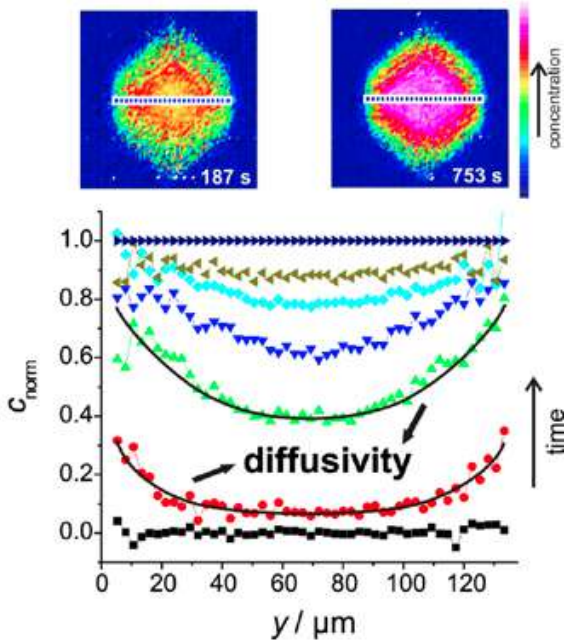
Integral Uptake (SE)



IR cell with sample crystals, mounted on movable platform

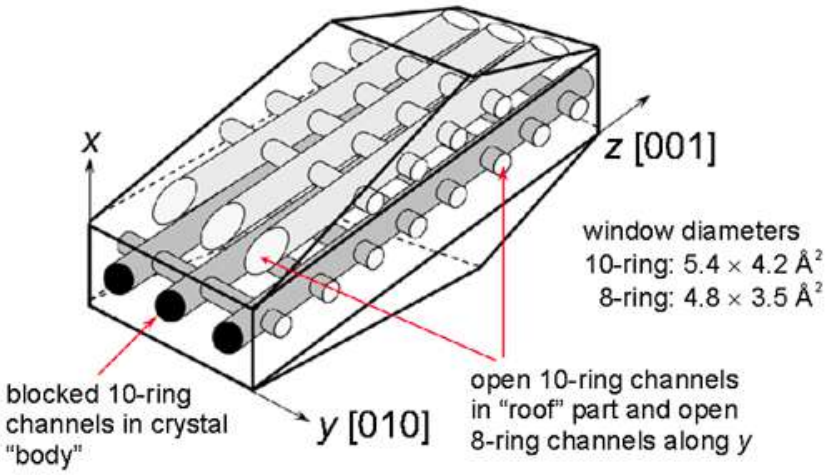
vacuum system

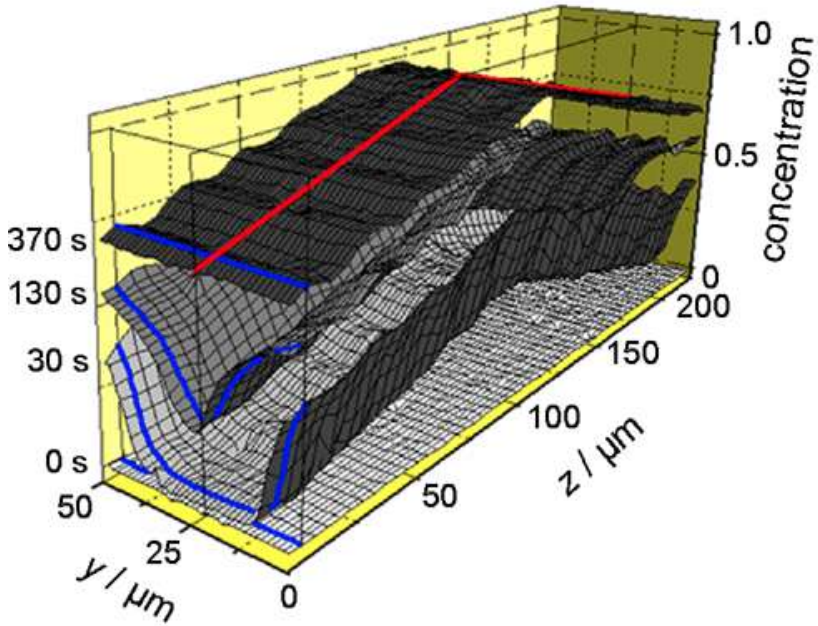
IR Micro-Imaging (FPA)

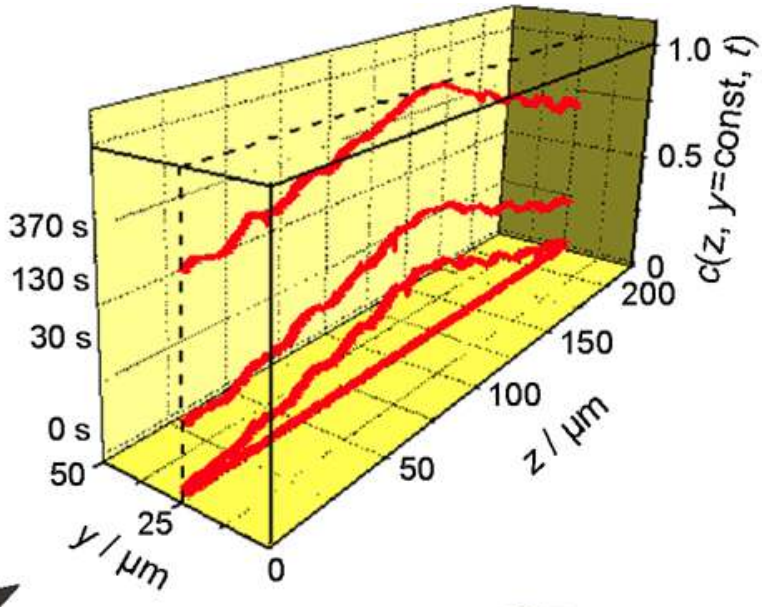


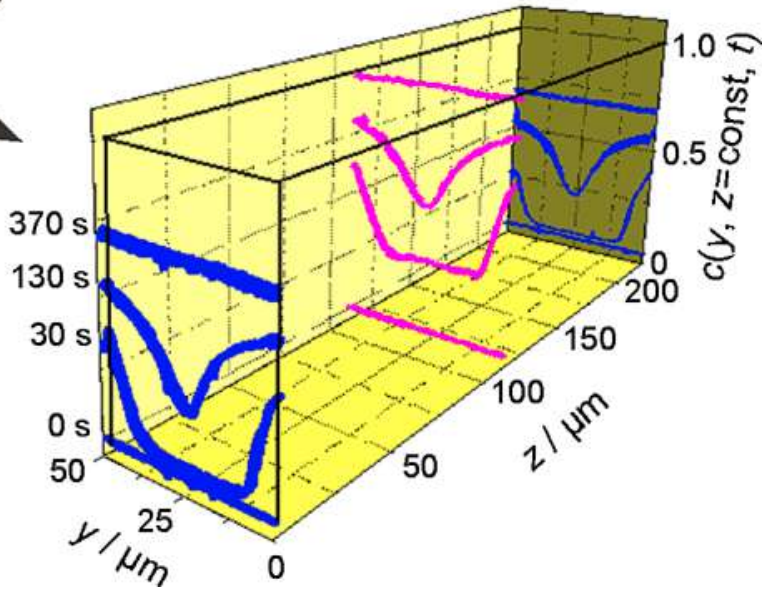


Profil de concentration de l'éthanol dans un cristal de ferriérite



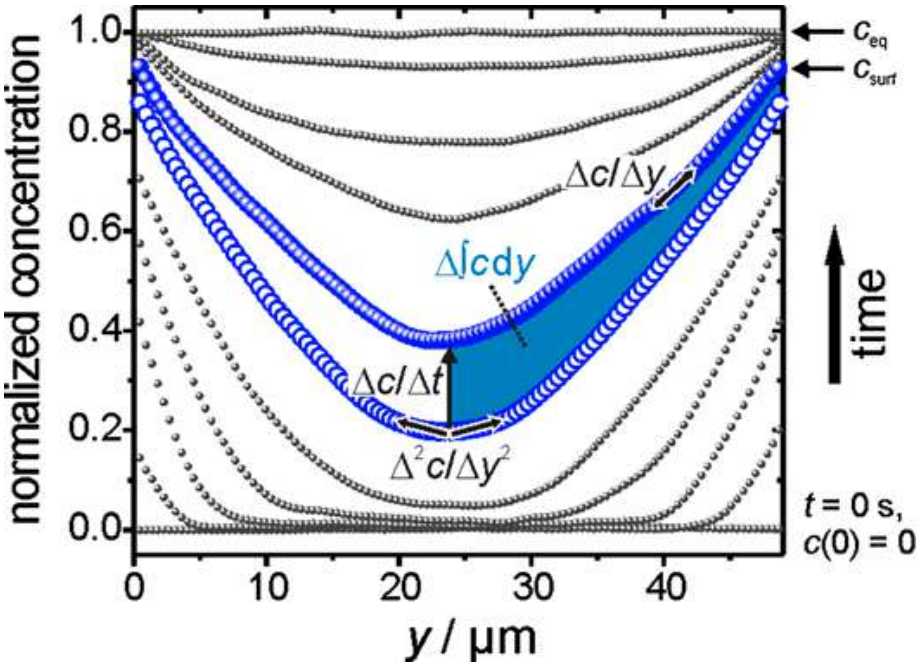






Profil de concentration du méthanol adsorbé dans la ferriérite déterminés par IFM

(298 K, p varie de 0 à 5 mbar)



Transport diffusivity D_T

Fick's 1st law

$$D_T = -\frac{\partial}{\partial t} \cdot \frac{\int_{center}^{y'} c(y',t)\,dy'}{\frac{\partial c}{\partial y}}$$

or Fick's 2nd law

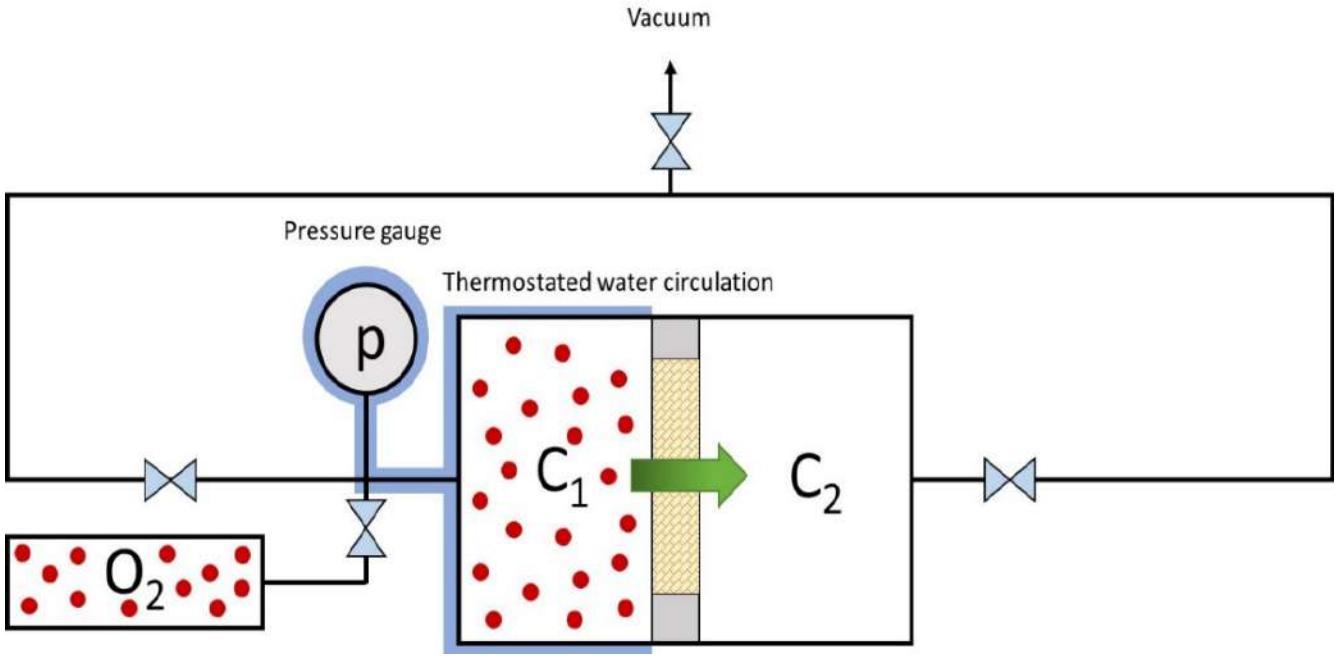
$$D_T^{center} = \frac{\partial c}{\partial t} \Big/ \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}$$

surface permeability α

$$\alpha = \frac{1}{A(c_{eq} - c_{surf})} \frac{\Delta}{\Delta t} \iiint c(x,y,z)\,dx\,dy\,dz$$

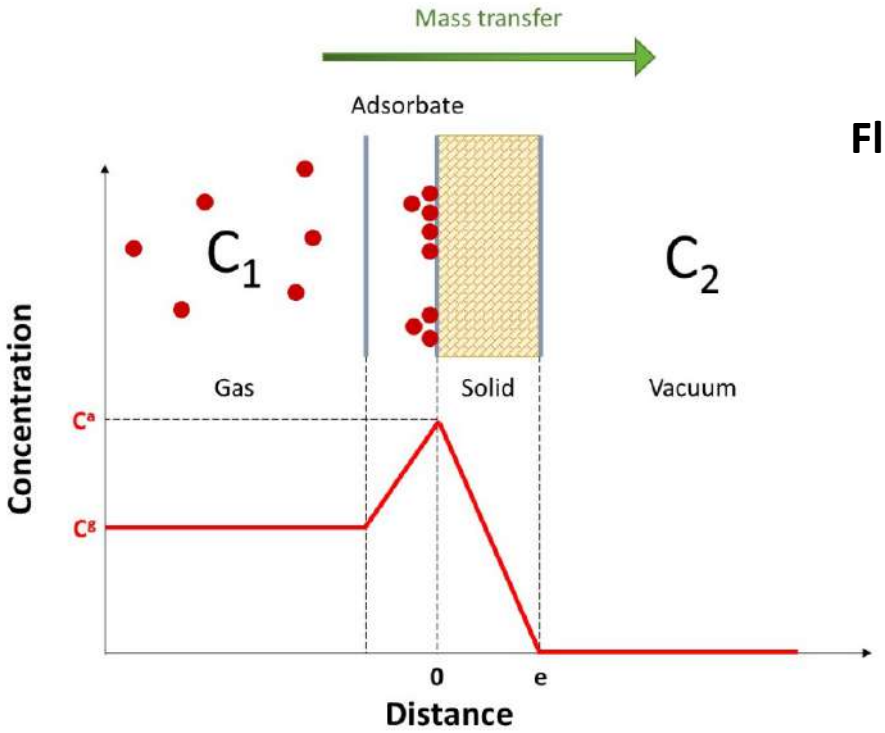
Mesure de perméation de gaz par manométrie

Adaptée pour des mesures sur échantillon massif



Mesure directe au flux de gaz traversant la membrane en suivant la diminution de pression dans le compartiment C1 au cours du temps (système fermé à T et V constants).

S. Lequin et al., Diffusion of Oxygen in Cork, J. Agric. Food Chem. 60 (2012) 3348−3356.



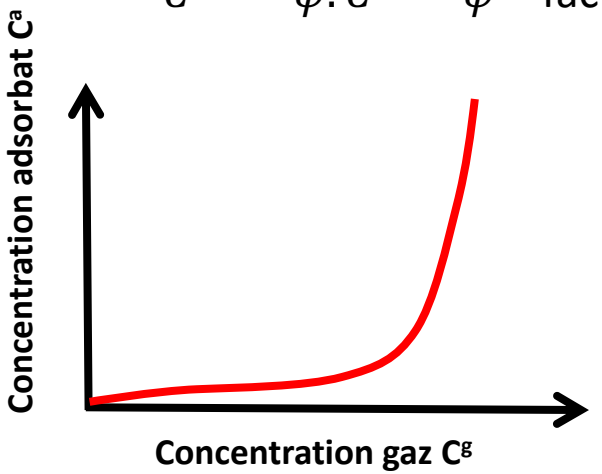
Flux de gaz traversant la membrane (mol.m^{-2}.s^{-1})

$$J_w = -\frac{1}{S_w}\frac{dn}{dt} = -\frac{V}{S_w.R.T}\frac{dp}{dt}$$

1ère loi de Fick en régime stationnaire

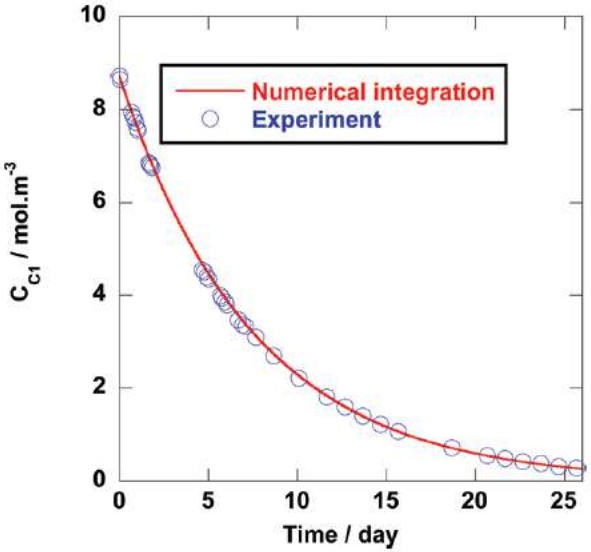
$$J_w = -D_w.\nabla C^a \approx -D_w.\frac{C^a}{e}$$

$C^a = \psi.C^g$ ψ = facteur de séparation donné par l'isotherme d'adsorption

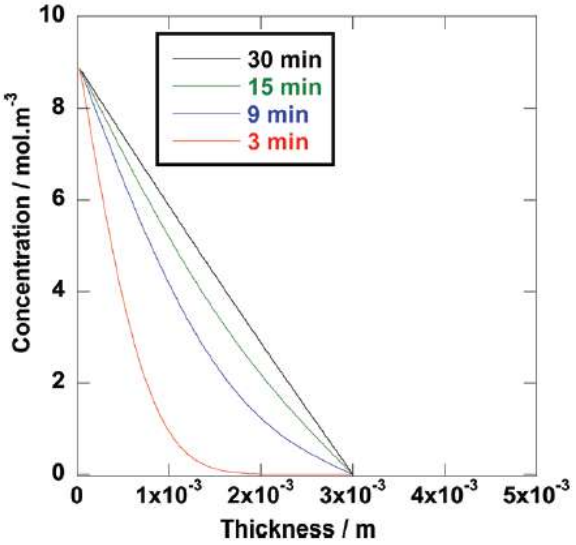


$$\mathrm{Ln}\left(\frac{p_{t=0}}{p_t}\right) = \mathrm{Ln}\left(\frac{C_{t=0}}{C_t}\right) = \frac{D_w.\psi.S_w}{e.V}t = kt$$

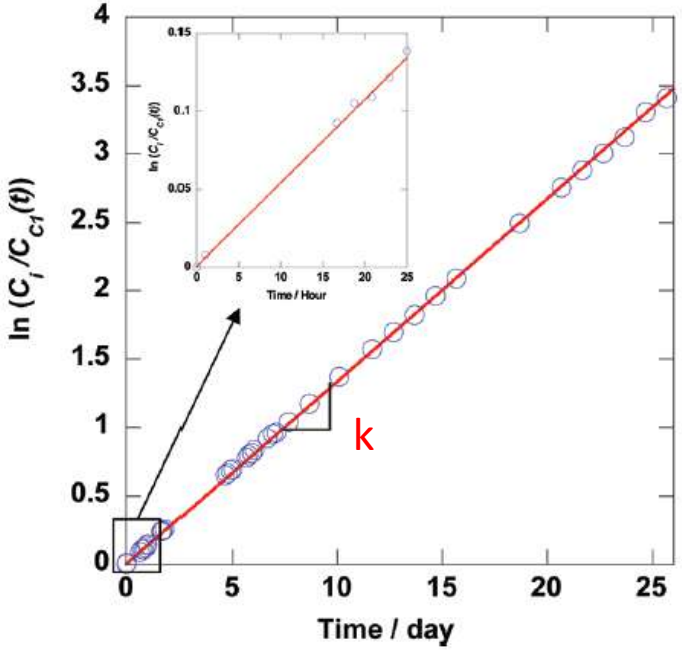
Concentration du gaz en fonction du temps



Profil de concentration dans la membrane



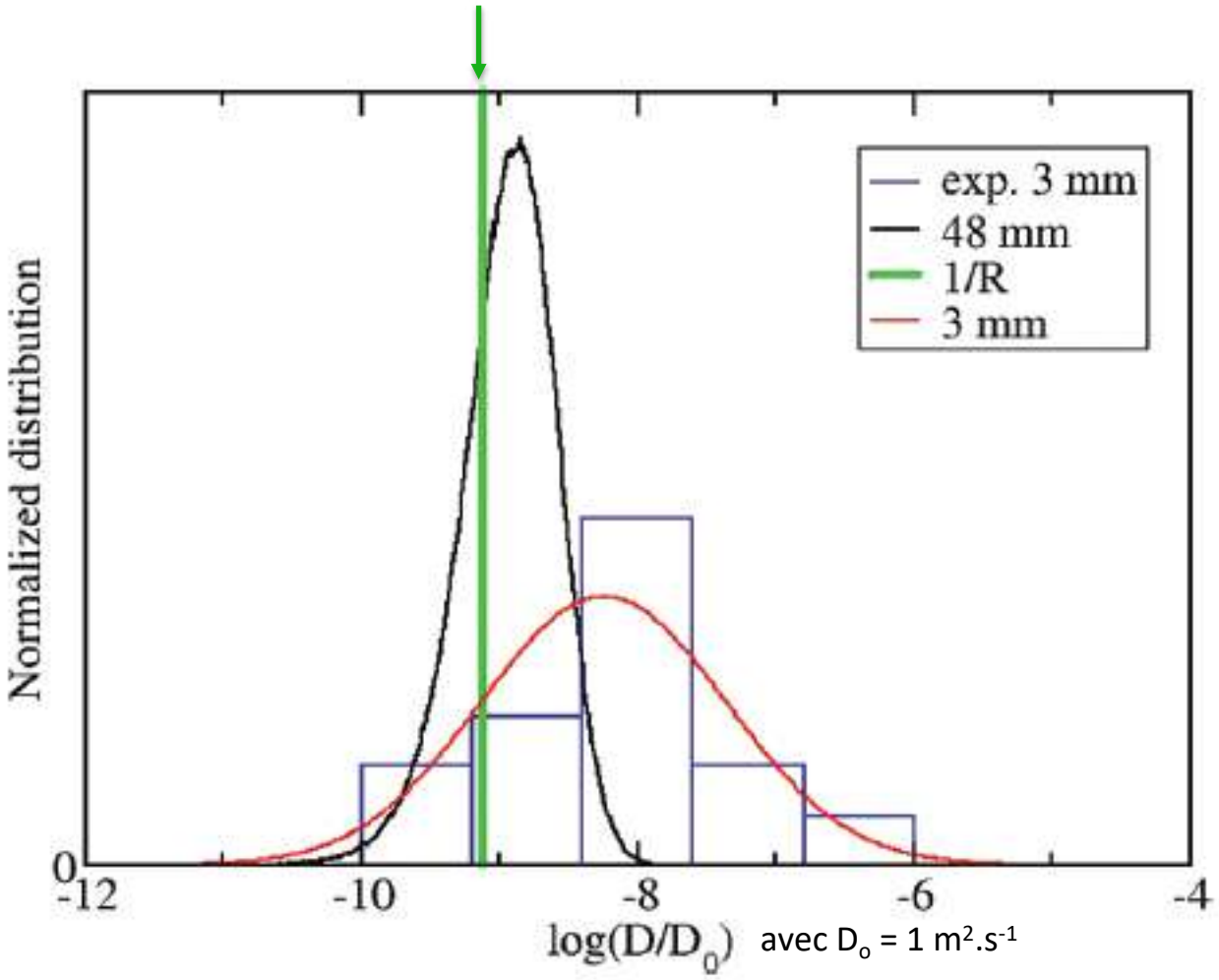
Variation de la concentration en gaz au cours du temps



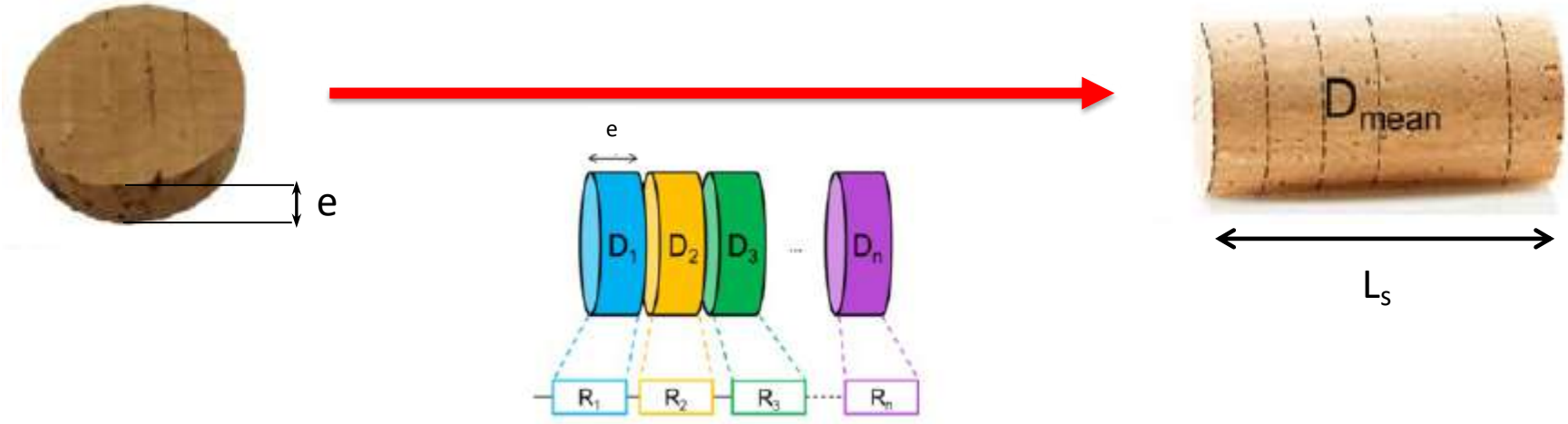
Distribution statistique du coefficient de diffusion de l'oxygène au travers du liège naturel.

T = 25°C

Moyenne harmonique D : $1{,}1.10^{-9}$ $m^2.s^{-1}$



Remarque : pour un matériau hétérogène le coefficient de diffusion mesuré sur la membrane n'est pas représentatif de celui du matériau entier.



$$L_s = e.n$$

$$R_s = \frac{L_s}{D_s} = \sum_{i=1}^{n} R_{wi} = \sum_{i=1}^{n} \frac{e}{D_{wi}}$$

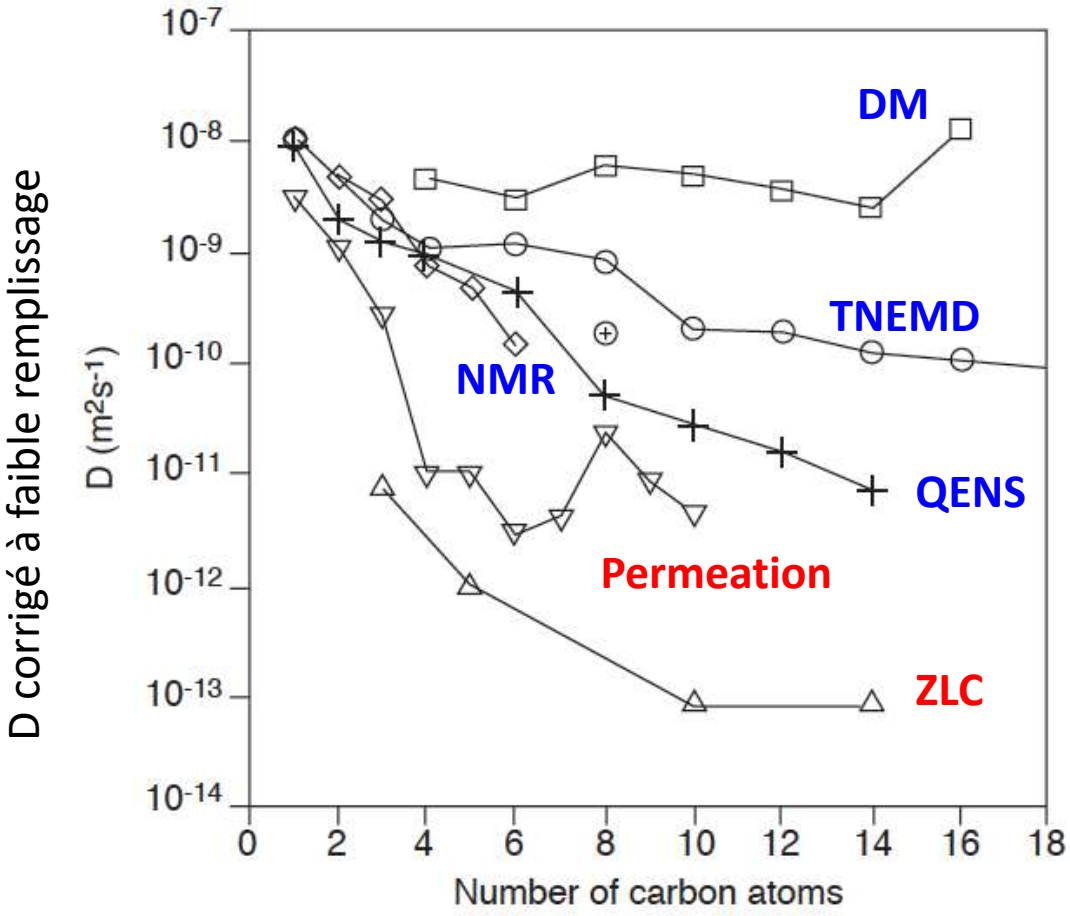
Moyenne harmonique

$$\frac{1}{D_s} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{D_{wi}} \quad \Leftrightarrow \quad \overline{D_w} = \frac{n}{\sum_{i=1}^{n} \frac{1}{D_{wi}}}$$

LIMITES DE L'APPROCHE MACROSCOPIQUE ?

Comparaison de D mesuré par approche microscopique et macroscopique

Diffusion des n-alcanes dans MFI à 300 K



H. Jobic and A. Methivier, Intracrystalline Diffusion in Zeolites Studied by Neutron Scattering Techniques. Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, Vol. 60(5) (2005) 815-830.

Raisons évoquées pour expliquer les différences entre approches microscopique et macroscopique :

- Défauts cristallins (grande quantité de solides étudié donc grande quantité de défauts pris en compte)
- Hétérogénéité du matériau
- Echantillons de composition chimique différente (Si/Al)
- Résistances aux transferts de matières à la surface externe des grains
- Résistance aux transferts de matières aux interfaces dans les cristallites (grains polycristallins, joints de grains, macles…)
- Technique : déplacement moléculaire sondé (PFG-NMR > QENS)

Limite de l'approche macroscopique : vitesse du processus (pas trop rapide)

CONCLUSIONS

Approche macroscopique de la diffusion dans les solides nanoporeux

Que mesure-t-on ?

Coefficient de transport du gaz vers les sites d'adsorption dans les nanopores.

Est-ce représentatif de la diffusion dans les pores ? Non

Prise en compte de la surface externe et des défauts cristallins et….

Est-ce suffisant ? Non.

Se tourner vers des approches microscopiques pour accéder au véritable coefficient de diffusion dans les nanopores (QENS, PFG-NMR, MD…).

Est-ce inutile ? Certainement pas.

L'approche macroscopique permet d'accéder à la cinétique globale du processus de transfert en prenant compte des diverses résistances au transfert, proche de la réalité.

Merci de votre attention

Questions ?