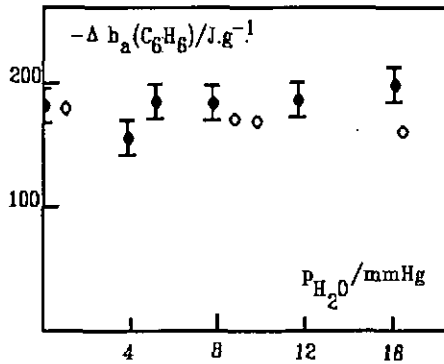


CARACTÉRISATION DES CHARBONS ACTIFS PAR DES TECHNIQUES D'ADSORPTION ET DE CALORIMÉTRIE COMBINÉES



Thèse présentée par

DIDIER HUGUENIN

Chimiste diplômé
de l'Université de Neuchâtel
pour l'obtention du grade
de Docteur ès Sciences

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Caractérisation des charbons actifs par des
techniques d'adsorption et de calorimétrie
combinées

de Monsieur Didier Huguenin

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel
sur le rapport des membres du jury,

M. les professeurs F. Stoeckli,
R. Deschenaux et J.-B. Donnet (Mulhouse)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 28 octobre 1992

Le doyen :



A. Robert

Sur les objets proposés à notre étude il faut chercher, non ce que d'autres ont pensé ou ce que nous-mêmes nous conjecturons, mais ce dont nous pouvons avoir l'intuition claire et évidente ou ce que nous pouvons déduire avec certitude : car ce n'est pas autrement que la science s'acquiert

R. Descartes

A Liliane

Je remercie Monsieur le Professeur Stoeckli qui a eu l'amabilité de m'accueillir dans son laboratoire, et sans qui ce travail n'aurait jamais pu voir le jour, ainsi que le département de l'Instruction Publique pour m'avoir octroyé un poste d'assistant.

J'adresse également mes remerciements à Messieurs les Professeurs J.B. Donnet et R. Deschenaux qui eurent la patience d'examiner ce travail et de participer au jury.

Ma gratitude va à mes collègues assistants Messieurs P. Rebstein et L. Currit pour leur disponibilité, ainsi qu'à tous ceux qui m'ont apporté leur soutien dans la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	6
PARTIE THEORIQUE	8
1. INTERACTION GAZ-SOLIDE	
1.1 Introduction	9
1.2 Adsorption de vapeurs organiques	10
1.3 Adsorption de la vapeur d'eau	11
1.4 L'équation du BET	12
2. CALORIMETRIE D'IMMERSION	
2.1 Immersions des charbons actifs dans des liquides organiques	13
2.2 Immersions des charbons actifs dans l'eau	13
2.3 Immersions des charbons dans une solution aqueuse de caféine	13
2.4 Immersions des charbons dans une solution aqueuse d'ammoniac	15
3. CALORIMETRIE D'ADSORPTION (gaz-solide)	
3.1 Adsorption de vapeurs organiques	18
3.2 Adsorption de la vapeur d'eau	19
3.3 Chaleur isostérique d'adsorption	21
3.4 Effet Joule-Thomson	22
4. DISTRIBUTION DE LA MICROPOROSITE D'UN CHARBON ACTIF	
4.1 Par la calorimétrie d'immersion	23
4.2 Par la méthode ST/GAMMA	24
4.3 Par l'équation de DUBININ-ASTAKHOV	25

5. SURFACE EXTERNE D'UN CHARBON ACTIF	
5.1 Par la calorimétrie d'immersion	27
5.2 Par la décomposition d'isothermes d'adsorption	27
5.3 Par comparaison avec un charbon non-microporeux	28
6. LA LARGEUR MOYENNE DES MICROPORES D'UN CHARBON ACTIF	
6.1 A partir de l'hypothèse des pores en forme de fente	29
6.2 A partir de l'énergie caractéristique d'adsorption E_0	30
7. SURFACE MICROPOREUSE D'UN CHARBON ACTIF	
7.1 Par immersions dans une solution aqueuse de caféine	31
8. PRE-REPLISSAGE DES MICROPORES D'UN CHARBON ACTIF	
8.1 Calcul du taux de remplissage des micropores (Θ)	32
8.2 Pression d'équilibre et préadsorption	32
9. PREPARATION DES CHARBONS ACTIFS	33
10. CINÉTIQUES D'ADSORPTION (gaz-solide)	
10.1 Cinétique d'adsorption d'une vapeur pure	34
10.2 Cinétique d'adsorption d'une vapeur organique sur un charbon actif préchargé avec de l'eau	35
<i>PARTIE EXPERIMENTALE</i>	
II. DESCRIPTION TECHNIQUE	
11.1 Adsorption statique	37
11.2 Calorimétrie d'immersion	38
11.3 Calorimétrie d'adsorption gaz-solide	40

11.4 Préadsorption à un taux de remplissage (Θ) connu	
11.4.1 Suivie par une immersion	41
11.4.2 Sur appareil de type McBain	42
11.5 Cinétiques d'adsorption	42

RESULTATS ET DISCUSSIONS

12. LES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES DIVERS CHARBONS ACTIFS UTILISES

12.1 Surfaces caractéristiques	45
12.2 La largeur moyenne des micropores	45
12.3 Distributions de la microporosité des charbons actifs obtenues par la calorimétrie d'immersion et les isothermes d'adsorption	46

13. MODIFICATION DES PROPRIETES D'UN CHARBON ACTIF

13.1 Distribution de la microporosité et des sites d'adsorption primaires	47
13.2 Distribution des sites d'adsorption primaires sur divers solides par la calorimétrie d'immersion	49
13.3 Variation de l'énergie caractéristique d'adsorption en fonction du taux de remplissage des micropores avec un hydrocarbure	51
13.4 Variation de la largeur moyenne des micropores en fonction des préadsorptions en nonane	52
13.5 Variation de la surface totale lors de l'adsorption d'une vapeur organique	53

14. LE MECANISME D'ADSORPTION D'EAU SUR LES CHARBONS ACTIFS	54
---	----

15. CALORIMETRIE D'ADSORPTION (gaz-solide)	60
--	----

16. ADSORPTION D'UNE VAPEURS ORGANIQUE SUR UN CHARBON ACTIF APRES PREADSORPTION D'EAU	
16.1 Cas du benzène à 293 K	62
16.2 Cas de l'acétone à 293 K	66
17. CINETIQUES D'ADSORPTION D'UNE VAPEUR SUR DES CHARBONS ACTIFS	71
CONCLUSIONS	75
ANNEXES	
ANNEXE I : Caractéristiques des solides utilisés	79
ANNEXE II : Constantes physiques des adsorbats	80
ANNEXE III : Liste des symboles	81
BIBLIOGRAPHIE	83
PUBLICATIONS	91

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Le laboratoire de chimie-physique de l'Université de Neuchâtel axe particulièrement ses travaux sur l'étude des phénomènes d'interface gaz-solide, avec les charbons actifs comme composés privilégiés.

Pour mener à bien la présente recherche, diverses techniques courantes ont été utilisées, dont l'adsorption statique et dynamique. D'autres méthodes furent développées. Ce fut le cas de la calorimétrie d'immersion et des immersions dans une solution aqueuse de caféine. Nous avons personnellement construit un calorimètre pour étudier l'adsorption de vapeurs et de gaz par les solides.

Deux théories furent affinées, celle de DUBININ-ASTAKHOV pour l'adsorption de substances organiques, et celle de DUBININ-SERPINSKI pour l'adsorption d'eau. Ainsi, les paramètres structuraux des charbons actifs sont connus et reliés à leurs propriétés vis-à-vis des adsorbats.

Dans ce travail, nous avons examiné l'évolution des paramètres physiques des charbons actifs en fonction du taux d'adsorption. Dans ce but, nous avons utilisé la technique de la préadsorption. Nous avons ensuite confirmé un mécanisme pour l'adsorption de la vapeur d'eau sur les charbons microporeux. Dans une dernière étape, nous avons mis en évidence le déplacement de l'eau par des vapeurs organiques telles que le benzène et l'acétone.

PARTIE THEORIQUE

1. L'INTERACTION GAZ-SOLIDE

1.1 Introduction

Les charbons sont des solides dont souvent les surfaces ne sont pas planaires, mais comprennent des dépressions et des pores. Le résultat en est l'augmentation des forces et de l'énergie d'adsorption.

La classification de ces pores est basée sur des considérations théoriques. On distingue trois classes de pores. Ceux dont le rayon équivalent est supérieur à 50 nm nommés macropores. Les mésopores dont le rayon équivalent est compris entre 2 et 50 nm. Les micropores pour lesquels l'énergie d'adsorption est la plus forte et dont le rayon équivalent est inférieur à 2 nm. Dans le cas des pores en forme de fente, le rayon équivalent est égal à la largeur moyenne du pore.

Pour un solide donné, chaque type de pores rencontré aura une surface propre. Il est assez courant de travailler avec la surface microporeuse, ainsi qu'avec la surface externe. Cette dernière est égale à la somme des surfaces des macropores et des mésopores. Ces surfaces poreuses peuvent aussi être porteuses de divers oxydes qui influenceront l'adsorption d'une substance en principe carbophobe, comme l'eau.

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide à une température donnée conduit à une isotherme d'adsorption. Celle-ci donne des informations concernant la structure du solide. Il s'agit d'une fonction.

$$N_a = f(p)_{T, \text{ gaz, solide}}$$

Six types d'isothermes d'adsorption existent, dont deux nous intéressent particulièrement. Le type I est caractéristique pour l'adsorption d'une vapeur organique apolaire sur un charbon actif. Il donne de très bonnes indications concernant le volume microporeux, la largeur moyenne des micropores et la surface externe du solide. Le type V représente un système dans lequel les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat sont plus faibles que les interactions adsorbant-adsorbant et il s'agit pratiquement de l'eau. Ce type d'isotherme d'adsorption permet de déterminer, entre autre, le degré d'oxydation de la surface carbonée.

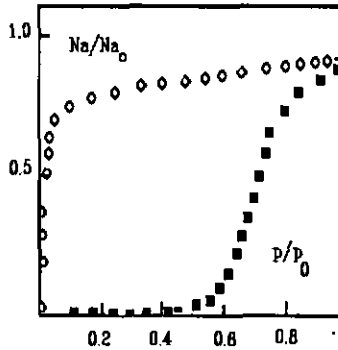


Fig. 1.1 Isothermes d'adsorption normées à 1, d'eau (■) sans hystérèse représentée (type V) et de benzène (○) (type I) sur le charbon actif U-03 à 293 K.

1.2 Adsorption de vapeurs organiques

La théorie du potentiel d'adsorption de POLANYI [1] décrit l'adsorption d'un gaz ou d'une vapeur par des solides microporeux. Elle est à la base de la théorie de DUBININ-ASTAKHOV [2] qui s'exprime par la relation

$$W = W_0 \exp[-(A / \beta E_0)^n] \quad (1.1)$$

La grandeur β est le coefficient d'affinité de la vapeur ou du gaz adsorbé. Elle peut être calculée à l'aide des propriétés physiques et moléculaires des adsorbats. W_0 est le volume microporeux du solide étudié et W représente le volume microporeux rempli par l'adsorbat à la température T et à une pression relative (p/p_0) . $A = RT \ln(p_0/p)$ et E_0 ainsi que n sont des grandeurs caractéristiques, reliées à la structure du solide étudié. La relation (1.1) est linéarisable, sous la forme

$$\ln(W) = \ln(W_0) - (A / \beta E_0)^n \quad (1.2)$$

Dans le cas où n est égal à 2, l'équation (1.1) correspond à l'équation de DUBININ et RADUSHKEVICH (1947). [3]

$$W = W_0 \exp[-B(T/\beta)^2 \log^2(p_0/p)] \quad (1.3)$$

La représentation de $\ln(W)$ en fonction de $Y = (T/\beta)^2 \log^2(p_0/p)$ doit théoriquement avoir un caractère universel et elle permet de déterminer le volume des micropores W_0 et la constante structurale B . Cette dernière est reliée à E_0 par la relation (1.4). La Fig. 1.2 montre un exemple particulier.

$$E_0 = 0.01915/(B)^{1/2} \quad (1.4)$$

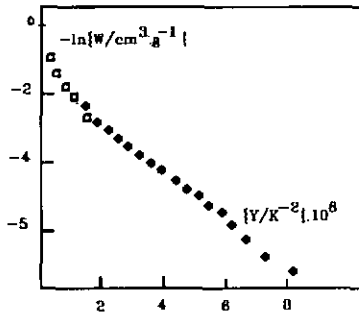


Fig. 1.2 Représentation DR de l'isotherme d'adsorption de benzène (\square), et de N_2O (\bullet) sur le charbon actif U-03, à 293 K. ($W_0 = 0.519 \text{ cm}^3/\text{g}$, $B = 1.234 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-2}$ et $E_0 = 17.24 \text{ kJ/mole}$)

Nous constatons que la partie linéaire de la représentation DR est comprise dans le domaine $0.1 < Y < 1.5$.

1.3 Adsorption de la vapeur d'eau

En 1981, DUBININ et SERPINSKI [5] proposèrent la relation (1.5) pour décrire l'adsorption de l'eau par un charbon microporeux,

$$h = a / [c(a_0 + a).(1 - ka)] \quad (1.5)$$

Dans cette équation, a est la quantité adsorbée à la pression relative $h = p/p_0$, a_0 représente le nombre de sites d'adsorption hydrophiles, c est le rapport des constantes des vitesses d'adsorption et de désorption et a_s est la quantité adsorbée limite. Le terme $(1 - ka)$ tient compte de la décroissance du nombre de sites d'adsorption primaires en fonction du remplissage progressif des pores du

charbon. Le paramètre k est déterminé à partir de la condition limite qui pour $h = 1$, $a = a_s$, donne

$$k = 1/a_s - 1/[c(a_0 + a_s)] \quad (1.6)$$

L'équation de DUBININ et SERPINSKI [4] n'est en accord avec la réalité que jusqu'à un taux de remplissage des micropores de 20 %. STOECKLI [6] et al. ont proposé une régression linéaire multiple à partir de laquelle il est possible de calculer a_0 , k et c . Ils ont constaté un bon accord entre leur théorie et leurs résultats expérimentaux jusqu'à un taux de remplissage des micropores supérieur à 60 %.

A partir de la surface totale d'un charbon et du nombre de sites hydrophiles, il est possible d'estimer la distance moyenne qui les sépare $d(a_0 - a_0)$,

$$d(a_0 - a_0) = (S_T / 6.02 \cdot 10^{20} a_0)^{1/2} \quad (1.7)$$

1.4 L'équation du BET

Le modèle de BRUNAUER, EMMETT et TELLER (BET) [8] décrit les isothermes d'adsorption de type II (adsorption des vapeurs organiques sur les solides non-poreux),

$$p / N_a (p_0 - p) = (1 / N_{am} \cdot c) + [(c - 1) / (N_{am} \cdot c)] \cdot (p / p_0) \quad (1.8)$$

La mise en équation de ce modèle n'est possible que dans le domaine des pressions relatives (p/p_0) compris entre 0.05 et 0.35 environ et la surface spécifique du solide et donnée par

$$S_m = A_m \cdot N_{AV} \cdot N_{am} \quad (1.9)$$

A_m est la surface d'une molécule adsorbée, et c est un paramètre lié à l'énergie de désorption de l'adsorbat,

$$c = \exp [(E_d - \Delta H_{VAP}) / RT] \quad (1.10)$$

2. LA CALORIMETRIE D'IMMERSION

2.1 Immersions des charbons actifs dans des liquides organiques

La calorimétrie d'immersion est une technique permettant de mesurer l'énergie dégagée (sous forme de chaleur) lors de l'immersion d'un solide dégazé dans un liquide. La relation (2.1) proposée par STOECKLI et al. [9] permet de calculer cette enthalpie pour l'immersion des charbons actifs dans des liquides organiques.

$$-\Delta h_i = [\beta E_0 W_0 \pi^{1/2} (1 + \alpha T) / 2V_m] - h_i S_e \quad (2.1)$$

Le terme $h_i S_e$ tient compte du mouillage de la surface externe S_e .

2.2 Immersions des charbons actifs dans l'eau

STOECKLI et al. [10] ont proposé une relation reliant les paramètres a_0 , $a_s = W_0/V_m$ [11], et S_e à l'enthalpie d'immersion dans l'eau,

$$-\Delta h_i = 25.0 \text{ [J/mole]} \cdot a_0 + 0.6 \text{ [J/mole]} \cdot (a_s - a_0) - h_i \cdot S_e \quad (2.2)$$

Il a également été démontré que la grandeur c (rapport des vitesses d'adsorption/désorption) était reliée à l'enthalpie d'immersion du solide dans l'eau par

$$c = c_0 \exp\{-\Delta H_i \text{ [J/mole]} / RT\} \quad (2.3)$$

Expérimentalement, on observe que $c_0 = 1.0 + 0.1 \cdot \Delta H_i$ est donnée par

$$\Delta H_i \text{ [J/mole]} = \Delta h_i \text{ [expérimentale]} / a_s \quad (2.4)$$

2.3 Immersions des charbons actifs dans une solution aqueuse de caféine

Cette molécule organique, peu soluble dans l'eau, se dépose préférentiellement sur une surface carbonée. Ce phénomène d'adsorption n'est pas limité à une seule couche, mais seule l'enthalpie d'adsorption de la première couche est importante.

Des immersions de quantités variables de divers noirs de carbone dans une solution aqueuse de caféine (0.1 M) ont permis de mesurer les enthalpies correspondantes Δh_i . L'enthalpie spécifique d'immersion h_i d'une surface carbonée a pu être calculée en divisant l'enthalpie d'immersion Δh_i des noirs de carbone par leurs surfaces BET. La valeur moyenne de $-112 \pm 11 \text{ mJ/m}^2$ a été trouvée pour divers noirs de carbone.

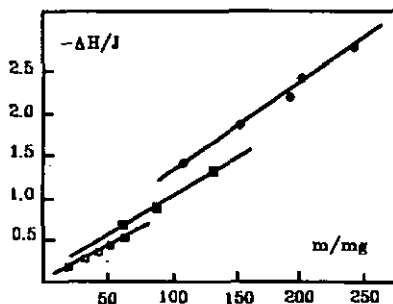


Fig. 2.1 Enthalpies d'immersion de quantités variables de noirs de carbone dans une solution aqueuse de caféine à 293 K.

L'expérience montre que dans le cas de charbons actifs, l'enthalpie d'immersion est proportionnelle à la surface totale du charbon. Comme le montre la Fig. 2.2, la représentation de l'enthalpie d'adsorption absolue ΔH en [J] en fonction de la masse du solide immergé donne une droite et l'on trouve la relation

$$\Delta h_i[\text{exp}] = -0.112 (S_{\text{mi}} + S_e) \quad (2.5)$$

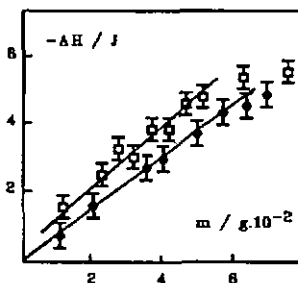


Fig. 2.2 Enthalpies d'immersion de quantités variables des charbons actifs U-03 (●) et F-02 (□) dans une solution aqueuse de caféine à 293 K.

Cette technique est limitée par la grandeur des molécules de caféine qui ne peuvent accéder qu'à des pores de largeur moyenne supérieure à 0.7 nm [12].

2.4 Immersions des charbons actifs dans une solution aqueuse d'ammoniac

La limitation présentée par la molécule de caféine peut être réduite par l'adsorption préférentielle de l'ammoniac à partir de solutions aqueuses. Le diamètre d'une molécule d'ammoniac est d'environ 0.4 nm, et ses isothermes d'adsorption sont intermédiaires entre le type V (adsorption d'eau), et le type I (adsorption de produits organiques par les charbons actifs).

L'immersion du noir de carbone très hydrophobe N234G dans une solution aqueuse d'ammoniac concentrée à 25 % conduit à une enthalpie spécifique h_i d'immersion de $-87 \pm 7 \text{ mJ/m}^2$.

L'ammoniac s'adsorbe également sur les sites hydrophiles a_0 et l'étude systématique des résultats des immersions de divers charbons actifs pourvus de sites a_0 dans la solution d'ammoniac 25 % a permis de calculer une enthalpie d'adsorption spécifique de l' NH_3 sur ces sites. $h_i(a_0/\text{NH}_3) = -43 \pm 10 \text{ J/mmol}$.

Tab. 2.1 Mesures de l'enthalpie d'adsorption spécifique de l' NH_3 sur les groupes primaires (a_0).

Charbons	S_{tot} m^2/g	a_0 mmol/g	$-\Delta h_i(\text{NH}_3)$ J/g	$h_i(a_0/\text{NH}_3)$ J/mmol
U-03	630	0.62	81.9	44.5
DCG	1005 [84]	1.1 [84]	120.6	30.2
CMS	608 [84]	0.76	85.2	42.4
CEP-19/91	772	0.71	105.7	53.3
CEP-38	1378 [28]	1.11 [28]	154.9	32.0
CEP-38/ HNO_3	754 [28]	4.61 [28]	256.9	37.5
Hoechst	295	0.11	30.29	40.3
LX100B	264	0.20	34.96	59
M100	311	0.26	39.6	48.3
N234x	223	0.16	26.6	44.9

Pour des solutions d'environ 5-30 % d' NH_3 aqueux [13] [51], la relation de travail est

$$\Delta h_j (\text{NH}_3) = -0.087 S_{\text{tot}} [\text{m}^2/\text{g}] - 43 a_0 [\text{mmol/g}] \quad (2.6)$$

Cette technique permet de déterminer la surface des micropores de largeur $L > 0.43 \text{ nm}$.

La fig. 2.3 illustre le cas du solide microporeux D-47.

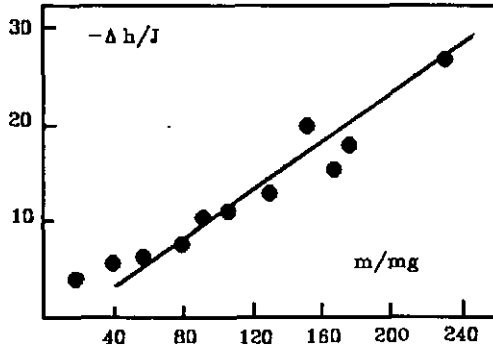


Fig. 2.3 Enthalpie d'immersion du charbon actif D-47 dans une solution aqueuse d' NH_3 25 % à 293 K, en fonction de la quantité de solide.

La pente est de -109.3 Joules/g et sur la base des données obtenues par d'autres techniques, il est possible de calculer S_{tot} (cf. tableau 2.2).

Tab. 2.2 Mesures de la surface totale du charbon actif D-47 obtenues à l'aide de diverses techniques.

$-\Delta h_j$ (caféine) J/g	S_{tot} (caféine) m^2/g	$-\Delta h_j$ (NH_3) J/g	S_{tot} (NH_3) m^2/g
59.3 [84]	529	110.5	751

La valeur calculée sur la base des données structurales [84] est de $764 \text{ m}^2/\text{g}$ environ.

Il est possible de suivre l'évolution de la surface totale d'un solide en cours d'adsorption en combinant les immersions dans une solution aqueuse d'ammoniac, et les immersions dans de l'eau, avec les préadsorptions de nonane [14], méthode développée par GREEG et LANGFORD.

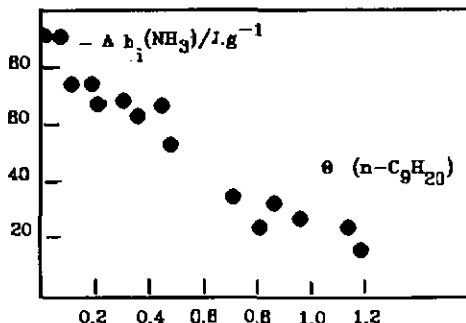


Fig. 2.4 Enthalpie d'immersion du charbon actif D-47 dans une solution aqueuse d'ammoniac 25 % à 293 K, en fonction du taux de pré-remplissage en nonane.

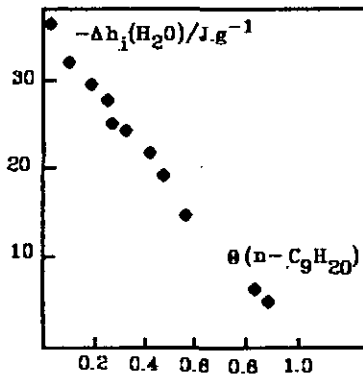


Fig. 2.5 Enthalpie d'immersion du charbon actif D-47 dans l'eau à 293 K, en fonction du taux de pré-remplissage en nonane.

Connaissant la surface totale du charbon en fonction du taux de remplissage en nonane, il n'y aucune difficulté à lui soustraire la surface externe. Le résultat correspond à la surface microporeuse. A partir de celle-ci, et de l'hypothèse des

pores en forme de fente, il est possible de suivre l'évolution de la largeur moyenne des micropores durant l'adsorption d'une vapeur organique.

$$\bar{L} = 2W_0 10^3(\Theta)/S_{mi} \quad (2.7)$$

Tab. 2.3 Variation de la surface totale (resp. microporeuse) et de la largeur moyenne des micropores du charbon actif D-47, lors de l'adsorption d'une vapeur organique.

Θ_{nonane}	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
$W'_0/\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$	0.36	0.32	0.28	0.24	0.20	0.16	0.12	0.08	0.04
$S_{\text{tot}}/\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	502	455	412	409	367	324	282	244	184
$S_{mi}/\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	490	443	400	396	355	312	270	232	173
\bar{L}/nm	1.47	1.45	1.4	1.2	1.13	1.03	-	-	-

3. CALORIMETRIE D'ADSORPTION (gaz-solide)

3.1 Adsorption de vapeurs organiques

L'enthalpie mesurée lors de l'adsorption d'une vapeur organique dans un système de micropores est reliée aux enthalpies d'immersion et de condensation. Pour un taux de remplissage des micropores Θ donné, l'enthalpie d'adsorption (gaz-solide) est donnée par

$$\Delta h_a(T, \Theta) = \Delta h_i(T, \Theta) + \Delta h_L(T, \Theta) \quad (3.1)$$

Le premier terme Δh_i correspond à l'enthalpie d'immersion du solide dans le liquide. Le deuxième terme Δh_L représente la condensation de l'adsorbat,

$$\Delta h_L(T, \Theta) = -\Theta.(W_0/V_m).\Delta H_{\text{vap}} \quad (3.2)$$

où ΔH_{vap} [16] est l'enthalpie de vaporisation du liquide, V_m son volume molaire, et W_0 le volume des micropores du solide étudié.

Il a été démontré [15] que pour les charbons actifs

$$-\Delta h_i(T, \Theta) = \beta E_0 \int_0^1 (\ln 1/\Theta)^{1/2} d\Theta + \alpha T \beta E_0 / 2 \int_0^1 (\ln 1/\Theta)^{-1/2} d\Theta \quad (3.3)$$

Si la surface externe du solide n'est pas négligeable, un terme supplémentaire doit être ajouté à l'équation (3.1). Les cas les plus simples pouvant se présenter sont ceux pour lesquels la totalité de la surface externe est recouverte par une monocouche d'adsorbat.

$$-\Delta h_a(S_e) = -h_i S_e + (\Theta - 1) \cdot W_0 / V_m \cdot \Delta H_{VAP} \quad (3.4)$$

3.2 Adsorption de la vapeur d'eau

Les expériences suggèrent que l'adsorption de la vapeur d'eau n'a pas lieu simultanément sur l'ensemble des groupes hydrophiles a_0 . Comme nous le montrerons au chapitre (14), le remplissage du volume des micropores et le recouvrement des sites par les molécules d'eau ont lieu de manière progressive. Il est possible d'exprimer l'enthalpie d'adsorption (gaz-solide) à partir de la relation présentée ci-dessous. Cette dernière est applicable aux solides dont la surface externe est négligeable,

$$\Delta h_a = -(24.4 a_0 + 0.6 a_s) \Theta - \Delta H_{VAP} (a_0 + a_s) \cdot 10^{-3} \quad (3.5)$$

Le premier terme représente l'immersion du solide dans l'eau, alors que le second correspond à l'enthalpie de liquéfaction de la vapeur.

Si il existe une surface externe importante l'équation devient

$$\Delta h_a = -(24.4 a_0 + 0.6 a_s) \Theta - \Delta H_{VAP} (a_0 + a_s) \cdot 10^{-3} + \Delta h_a(S_e) \quad (3.6)$$

La fig. 3.1 représente l'évolution de $\Delta h_a(\text{H}_2\text{O})$ sur un charbon actif typique, en fonction de p/p_0 (H_2O).

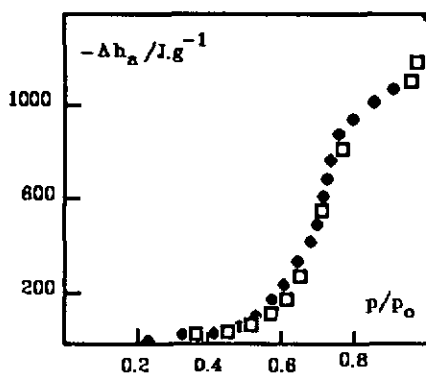


fig. 3.1 Enthalpie d'adsorption de la vapeur d'eau sur le charbon actif U-03 en fonction de la pression relative (p/p_0). Exp.(●), calc. (□).

A l'aide de l'isotherme d'adsorption, on peut représenter $-\Delta h_a$ en fonction de N_a .

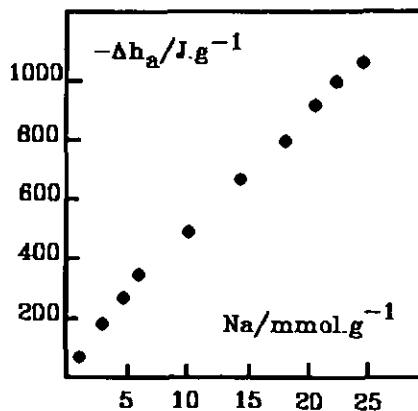


Fig. 3.2 Enthalpie d'adsorption de la vapeur d'eau sur le charbon actif U-03 à 293 K, en fonction du nombre de moles adsorbées.

3.3 La chaleur d'adsorption isostérique (q^{st}) des vapeurs organiques apolaires

DUBININ [17] a signalé que la chaleur d'adsorption nette (q^{net}) définie par

$$q^{net} = q^{st} - \Delta H_{vap} \quad (3.7)$$

pouvait être obtenue à partir de l'équation de DA, et que le cas particulier de $n = 2$ conduisait à la solution suivante :

$$q^{net} = \beta E_0 (\ln 1/\Theta)^{1/2} + (\alpha T \beta E_0 / 2) (\ln 1/\Theta)^{-1/2} \quad (3.8)$$

La relation entre l'enthalpie d'immersion et q^{net} est

$$-\Delta h_i = \int_0^1 q^{net} d\Theta \quad (3.9)$$

la résolution de l'intégrale conduit à l'équation (3.10).

$$-\Delta h_i [J/g] = \beta E_0 W_0 \pi^{1/2} (1 + \alpha T) / 2 V_m \quad (3.10)$$

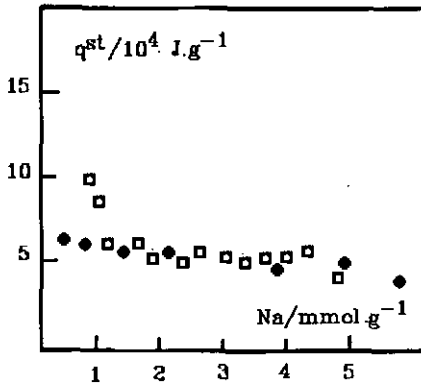


fig 3.3 Chaleur d'adsorption isostérique du benzène sur le charbon actif U-03 à 293 K (calc. (●), exp. (□)), en fonction du nombre de moles adsorbées.

3.4 Joule-Thomson

Au cours des expériences de calorimétrie d'adsorption (gaz-solide), un gaz, maintenu dans des conditions adiabatiques, subit une diminution de pression lors de son passage du réservoir à la cellule de mesure. La détente de ce gaz s'accompagne d'une variation de sa température, à enthalpie constante (effet Joule-Thomson [20]).

Il est nécessaire de connaître la variation de température due à la détente du gaz. A celle-ci correspondra une enthalpie mesurée par le calorimètre d'adsorption. Pour mener à bien ces mesures, des pressions variables d'azote ou de benzène ont été introduites dans le réservoir thermostatisé, puis dans la cellule de mesure.

Tab. 3.1 Enthalpies absolues mesurées lors de la détente de divers gaz ou vapeurs dans la cellule de mesure du calorimètre d'adsorption.

vapeurs/gaz	variations de pression mmHg	Δh_j (mesurées) J
N ₂	0-744	0.20
N ₂	0-740	0.20
C ₆ H ₆	0-56	0.05
C ₆ H ₅	0-42	0.15

La variation d'enthalpie absolue (en moyenne 0.11 J) correspond à environ 4 % des valeurs mesurées les plus faibles. Ce pourcentage peut facilement être intégré dans l'erreur expérimentale due aux limitations de l'appareil de mesure. Elles-mêmes sont comprises entre 5 et 10 % des énergie les plus faibles. L'effet J-T peut donc être négligé dans nos expériences.

4. DISTRIBUTION DE LA MICROPOROSITE D'UN CHARBON ACTIF

4.1 Par la calorimétrie d'immersion

Une seule isotherme d'adsorption de dichlorométhane ($L = 3.3 \text{ \AA}$) permet d'obtenir des informations sur la surface externe S_e , sur l'énergie caractéristique d'adsorption E_0 , et sur le volume total des micropores W_0 du charbon étudié. Des immersions dans le même liquide permettent de vérifier la cohérence des données.

La calorimétrie d'immersion et la relation (2.1) permettent de calculer le volume accessible à une molécule de grandeur donnée. La différence entre le volume microporeux vu par un adsorbant de diamètre L_i et le volume microporeux observé par le produit de taille juste supérieure conduit, comme ont pu le montrer Kraehenbuehl & al. [21], à la détermination de la distribution de la microporosité du charbon. La représentation de dW/dL en fonction de L est la distribution recherchée. Elle est donnée par

$$dW/dL = [W(L_i) - W(L_{i+1})]/[L_{i+1} - L_i] \quad (4.1)$$

L_i et L_{i+1} sont les dimensions critiques de deux adsorbats successifs, occupant les volumes $W(L_i)$ et $W(L_{i+1})$. Idéalement, les molécules utilisées dans ce type d'expérience devraient être sphériques. La substance la plus grande dont nous disposons à ce jour, a un diamètre L voisin de 1.5 nm, ce qui représente la limite supérieure de la microporosité déterminée par l'effet tamis en calorimétrie d'immersion.

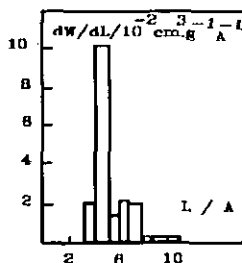


fig. 4.1 Distribution de la microporosité du charbon actif CEP-18/87 obtenue par l'immersion de ce solide dans divers liquides.

4.2 Distribution par la méthode ST/GAMMA

Il a été démontré [22] que des isothermes d'adsorption contiennent les informations permettant d'établir quelle est la distribution de la microporosité des solides examinés (0.4 nm < L < 3.0 nm). Cette approche a été confirmée par la calorimétrie d'immersion.

La méthode ST/GAMMA est basée sur une isotherme globale du type

$$\Theta(A) = \int_a^b f(L) \cdot g(A;L) dL \quad (4.2)$$

où $f(L) = (3L^{(3\nu-1)} \exp\{-aL^3\}) / \Gamma(\nu)$, $g(A;L) = \exp\{-(AL/\beta K)^3\}$
et $A = RT \ln(p_0/p)$.

$$g = \exp [-(A/\beta E_0)^3] \quad (4.3)$$

Il s'agit d'une amélioration de l'approche de JARONIEC [23] [53], basée sur un noyau g du type Dubinin-Radushkevich avec $n = 2$.

Dans le cas des micropores en forme de fente, l'énergie caractéristique d'adsorption E_0 est reliée à la largeur moyenne des pores par

$$E_0 = K / L \quad (4.4)$$

K étant une fonction de L.

Avec (4.4), l'équation (4.3) devient

$$g(A;L) = \exp [-(A L/\beta K)^3] \quad (4.5)$$

Dans le cas où K est une constante et correspond à L, la transformée de Laplace [24] conduit à l'isotherme globale

$$\Theta(A) = (a/a+(A/\beta K)^3)^\nu \quad (4.6)$$

L'hypothèse selon laquelle K est une constante nécessite quelques commentaires. Il a été montré que K varie de 16 à 35 nm.kJ/mole, lorsque L passe de 0.4 à 2.0 nm. Cependant pour un charbon donné, il est possible de

travailler avec une valeur moyenne de K , K_0 . Celle-ci correspond à la valeur de E_0 tirée de l'équation de DA et est liée à la largeur moyenne des micropores du solide.

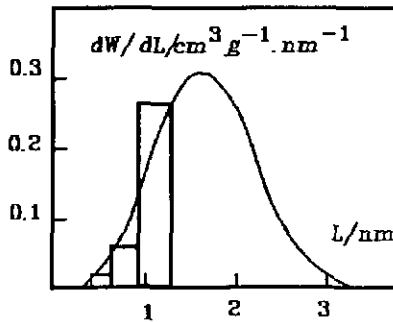


Fig. 4.2 Distribution de la microporosité du charbon actif U-02 obtenue par la méthode ST/GAMMA (—), et à partir des enthalpies d'immersion de ce solide dans divers liquides (□) à 293 K [61].

4.3 Histogramme calculé par l'équation de DA

Il est possible de calculer l'occupation du système de micropores d'un charbon actif en cours d'adsorption par une substance organique. L'équation de DUBININ-ASTAKHOV avec $n = 3$, et la distribution de la microporosité du solide vierge ont été employées.

$$dW_i/dL_i = dW_{0i}/dL_i \exp[-(A L_i/\beta K_i)^3] \quad (4.7)$$

La distribution de la microporosité du solide initial est fractionnée arbitrairement en un certain nombre de blocs de largeur moyenne L_i et de hauteur dW_{0i}/dL_i . L'occupation par la vapeur organique de chacune de ces parties de la microporosité initiale est donnée par $dW_i/dL_i = f(L_i)$. L_i et K_i sont des grandeurs dépendantes, et A est liée au taux de remplissage des micropores.

$$A = (\ln 1/\Theta)^{1/3} \beta E_0 \quad (4.8)$$

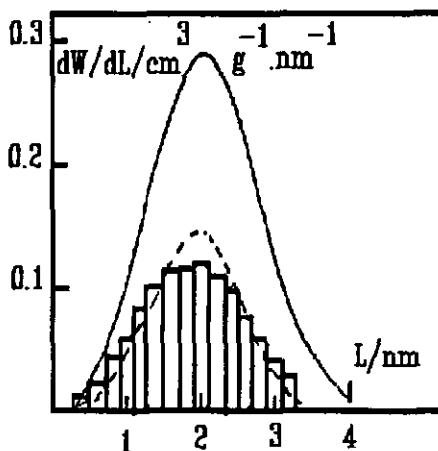


Fig. 4.3 Distributions des micropores du charbon actif U-03 initial et après remplissage partiel ($\Theta = 0.35$) de ses micropores avec du nonane. Déduites de la méthode ST/GAMMA (—), et de l'équation de DA (\square) ($n=3$).

La différence entre la distribution de la microporosité initiale du charbon actif et la partie occupée par une vapeur organique à un taux de remplissage choisi correspond à la microporosité encore disponible pour adsorber une vapeur. La fig. 4.3 montre la distribution résiduelle des micropores du charbon actif U-03 après remplissage partiel avec du nonane ($\Theta = 0.35$).

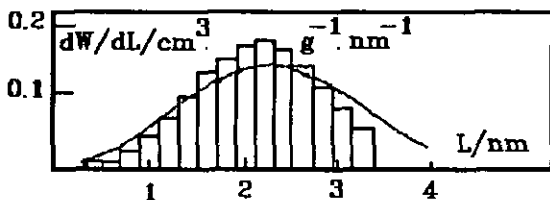


Fig. 4.3 Distribution des micropores du charbon actif U-03 modifié par la préadsorption de nonane ($\Theta = 0.35$). Déduites de la méthode ST/GAMMA (—), et de l'équation de DA (\square) avec $n = 3$.

5. SURFACE EXTERNE D'UN CHARBON ACTIF

5.1 Par la calorimétrie d'immersion

Comme indiqué au chapitre (2.3), il est possible de déterminer la surface totale du solide à partir des enthalpies d'immersion de ce dernier dans une solution aqueuse de caféine.

La surface microporeuse [26] est donnée par,

$$S_{mi} = 2 W_o 10^3 / \bar{L} \text{ [nm]} \quad (5.1)$$

et par conséquent la surface externe S_e s'obtient par,

$$S_e = S_{tot} - S_{mi} \quad (5.2)$$

Il est également possible de calculer S_e à partir de la différence entre l'enthalpie d'immersion expérimentale et la contribution prévue pour le système des micropores [27], soit

$$S_e = (\Delta h_{exp} - \Delta h_{mi}) / h_i \quad (5.3)$$

On peut également saturer le système de micropores avec un hydrocarbure tel que le n-nonane et procéder à une immersion qui est, en fait, le mouillage de la surface externe [28]. Ainsi,

$$S_e = \Delta h_{exp} / h_i \quad (5.4)$$

5.2 Décomposition d'isothermes d'adsorption

L'équation de Dubinin-Radushkevich permet de calculer, par extrapolation, le nombre de moles adsorbées dans les micropores d'un charbon actif à une pression relative (p/p_o) donnée. Une isotherme d'adsorption expérimentale obtenue pour un solide avec une surface externe non négligeable conduit à une isotherme de type II, à laquelle on peut soustraire l'isotherme DR de type I. La

différence entre les deux isothermes correspond à l'adsorption sur la surface externe et l'on peut la traiter par la méthode du BET [29].

$$Na_{ext} = Na_{exp} - Na_{DR} \quad (5.5)$$

5.3 t-plot, α -plot et comparaison d'isothermes d'adsorption

Ces trois méthodes permettent de déterminer la surface externe d'un charbon actif. Elles sont basées sur le même principe. Il s'agit de comparer, pour une succession de pressions relatives (p/p_0), les quantités adsorbées par le solide étudié, au nombre de moles (ou une grandeur dérivée) adsorbées aux mêmes pressions relatives (p/p_0) sur un charbon non microporeux utilisé comme référence.

Dans le cas du t-plot, le nombre de moles adsorbées sur le charbon examiné est comparé au nombre de moles/m² déposées sur le solide de référence. La pente de la droite obtenue est égale à la surface externe recherchée. Son ordonnée à l'origine permet de calculer le volume des micropores du charbon.

$$W_0 = \text{ordonnée à l'origine} \cdot V_m \quad (5.6)$$

Pour l' α -plot, ce sont les moles d'azote adsorbées sur le solide étudié pour des pressions relatives (p/p_0) fixées qui sont comparées à l' α_s d'un charbon non-microporeux de référence pour des pressions relatives (p/p_0) identiques.[31] [32] L' α_s du solide correspond aux moles adsorbées à une pression relative (p/p_0) choisie, divisées par les moles adsorbées à une pression relative de 0.4. A cette dernière correspond environ une monocouche déposée sur le charbon non-microporeux de référence. Le domaine linéaire de la courbe permet de calculer la surface externe du charbon actif.

$$S_e = 6.41 \cdot 10^4 \cdot \text{pente de la droite} \quad (5.7)$$

$6.41 \cdot 10^4$ indique le nombre de m² recouverts par une mole d'azote.

La troisième méthode consiste à comparer le nombre de moles adsorbées sur l'échantillon étudié à diverses pressions relatives (p/p_0), au nombre de moles adsorbées sur un charbon non-microporeux de référence aux mêmes pressions relatives. La pente de la droite obtenue correspond au rapport des surfaces externes des deux charbons. Le VULCAN est la référence la plus couramment utilisée. Sa surface est de $82 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tab. 5.1 Détermination de la surface externe de divers charbons actifs.

Solides	S_e (immersions) m^2/g	S_e (autres méthodes) m^2/g
U-03	58	60
F-02	81	80
CEP-18/87	147	150
XC72	121 [29]	121

6. LA LARGEUR MOYENNE DES MICROPORES D'UN CHARBON ACTIF

6.1 A partir de l'hypothèse des pores en forme de fente

A partir de la microscopie électronique à haute résolution [33], il est possible de postuler, qu'en première approximation, les micropores des charbons actifs ont une forme de fente. Les parois de ces fentes correspondent à la surface microporeuse et la relation de base devient

$$S_{mi} = 2W_0 \cdot 10^3 / \bar{L} \quad (5.1)$$

6.2 A partir de l'énergie caractéristique d'adsorption (E_0)

DUBININ et STOECKLI [25] ont proposé une relation liant la largeur moyenne des micropores à l'énergie caractéristique d'adsorption E_0 ,

$$E_0 = K / L \quad (4.4)$$

Des mesures indépendantes (rayon X, effet tamis) [34] ont permis de mesurer les largeurs moyennes des micropores de divers charbons. Les valeurs E_0 correspondantes ont été calculées à partir du traitement DR des isothermes d'adsorption expérimentales. Les largeurs moyennes des micropores ont été représentées par BALLERINI [29] en fonction des énergies caractéristiques d'adsorption.

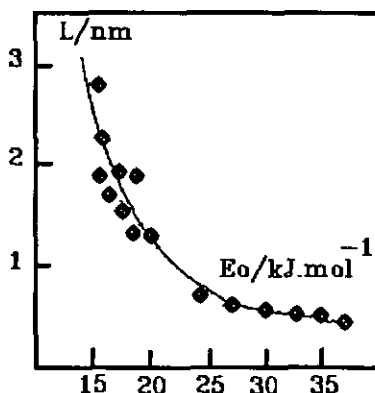


Fig. 6.1 Représentation de la largeur moyenne des micropores des charbons actifs, en fonction de leur énergie caractéristique d'adsorption E_0 .

La mise en équation [25] conduit aux relations

$$K = 11.4 L + 10.8 \quad (6.1)$$

et

$$L = 10.8 / (E_0 - 11.4) \quad (6.2)$$

dans le domaine $0.3 \text{ nm} < L < 2.5 \text{ nm}$.

7. SURFACE MICROPOREUSE D'UN CHARBON ACTIF

7.1 Par des immersions dans un solution aqueuse de caféine

Bien que l'adsorption de la caféine par un solide microporeux ne soit pas limitée à une seule couche (isotherme d'adsorption apparente de la caféine sur le charbon M-100 déterminée par spectroscopie UV de la solution), seule la première couche est énergétiquement importante. L'enthalpie d'immersion est ainsi directement proportionnelle à la surface totale du charbon accessible à la caféine.

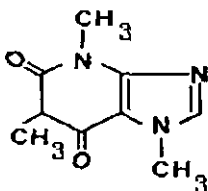


Fig. 7.1 Structure d'une molécule de caféine
(1:3:7: triméthyl xanthine).

(La surface des micropores s'obtient facilement [35] par soustraction de S_e .)

La fig. 7.2 montre la variation de S_{tot} obtenue par cette technique, dans le cas d'une préadsorption variable de nonane.

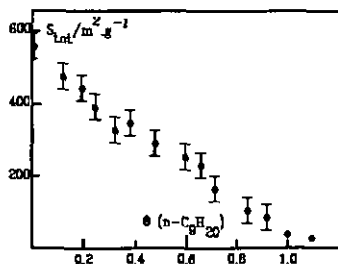


Fig. 7.2 Variation de la surface totale du charbon actif U-02,
en fonction du taux de remplissage des micropores
avec du nonane.

8. PRE-REMPLISSAGE DES MICROPORES D'UN CHARBON ACTIF

8.1 Calcul du taux de remplissage des micropores (Θ)

Il a été observé qu'un solide dégazé à 400 °C, sous vide, subit une réduction de poids constante [36]. Le Tab. 8.1 donne quelques exemples.

Tab. 8.1 Pertes de poids de divers charbons actifs lors du dégazage à 400 °C.

charbons	pertes de poids [%]
CEP-18/87	4.8
CEP-19/91	7.5
U-03	2.2
U-02	2.0
F-02	5.9
XC72	4.1
CMS	9.1
DCG	7.5

Sur des masses de l'ordre de 0.2 g, l'incertitude sur la perte de poids est d'environ 0.2 %. Il est ainsi possible de calculer la masse d'un échantillon après dégazage à 400 °C sans avoir à peser celui-ci.

$$\text{Poids charbon}_{\text{dég}} = \text{Pds charbon} (1 - (x [\%]/100)) \quad (8.1)$$

Si les propriétés du solide et la masse de l'adsorbant sont connus, il est possible de calculer le taux de remplissage des micropores Θ du charbon.

$$\Theta = ((\text{Pds}_{\text{ads}}/\text{PM}_{\text{ads}}) \cdot \text{Vm}_{\text{ads}}) / \text{W}_0 \text{ solide} \cdot \text{Pds}_{\text{solide}} \quad (8.2)$$

L'incertitude sur Θ est inférieure à 5 % environ.

8.2 Pression d'équilibre et préadsorption

L'équation de Dubinin-Radushkevich donne le taux de remplissage Θ des micropores en fonction de la pression d'équilibre p^* de l'adsorbant. Cette

équation peut être inversée. Elle permet alors de calculer la pression d'équilibre pour un taux de remplissage des micropores choisi,

$$p^* = p_0 \exp \{-(2.303\beta/B^{1/2}T)\ln^{1/2}(1/\Theta)\} \quad (8.3)$$

Les calculs montrent que les pressions d'équilibre du nonane ou du undécane sont inférieures à 4.10^{-3} mmHg pour $\Theta = 0.8$. Ces pressions pourront être négligées. Elles indiquent que ces hydrocarbures sont fortement fixés dans les micropores des charbons actifs. Cela nous permettra de transférer le solide d'une ampoule à un autre appareil.

D'autres adsorbats, tel que l'eau, sont nettement moins fortement fixés dans les micropores des charbons actifs. Le transfert du solide pré-traité, d'une ampoule à un autre appareil, n'est pas possible.

9. PREPARATION DES CHARBONS ACTIFS

Les charbons actifs sont préparés à partir de n'importe quelle substance naturelle ou synthétique contenant un fort pourcentage de carbone. Deux étapes sont nécessaires à leur préparation, la pyrolyse et l'activation.

La décomposition thermique sous atmosphère inerte d'un matériau organique, ou pyrolyse, permet d'obtenir le carbonisat (charbon de base), ainsi qu'un liquide condensable contenant en particulier des phénols. Divers produits gazeux apparaissent également, dont entre autre du méthane ou des oxydes de carbone [37]. Des produits inorganiques mélangés aux substances de départ restent sous forme de cendres, composées essentiellement d'oxydes métalliques.

La pyrolyse complète entre 400 et 600 °C a un rendement de 20 à 50 %. Ce rendement est inversement proportionnel à la vitesse de chauffage du four ainsi qu'à la température finale [38].

Avant l'activation, le carbonisat est chauffé à 850 °C sous un courant d'azote (carbonisation) durant une heure. Il est ensuite pesé. Ces opérations sont nécessaires afin de prendre en compte la perte de poids due au départ des fractions non éliminées lors de la pyrolyse.

L'activation, elle-même, permet de dégager et d'élargir les pores créés lors de la pyrolyse, ou d'en produire d'autres. Dans ce travail, nous avons effectué des activations au CO₂ à 900 °C. Cet agent produit moins de mésopores et de macropores que l'eau [39].

La perte de masse du charbon activé par rapport au carbonisat (burn-off) est une mesure du degré d'activation. Le degré de burn-off augmente avec le temps d'activation.

La réaction du carbone avec le CO₂ est endothermique [40].



10. CINÉTIQUES D'ADSORPTION D'UNE VAPEUR SUR UN CHARBON ACTIF

Pour des raisons pratiques, il est important de déterminer dans quelle mesure l'eau préadsorbée dans les micropores d'un charbon actif influence la cinétique d'adsorption d'une vapeur organique. Nous avons par conséquent déterminé successivement les cinétiques d'adsorption d'une vapeur sur un charbon vierge, puis contenant des quantités variables d'eau préadsorbée.

10.1 Cinétique d'adsorption d'une vapeur pure

Les lois de FICK sont à la base des théories décrivant la diffusion des molécules sur les solides [41]. Cependant, seule la meilleure adaptation du modèle mathématique au cas expérimental dicte le choix du modèle théorique. La loi d'ELOVICH [42] est une relation utilisée pour décrire les cinétiques d'adsorption d'une vapeur sur un charbon microporeux. Elle est basée sur l'hypothèse que la vitesse d'adsorption est déterminée par la fraction de sites inoccupés au temps t ,

$$d\Theta/dt = k(1-\Theta)^q \quad (10.1)$$

k est la constante de vitesse.

10.2 Cinétique d'adsorption d'une vapeur organique sur un charbon actif en présence d'eau

KRAEHENBUEHL a montré [6] que l'étape décisive, dans le cas de l'adsorption d'une vapeur pure sur des charbons actifs, était l'équilibre d'adsorption/désorption des molécules. Les mêmes expériences réalisées en présence d'azote, non-adsorbée par le solide à 293 K, ont montré que la diffusion dans la phase vapeur constituait l'étape limitative. Ainsi, l'équilibre de pression entre la phase vapeur et la phase adsorbée s'établit plus lentement en présence d'une autre vapeur.

Cet auteur a, par analogie à la théorie classique de la diffusion gazeuse, basé son étude sur la différence de la pression d'équilibre p_e et de la pression de la phase adsorbée p^* obtenue par l'équation de DR inversée. Afin d'éliminer l'influence d'un accroissement de pression partielle de l'adsorbat sur la vitesse d'adsorption, et pour avoir des vitesses comparables à toutes les pressions d'équilibre, la différence des pressions est normée $((p_e - p^*)/p_e)$ [43]. L'équation suggérée par l'expérience est

$$(dN_a(t)/dt) = k ((p_e - p^*)/p_e)^q \quad (10.2)$$

Dans le cas où de l'azote est présent à 293 K, q est égale à 1.5, pour l'adsorption de dichlorométhane. De plus, la constante de vitesse k dépend de la température.

Nous avons retenu l'équation (10.2) pour nos études des cinétiques d'adsorption de vapeurs organiques en présence d'eau préadsorbée.

PARTIE EXPERIMENTALE

11. DESCRIPTION TECHNIQUE

11.1 Adsorption statique

Un appareil de type McBain, représenté ci-dessous, est utilisé pour réaliser les adsorptions statiques.

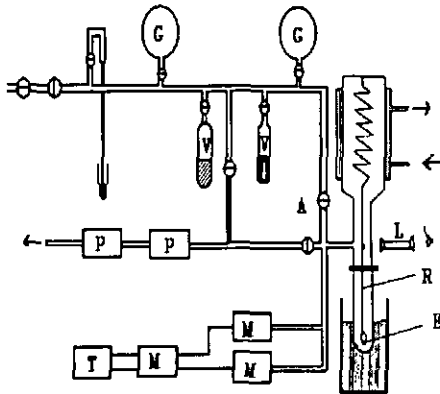


Fig. 11.1 Appareil de type McBain.

Un échantillon (E) d'environ 200 mg est placé dans une nacelle suspendue à un ressort en quartz (R) thermostaté à 37 °C à l'aide d'un thermostat JULABO V. Le solide est dégazé, sous vide, à 400 °C, durant 12 h. Le groupe de pompage (P) est constitué par une pompe rotative EDWARD TPH110 et par une pompe à diffusion d'huile EDWARD SF52 placées en série. La thermostatisation du charbon étudié est assurée soit par un bain d'azote liquide (77 K), soit par un thermostat JULABO (PARATHERM II) à circulation d'eau, pour le domaine de températures 293 - 303 K.

Les vapeurs (V) ou les gaz (G) à adsorber sont introduits dans le système par une vanne (A). La masse adsorbée sur le solide est mesurée grâce à l'allongement du ressort, lu avec une lunette micrométrique LEITZ (L).

Deux capteurs capacitifs BAROCEL 570 A (10 et 1000 mmHg) thermostatés à 37 °C sont reliés à un analyseur analogique DATAMETRICS 1173 et à un voltmètre digital SOLARTRON 7045. Ils mesurent la pression dans le système avec une précision de 0.5 %. (M). Un enregistreur à papier BBC SE120 (T) est utilisé pour suivre les équilibres de pression.

11.2 Calorimétrie d'immersion

Un calorimètre de type Calvet [44] développé dans nos laboratoires et mesurant le flux thermique entre le système étudié et sa masse isotherme a été utilisé pour déterminer les enthalpies d'immersion.

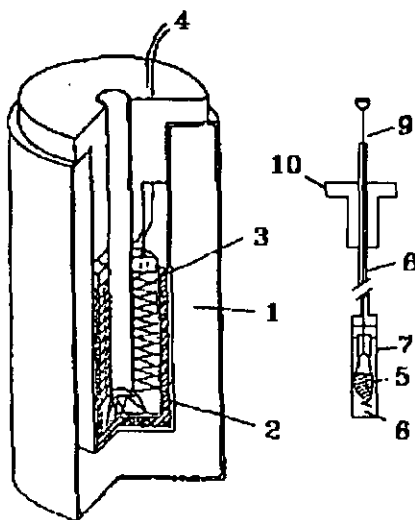


fig. 11.2 Calorimètre de type CALVET utilisé pour mesurer des enthalpies d'immersion et des enthalpies d'adsorption (gaz-solide).

Le calorimètre est constitué par une enceinte en verre (1) contenant une solution aqueuse d'agar-agar 2 % atténuant les fluctuations de température, par de la poudre de cuivre (2) assurant une bonne conduction thermique, et par 180 thermocouples disposés en série (3) qui en constituent le coeur.

Ce calorimètre est plongé dans un bain d'eau dont la température est maintenue constante par un thermostat digital LAUDA MS.

50 à 200 mg de solide dégazés sous vide sont contenus dans une ampoule en verre (5). Celle-ci est fixée à une tige en acier inoxydable (9). Cette dernière est isolée de l'extérieur par un capuchon en téflon (10), et coulisse au travers d'un couvercle en laiton (8) obturant une cellule (7). La cellule, d'un volume de 8 cm^3 , contient en général 5 ml de liquide (6).

Le signal des thermocouples (4) est mesuré par un voltmètre SOLARTRON 7061 relié à un ordinateur IBM. Ce dernier traite les informations. Les résultats sont imprimés sur un traceur COMX PL-80.

L'enthalpie d'immersion se calcule à partir de l'intégrale de la courbe du thermogramme, au moyen d'un facteur de calibration (calibration électrique et systèmes standards).

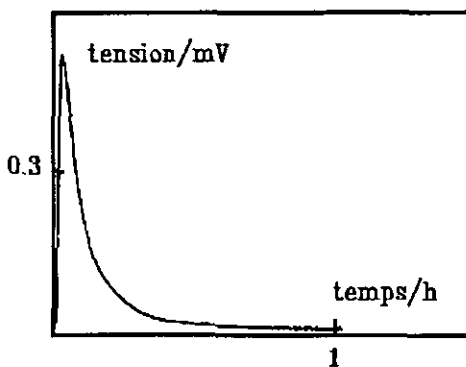


fig. 11.3 Thermogramme caractéristique d'une mesure d'enthalpie d'immersion.

11.3 Calorimétrie d'adsorption gaz-solide

L'enthalpie d'adsorption de vapeurs par les charbons actifs est mesurée dans l'appareil décrit ci-dessous. Le coeur de l'appareil est constitué par un calorimètre du même type que pour la calorimétrie d'immersion (Tian - Calvet) [45].

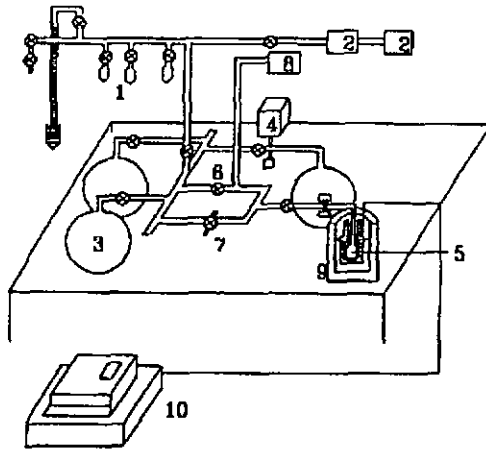


Fig. 11.4 Calorimètre d'adsorption.

Les liquides, dont les vapeurs sont utilisées, se trouvent dans les réservoirs (1). Ils sont préalablement dégazés par pompage.

Les vapeurs sont ensuite stockées dans les ballons (3) thermostatés par un bain d'eau (thermostat LAUDA MS/2) (4).

Le solide placé dans une ampoule à immersion est une première fois dégazé sous vide, à 400 °C. Il est ensuite transféré de l'ampoule à la cellule de mesure en verre (5) du calorimètre. Le charbon est alors dégazé, une deuxième fois, *In Situ*, à température ambiante et durant 16 h.

Les vapeurs à adsorber, contenues dans les ballons (3) sont introduites dans la ligne de stock, puis dans la cellule de mesure à l'aide du robinet LEYBOLD (7). L'enthalpie d'adsorption est mesurée pour des introductions successives de vapeur, les quantités étant recalculées sur la base des pressions d'équilibres et des isothermes d'adsorption (connues).

Deux capteurs capacitifs (8) BAROCELS 570A (10-1000 mbar) sont reliés à un analyseur analogique DATAMETRICS 1173 et à un enregistreur à papier. Ces capteurs permettent de mesurer la pression d'équilibre dans le système.

11.4 Préadsorption à un taux de remplissage (Θ) choisi

11.4.1 Préadsorptions suivies d'immersions

Le montage présenté ci-après est utilisé pour dégazer le solide, et pour préadsorber une vapeur dans ses micropores. Le charbon actif peut ensuite être immergé dans un liouide.

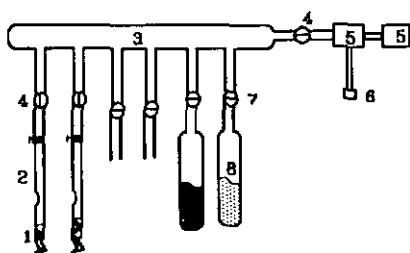


fig. 11.5 Appareil utilisé pour pré-remplir les micropores d'un charbon actif.

Une quantité de solide (1) connue est déposée dans une ampoule en verre (2). Celle-ci est fixée sur la ligne de vide (3). Les vannes L'AIRLIQUIDE (4) sont ouvertes. Ainsi, le solide est mis en contact avec un groupe de pompage constitué par une pompe turbomoléculaire PFEIFFER TPH 100 et une pompe rotative EDWARD EDM-2 (5). Le charbon est chauffé à 400 °C durant deux fois 20 secondes, et l'efficacité du dégazage est suivie à l'aide d'une jauge à

convection (6). Cette dernière mesure la pression à l'entrée de la pompe turbomoléculaire.

La fermeture du robinet (4) isole le solide dégazé du groupe de pompage. L'ouverture du robinet (7) met le charbon en présence de la vapeurs à préadsorber (8) [46] [47]. Si l'adsorbat a une pression de vapeur supérieure à 3 mmHg, et si il a une forte affinité pour le solide, la température de l'ampoule est maintenue à environ 20 °C. Sinon, l'échantillon est refroidi à 77 K.

Enfin, l'ampoule contenant le solide pré-rempli est scellée, puis pesée et l'on calcule le taux de remplissage des micropores du charbon.

11.4.2 Préadsorption sur appareil de type McBain

La préadsorption peut également se faire sur un appareil de type McBain, si l'on désire ensuite adsorber une deuxième vapeur [48] [49].

Si le premier adsorbat est du nonane ou du undécane, la pression d'équilibre est faible. Le solide aura été préparé hors de l'appareil gravimétrique, puis transféré dans celui-ci. Nous pourrions alors considérer que la pression dans le système n'est due qu'au deuxième adsorbat.

11.5 Cinétiques d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption sont mesurées sur un appareil gravimétrique constitué par une microbalance METTLER ME 21 dont la partie mécanique est thermostatée à 37 °C [50].

Le charbon est dégazé sous vide et à 400 °C durant 16 h, puis il est thermostaté à 20 °C.

Lors d'adsorptions consécutives, le premier produit est adsorbé sur le solide, puis la seconde vapeur est introduite rapidement dans le volume de mesure à la pression d'équilibre désirée. Cette dernière est maintenue constante durant toute l'expérience grâce à une vanne de précision L'AIRLIQUIDE.

La masse adsorbée est mesurée en fonction du temps d'exposition du solide à la deuxième vapeur.

La variation de la température du solide en cours d'adsorption peut être déterminée par des expériences séparées, au moyen de 3 thermocouples cuivre-constantan, la nacelle étant toutefois détachée du système de pesée. On constate des augmentations de température de plusieurs degrés, ce qui montre que les cinétiques mesurées sont pseudo-isothermes.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

12. LES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES DIVERS CHARBONS ACTIFS UTILISES

12.1 Surfaces caractéristiques de quelques solides

Les surfaces externes S_e , microporeuses S_{mi} et totales S_{tot} des divers solides, données ci-dessous, peuvent être obtenues à partir des techniques d'adsorption et de calorimétrie combinées. Les différences entre les résultats obtenus à l'aide de ces méthodes ne dépassent pas 10 % de la valeur moyenne [51] [52].

Tab. 12.1 Surfaces de divers charbons actifs.

CHARBONS	S_{mi} m²/g	S_e m²/g	S_{tot} m²/g
U-03	570	60	630
CEP-19/91	736	36	772
CEP-18/89	843	150	993
F-02	674 [6]	80	754
U-02	662 [6]	105	767
XC72	118 [29]	114	232
D-8	696	43	739
D-19	672	35	707
D-52	890	75	965
D-80	1142	30	1172

12.2 La largeur moyenne des micropores

La largeur moyenne des micropores d'un charbon actif peut être calculée à partir des autres caractéristiques de ces pores. Celles-ci sont la surface microporeuse, le volume des micropores et l'énergie caractéristique d'adsorption [3]. Ces largeurs peuvent également être estimées à partir des distributions des micropores. L'écart entre les diverses valeurs calculées et estimées n'excède pas 10 %.

Tab. 12.2 Largeurs moyennes des micropores de divers charbons actifs.

CHARBONS	$L(E_0)$ nm	$L(\text{Caféine})$ nm
CEP-18/87	0.51	-
CEP-19/91	0.57	-
U-02	1.30 [6]	1.29
U-03	1.84	1.82
F-02	1.90 [6]	1.89
XC72	1.02 [29]	1.01
AGB	2.31 [55]	2.30
D-8	0.60	-
D-19	0.75	-
D-52	1.10	-
D-80	1.32	1.31

12.3 Distributions de la microporosité des charbons actifs obtenues par la calorimétrie d'immersion et les isothermes d'adsorption

La distribution de la microporosité d'un charbon peut être calculée à partir des enthalpies d'immersion. Nous utilisons des liquides dont les molécules constitutives ont des diamètres compris entre 0.3 et 1.5 nm. Il est également possible d'évaluer la distribution par la méthode ST/GAMMA décrite au chap. 4.2. Les deux méthodes conduisent à des résultats concordants, comme illustré ci-dessous.

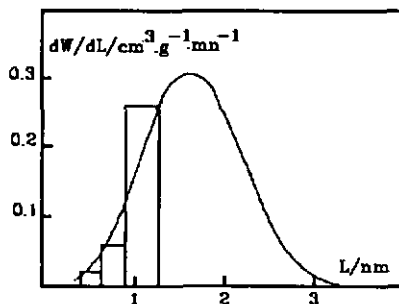


Fig. 12.1 Distribution de la microporosité du charbon actifs U-02. (Par la calorimétrie d'immersion (□), et par la méthode STGAMMA (—).)

Le charbon actif CEP-18/87 est un exemple de solide dont la totalité de la distribution de la microporosité a pu être déterminée entièrement à l'aide de la calorimétrie d'immersion.

Tab. 12.3 Distribution de la microporosité du charbon actif CEP-18/87 obtenue par la calorimétrie d'immersion.

Produits	L Å	$-\Delta h_i$ J/g	$W(L)$ J/g	$\frac{dW}{dL}$ $\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \times 10^{-2}$
CH_2Cl_2	3.3	109.9	0.212	-
C_6H_6	4.1	104.4	0.199	2.00
C_6H_{12}	5.4	38.6	0.066	10.23
CCl_4	6.3	39.6	0.053	1.46
C_7H_8	6.6	44.8	0.046	2.36
$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	8.0	22.3	0.015	2.16
C_5Cl_6	8.8	21.7	0.011	0.41

Il arrive fréquemment que la distribution de la microporosité des charbons très activés ne puisse pas être déterminée par la calorimétrie d'immersion, car les différents adsorbats semblent "voir" le même volume de micropores. La raison semble être une mobilité des parois des pores dans le cas de charbons très activés (burn-off supérieur à 40 % environ).

13. MODIFICATION DES PROPRIETES D'UN CHARBON ACTIF

Les caractéristiques physiques d'un charbon actif peuvent être modifiées par un remplissage partiel de ses micropores par un hydrocarbure.

13.1 Distribution de la microporosité et des sites d'adsorption primaires du charbon actif U-03

Les isothermes d'adsorption et la calorimétrie d'immersion permettent de déterminer les nouvelles caractéristiques d'un solide contenant des quantités variables d'un adsorbant donné (par exemple préadsorption de n-nonane ou de n-undécane [56]).

Tab. 13.1 Grandeurs caractéristiques du charbon actif U-03, en fonction du taux de préadsorption de n-undécane. Valeurs obtenues à partir des isothermes d'adsorption d' N_2 et N_2O , ainsi que par des immersions complémentaires dans le undécane [35].

Θ	$E_0 (N_2/77K)$ kJ/mole	$E_0 (N_2O/77K)$ kJ/mole	L nm	a nm ³	K nm.kj/mol	v
0.0	17.2	17.2	1.84	0.096	33	1.15
0.17	16.2	17.0	1.9	0.060	32.6	0.93
0.35	15.4	16.4	2.09	0.052	32.3	0.92
0.48	15.0	15.9	2.23	0.062	32.6	1.03
0.71	12.0	14.9	2.65	0.052	32.4	0.99
0.89	10.0	13.0	3.75	-	-	-

L'accord entre les valeurs de E_0 comparables est bon pour des taux de remplissage des micropores Θ inférieurs à 0.7. Les grandeurs a, K, v, sont les paramètres liés à la méthode ST/GAMMA. Elles permettent d'obtenir une représentation de la distribution des micropores du solide. Dans le cas du charbon actif U-03 ($L_{mi} = 1.9$ nm), cette distribution n'a pas pu être comparée à une distribution obtenue par calorimétrie d'immersion. (mobilité des parois du charbon actif U-03, signalée ci-dessus)

Tab. 13.2 Caractéristiques physiques du charbon actif U-03 contenant des quantités variables de undécane. Valeurs obtenues à partir des immersions dans l'eau, et des isothermes d'adsorption d'eau. [35]

Θ	a_0 (isot) mmol/g	a_0 (imm) mmol/g	a_s (isoth) mmol/g	a_s (imm) mmol/g	c (isot)	c (imm)
0.0	0.59	0.62	30.9	28.7	1.63	1.63
0.17	0.27	0.35	17.6	23.9	1.57	1.54
0.35	0.30	0.25	15.6	18.6	1.51	1.52
0.48	0.11	0.08	14.4	14.5	1.49	1.49
0.71	0.09	0.08	3.0	8.3	1.17	1.29
0.90	0.12	0.08	1.6	2.9	1.21	1.23

L'accord entre les mesures calorimétriques et les isothermes d'adsorption est bon pour ($0 < \Theta < 0.8$) [57]. On constate que le nombre de sites primaires a_0

décroit rapidement lorsque le remplissage en undécane augmente. (Pour $\Theta = 0.4$, ils ont quasiment disparu.)

13.2 Distributions des sites d'adsorption primaires a_0 sur divers solides

Les immersions dans l'eau de charbons actifs contenant du undécane permettent de calculer le nombre de sites d'adsorptions primaires résiduels. On peut ainsi évaluer leur distribution sur le solide [55] [58] [59] [82], l'hydrocarbure bloquant d'abord les petits pores.

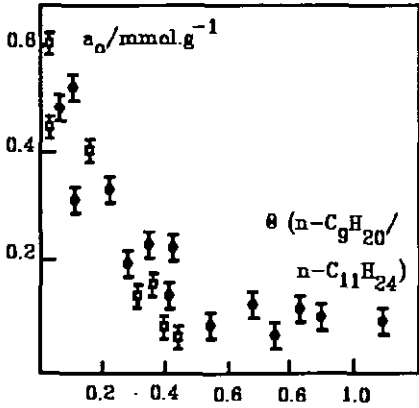


Fig. 13.1 Accessibilité des sites d'adsorption primaire du charbon actif U-03 en fonction du pré-remplissage des micropores avec du undécane (\square), nonane (\bullet).

D'autres charbons microporeux (DCG, CMS, CEP-19/91, CEP-18/87) ont été examinés de la même manière. Nous observons que, si pour le charbon actif U-03 une diminution rapide des sites primaires a_0 intervient lors de l'adsorption d'une vapeur organique, il n'en est pas de même pour les charbons CEP-19/91 et CMS. Pour ces deux charbons, on observe une diminution régulière de a_0 lorsque Θ augmente.

Tab 13.2 Accessibilité des sites a_0 des charbons actif CEP-19/91 et CMS, suite à des préadsorptions de nonane.

Θ	a_0 (CEP-19/91) mmole/g	a_0 (CMS) mmole/g
0.00	0.75	0.76
0.38	0.46	0.40
0.54	0.32	0.38
0.62	0.25	0.18
0.75	0.18	0.15
0.91	0.06	0.10

On en déduit que pour le charbon U-03 les sites a_0 se trouvent probablement au fond des micropores, alors que pour les deux autres solides leur répartition est plus régulière.

Tab. 13.3 Distribution des sites primaires a_0 en fonction du taux de remplissage des micropores par le nonane, et en fonction de la largeur moyenne des micropores des solides étudiés.

Charbons	L [nm]	Disparition des a_0 en fonction de Θ (n -C ₉ H ₂₀)
U-03	1.85	90% disparus à partir de $\Theta = 0.4$.
DCG	1.11	Diminution linéaire pour Θ compris entre 0 et 1 (idem D-47).
CMS	0.75	Diminution linéaire pour Θ compris entre 0 et 1.
CEP-19/91	0.57	Diminution progressive pour Θ allant de 0 à des valeurs > 1. (recouvrement de S_e)
CEP-18/87	0.51	disparition des sites actifs à partir de $\Theta = 0.6$ au recouvrement de la totalité de la structure du solide.

13.3 Variation de E_0 en fonction du pré-remplissage des micropores d'un charbon avec un hydrocarbure

L'énergie caractéristique d'adsorption E_0 change en fonction du taux de remplissage des micropores par le nonane. La calorimétrie d'immersion et les isothermes d'adsorption ont permis de suivre ce changement pour les charbons actifs F-02, U-03, U-02, CEP-18/87.

Tab. 13.4 Variation de E_0 du charbon actif CEP-18/87 en fonction du taux de remplissage des micropores avec du nonane. Résultats obtenus par la calorimétrie d'immersion, et par les isothermes d'adsorption.

Θ	E_0 (imm) KJ/mole	E_0 ($N_2/77K$) KJ/mole
0.00	31.2	32.4
0.13	34.0	
0.19	32.2	31.8
0.30	31.4	
0.37	33.0	
0.49	29.6	30.5
0.52	28.0	
0.54	27.9	
0.59	28.9	
0.64	27.0	27.6
0.84	23.2	16.87
0.86	23.4	

Nous constatons que des préadsorptions de nonane provoquent une diminution de l'énergie caractéristique d'adsorption E_0 . L'accord entre la méthode calorimétrique et les isothermes d'adsorption est bon pour $0 < \Theta < 0.7$ [60] [61]. Cette diminution confirme que le nonane remplit préférentiellement les petits pores du solide. Cette décroissance de E_0 a été observée pour chacun des solides étudiés.

**13.4 Variation de la largeur moyenne des micropores
d'un charbon en fonction des préadsorptions de nonane**

L'évolution de E_0 en fonction du taux de préadsorption en nonane permet de suivre la variation de la largeur moyenne des micropores d'un charbon. E_0 est déterminé soit à partir des isothermes à l'azote (77 K), soit à partir de l'enthalpie d'immersion complémentaire dans le nonane, W_0' étant connu.

La largeur moyenne L du système de micropores restant se calcule soit par la relation (6.2)

$$L = 10.8/(E_0 - 11.4) \quad (6.2)$$

soit par l'inversion de (5.1)

$$L = 2 W_0' 10^3 / S_{mi} \quad (5.1)$$

si S_{mi} est connu par l'immersion dans la caféine.

Tab. 13.5 Variation de L_{M1} du charbon actif U-03 en fonction des préadsorptions de nonane.

Θ	L (Caféine) nm	L E_0 (inmm) nm	L E_0 (N ₂ /77K) nm
0.0	1.83	1.85	1.85
0.10	2.04	1.96	-
0.20	2.09	2.15	1.94
0.30	2.15	2.33	2.09
0.40	2.32	2.53	2.24
0.50	2.43	2.85	-
0.60	2.71	3.90	2.70
0.70	3.52	5.19	3.74
0.80	5.47		

On constate que la largeur moyenne augmente avec le taux de remplissage des micropores avec du nonane. L'accord entre L (caféine), L ($N_2/77K$) et L (imm) est bon jusqu'à des taux de remplissage des micropores de 0.7. Ensuite, L (imm) augmente trop rapidement. Cela peut s'expliquer par le fait que l'entrée de certains petits pores est probablement obstruée pour des grosses molécules, alors que ce n'est pas le cas pour les molécules d'azote. Des résultats similaires ont été obtenus pour des charbons microporeux de largeurs initiales variables (F-02, U-02, XC72). Nous disposons ainsi de deux méthodes concordantes, permettant de suivre l'évolution de L lors de l'adsorption d'une vapeur organique.

13.5 Variation de la surface totale d'un charbon actif lors de l'adsorption d'une vapeur organique

La diminution de la surface totale d'un solide microporeux en fonction du taux de remplissage de ses micropores avec du nonane a été déterminée pour trois solides (U-03, U-02, F-02).

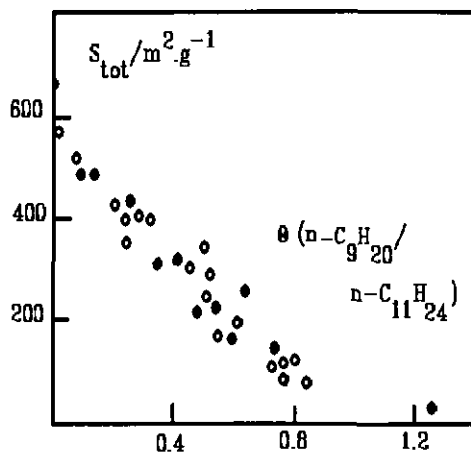


Fig. 13.3 Diminution de la surface totale du charbon actif U-03, en fonction du taux de remplissage de ses micropores avec du nonane (technique de l'adsorption sélective de la caféine).

Tab. 13.6 Diminution des surfaces totales et microporeuses du charbon F-02, en fonction du pré-remplissage de ses micropores avec du nonane.

Θ	S_{tot} m ² /g	S_{mi} m ² /g
0.0	711	631
0.9	526	446
0.10	511	431
0.16	493	413
0.40	390	310
0.46	377	297
0.54	364	284
0.57	265	185
0.60	271	191
0.74	257	177
0.81	211	131
0.90	209	129
0.92	61	-
1.14	21	-

Pour tous les solides étudiés, la surface microporeuse décroît régulièrement lors de l'adsorption d'une vapeur organique. Cela s'explique par le fait que celle-ci s'installe préférentiellement dans les petits pores et les remplit progressivement en partant de leur base et en remontant vers leur embouchure.

14. LE MECANISME D'ADSORPTION D'EAU SUR UN CHARBON ACTIF

L'adsorption de molécules organiques et inorganiques simples par les charbons actifs décrite par la théorie de DUBININ (théorie du remplissage du volume microporeux) correspond à une isotherme d'adsorption de type I, dont le plateau est pratiquement atteint pour p/p_0 compris entre 0.01 - 0.05.

Dans le cas de l'eau, par contre, on observe une isotherme de type V en raison de sa faible affinité pour les surfaces carbonées. Les quantités adsorbées sont négligeables jusqu'à des pressions relatives p/p_0 de l'ordre de 0.3 à 0.5. C'est le cas des échantillons examinés ci-après.

Dans le cas du charbon actif CEP-19/91, la boucle d'hystérèse est liée au remplissage tridimensionnel et réversible des petits pores (0.5 nm). Dans ce cas, les amas formés sur les parois opposées convergent rapidement et l'adsorption devient réversible.

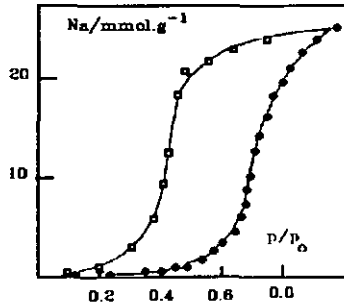


Fig. 14.1 Isotherme d'adsorption de la vapeur d'eau sur le charbon actif U-03 à 293 K, désorption (\square).

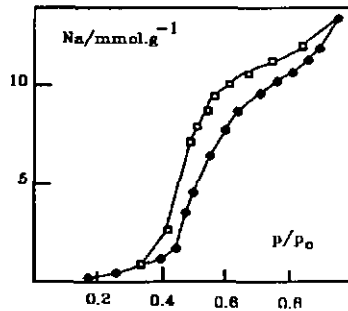


Fig. 14.2 Isotherme d'adsorption de la vapeur d'eau sur le charbon actif CEP-19/91 à 293 K, désorption (\square).

Bien que dans la pratique l'eau joue un rôle important, son mécanisme d'adsorption par les charbons actifs est encore mal connu. DUBININ et SERPINSKI [5] ont proposé un modèle relativement simple que d'autres tentèrent par la suite de développer [62] [63]. Ce modèle est basé sur la fixation des molécules d'eau par des liaisons hydrogènes sur des sites primaires [64]. Ces derniers sont constitués majoritairement par des groupements carbonyles si le traitement thermique est élevé. Sur la base des simulations de type Monte-Carlo [65], l'adsorption d'eau sur des surfaces graphitiques résulterait de la

formation de clusters autour des sites primaires. La manière dont ces clusters croissent latéralement et au travers des pores dépend de la largeur moyenne de ces pores, ainsi que de la distance entre les sites. Sur des noirs de carbone, un cluster typique a approximativement un diamètre de 1.5 nm et peut avoir une hauteur de l'ordre de 0.4 à 0.7 nm.

Dacey & al. [66], ainsi que Juhola [7], proposent un autre modèle dans lequel intervient une condensation capillaire dans les micropores. Sur la base d'expériences de préadsorption, d'isothermes d'adsorption et d'immersions, il nous a été possible de montrer que le modèle de Dubinin est le plus plausible [71]. On constate que la largeur moyenne des micropores diminue lors de l'adsorption de la vapeur d'eau, ce qui contraste avec le remplissage des micropores par des molécules organiques, au cours duquel l'adsorption a lieu préférentiellement dans les petits pores et tend à faire augmenter la largeur moyenne de la microporosité.

Sur la base de la relation (1.7) ($d(a_0 - a_0) = (S_t / 6.02 \cdot 10^{20} a_0)^{1/2}$), il est possible d'évaluer la distance moyenne $d(a_0 - a_0)$ séparant les sites primaires. Cette distance n'a qu'une valeur statistique, mais elle est relativement uniforme pour les divers charbons examinés (1-1.5 nm), bien que le rapport de a_0/a_s varie de 2 à 6 %. Par contre, comme le montre la figure suivante, sur un même solide (par exemples les charbons actifs CEP-18/87 et U-03), cette distance n'est pas constante. La variation de cette distance calculée sur la base des a_0 et de la surface totale restante est illustrée ci-dessous [85] [30]. Cette variation est liée à la distribution des sites d'adsorption primaires sur l'échantillon.

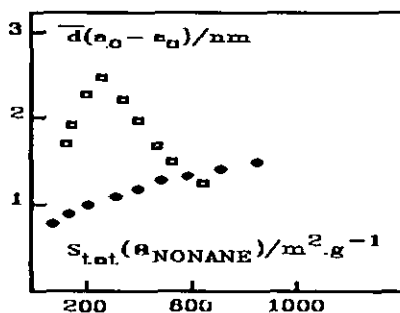


Fig. 14.3 Variation de la distance entre les sites hydrophiles a_0 restant lors de l'adsorption de nonane sur les charbons actifs U-03 (□), et CEP-18/87 (●).

En général, le volume des micropores restant, obtenu à partir des isothermes d'adsorption d'azote est de 10 à 20 % inférieur aux prévisions. La différence provient du fait que certaines parties du volume microporeux sont bloquées lors des pré-remplissages. Cependant, dans notre cas, cet effet est moins important que celui observé par CARROTT & al [54] pour certains charbons actifs.

Comme le montrent les tables ci-dessous, les caractéristiques des charbons actifs U-03 et DCG varient de manières différentes pour des préadsorptions de n-nonane ou d'eau.

Dans le cas des pré-remplissages des micropores avec du nonane, E_0 décroît et L augmente, ce qui confirme que le nonane remplir préférentiellement les petits pores. Dans le cas de la préadsorption de la vapeur d'eau, les valeurs de E_0 obtenues par les isothermes d'adsorption d'azote augmentent. Cela signifie que la largeur moyenne L des micropores restants diminue et que l'eau commence par se fixer sur les parois des micropores avant de remplir le volume.

Il apparaît également que la surface microporeuse décroît moins rapidement lors des pré-remplissages avec de l'eau que lors des préadsorptions avec du n-nonane, ce qui confirme encore le mécanisme d'adsorption d'eau proposé par DUBININ.

Tab. 14.1 Variation des paramètres physiques du charbon actif U-03, en fonction des préadsorptions de nonane ou d'eau. [71]

Θ	<u>Préadsorptions d'eau</u>			<u>préadsorptions de nonane</u>		
	E_0 kJ/mole	L nm	S_{mi} m^2/g	E_0 kJ/mole	L nm	S_{mi} m^2/g
0	17.2	1.85	561	17.2	1.85	561
0.09	19.1	1.43	640	16.9	2.0	500
0.18	19.9	1.29	644	16.4	2.1	440
0.37	20.5	1.21	490	15.3	2.3	290
0.63	19.8	1.31	285	13.1	2.5	140
0.77	20.3	1.24	134	11	3.4	40

Tab. 14.2 Variation des paramètres physiques du charbon actif DCG, en fonction des préadsorptions d'eau [71].

Θ	E_0 kJ/mole	L nm	S_{int} m^2/g
0	21.2	1.11	736
0.23	21.4	1.09	716
0.41	23.2	0.91	560
0.54	27.7	0.63	567
0.80	26.8	0.61	194

Pour cinq charbons actifs (U-03, DCG, CMS, CEP-19/91, CEP-18/87), des préadsorptions d'eau suivies d'immersions dans l'eau suggèrent une décroissance linéaire de Δh_i en fonction du taux de préadsorption, illustrée typiquement par la fig. 14.4. La relation générale est

$$\Delta h_i(\text{H}_2\text{O}) = \Delta h_i^0(\text{H}_2\text{O}) - \Theta(\text{H}_2\text{O})[25a_0 + 0.6(a_s - a_0)] \quad (14.1)$$

où Δh_i^0 représente l'enthalpie d'immersion du solide vierge. Ces résultats indiquent que les sites primaires ne sont pas occupés préférentiellement au début de l'adsorption. L'adsorption sur ces sites et la formation des clusters semblent se produire graduellement et en parallèle.

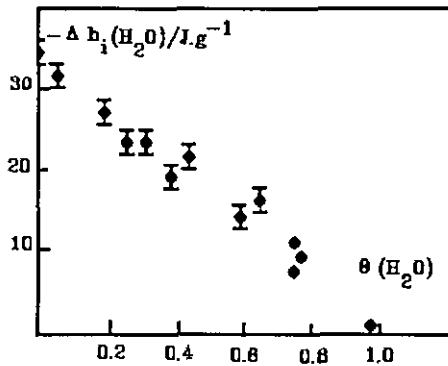


Fig. 14.4 Enthalpie d'immersion du charbon actif U-03 dans l'eau à 293 K, en fonction du taux de préadsorption d'eau.

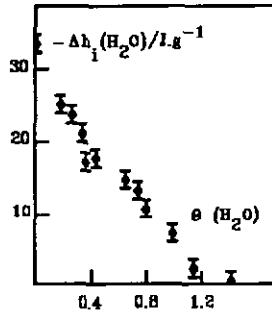


Fig. 14.5 Enthalpie d'immersion du charbon actif CEP-19/91 dans l'eau à 293 K, en fonction du taux de préadsorption d'eau.

Une autre confirmation de l'occupation progressive des sites hydrophiles par l'eau est donnée par le bilan des immersions dans le benzène. On trouve que

$$\Delta h_i(C_6H_6) = \Delta h_i^0(C_6H_6) - \Theta(H_2O)[25a_0 + 0.6(a_s - a_0)] \quad (14.2)$$

$\Delta h_i^0(C_6H_6)$ représente l'enthalpie d'immersion du charbon vierge dans le benzène. La diminution progressive de l'enthalpie d'immersion du solide dans le benzène est proportionnelle au taux de préadsorption par l'eau. Cette observation est en accord avec les travaux de Dubinin et al.[67] [68].

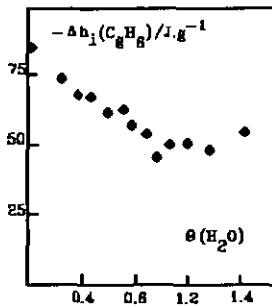


Fig. 14.6 Enthalpie d'immersion du charbon actif U-03 dans le benzène à 293 K, en fonction du taux de préadsorption d'eau.

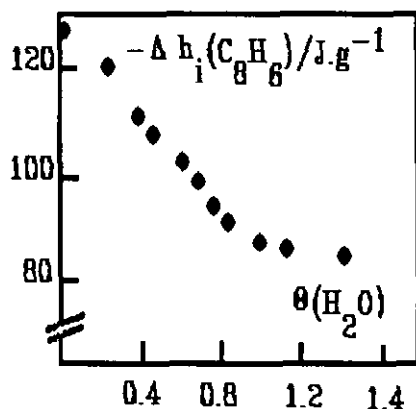


Fig. 14.7 Enthalpie d'immersion du charbon actif CEP-19/91 dans le benzène à 293 K, en fonction du taux de préadsorption d'eau.

15 CALORIMETRIE D'ADSORPTION (gaz-solide)

Le système calorimétrique décrit au chap. 11.3 permet de déterminer l'enthalpie d'adsorption cumulée en fonction des pressions d'équilibre successives (fig. 15.1).

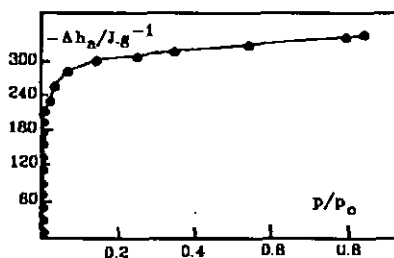


Fig. 15.1 Enthalpie dégagée par l'adsorption de la vapeur de benzène sur le charbon actif U-03 à 293 K, en fonction de la pression relative (p/p_0) de benzène.

La connaissance de l'isotherme statique permet ensuite de représenter Δh_a en fonction de la quantité adsorbée N_a (fig. 15.2).

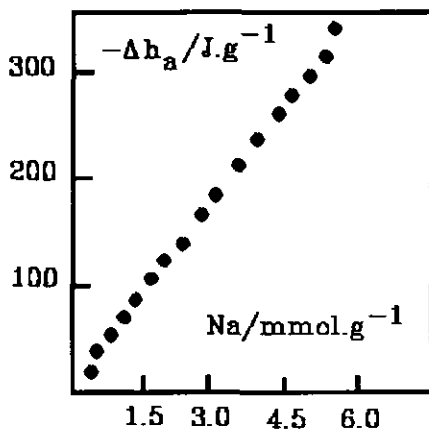


Fig. 15.2 Transformée de 15.1
($-\Delta h_a$ versus N_a).

La dérivée $d\Delta h_a/dN_a=f(N_a)$ correspond à la chaleur d'adsorption différentielle, également calculable par les isothermes (Clausius-Clapeyron).

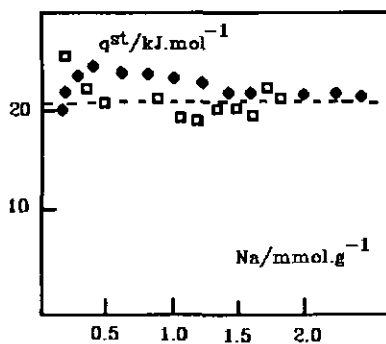


Fig. 15.3 Adsorption de CO_2 sur le charbon actif U-03 à 293 K.
(Calorimétrie d'adsorption (□), Clausius-Clapeyron (●).) [18] [28]

Il est également possible de déterminer Δh_a pour des charbons contenant des quantités de vapeurs préadsorbées (nonane, eau, etc.) comme nous allons le voir ci-dessous.

16. ADSORPTION D'UNE VAPEUR ORGANIQUE SUR UN CHARBON ACTIF APRES PREADSORPTION D'EAU

16.1 Cas du benzène à 293 K

Dans un appareil de type McBain, ainsi que dans un calorimètre d'adsorption (gaz-solide) thermostatés à 293.2 K, des solides sont mis en présence de la vapeur d'eau à une pression correspondant à un taux de préadsorption $\Theta(\text{H}_2\text{O})$ défini. Dans ces conditions, on détermine l'isotherme d'adsorption du benzène et, en parallèle, son enthalpie d'adsorption. Cette approche double permet de déterminer l'interaction entre l'eau, le benzène et le carbone.

Nos expériences ont porté sur des charbons de largeurs de micropores L comprises entre 0.5 et 1.9 nm.

Les figures 16.1 et 16.3 représentent la quantité totale adsorbée sur les charbons actifs U-03 et CMS en fonction de la pression initiale d'eau, et pour une pression de benzène de 43.9 mmHg, alors que les figures 16.2 et 16.4 représentent l'enthalpie d'adsorption du benzène sur les mêmes solides en fonction de la pression initiale d'eau et pour la même pression de benzène.

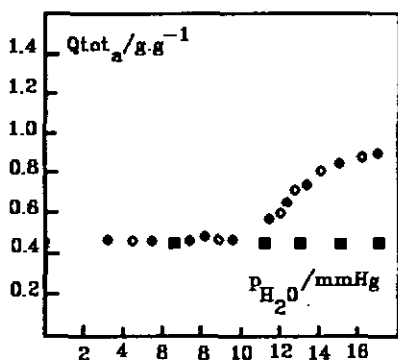


Fig. 16.1 Quantité totale adsorbée sur le charbon actif U-03 ($L = 1.84 \text{ nm}$), en fonction de la pression initiale d'eau à 293 K ($p_{C_6H_6} = 43.9 \text{ mmHg}$). (Valeurs expérimentales (●), et calculées si toute l'eau est déplacée (○), calculées si l'eau ne bouge pas (■).)

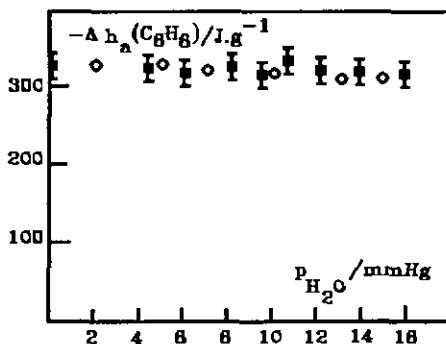


Fig. 16.2 Enthalpie d'adsorption de la vapeur de benzène sur le charbon actif U-03, en fonction de la pression initiale d'eau à 293 K ($p_{C_6H_6} = 43.9 \text{ mmHg}$). (Valeurs expérimentales (■), et valeurs calculées si l'eau est totalement déplacée (○).)

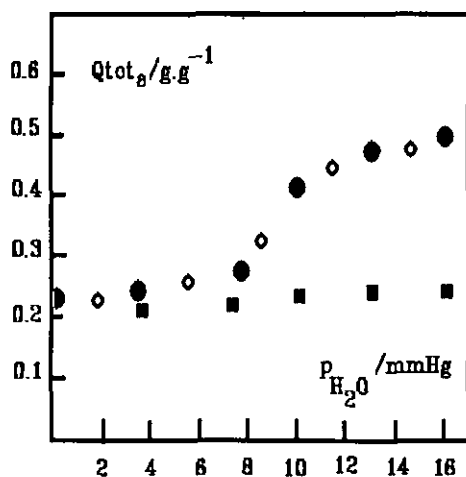


Fig. 16.3 Quantité totale adsorbée sur le charbon actif CMS ($L = 0.73$ nm), en fonction de la pression initiale d'eau à 293 K ($p_{C_6H_6} = 43.9$ mmHg). (Valeurs expérimentales (●), calculées si toute l'eau est déplacée (○), et valeurs calculées si l'eau ne bouge pas (■).)

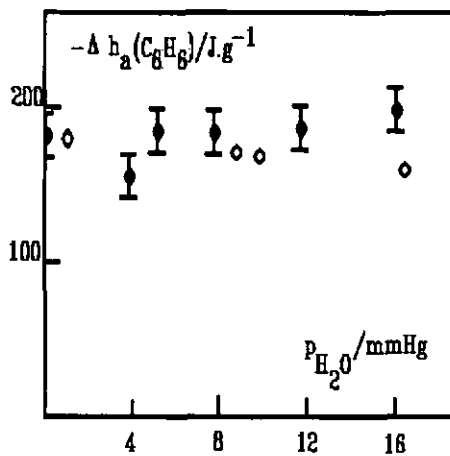


Fig. 16.4 Enthalpie d'adsorption de la vapeur de benzène sur le charbon actif CMS, en fonction de la pression initiale d'eau à 293 K ($p_{C_6H_6} = 43.9$ mmHg). (Valeurs expérimentales (●), et valeurs calculées si l'eau est totalement déplacée (○).)

Tab. 16.1 Comparaison pour le charbon actif CEP-19/91 pré-rempli avec de l'eau, des quantités adsorbées ($H_2O+C_6H_6$), et des enthalpies d'adsorption expérimentales (C_6H_6), avec les valeurs calculées correspondantes, si le benzène déplace toute l'eau des micropores.

p_{H_2O} mmHg	Q_{ads} (exp.) Eads/E _{soli}	Q_{ads} (calc.) Eads/E _{soli}	$-\Delta h_a$ (exp.) J/g	$-\Delta h_a$ (cal.) J/g
0	0.223	0.185	161.0	167.
2.88			155.5	164.
4.06	0.210	0.198		
4.42			149.2	160
6.33			137.0	155
8.02	0.228	0.245	134.7	145
9.23	0.278	0.287		
10.25	0.342	0.320		
11.35	0.350	0.345		
12.82			136.9	135
13.74	0.359	0.366		
15.99	0.388	0.400		
16.05			131.9	135

Comme le montre les figures et le tableau ci-avant, l'eau contenue dans les pores d'un charbon actif est repoussée vers la surface externe du solide par un adsorbant organique. Celui-ci remplit la totalité du volume microporeux à disposition. Les sites hydrophiles a_0 n'influencent pas l'adsorption du benzène à la pression relative considérée.

La quantité adsorbée totale est donc égale à la somme de la quantité d'eau préalablement contenue dans le volume microporeux, et de la quantité de benzène adsorbée dans la totalité de ce volume W_0 . L'enthalpie d'adsorption sur le solide contenant de l'eau a aussi pu être calculée. Elle est égale à l'enthalpie d'adsorption du benzène sur le charbon de départ diminuée de l'énergie d'adsorption de l'eau contenue dans les micropores. La calorimétrie et la méthode gravimétrique donnent des résultats parfaitement concordants. La faible différence observée entre la quantité de benzène adsorbée expérimentale, et la quantité calculée, est due à la surface externe du charbon. Cette quantité peut être négligée dans nos calculs, en première approximation.

En résumé, [74] [75], nous constatons que la présence de vapeur d'eau préadsorbée sur un charbon actif ne modifie pas la capacité d'adsorption du benzène à p/p_0 élevée (> 0.5). Cela confirme les observations de PLOKHOV et al.[73].

16.2 Cas de l'acétone à 293.2 K

Nous avons répété les expériences ci-dessus avec de l'acétone.

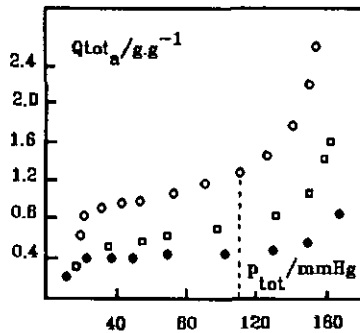


Fig. 16.2.1 Quantité totale d'eau et d'acétone adsorbée sur le charbon actif U-03 pré-rempli avec de l'eau à 293 K, en fonction de la pression totale, et en fonction de la P_{initiale} d' H_2O = 11.6 (●), 14(□), 17.5mmHg (○).

La figure 16.2.1 montre que le type de l'isotherme d'adsorption de la vapeur d'acétone par le charbon actif U-03 change en fonction de la pression initiale d'eau. Si cette dernière est inférieure à 11 mmHg, on observe une isotherme d'adsorption de type I, classique pour l'adsorption des substances organiques. Par contre, lorsque la $p(\text{H}_2\text{O})$ est supérieure à 11 mmHg, une forte augmentation de la masse adsorbée est mesurée. Elle correspond au remplissage des micropores par l'acétone. Cette adsorption initiale est suivie par une prise de poids de l'échantillon proportionnelle à la quantité d'eau préadsorbée. Cette augmentation correspond à la solubilisation de l'acétone dans l'eau repoussée des micropores.

Dans le cas du mélange des vapeurs d'eau et d'acétone, la pression totale n'est pas égale à la somme des pressions des vapeurs pures. Pour cette raison, nous avons mesuré l'enthalpie et la masse adsorbée à une pression d'équilibre totale de 110 mmHg. A cette dernière correspond, d'après l'équation de DR, un taux de remplissage des micropores $\Theta = 0.99$ du charbon actif U-03 initial. Une variation de 15 mmHg de cette pression ne modifie Θ que de 0.01. Cela nous permet de considérer que pour une pression totale de 110 ± 15 mmHg (Pressions d'eau et d'acétone), le taux de remplissage des micropores du solide étudié est égal à 1.

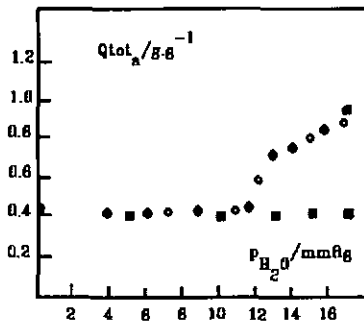


Fig. 16.2.2 Quantité totale adsorbée ($H_2O + \text{Acétone}$) sur le charbon actif U-03 (293 K) ($p_{tot} = 110$ mmHg), en fonction de la pression initiale d'eau. (Exp. (●), calc.(○) pour H_2O déplacée , et pour H_2O non déplacée (■).)

La représentation de la quantité totale adsorbée en fonction de la pression initiale de la vapeur d'eau montre que l'acétone repousse l'eau contenue dans les micropores, puis lorsque ces derniers sont saturés, la vapeur organique se solubilise dans l'eau restée sur la surface externe du solide. Cette hypothèse est appuyée par le fait que la quantité adsorbée totale est égale à la somme de la quantité d'eau préadsorbée, de l'acétone remplissant la totalité du volume microporeux, et d'une quantité d'acétone solubilisée dans l'eau déposée sur la surface externe du solide.

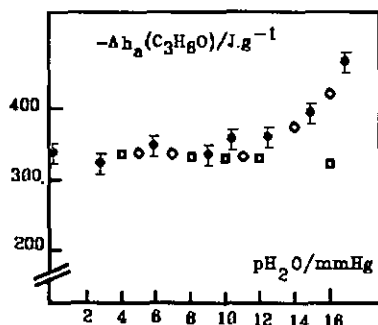


Fig. 16.2.3 Enthalpie d'adsorption de la vapeur d'acétone sur le charbon actif U-03 pré-rempli avec de l'eau (293 K) ($p_{tot} = 110$ mmHg), en fonction de la pression initiale d'eau. (Valeurs exp. (●), calculs pour H_2O déplacée sans solubilisation (□), et avec solubilisation (○).)

La calorimétrie d'adsorption confirme également cette hypothèse. Par exemple, pour une pression totale de 110 mmHg, et pour des pressions initiales d'eau comprises entre 0 et 11 mmHg, l'enthalpie d'adsorption de la vapeur d'acétone correspond exactement à l'enthalpie calculée. Cette dernière est égale à la chaleur d'adsorption de la vapeur d'acétone dans les micropores du solide vierge, à laquelle est soustraite l'enthalpie d'adsorption de l'eau déjà présente dans les pores. Au-delà d'une pression initiale d'environ 11 mmHg d'eau, la chaleur mesurée est supérieure à l'enthalpie d'adsorption calculée. Cette différence est due à la solubilisation de l'acétone dans l'eau évacuée sur la surface externe du solide.

Les mêmes opérations ont été réalisées avec divers charbons et de cette manière tout le domaine microporeux a pu être couvert. Les solides utilisés sont les charbons actifs U-03 ($L = 1.86$ nm), CMS ($L = 0.75$ nm) et CEP-19/91 ($L = 0.57$ nm) [76] [84].

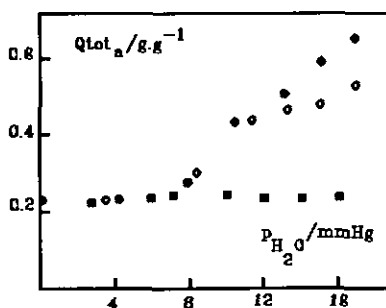


Fig. 16.2.4 Quantités totales adsorbées sur le charbon actif CMS à 293 K et à $p_{tot} = 110$ mmHg, en fonction des pressions initiales d'eau. (Exp. (●), calc. (○) pour H_2O déplacée sans solubilisation, et pour H_2O non déplacée (■).)

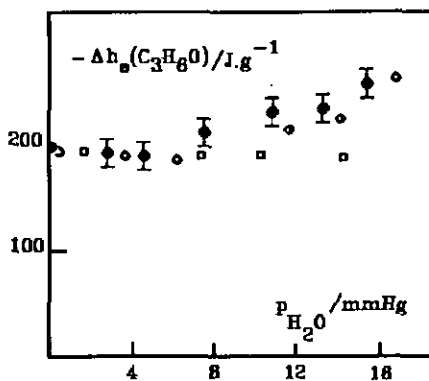


Fig. 16.2.5 Enthalpie d'adsorption de la vapeur d'acétone sur le charbon actif CMS pré-rempli avec de l'eau (293 K) et à $p_{tot} = 110$ mmHg, en fonction de la pression initiale d'eau. (Exp. (●), calc. pour H_2O déplacée sans solubilisation (□), et avec solubilisation (○).)

Tab. 16.2.1 Isothermes d'adsorption et calorimétrie d'adsorption de la vapeur d'acétone sur le charbon actif CEP-19/91 pré-rempli avec de l'eau, en fonction des pressions initiales d'eau. Mesures faites à $p_{\text{tot}} = 110$ mmHg.

$p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{init}}$ mmHg	$Q_{\text{tot}}^{\text{(exp.)}}$ g _{ads} /g _{sol}	$Q_{\text{tot}}^{\text{(calc.)}}$ g _{ads} /g _{sol}	$-\Delta h_a^{\text{(exp.)}}$ J/g	$-\Delta h_a^{\text{(calc.)}}$ J/g
0	0.22	0.165	175.0	170.1
4.2	0.171	0.179		
4.5			186.3	168.0
7.1	0.218	0.191		
7.2			152.9	162.1
9.0	0.255	0.249		
10.2			167	150
11.3	0.316	0.323		
12.1			181.1	187.4
13.8	0.437	0.349		
14.5			179.8	185
15.2	0.456	0.374		
16.2			197.1	192.0
16.8	0.486	0.410		

L'enthalpie d'adsorption de l'acétone sur un charbon actif, contenant de l'eau préadsorbée, peut être calculée à l'aide de la relation (16.1).

$$\Delta h_a(\text{acétone}) = \Delta h_a^{\circ}(\text{acétone}) - \Theta(\text{H}_2\text{O})(24.4 a_{\text{O}} + 0.6 a_{\text{S}}) + \Delta h_a^{\text{S}} \quad (16.1)$$

Δh_a° représente l'enthalpie d'adsorption de l'acétone sur le charbon propre. Δh_a^{S} correspond à l'enthalpie de solubilisation de la vapeur d'acétone dans l'eau qui se trouve sur la surface externe du charbon. Cette dernière a pu être mesurée par la comparaison de l'enthalpie d'adsorption expérimentale avec l'enthalpie calculée en l'absence de solubilisation de l'acétone dans l'eau.

Il est probable que le remplacement de l'acétone par des acides ou des alcools [76] conduirait à des résultats similaires.

17 CINÉTIQUES D'ADSORPTION

Divers charbons (U-03, CMS, CEP-19/91) choisis pour leurs largeurs moyennes couvrant la totalité du domaine microporeux ont été chargés avec de l'eau, puis mis en présence de la vapeur de benzène à la pression de 43.9 mmHg pour déterminer les cinétiques d'adsorption [77] [69] [70].

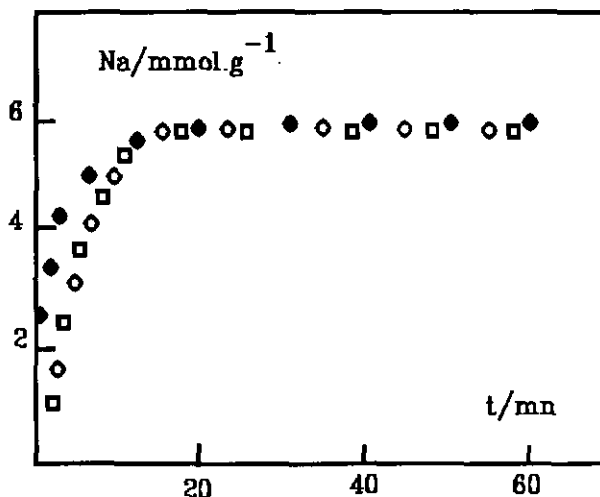


Fig. 17.1 Cinétiques d'adsorption à 293 K du benzène sur le charbon actif U-03 propre (●) et contenant de l'eau (○ ($\Theta = 0.02$) et □ ($\Theta = 0.95$)).

Comme le montrent les tableaux suivants, l'eau est totalement chassée des micropores par le benzène.

La mise en équation des cinétiques par l'équation

$$(dN_a(t)/dt) = k ((p_e - p^*)/p_e)^q \quad (10.2)$$

montre (tableau 17.1) que la quantité d'eau préadsorbée ne joue pratiquement pas de rôle. On peut ainsi diviser les cinétiques d'adsorption du benzène en deux catégories, avec et sans eau [79].

Tab. 17.1 Valeurs de k et q obtenues pour les cinétiques d'adsorption du benzène sur le charbon actif CMS pré-rempli avec de l'eau et sur le charbon vierge à 293 K.

Θ	$k \cdot 10^{-4}$ mole/min.g	q
0.0	5.02	34
0.032	2.83	17
0.25	2.51	17
0.27	2.46	17
0.50	2.52	17
0.65	2.37	17
0.74	2.60	17
0.90	2.50	17

Nous en déduisons que le phénomène limitant la vitesse d'adsorption du benzène sur les charbons actifs contenant de l'eau est la diffusion des molécules de benzène dans l'eau recouvrant la surface externe du solide [78][80]. En effet, même pour les taux de remplissage (Θ) les plus faibles, la quantité d'eau adsorbée est suffisante pour couvrir la totalité de la surface externe du solide. Si au départ cette eau est essentiellement dans les micropores, elle est repoussée de ces derniers vers les méso et macropores dès le début de l'adsorption du benzène. Ainsi, le benzène diffusera toujours sur une surface externe totalement recouverte d'eau, avant d'entrer dans les micropores. Nous pouvons également comprendre que les valeurs des paramètres k et q changent d'un solide à l'autre, puisque chaque charbon a une surface externe particulière.

Tab. 17.2 Valeurs de k et q pour l'adsorption du C_6H_6 ($p = 43.9$ mmHg) sur divers charbons actifs propres et chargés avec de l'eau.

Solides	L nm	$k \cdot 10^{-4}$ moles/min.g	q	CONDITIONS
U-03	1.86	18.5	19	SANS H_2O
	1.86	6.2	6	AVEC H_2O
CMS	0.73	5.0	34	SANS H_2O
	0.73	2.5	17	AVEC H_2O
CEP-19/91	0.57	2.5	40	SANS H_2O
	0.57	2.5	20	AVEC H_2O

Des mesures de la variation de la température du solide en fonction du temps [81] ont été réalisées lors des cinétiques d'adsorption de la vapeur de benzène sur les charbons actifs U-03 et CMS chargés d'eau. Ces mesures confirment les résultats préalables.

Nos valeurs de k sont proches de celles obtenues par Kraehenbuehl dans le cas de l'adsorption d'une vapeur organique en présence d'azote. Par contre, nos valeurs q sont beaucoup plus grandes. Cela provient du fait que la vitesse d'adsorption du benzène n'est pas contrôlée par les mêmes phénomènes si le solide est préalablement mis à 293 K, en présence de vapeurs d'azote ou d'eau. Les représentations de dN_a/dt en fonction de $(1 - p^*/p_e)$ sont des droites pour cet auteur, ce qui n'est pas le cas ici.

CONCLUSIONS

CONCLUSIONS

Les diverses caractéristiques des charbons actifs purs peuvent être assez facilement mesurées. Par contre, l'évolution de ces grandeurs lors de l'adsorption d'une vapeur organique ou de la vapeur d'eau est encore assez mal connue. Il en est de même du comportement de ces solides vis-à-vis des mélanges eau/vapeur organique.

Pour mesurer l'enthalpie d'adsorption d'une vapeur, nous avons construit un calorimètre dont une représentation est donnée en page 40 de ce travail. Le coeur de cet appareil est identique à celui employé pour mesurer les enthalpies d'immersion.

Pour résoudre ces problèmes, nous avons utilisé la technique de la préadsorption. Elle consiste à remplir partiellement les micropores des charbons actifs avec de l'eau ou du nonane.

Les nouvelles propriétés du solide modifié peuvent être déterminées grâce aux techniques de l'adsorption statique et dynamique, ainsi qu'à l'aide de la calorimétrie.

Dans le cas de la calorimétrie d'immersion, nous avons participé à l'élaboration de deux procédés. Ces derniers permettent de mesurer assez rapidement la surface totale du solide étudié. Ces techniques sont basées sur l'adsorption sélective de la caféine (equation 2.5) ou de l'ammoniac (rel. 2.6) en solution aqueuse. Dans le premier cas, la molécule de caféine ne peut pas détecter les pores de largeur moyenne inférieure à 0.7 nm, en raison de sa taille. Dans le seconde cas, l'enthalpie d'adsorption de l'ammoniac dépend à la fois de la surfacc totale du solide et du nombre de sites hydrophiles présents sur cette surface. On obtient les relations de travail

$$-\Delta h_1(\text{caf.}) (J/g) = 0.112 (S_{mi} + S_e) \quad (2.5)$$

$$-\Delta h_1 (\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O})(J/g) = 0.087 S_{\text{tot}} [m^2/g] + 43 a_o [\text{mmol/g}] \quad (2.6)$$

La préadsorption de nonane suivie de l'immersion dans le même liquide ainsi que la mesure des isothermes d'adsorption d'azote et de N_2O ont montré que la

largeur moyenne des micropores des charbons actifs *augmente* lorsque le taux de remplissage tend vers 1, alors que la surface totale du solide *diminue*.

Ces observations confirment que le remplissage des micropores débute dans les petits pores, en accord avec la théorie du remplissage du volume des micropores de Dubinin [3].

Nous avons observé que la distribution de la microporosité de certains charbons très activés ne peut pas être déterminée par l'utilisation de sondes moléculaires. Les molécules les plus grandes semblent "voir" le même volume que les plus petites. Cela provient probablement de la déformabilité des parois dans les carbonés à fort taux de burn-off. La structure d'un charbon actif n'est donc pas aussi rigide qu'on le pensait.

La préadsorption d'un hydrocarbure à longue chaîne suivie de l'immersion dans l'eau permet de déterminer l'accessibilité des sites hydrophiles d'un charbon actif. Il semble que la localisation de ces derniers dépend de la largeur moyenne des micropores du solide. Plus cette dernière est petite, plus les sites actifs sont localisés sur la surface externe et aux embouchures des pores, alors que plus elle est grande et plus les sites actifs sont masqués rapidement par l'hydrocarbure préadsorbé.

Le mécanisme d'adsorption de la vapeur d'eau sur les charbons actifs a pu être expliqué qualitativement sur la base de préadsorptions d'eau suivies d'immersions dans l'eau ou le benzène. Les valeurs expérimentales d'enthalpie d'immersion du solide contenant de l'eau sont identiques aux valeurs calculées à partir des relations

$$\Delta h_i(\text{H}_2\text{O}) = \Delta h_i^0(\text{H}_2\text{O}) - \Theta(\text{H}_2\text{O})[25a_0 + 0.6(a_s - a_0)] \quad (14.1)$$

$$\Delta h_i(\text{C}_6\text{H}_6) = \Delta h_i^0(\text{C}_6\text{H}_6) - \Theta(\text{H}_2\text{O})[25a_0 + 0.6(a_s - a_0)] \quad (14.2)$$

Nous montrons ainsi que l'eau ne se fixe pas préférentiellement sur les sites actifs, mais qu'elle les recouvre proportionnellement au taux de remplissage des micropores. Nous avons vu, que contrairement au cas de la préadsorption d'une vapeur organique, la largeur moyenne des micropores *diminue* (la diminution maximale est d'environ 0.6 à 0.8 nm ce qui correspond à une double couche d'eau). Nous avons aussi observé que la surface totale *diminue* moins vite lors

des préadsorptions d'eau que lors des préadsorptions de nonane. De ces constatations, nous avons déduit que l'eau commençait par former des clusters sur les parois des micropores. Ces amas convergent plus ou moins rapidement en fonction de leur éloignement et de la largeur moyenne des pores. Cela confirme le modèle proposée par Dubinin-Serpinski [5], par opposition au modèle de Juhola [7] basé sur l'hypothèse d'une condensation capillaire.

La préadsorption d'eau suivie de l'adsorption d'une vapeur organique à 293 K a permis d'observer (cas du mélange H₂O/benzène) que l'eau est chassée des micropores, et que ces derniers sont totalement remplis par la substance organique. Si la vapeur organique est soluble dans l'eau (cas de l'acétone) on obtient la même chose.

Des cinétiques d'adsorption ont été réalisées sur trois charbons actifs différents. Nous avons observé que pour chaque solide il existe deux types de courbes, l'une pour le charbon actif propre, et l'autre pour le solide chargé d'eau. Nous avons également noté une différence importante d'un charbon actif à l'autre, en raison de la dimension des pores.

Nous en déduisons que le phénomène limitant la vitesse d'adsorption du benzène sur les charbons actifs contenant de l'eau est la diffusion des molécules de benzène dans l'eau recouvrant la surface externe du solide. En effet, même pour les taux de remplissage (Θ) les plus faibles, la quantité d'eau adsorbée est suffisante pour couvrir la totalité de la surface externe du solide. Si au départ cette eau est essentiellement dans les micropores, elle est repoussée de ces derniers vers les mésopores et macropores dès le début de l'adsorption du benzène. Ainsi, le benzène diffusera toujours sur une surface externe totalement recouverte d'eau, avant d'entrer dans les micropores.

ANNEXES

ANNEXE I

Caractéristiques des solides utilisés dans ce travail

Solides	W_{O_2} cm ³ /g	E_o kJ/mole	L nm	S_{ext} m ² /g	S_{mj} m ² /g
hoechst	0.027	-	0.35	75	156
L-100	0.033	-	0.35	66	188
M-100	0.039	-	0.35	89	222
N234x	0.045	-	0.35	126	252
N234G	-	-	-	118	-
VULCAN 3	-	-	-	82	-
CEP-18/87	0.215	32.4	0.53	150	811
CEP-19/91	0.210	30.3	0.57	36	736
D-47	0.402	21.5	1.07	12	752
DCG-5	0.542	21.2	1.10	37	968
U-02	0.430	19.9	1.30	105	662
U-03	0.519	17.2	1.84	60	570
F-02	0.640	18.6	1.90	80	674
XC72	0.060	22.0	1.02	114	118
AGB	0.324	15.76	2.31	340	280
CMS	0.249	26.2	0.75	28	608
AK	0.221	27.3	0.68	5	650
D-8	0.209	29.4	0.60	43	696
D-19	0.252	25.9	0.75	35	672
D-52	0.490	21.7	1.10	75	890
D-80	0.753	19.5	1.32	30	114

ANNEXE II

Constantes physiques des divers adsorbats utilisés dans ce travail.

Adsorbats	V_m^{20} cm ³ /mole	P_0^{20} mmHg	β	α 10 ⁻³ deg ⁻¹	$-h_i$ J/m ² (charbons)	L nm
H ₂ O	18.05	17.50	0.25	var	0.035	0.30
N ₂	33.67	760	0.33	-	-	0.33
N ₂ O	43.03	38228	0.46	-	-	-
CO ₂	57.16	42968	0.47	-	-	0.30
CS ₂	60.28	-	0.70	1.487	0.073	0.33
C ₉ H ₂₀	178.73	3.24	1.90	1.55	0.136	-
C ₁₁ H ₂₄	213.86	0.25	2.53	1.429	0.137	-
C ₃ H ₆ O	73.53	178.60	0.79	1.140	0.147	-
CH ₂ Cl ₂	64.02	348.90	0.66	1.340	0.152	0.33
C ₆ H ₆	88.91	75.60	1.00	1.240	0.114	0.41
C ₅ H ₅ CL	101.70	159.30	1.19	0.900	0.110	-
C ₆ H ₁₂	108.10	-	1.04	0.960	0.101	0.54
CCl ₄	96.50	94.50	1.05	1.220	0.115	0.63
C ₇ H ₈ ⁺	101.63	50.20	1.62	1.200	0.110	-
C ₁₀ H ₁₆	158.75	3.50	1.70	1.020	0.110	0.68
C ₅ Cl ₆	159.30	-	1.91	1.170	0.110	0.88
TBU	283.34	-	5.50	0.850	0.118	0.93
TIPTI	294.57	-	3.31	2.230	0.205	1.05
TBTI	340.36	-	3.83	0.520	0.167	1.30
TRIXY	360.04	-	4.05	0.660	0.160	1.50
NH ₃ 25 %	-	-	-	-	0.087	0.35

ANNEXE III

Liste des symboles et leurs significations.

a	- Quantité d'eau adsorbée (mole/g)
α	- Coefficient d'expansion thermique (deg^{-1})
a_0	- Nombre de sites d'adsorption primaires (mmole/g)
a_s	- Quantité adsorbée limite (mmole/g)
A	- Potentiel d'adsorption selon Polanyi (kJ/mole)
A_m	- Surface d'une molécule adsorbée ($\text{m}^2/\text{molécule}$)
B	- Constante structurale de l'équation de DR (K^{-2})
β	- Coefficient d'affinité d'un adsorbat (Equation de DR)
c	- Rapport des vitesses d'adsorption/désorption de l'équation de Dubinin-Serpinski
$d(a_0 - a_0)$	- Distance séparant les centres d'adsorption primaires (nm)
E_0	- Energie caractéristique d'adsorption (kJ/mole)
E_d	- Energie de désorption d'un adsorbat (kJ/mole)
f_c	- Facteur de calibration du calorimètre (V.s/J)
h	- Pression relative de la vapeur d'eau (p/p_0)
h_i	- Enthalpie d'immersion spécifique d'une surface non-microporeuse (J/m^2)
Δh_a	- Enthalpie d'adsorption (gaz-solide) (J/g)
Δh_a^s	- Enthalpie de solubilisation d'une vapeur dans un liquide adsorbé sur un solide (J/g)
Δh_i	- Enthalpie d'immersion (J/g)
Δh_i^0	- Enthalpie d'immersion du solide vierge (J/g)
Δh_{mi}	- Enthalpie d'adsorption d'un liquide dans les micropores d'un charbon (J/g)
$\Delta h_a(S_e)$	- Enthalpie d'adsorption d'une vapeur sur une surface carbonée non-microporeuse (J/g)
ΔH_{vap}	- Enthalpie de vaporisation d'un liquide (kJ/mole)
k	- Terme contenu dans l'équation de Dubinin-Serpinski (g/mole) - vitesse d'adsorption de l'équation d'Elovich (mole/g.mn)
K	- Grandeur reliant E_0 et L (nm.kJ/mole)
L	- Largeur d'un adsorbat (nm)
L_{MI}	- Largeur moyenne des micropores d'un charbon actif (nm)
m	- Masse de charbon (g)
m_f	- Masse finale de charbon après activation (g)

m_i	- Masse de charbon avant activation (g)
N_{am}	- Quantité adsorbée à la monocouche (mole/g)
N_{AV}	- Nombre d'Avogadro (molécules/mole)
N_a	- Quantité adsorbée (mole/g)
N_{aDR}	- Nbre de moles adsorbées calculées à partir de l'équation de DR (mole/g)
$N_{a\ ext}$	- Nbre de moles adsorbées sur la surface externe d'un solide (mole/g)
n	- Exposant de l'équation de DA
v	- Exposant de l'équation ST/GAMMA
p	- Pression (mmHg)
$Pds\ v$	- Masse de l'adsorbat v (g)
PM	- Poids moléculaire
p_o	- Pression de saturation de l'adsorbat (mmHg)
p_e^*	- Pression d'équilibre dans le système (mmHg)
p^*	- Pression de la phase adsorbée (mmHg)
q	- Exposant de l'équation d'Elovich
q^{net}	- Chaleur d'adsorption nette (kJ/mole)
q^{st}	- Chaleur isostérique d'adsorption (kJ/mole)
R	- Constante des gaz parfaits = 8.314 kJ/mol.K
S_e	- Surface externe d'un solide (m ² /g)
S_{mi}	- Surface microporeuse d'un solide (m ² /g)
S_{tot}	- Surface totale d'un solide (m ² /g)
T	- Température (K)
t	- Temps (mn)
Θ	- Taux de remplissage des micropores d'un solide
S_{pic}	- Surface du thermogramme obtenu lors de l'immersion (V.s)
V_m	- Volume molaire d'un liquide (cm ³ /mole)
W_o	- Volume microporeux d'un solide (cm ³ /g)
W	- Volume microporeux occupé par un adsorbat (cm ³ /g)
x	- Fraction de masse perdue par un charbon après le dégazage (%)

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. SMIZEK, S. CERNY, Active Carbon, Elsevier, Amsterdam (1970)
- [2] M.M. DUBININ, V.A. ASTAKHOV, Izv. akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 1, 17 (1971)
- [3] M.M. DUBININ, L.V. RADUSHKEVICH, Dokl. AN SSSR 55, 327 (1947)
- [4] S.S. BARTON, B.H. HARRISON, Carbon 10, 245 (1972)
- [5] M.M. DUBININ, V.V. SERPINSKI, Dokl. AN SSSR 258, 1157 (1981). Carbon 19, 402 (1981)
- [6] F. KRAEHENBUEHL, Thèse, (1983)
- [7] A.J. JUHOLA, Extended Abstracts of the 15 th Biennial Conference on Carbon (Philadelphia, 1981), 126
- [8] S. BRUNAUER, K.W.S. SING, "Adsorption, Surface Area and Porosity", 2ème éd., Academic Press, London, (1982)
- [9] F. STOECKLI, F. KRAEHENBUEHL, A. LAVANCHY et U. HUBER, Journal de chimie physique 11, 80 (1984)
- [10] H.F. STOECKLI, F. KRAEHENBUEHL et D. MOREL, Carbon 21, 589 (1983)
- [11] S.S. BARTON, B.H. HARRISON, Carbon 13, 47 (1975)
- [12] L. BALLERINI, D. HUGUENIN, P. REBSTEIN, F. STOECKLI, J. chim. Phys 87, 1709 (1990)
- [13] F. RODRIGUEZ-REINOSO, J.M. MARTIN-MARTINEZ, C. PRADO-BURGUETE et B. McENANEY, J. Phys. Chem 91, 515 (1987)

- [14] S.J. GREEG et J.F. LANGFORD, *Trans. Faraday Soc.* 65, 1394 (1969)
- [15] J.H. CLINT, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 69, 1320 (1973)
- [16] LANDOLT-BOERNSTEIN, "Zahlenwerte und Funktionen", Springer Verlag, berlin, (1950-1951)
- [17] M.M. DUBININ, dans "Progress in Surface and Membrane Science", eds. D.A. CADENHEAD, J.F. DANIELLI, N.D. ROSENBERG, vol 9, ACADEMIC PRESS, LONDON, (1975)
- [18] S.J. GREEG, K.S.W. SING, "Adsorption, Surface Area and Porosity", 2ème éd., Academic Press, Londres, (1982)
- [19] N.M. HASSAN, T.K. GHOSH, A.L. HINES, S.K. LOYALKA, *Carbon* 22, 681 (1991)
- [20] P.W. ATKINS, "Physical Chemistry", éd. Eric Buckley, Oxford, (1979)
- [21] F. KRAEHENBUEHL, H.F. STOECKLI, A. ADDOUN, P. EHERBURGER et J.B. DONNET, *Carbon* 24, 483 (1986)
- [22] H.F. STOECKLI, *Carbon* 27, 962 (1990)
- [23] M. JARONIEC, J. CHOMA, *Carbon* 26, 747 (1988)
- [24] I.S. GRADSHTEYN, I.M. RYZHIK, *Table of Integrals, Series and Products*, Academic Press, New York (1980), p. 1143
- [25] M.M. DUBININ, H.F. STOECKLI, *J. Colloid Interface Sci.* 75, 34 (1980)
- [26] H.F. STOECKLI, M. FRAGNIERE, D. HUGUENIN, M. DEPRAZ et L. BALLERINI, *Carbon* 24, 915 (1988)
- [27] H.F. STOECKLI, F. KRAEHENBUEHL, *Carbon* 22, 297 (1984)

- [28] A. GREPPI, Travail de diplôme, (1992)
- [29] L. BALLERINI, Thèse, (1990)
- [30] B.P. PURI, Carbon 4, 391 (1966)
- [31] P.J.M. CARROTT, R.A. ROBERTS et K.S. SING, Carbon 25(6), 769 (1987)
- [32] M.J. SELLES, J.M. MARTIN-MARTINEZ, J. Chem. Soc. Faraday Trans 87(8), 1237 (1991)
- [33] R.W. INNES, J.R. FRYER et H.F. STOECKLI, Carbon 27, 71 (1989)
- [34] M.M. DUBININ, G.M. PAVLNIK, carbon 2, 26 (1964), 6, 183 (1966)
- [35] F. STOECKLI, D. HUGUENIN et P. REBSTEIN, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 87, 1233 (1991)
- [36] D. HUGUENIN, Travail de diplôme, (1988)
- [37] X. DEGLISE et P. MAGNE, Biomass, John Wiley & Sons, 221, New-York, (1987)
- [38] D.M. MACKAY, P.V. ROBERTS, Carbon 20, 95 (1982)
- [39] R.C. BANSAL, J.B. DONNET et H.F. STOECKLI, Active Carbone, Marcel Dckker, New-York - Basel, (1988)
- [40] D.M. RUTHVEN, Principles of adsorption & adsorption processes, John Wiley & Sons, New-York, (1984)
- [41] R.M. BARRER, Proc. Phys. Soc. 58, 321 (1946)
- [42] C. AHARONI, A. SUZIN, J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1 78, 2313 (1982)

- [43] J. KORESH, A. SOFFER, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 77, 3005 (1981)
- [44] S.J. GREGG, K.S.W. SING, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 297, Academic Press, London, (1967)
- [45] J.M. HOLMES, *Advan. Chem. Ser.* 33, 291 (1961)
- [46] A.C. ZETTEMAYER, P. PENDLETON et F.J. MICALE, *Adsorpt. Solution Symp.*, 113 (1982)
- [47] J. O. GLANVILLE, S.T. HALL, D.L. MESSICK, K.L. NEWCOMB, L.M. PHILLIPS, F.W. WEBSTER, J.P. WIGHTMAN, *Fuel* 65, 647 (1986)
- [48] P.J. REUCROFT, *Fundamentals of Adsorpt.*, 471, A. L. Meyers George Belfort, New-york, (1983)
- [49] A. L. MEYERS, *Pur. and Appl. Chem.* 61, 1949 (1989)
- [50] F. MEUNIER, L-M. SUN, F. KRAEHNHUEHL, F. STOECKLI, *J. Chem. Soc. Trans. Faraday I* 84(6), 1973 (1988)
- [51] KIRK-OTHMER, *Encyclopedia of Chemical Technology* 1, 771, Printed in USA, (1947)
- [52] H.F. STOECKLI, L. BALLERINI, S. DE BERNARDINI, *Carbon* 27, 501 (1989)
- [53] M. JARONIEC, R. MADEY, X. LU et J. CHOMA, *Carbon* 27, 485 (1989)
- [54] P.J.M. CARROTT, F.C. DRUMOND, M.B. KENNY, R.A. ROBERTS et K.S.W. SING, *Colloid Surf.* 37, 1 (1989)
- [55] A.L. SCHRUMPF, *Travail de diplôme*, (1992)
- [56] P. REBSTEIN, *Travail de diplôme*, (1988)

- [57] J. KAZMIERCZAK, S. BINIAK, A. SWIATKOWSKI, K.H. RADEKE, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87, 3557 (1991)
- [58] A.C. ZETTLEMOYER, P. PENDLETON et F.J. MICALÉ, *Adsorption from solutions*, 112, ed. R.H. Otteville, Academic Press, London, (1983)
- [59] A.J. GROSZEK, *Carbon* 27, 33 (1989)
- [60] F. STOECKLI, A. PERRET et Ph. MENA, *Carbon* 18, 443 (1980)
- [61] H.F. STOECKLI, *Carbon* 28, 1 (1990)
- [62] S.S. BARTON, M.J.B. EVANS, J.A. MacDONALD, *Carbon* 30, 123 (1992)
- [63] S.S. BARTON, M.J.B. EVANS et J.A.F. MacDONALD, *Carbon* 29, 1099 (1991)
- [64] R.Sh. VARTEPYAN, A.M. VOLOSHCHUK et M.M. DUBININ, *Izvest. Akad. Nauk. SSSR(Ser. Khim.)*, 5, 972 (1987)
- [65] G.G. MALENKOV, M.M. DUBININ, *Izvest. Akad. Nauk. SSSR (Ser. Khim.)* 6, 1217 (1984)
- [66] J.R. DACEY, J.C. CLUNIE et D.J. THOMAS, *Trans. Faraday Soc.* 54, 250 (1958)
- [67] M.M. DUBININ, A.A. ISIRIKIAN, K.M. NIKOLAEV, N.S. POLYAKOV et L.I. TATARINOVA, *Izvest. Akad. Nauk. SSSR(Ser. Khim.)*, 7 (1987)
- [68] P. PFEIFER, G.P. JOHNSTON, R. DESHPANDE, D.M. SMITH et A.J. HURD, *Langmuir* 7, 2833 (1991)
- [69] C.R. HALL, R.J. HOLMES, *Carbon 90, Conférence internationale sur le carbon, textes cours et programme*, 66, Paris, (1990)

- [70] A. BAILEY, M. WILLIAMS et G. WOODWARD, Carbon 90, Conférence internationale sur le carbon, textes cours et programme, 140, Paris, (1990)
- [71] H.F. STOECKLI, D. HUGUENIN, J. Chem. Soc. Faraday trans. 88, 741 (1992)
- [72] F. SPETH, J. Env. Eng. 117, 66 (1991)
- [73] Y.M. PLOKHOV, K.A. MUSAKIN et T.G. PLACHENOV, Zhurnal Prikladnoi Khimii 60, 61 (1987)
- [74] S.S. BARTON, Carbon 90, Conférence internationale sur le carbon, textes cours et programme, 2, Paris, (1990)
- [75] J.C. CRITTENDEN, T.J. RIGG, D.L. PERRAM, S.R. TANG et D.W. HAND, J. Env. Eng. 115, 560 (1989)
- [76] K. HUKAO, Y. TAKEDA, Carbon 29, 173 (1991)
- [77] A. BAILEY, M.R. WILLIAMS, Carbon 90, Conférence internationale sur le carbon, textes cours et programme, 100, Paris, (1990)
- [78] A. BAILEY, G.A. LAWRIE, M.R. WILLIAMS, Carbon 90, Conférence internationale sur le carbon, textes cours et programme, 14, Paris, (1990)
- [79] B.R. MADHUKAR, Carbon 29, 813 (1991)
- [80] J.H. PETROPOULS, J. PETROU, J. Chem. Soc. Farad Trans 87, 2017 (1991)
- [81] L.K. FILIPPOV, I.V. FILIPPOVA, Chem. Eng. Comm. 93, 147 (1990)
- [82] S.S. BARTON, J.R. DACEY et M.J.B. EVANS, Colloid & Polymère Science 260, 726 (1982)
- [83] K.P. OLMSTEAD, W.J. WEBER, Environ. Sci. Technol. 24, 1693 (1990)

[84] P. REBSTEIN, Thèse en cours, (1992)

[85] G.R. HENNIG, Proc. 5th Biennial Conf. on Carbon, Pergamon Press 1,
143, Oxford, (1962)

PUBLICATIONS

On the determination of the total surface area of carbons by the selective adsorption of caffeine from aqueous solutions

(Received 3 September 1988; accepted 7 September 1988)

Key Words - Adsorption, surface area, carbons, Immersion, caffeine

At the present time, the characterization of the external (i.e. nonmicroporous) surface area S_e of carbonaceous materials can be carried out by standard adsorption and immersion techniques, using simple organic molecules.

On the other hand, if micropores are present, the true surface area of their walls, S_{mj} , can be determined indirectly from the parameters of Dubinin's theory [1], from the adsorption of simple gases such as He or CO₂, or from the small-angle scattering of X-rays (SAXS), for example [2]. For carbons with pore widths $L < 0.8$ nm, the use of molecules of various sizes can also give information on the total surface of the ideally slit-shaped pores. However, these techniques are time consuming and not always available.

We wish to describe a simple technique, developed in our laboratory and based on the selective adsorption of caffeine (1:3:7 trimethyl 2:6 dihydroxy purine) [3] from nearly saturated aqueous solutions. A comparative study, carried out with non-porous and porous carbons shows that a good assessment of the total surface area (external + micropore walls) can be obtained on the basis of an enthalpy change of 113 ± 15 kJ/m² when the carbons are immersed into these solutions at 298.15 K. This technique is, however, limited to micropores larger than approximately 0.6 nm.

The non-porous carbon blacks (Table 1) and the active carbons (Table 2) were characterized by gravimetric adsorption of benzene vapours at 298.15 K and by immersion techniques described elsewhere [1,4]. In the case of immersion into the caffeine/water solutions, caffeine was always present in excess, so that its concentration c did not decrease below one tenth of the saturation concentration c_0 .

The apparent adsorption isotherm of caffeine on sample M-25, determined by UV photospectroscopy of the solution showed that a plateau was reached for $c/c_0 \approx 0.1$. The limiting value corresponds to a

molecular surface area of approximately $135 \cdot 10^{-20}$ m² for caffeine, if one assumes a monolayer. This value represents 3 to 4 times the area of a flat benzene molecule ($40 \cdot 10^{-20}$ m²), in agreement with the relative dimensions of these molecules given by X-ray crystallography [3].

The strong and selective adsorption of caffeine may be ascribed to the hydrophobic character of carbon and to the limited solubility of caffeine into water (2 g into 100 cm³ of water near 298.15 K).

On the basis of the BET surface areas, the average specific enthalpy of immersion of the non-porous carbon blacks into benzene is

$$-\Delta H_1(C_6H_6) = 120 \pm 12 \text{ kJ/m}^2$$

and for the aqueous solutions of caffeine

$$-\Delta H_1(\text{caffeine}/H_2O) = 113 \pm 15 \text{ kJ/m}^2$$

The comparison of the individual values of ΔH_1 with constant c of the BET model and with the specific enthalpy of immersion into water shows no definite trends. Moreover, the dispersion observed for benzene is similar to that reported in the literature [5-7], with values ranging from 107 to 120 kJ/m². The overall average for carbon blacks is therefore near 115 kJ/m². In the case of microporous carbons [1], immersion into benzene corresponds to the filling of the micropore volume W_0 and to the wetting of S_e . The fundamental equation is [1,4]

$$-\Delta H_1(J/g) = E_0 W_0 (1 + \alpha T) \sqrt{\pi} / 2 V_m + 0.115 \cdot S_e \quad (1)$$

On the other hand, if preferential adsorption of caffeine also takes place on the walls of the micropores, the

Table 1
Experimental data for the carbon blacks, from adsorption and immersion techniques

Carbon Black	V-3	L-100	L-400	L-800	M-100	M-400	M-800
S_{BET} (m ² /g)	71.3	75.4	83.3	81.6	89	77	76
C (BET)	77	79	99	93	93	78	83
$\Delta H_1(C_6H_6)$ (J/m ²)	0.114	0.139	0.124	0.121	0.122	0.132	0.109
$\Delta H_1(\text{caf}/H_2O)$ (J/m ²)	0.116	0.119	0.110	0.098	0.108	0.129	0.113
$\Delta H_1(H_2O)$ (J/m ²)	0.030	0.055	0.051	0.042	0.053	0.043	0.038

Table 2
Experimental data for strongly activated carbons and the comparison of the total surface areas obtained from different techniques

Active Carbon	V-72	U-02	N-125	F-02
E_0 (kJ/mol)	22.0	20.0	16.6	18.7
W_0 (cm ³ /g)	0.059	0.43	0.64	0.64
S_e (m ² /g)	114 ± 10	115 ± 16	157 ± 20	80 ± 10
S_t (m ² /g)				
caffeine	232 ± 25	558 ± 60	982 ± 100	707 ± 70
other technique	220	684/620	715	752
	eqn(1), ref[8]	(SAX/He)	(He)	(SAXS)

following equation should apply, instead of eqn (1),

$$-\Delta H_1(J/g) = 0.113 (S_e + S_{mi}) \quad (2)$$

A slightly larger enthalpy may be expected, owing to a higher adsorption potential in the pores, as observed for gas adsorption, but eqn (2) seems to remain valid as a good approximation. As shown in table 2, the total surface areas $S_t = S_e + S_{mi}$ obtained from different techniques show a reasonable agreement with the values obtained from eqn (2). This suggests that the simple technique, based on immersion calorimetry with aqueous solutions of caffeine, can be used to provide a satisfactory and quick assessment of the total surface area of active carbons and consequently of their internal surface. It must be stressed, however, that owing to molecular sieve effects, this technique will only apply to strongly activated carbons with characteristic energies E_0 usually smaller than 22-24 kJ/mole. This approach will also provide much needed data to establish a firm correlation between E_0 and L above 1.0-1.2 nm, the two parameters being related [1,8]. Further details will be published later.

Chemistry Department
University of Neuchâtel
CH-2000 Neuchâtel
SWITZERLAND

H.F. STOECKLI
M. FRAGNIERE
S. HUGUENIN
M. DEPRAZ
L. BALLERINI

REFERENCES

1. R.C. Bansal, J.B. Donnet and H.F. Stoeckli, *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York - Basel (1988).
2. A. Janosi and H.F. Stoeckli, *Carbon*, 17, 465 (1979).
3. D.J. Sutor, *Acta Cryst.*, 11, 453 (1958).
4. H.F. Stoeckli and F. Kraehenbuehl, *Carbon*, 22, 297 (1984).
5. F.E. Bartell and R.M. Suggit, *J. Phys. Chem.*, 58, 36 (1954).
6. L. Robert, *Bull. Soc. Chim. France* 1967, 147.
7. G. Ashi and G.H. Findenegg, *Spec. Discuss. Faraday Soc.*, 1, 105 (1970).
8. H.F. Stoeckli, F. Kraehenbuehl, L. Ballerini and S. De Bernardini, *Carbon*, 27 (in press).

Determination of the total surface area in carbonaceous adsorbents by the selective adsorption of caffeine from water

L. Ballerini, D. Huguenin, P. Rebstein, F. Stoeckli

Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel, Switzerland

(Received 16 July 1990; accepted 25 July 1990)

ABSTRACT - The selective adsorption of caffeine from aqueous solutions onto the surface of carbonaceous materials can be monitored calorimetrically. The study of carbon blacks and active carbons shows that the proportionality factor is $h_1 = -112 \pm 15 \text{ mJ/m}^2$. The method leads to the total surface area of carbonaceous materials with pores wider than 0.6 - 0.7 nm. It is also shown that the surface area derived from CO_2 adsorption is in good agreement with the value of the micropore surface area.

RESUME - L'adsorption sélective de la caféine à partir de solutions aqueuses sur les surfaces carbonées peut être déterminée calorimétriquement. L'étude de noirs de carbone et de charbons actifs montre que le facteur de proportionnalité est $h_1 = -112 \pm 15 \text{ mJ/m}^2$. La méthode permet d'obtenir la surface totale des matériaux carbonés, à l'exception des pores de largeur inférieure à 0,6 - 0,7 nm. On montre également que la surface apparente obtenue par l'adsorption de CO_2 à 273 K est proche de l'aire des parois des micropores.

1. Introduction

Active carbons are characterized by their micropore volume W_0 and by an external or non-microporous surface S_0 , which can be as high as 200 - 300 m^2/g , depending on the preparation of the solid. As shown by different authors (1-4), S_0 can be derived by techniques based either on gas adsorption or on immersion calorimetry.

Although adsorption in the micropores is essentially a volume-filling process, described by Dubinin's theory (1,5), the actual surface area of the micropore walls S_{mi} may also play a role and its assessment provides further information on the carbon. On the basis of a model based on slit-shaped pores (6), the geometrical surface area S_{geo} is given by

$$S_{geo} (\text{m}^2/\text{g}) = 2 \cdot 10^3 W_0 (\text{cm}^3/\text{g}) / L (\text{nm}) \quad (1)$$

This relation should provide a good estimate for S_{mi} .

As shown by eqn (1), the determination of S_{geo} involves the micropore volume W_0 , obtained from Dubinin's theory, and the average micropore width L . The latter is also related to the so-called characteristic energy E_0 , which also appears in Dubinin's theory (1,7). The internal surface of active carbons can therefore be determined either from the knowledge of L , W_0 and on the basis of molecularsieve experiments (histograms giving $\Delta W/\Delta L$ versus L (1,7-8)) or from direct measurements involving X-ray techniques (9) and/or selective adsorption onto the surface (10). The present paper compares the two techniques and shows that consistent results can be obtained for typical active carbons. This also ends the discussion on the subject.

2. The adsorption of caffeine by carbon blacks and by active carbons

From a series of experiments carried out with non-porous carbon blacks of known BET surface areas, it appears that caffeine (1:3:7 trimethyl 2:6 hydroxy purine) is selectively adsorbed from aqueous solutions onto the carbonaceous surface. Although the adsorption is not limited to a single layer when a large excess of caffeine is present, it appears that the enthalpy released in the process is proportional to S_{BET} . This suggests that the interaction is strongest for the first layer to net value of approximately -112 mJ/m^2 and higher than the enthalpy of dissolution of caffeine into water (19 mJ for the amount required to cover 1 m^2 (11) assuming a molecular area of $100 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$).

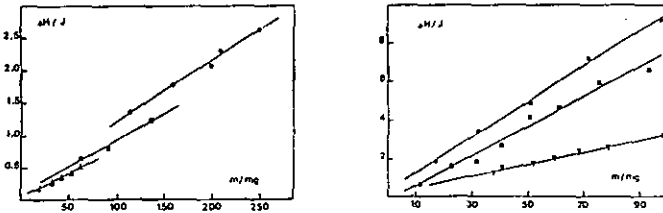


Fig 1 and 2 Variation of the absolute enthalpy of immersion ΔH for carbon blacks (left) and active carbons (right) into aqueous solutions of caffeine, as a function of the mass m of carbon.

As shown in Figure 1, the enthalpy of immersion of different carbon blacks into aqueous solutions of caffeine is a linear function of the mass m of carbon, provided there is enough caffeine available (typical experiments are carried out with 4 ml of solutions with initial concentrations varying between 0.05 and 0.09 moles per litre). The comparison of the slopes with S_{BET} , leads to the net enthalpies h_i , given in Table 1. The average value is $h_i = -112 \pm 15 \text{ mJ/m}^2$ and no correlation seems to exist between the individual values for the different carbon blacks and their specific enthalpy of immersion into pure water, which varies considerably (30 to 55 mJ/m^2).

TABLE 1 Data for the immersion of carbon blacks and active carbons into aqueous solutions of caffeine (see Figures 1 and 2).

Carbon black	V-1	N-100	N-100	N-800	L-100	L-400	L-800	HOECHST
ΔH_i (J/g)	5.20	9.41	5.93	8.59	8.14	5.16	8.00	7.60
S_{BET} (m^2/g)	71.3	89.0	77.0	76.0	75.4	81.3	81.6	73.1
h_i (mJ/m^2)	129	106	129	113	108	110	98	104
h_i (H_2O) (mJ/m^2)	30	53	43	38	55	51	42	42
Microporous carbon								
	X-72	U-02	F-02	N-125	B-60	ETC-A-73		
ΔH_i (J/g)	33.0	76.0	84.5	52.5	117.1	77.16		

When applied to typical active carbons (Figure 2), the same technique also leads to a linear relationship between the enthalpy of immersion and the mass of carbon, provided that there is enough caffeine in the solution. This technique also provides better results given in Table 1 than those obtained previously (10). If the affinity of caffeine for the carbonaceous surface in active carbons is the same as for carbon blacks, one should obtain the total surface area

$$S_{tot} = S_m + S_c \tag{2}$$

from a relation of the type

$$\Delta H_i = h_i' S_{tot} \tag{3}$$

The data of Table 1 for ΔH_i can be compared with the total surface areas of carbons U-02, F-02, N-125 and X-72, given in Table II and obtained from independent techniques such as SAXS (small-angle scattering of X-rays) (9), helium adsorption between 75 and 173 K, or the summation over the histogram of Figure 3 to which one adds S_c . From eqn (3) one obtains values of h_i' between -111 and -130 mJ/mol . This suggests that within experimental error

one can use the same value as for non porous carbons ($\approx 112 \pm 15$ kJ/mol) to estimate the total surface area of active carbons.

As shown in Table 11, it also appears that the apparent surface area derived from the DR plot of CO₂ at 273 K corresponds approximately to S_{m1} (see for example carbons XC-72 and FTC-A-73). This suggests that in the case of CO₂ one deals with adsorption of the Dubinin-Radushkevich-Kaganer type (12,13) on the surface of the micropores, rather than their filling, at least in the early stages corresponding to the experimental conditions ($p/p_0 < 10^{-3}$). The molecular surface area of CO₂ is $22 \cdot 10^{-20}$ m² (13). However, the choice of the linear section of the DR (or better DRK) plot may have an influence on the result. It must also be pointed out that in the case of narrow micropores, the mechanisms of micropore filling and of surface adsorption cannot be distinguished.

TABLE 11 Main characteristics of various active carbons, obtained by different techniques. S_{tot} (caffeine) is based on h₁' = 112 + 15 kJ/m². Sample D-80 was supplied by Prof. Rodriguez-Reinoso (14).

Carbon	w_{CO_2} (g/g)	v_{CO_2} (cm ³ /g)	L (nm)	S_{m1} (m ² /g)	S_{m2} (m ² /g)	S_{CO_2} (m ² /g)	S_{tot} (m ² /g)
			(nm)	from (1)	from (2)	from (3)	from (4)
XC-72	0.05	0.05	1.01	107	118	118	227
U-07	0.11	0.11	1.30	105	542	519	624
F-01	0.14	0.13	1.70	80	416	412	502
U-223	0.47	0.29	2.10	157	410	323	480
D-80	0.15	0.11	1.26	30	1102	1121	1231
FTC-A-11	0.25	0.21	1.56	441	323	444	764

* Cumulative surface area obtained from adsorption $\cdot S_2$

At this stage, it is interesting to note that the molecular sieve experiments of the type shown in Figures 3 and 4 (histograms) can also be used to determine the average micropore width L of the carbon, and to correlate it with parameter E₀ (kJ/mol) of the DR theory (1.7). One obtains the empirical relation

$$L(nm) = 10.8 / (E_0 - 11.4) \quad (4)$$

This correlation is used in a theoretical model which links the micropore distribution to the adsorption isotherm (7) (continuous curves in Figures 3-5). Eqns (1) and (4) have also been used with the data of Rodriguez-Reinoso (14) and it appears again that S_{m1} and the apparent surface area obtained from CO₂ at 273 K are close.

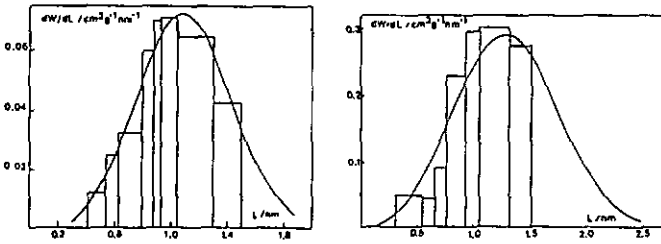


Fig 3 and 4 Experimental micropore distribution dW/dL for microporous carbon black XC-72 (left) and active carbon U-103 (right).

By applying the caffeine technique to carbons with relatively narrow pores, it was possible to show that a cut-off exists for the caffeine molecule in the region of 0.6 - 0.7 nm. For carbon CAF-41 shown in Figure 5, for example, the surface area obtained from caffeine adsorption was $627 \text{ m}^2/\text{g}$, against $886 \text{ m}^2/\text{g}$ from the cumulative surface area of the histogram and the external surface area (see Figure 6 which shows the cumulative surface area as a function of decreasing micropore-width L). This means that the selective adsorption of caffeine from aqueous solutions, monitored calorimetrically, can

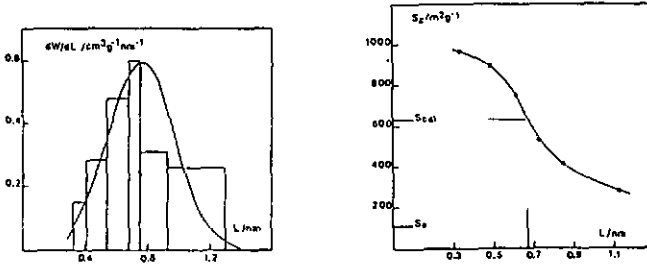


Fig 5 and 6 Experimental micropore distribution dW/dL (left) and cumulative surface area S_c (right) of active carbon CAF-41 obtained from the histogram of Figure 5, as a function of decreasing micropore-width L .

be used only for the assessment of S_{100} in carbons having relatively large micropores. Fortunately, typical industrial active carbons often correspond to this type of material. From a practical point of view, the technique described here provides therefore a rapid estimate for the total surface area in carbonaceous materials with pores larger than 0.6 - 0.7 nm.

References

- (1) R.C. Bansal, J.B. Donnet and H.F. Stoeckli, *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York (1988)
- (2) H.F. Stoeckli and F. Kruehenbuehl, *Carbon* **22**, 279 (1984)
- (3) S. Ali and B. McEnaney, *J. Colloid, Interface Sci.* **107**, 355 (1985)
- (4) J.M. Martin-Martinez, F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio and B. McEnaney, *Carbon* **24**, 255 (1986)
- (5) M. M. Dubinin, *Carbon* **27**, 457 (1989)
- (6) H.F. Stoeckli, *Carbon* **28**, 1 (1990)
- (7) H.F. Stoeckli, P. Rebstein and L. Ballerini, *Carbon* **28**, 907 (1990)
- (8) F. Kruehenbuehl, H.F. Stoeckli, A. Addoun, P. Ehrburger and J.B. Donnet, *Carbon* **24**, 483 (1986)
- (9) A. Jonosi and H.F. Stoeckli, *Carbon* **17**, 465 (1979)
- (10) H.F. Stoeckli, M. Fragniere, D. Huguenin, M. Depraz and L. Ballerini, *Carbon* **26**, 915 (1988)
- (11) *International Critical Tables of Numerical Data Physics, Chemistry and Technology*, volume V, 1st edition, 150, McGraw - Hill Book Company, New York (1929)
- (12) S.J. Clegg and K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, New York (1982)
- (13) M.G. Kaganer, *Zh. Fiz. Khim.* **33**, 2202 (1959)
- (14) F. Rodriguez-Reinoso and A. Linares-Solano, in *Chemistry and Physics of Carbon* (Edited by P.A. Thrower), Vol. 21, 1-146, Marcel Dekker, New York (1989)

Characterization of Active Carbons by Combined Preadsorption and Immersion Techniques

Fritz Stoeckli,* Didier Huguenin and Patrick Rebstein

Chemistry Department, University of Neuchâtel, Av. de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel, Switzerland

The preadsorption of *n*-nonane or *n*-undecane to various degrees of micropore filling, followed by immersion calorimetry into different liquids, has been examined for a set of well characterized active carbons. This approach provides a refined picture of the structural and chemical properties of the carbons, in particular the change in the hydrophilic character following the preadsorption of an organic vapour. The accessibility of triethylenediamine (TEDA), after preadsorption, is also examined.

From a physical point of view, active carbons¹⁻³ are characterized by their strong sorptive capacity which can be as high as 0.6-0.7 cm³ g⁻¹ and which occurs in micropores of accessible widths between 0.4 and 2 nm, depending on the material. There exists also an external (non-microporous) surface area ranging from a few m² g⁻¹ to 200-300 m² g⁻¹ and corresponding to the walls of meso- and macro-pores. These properties depend on the precursor and on the preparation of the active carbon. The sorptive characteristics of active carbons are also influenced by active centres (chemical groups containing oxygen or heteroatoms) either present in the solid or added subsequently by chemical reactions or impregnation.

A traditional source of information on the structure of microporous carbons is provided by Dubinin's theory for the filling of micropores and its subsequent developments.^{1,4,5} These include immersion calorimetry and theoretical treatments leading to a reasonable assessment of the micropore distributions,⁶ in agreement with direct observation in high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM).^{3,7} It has also been possible to correlate the parameters of the adsorption isotherm with immersion calorimetry.

In the present study we show that the description of active carbons can be refined by combining the preadsorption of vapours to various degrees of micropore filling with subsequent immersion into selected liquids. So far, the preadsorption technique developed by Gregg and co-workers^{8,9} has been used mainly to assess the external surface area of active carbons, by filling completely the micropore system with nonane.^{2,10}

The present approach reveals the change in different physical and chemical parameters as a function of preadsorption and it provides an insight into binary adsorption. We wish to illustrate this point with selected results from experiments based on the preadsorption of *n*-nonane and *n*-undecane, followed by immersion into the corresponding liquids and into water. Similar experiments have been reported by Zettlemoyer *et al.*¹¹ who used methanol on Carbosieve. To some extent, the technique described here is complementary to that of Groszek,¹² who used a flow calorimeter and varied the composition of the liquid phase.

Immersion into nonane or undecane, following the preadsorption of the corresponding vapour, provides information on the filling of the micropore system itself, whereas immersion into water reflects the accessibility of the hydrophilic centres left for the second adsorbate. Immersion into aqueous solutions of caffeine, a technique developed recently in our laboratory,¹³ can be used to estimate the apparent surface area (micropore walls and external surface) left for the second adsorbate.

Finally, if specific chemical reactions are undertaken, the preadsorption technique can be used, for example, to assess the apparent distribution of agents dispersed in the carbon and their direct accessibility to a second vapour. (Here we do not consider modifications due to the displacement of the first adsorbate, if it is lighter than the alkanes considered in the present study.) This possibility is illustrated by the case of TEDA detected by its specific reaction with CH₃I, following the preadsorption of variable quantities of *n*-nonane.

Theoretical

Adsorption by microporous carbons is described by the equation of Dubinin and Astakhov^{1,4,5}

$$W = W_0 \exp[-(A/\beta E_0)^n] \quad (1)$$

where W represents the volume filled at temperature T and relative pressure p/p_0 ; W_0 is the total volume of the micropores, $A = RT \ln(p_0/p)$ and n , E_0 and β are specific parameters of the system under investigation. For a variety of well activated carbons, as used here, $n = 2$ and eqn. (1) becomes the classical equation of Dubinin and Radushkevich (DR). It has also been shown that the so-called characteristic energy E_0 is related to the average micropore width L .^{1,6,13}

As shown elsewhere,¹ the enthalpy of immersion of an active carbon into a liquid whose vapour is adsorbed according to the DR equation is given by

$$-\Delta h_i (J g^{-1}) = \beta E_0 W_0 (1 + \alpha T)^{1/2} / 2V_m - h_1 S_e \quad (2)$$

α and V_m are the thermal coefficient of expansion and the molar volume of the liquid and h_1 is the specific enthalpy of wetting (J m⁻²) of the external surface area S_e .

In the region of $0.4 < p/p_0 < 0.8$, the water adsorption isotherm for typical hydrophobic carbons can be fitted, amongst other expressions, to the equation of Dubinin and Serpinski¹⁴

$$p/p_0 = a/[c(a_0 + \alpha\lambda) - ka] \quad (3)$$

In this equation a represents the amount of water adsorbed at relative pressure p/p_0 and a_0 corresponds to the amount of water adsorbed on the primary (or hydrophilic) centres. The quantities a and a_0 are expressed in mmol of water per g of solid. Constant k is related to the total amount of adsorbed a_t and c represents the ratio between the rate constants of adsorption and desorption. From the work of Evans¹⁵ it appears that eqn. (3) has a limited validity, in particular for oxidised carbons, but so far no improved alternative expression has been proposed. It has also been shown that for typical active carbons, treated *in vacuo* at 400-500 °C and

containing a uniform type of sites, the enthalpy of immersion into water is given by¹⁴

$$\Delta h_1 = -25a_0 - 0.6(a_1 - a_0) \quad (4)$$

If the external surface area is important, eqn. (4) can be refined by adding the term $-0.03S_e$, to account for the wetting of the pure carbonaceous surface. Constant c is also related to the molar enthalpy of immersion $\Delta H_1 = \Delta h_1/a$, by

$$c = \exp(-\Delta H_1/RT) \quad (5)$$

It is possible therefore, in principle, to estimate c and a_0 from immersion data alone, but in the present study the water adsorption isotherms were also determined after preadsorption of *n*-undecane. As shown later, the two sets of results are in good agreement, reflecting self-consistency between the techniques.

Experimental

We used a variety of characterized active carbons^{1,6} (U-103, U-02, U-03, F-02) with average micropore sizes between 1.2 and 1.9 nm and external surface areas S_e of 60, 105, 60 and 90 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Sample U-103 contained 1.65% in weight of TEDA, but no information regarding its distribution within the solid was available. Table 1 gives the main characteristics of the chemicals being used in this study.

The gravimetric and immersion techniques used in the present study are described in detail elsewhere.^{1,9} Prior to their use, all carbons, except U-103, were outgassed for 12 h *in vacuo* (10^{-2} – 10^{-3} Pa), the final temperature being 450°C. (A standard treatment is required in the case of experiments with water.)

In the case of carbon U-103, outgassing was carried out below 100°C, in order to avoid the loss of TEDA by sublimation. The amount of TEDA accessible after preadsorption of nonane was calculated from the enthalpies of immersion into CH_3I . As described earlier,¹⁷ the total enthalpy of immersion corresponds to the physical process described by eqn. (2) and to the relatively large enthalpy of reaction of CH_3I with TEDA ($-1650 \pm 50 \text{ J g}^{-1}$). The two energies are of the same order of magnitude and for a nonane prefilling of $\theta = 0.60$, for example, the contributions to Δh_1 are -34.2 and -17.2 J g^{-1} carbon, respectively. The latter value corresponds to $10.4 \pm 1 \text{ mg}$ of TEDA (1% in weight) available per g of solid at this stage of prefilling.

Preadsorption of *n*-nonane or *n*-undecane was achieved by exposing the outgassed sample, kept at 78 K, to the vapour of the liquid at room temperature. The exact amount of preadsorbed alkane was determined by weighing the sample in its ampoule. The amount of micropore filling $\theta = W/W_0$ was calculated using the molar volumes at the working temperatures of 78 and 293 K. Tests carried out by adsorbing nitrogen at 78 K, after different degrees of prefilling, showed that the actual volume W occupied by the *n*-alkane was often larger than calculated but the difference did not exceed 10–15%. As shown recently by Carroll *et al.*,¹⁸ the preadsorption of *n*-nonane can lead to a substantial blocking of larger pores, in particular in carbons containing small pores

($\leq 0.7 \text{ nm}$). It was shown that for such carbons, a large amount of nonane must be removed. For the present carbons, however, with average micropore sizes between 1.2 and 1.9 nm, it appears that no major part of the micropore system is blocked by the *n*-alkane.

Results and Discussion

For the sake of clarity and in order to reduce the amount of information, we show only typical results obtained with the various carbons used in this study.

Fig. 1 shows the variation of the enthalpy of immersion of carbon U-03 into liquid nonane and undecane, as a function of the degree of prefilling by the corresponding vapours. The two sets of data are virtually identical, owing to the similarities between these alkanes and the linear increase of properties such as V_m and β . This shows that *n*-nonane alone may be used, and this is easier to handle than *n*-undecane. If one assumes that the volume filled by the *n*-alkane is $W = \theta W_0$ the free micropore volume, $W_0 = (1 - \theta)W_0$. The enthalpy of immersion into the liquid is therefore given by

$$-\Delta h_1 = \beta E_0(1 - \theta)W_0(l + \alpha T)\pi^{1/2}/2V_m - h_1 S_e \quad (6)$$

As shown in Tables 2–4, it appears that the characteristic energy, E_0 , of carbons U-03, U-02 and F-02, recalculated from eqn. (6), decreases with the degree of prefilling. This is not surprising, since E_0 is an inverse function of the average micropore width, and it illustrates the fact that small micropores are filled faster than larger ones. The values of E_0 were also in good agreement with those derived from N_2 isotherms at 78 K, after prefilling.

Since preadsorbed nonane and undecane desorb only very slowly and do not mix with water, the selective adsorption of caffeine from aqueous solutions¹³ can be used to estimate the apparent surface area left in the micropores > 0.6 – 0.7 nm and on the external surface area. Fig. 2 shows the variation of S_{app} in carbon U-02, obtained from the enthalpy of immersion by

$$S_{\text{app}}(\text{m}^2 \text{g}^{-1}) = \Delta h_1 / (-112 \pm 15 \text{ mJ m}^{-2}) \quad (7)$$

Similar results, given in Tables 2–4, were obtained for the other carbons. By subtracting the external surface S_e , one obtains the apparent surface of the free micropores, S_{mi} . Similar results were obtained for carbon U-02, it appears that the quantity

$$L_w(\text{nm}) = 2 \times 10^3 W_0(\text{cm}^3 \text{g}^{-1}) / S_{\text{mi}}(\text{m}^2 \text{g}^{-1}) \quad (8)$$

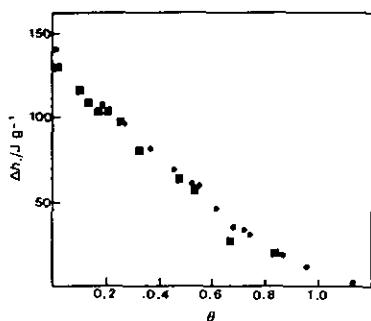


Fig. 1 Enthalpies of immersion of carbon U-03 into liquid *n*-nonane (●) and *n*-undecane (■), at 293 K, following the preadsorption of the corresponding vapours to different amounts of filling, θ .

Table 1 Main characteristics of the chemicals used

compound	T/K	V_m $/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	α $/10^{-3} \text{K}^{-1}$	β	$-h_1$ $/\text{mJ m}^{-2}$
N_2	78	34.07	—	0.33	—
CH_3I	293	62.28	1.24	0.70	93
<i>n</i> - C_9H_{20}	293	178.73	1.55	1.90	136
<i>n</i> - $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	293	213.86	1.43	2.53	137

Table 2 Smoothed data obtained for active carbon U-03 at 293 K as a function of prefilling with n-nonane, θ

θ	$E_0/\text{kJ mol}^{-1}$	$W_0/\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$S_{\text{tot}}/\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	L_w/nm
0	17.24	0.52	570	1.8
0.1	16.7	0.41	458	2.0
0.3	15.7*	0.36	338	2.1
0.4	15	0.31	268	2.3
0.5	14.0*	0.26	213	2.4
0.7	12	0.15	88	3.4

* The adsorption of N_2 (78 K) leads to 15.5 and 13.2 kJ mol^{-1} .

Table 3 Smoothed data obtained for active carbon U-02 at 293 K, as a function of prefilling with n-nonane, θ

θ	$E_0/\text{kJ mol}^{-1}$	$W_0/\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$S_{\text{tot}}/\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	L_w/nm
0	20	0.43	453	1.89
0.1	17.8	0.39	395	1.97
0.3	15.9	0.30	295	2.03
0.4	15	0.26	240	2.16
0.5	14	0.22	195	2.25
0.7	12.4	0.13	95	2.73
0.8	9.5	0.09	45	4.0

Table 4 Smoothed data obtained for active carbon F-02 at 293 K as a function of prefilling with n-nonane, θ

θ	$E_0/\text{kJ mol}^{-1}$	$W_0/\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$S_{\text{tot}}/\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	L_w/nm
0	18.7	0.64	630	2.0
0.1	18.1	0.58	555	2.1
0.3	16.3	0.45	430	2.1
0.4	15.5	0.38	360	2.1
0.5	14.6	0.32	295	2.2
0.7	13.0	0.19	165	2.3

representing the average width for slit-shaped pores,¹ becomes unrealistic for $\theta > 0.7-0.8$. At this stage, no definite explanation can be offered, but it is possible that (i) larger micropores are no longer slit-shaped, and (ii) that they can expand as adsorption takes place.¹⁹

Fig. 3 shows the variation of the enthalpy of immersion of carbon U-03 into pure water, following the preadsorption of nonane and undecane. Calculations based on eqn. (4) and (5) lead to values of a_0 and c in agreement with those derived from the water adsorption isotherms at 293 K measured

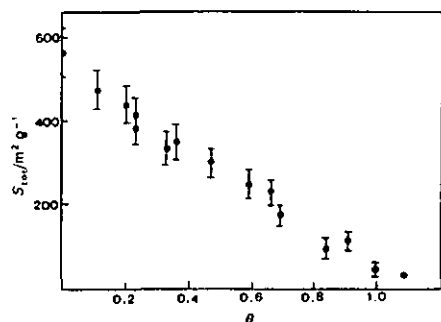


Fig. 2 Variation of total surface area of carbon U-02 accessible to caffeine, as a function of the amount of prefilling with n-nonane

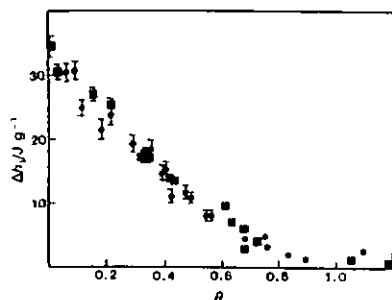


Fig. 3 Variation of the enthalpy of immersion of carbon U-03 into water, at 293 K, following the preadsorption of n-nonane (●) and n-undecane (■) to various amounts of prefilling

directly on the solid containing different amounts of undecane (Table 5). It appears that in the case of carbon U-03, the number of accessible hydrophilic centres a_0 decreases rapidly from 0.62 to 0.25 mmol g^{-1} between $\theta = 0$ and 0.3. This indicates that a large fraction of the sites are blocked by the hydrophobic adsorbent. Similar observations were reported by Zeilmeyer *et al.*¹¹ and by Groszek.¹² According to Dubinin's theory, small pores are filled faster than large pores and it seems plausible, therefore, that a large proportion of the primary centres which disappear at this stage are located in the smaller pores. The possibility that hydrophilic centres are also hidden by the n-alkane in other parts of the micropore system is not excluded, however. Experiments were carried out with other carbons.

In the case of carbon U-103 impregnated with TEDA¹⁷ (Table 6), the variation of E_0 with θ was determined as described above. In a second set of experiments, the amount of TEDA available at different degrees of nonane prefilling was obtained from the enthalpy of immersion into CH_3I by using eqn. (2) with a supplementary term taking into account

Table 5 Parameters a_0 and c for adsorption of water at 293 K on carbon U-03 as a function of prefilling with n-undecane, θ

θ	immersion calorimetry		isotherms at 293 K	
	$a_0/\text{mmol g}^{-1}$	c	$a_0/\text{mmol g}^{-1}$	c
0	0.62	1.63	0.56	1.63
0.17	0.35	1.54	0.27	1.57
0.35	0.25	1.53	0.30	1.51
0.50	0.08	1.42	0.11	1.49
0.71	0.07	1.29	0.09	1.17
0.90	0.08	1.25	0.12	1.21

Table 6 Smoothed data obtained at 293 K for carbon U-103, impregnated with TEDA and prefilling with n-nonane, θ

θ	$E_0/\text{kJ mol}^{-1}$	$W_0/\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$S_{\text{tot}}/\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	L_w/nm	TEDA / mg g^{-1}
0	20.67	0.33	570	1.2	16.5
0.1	18.89	0.29	410	1.4	14.8
0.2	18.02	0.26	370	1.4	14.7
0.3	17.56	0.23	314	1.5	13.2
0.4	17.10	0.20	257	1.5	11.8
0.5	16.67	0.16	201	1.6	11.3
0.6	15.76	0.13	157	1.5	10.3
0.7	13.25	0.09	105	1.7	9.6

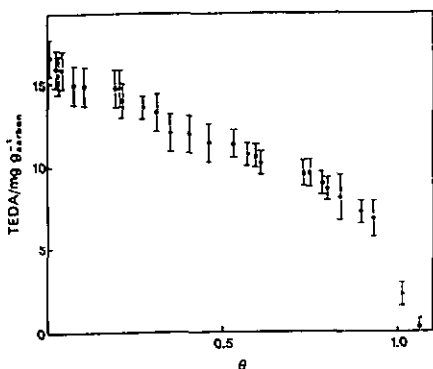


Fig. 4 Accessibility of TEDA in carbon U-103, as a function of θ , the amount of prefilling with n-nonane

the specific reaction of CH_3I with TEDA (-1650 J g^{-1}),

$$-\Delta h_f(\text{J g}^{-1}) = \beta E'_0(1 - \theta)W_0(1 + \alpha T)\pi^{1/2}/2V_m - h_1S_1 + 1650\pi \quad (9)$$

It appears that during the relatively short time of the calorimetric experiment (30–60 min), the preadsorbed n-alkane is not dissolved into CH_3I .

Fig. 4 shows the variation of the available amount of TEDA as a function of the degree of prefilling. The sharp decrease observed beyond $\theta = 0.9$ suggests that approximately one-third of the agent is found in the larger pores and outside.

In view of the small enthalpy of dissolution of TEDA into water ($-235 \pm 10 \text{ J g}^{-1}$) and its small proportion on the carbon, the selective adsorption of caffeine can still be used to assess the surface area available in carbon U-103 after various degrees of prefilling with n-nonane (Table 6). The correction represents ca. 10% of the total enthalpy of immersion.

These examples are not exhaustive, but they show the potential of the technique for combining variable pre-adsorption of nonane or undecane with immersion calorimetry. This approach provides useful information on the location of chemical groups within the structures (hydrophobic centres and TEDA, in the present examples), which is also a basis for the prediction of adsorption by pre-loaded carbons. It is likely that the combination of the present technique with flow calorimetry could provide further information on the subsequent displacement of the first component.

References

- 1 D. C. Bansal, J. B. Dunnet and H. F. Stoeckli, in *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York, 1988.
- 2 F. Rodriguez-Reinos, in *Chemistry and Physics of Carbons*, ed. P. Thrower, Marcel Dekker, New York, 1989, vol. 21, pp. 2–146.
- 3 H. F. Stoeckli, *Carbon*, 1990, 28, 1.
- 4 M. M. Dubinin, in *Progress in Surface and Membrane Science*, ed. D. A. Cadenhead, Academic Press, New York, 1975, vol. 9, pp. 1–70.
- 5 M. M. Dubinin, *Carbon*, 1985, 23, 373; 1989, 27, 457.
- 6 H. F. Stoeckli, P. Rebstein and L. Bullerini, *Carbon*, 1990, 28, 907.
- 7 R. W. Innes, J. R. Fryer and H. F. Stoeckli, *Carbon*, 1989, 27, 71.
- 8 S. J. Gregg and J. F. Langford, *Trans. Faraday Soc.*, 1969, 65, 1394.
- 9 S. J. Gregg and K. S. W. Sing, in *Adsorption Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1982.
- 10 H. F. Stoeckli and F. Krachenbuehl, *Carbon*, 1984, 22, 297.
- 11 A. C. Zettlemoyer, P. Pendleton and F. J. Micalo, in *Adsorption from Solutions*, ed. R. H. Ottewill, Academic Press, London, 1983, pp. 112–127.
- 12 A. J. Groszek, *Carbon*, 1989, 27, 33.
- 13 L. Bullerini, D. Huguenin, P. Rebstein and H. F. Stoeckli, *J. Chim. Phys.*, 1990, 87, 1709.
- 14 M. M. Dubinin and V. V. Serpinskii, *Carbon*, 1981, 19, 402.
- 15 M. J. B. Evans, *Carbon*, 1987, 25, 81.
- 16 F. Krachenbuehl, C. Queller, B. Schmitter and H. F. Stoeckli, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1986, 3439.
- 17 F. Krachenbuehl, B. Schmitter and H. F. Stoeckli, *Carbon*, 1986, 24, 649.
- 18 P. J. M. Carrati, F. C. Drummond, M. B. Kenny, R. A. Roberts and K. S. W. Sing, *Colloid Surf.*, 1989, 37, 1.
- 19 F. Stoeckli, A. Perret and Ph. Menn, *Carbon*, 1980, 18, 443.

Paper 0/04365F; Received 27th September, 1990

Water Adsorption in Active Carbon characterized by Adsorption and Immersion Techniques

Fritz Stoeckli* and Didier Huguenin

Chemistry Department, University of Neuchâtel, Av. de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel, Switzerland

The proadsorption of variable amounts of water, followed by the adsorption of nitrogen at 77 K or the immersion into water at 293 K has been examined for a set of well characterized active carbons. The results confirm the model proposed by Dubinin, suggesting that water forms clusters around primary centres, rather than filling the micropores by capillary condensation. The primary centres are occupied gradually, as adsorption proceeds. This is also suggested by immersion into benzene, which appears to displace completely the adsorbed water.

The adsorption of organic and simple inorganic molecules by active carbons corresponds to a type I isotherm¹ and it is well described by Dubinin's theory for the volume filling of micropores.^{2,3} Owing to the enhanced adsorption potential within the micropores, adsorption begins at relatively low relative pressures and it is virtually completed below $p/p_0 = 0.01-0.05$.

Water is a remarkable exception, in view of its low affinity for graphitic surfaces. As illustrated by Fig. 1, for typical active carbons the adsorption isotherm is of type IV and the uptake becomes important only at relative pressures $> 0.3-0.5$.

Although water plays an important role in practice, the underlying mechanism of its adsorption is not fully understood yet. The problem has been examined in detail by the Soviet school of Dubinin and Serpinski.⁴⁻⁶ These authors proposed a relatively simple model, based on the fixation of water by hydrogen bonding on so-called primary centres, consisting of oxygen-carrying groups.⁷⁻⁹ On the basis of Monte-Carlo simulations,¹⁰ water adsorption on graphitic surfaces should result in the formation of clusters around the primary centres. As adsorption proceeds, the growing clusters will merge either laterally, or across the pore, depending on the micropore width and on the distance between the centres. Typical clusters of ca. 1.5 nm in diameter should have heights between 0.4 and 0.7 nm.

An alternative model, suggested by Dacey *et al.*¹¹ and by Juhola,¹² postulates that capillary condensation occurs within the micropores. On the basis of combined pre-adsorption and immersion techniques, we show that

Dubinin's model is more likely, since the average micropore width decreases as the adsorption of water increases. This behaviour contrasts with the process of micropore filling by typical organic molecules such as *n*-nonane and *n*-undecane, where, owing to the preferential filling of the smaller micropores, the average micropore width tends to increase with prefilling. As shown below, a completely different picture is obtained for similar degrees of micropore filling Θ , in the range 0.3-0.8 approximately.

We also show that the occupation of the primary centres and the formation of the clusters occur gradually. Finally, it appears that the clusters and the water attached to the primary centres are completely removed by benzene, a typical organic adsorbate.

Theoretical

The primary adsorption centres are characterized by a_0 , the number of water molecules directly attached to them (implicitly on a 1:1 ratio) and around which clusters are formed. Following Dubinin and Serpinski,⁴ in the region of $0.4 < p/p_0 < 0.8$ the water adsorption isotherm is given by

$$p/p_0 = a/[c(a_0 + a)(1 - ka)] \quad (1)$$

In this equation, a represents the amount of water adsorbed at p/p_0 . The constant k is related to a_0 , the total amount adsorbed as p/p_0 tends to unity, and c is the ratio between the rate constants of adsorption and desorption.

In spite of its limited range of application^{1,3} eqn. (1) can be used for typical active carbon^{8,14} as described below. It has also been shown that for typical active carbons treated *in vacuo* at 400-500°C and containing a relatively uniform type of primary sites, the enthalpy of immersion into water is given by⁸

$$\Delta h_i / \text{J g}^{-1} = -25a_0 - 0.6(a_0 - a_0) \quad (2)$$

If the carbon has an important external surface area S_e , we may add the term $-(0.035 \text{ J m}^{-2})S_e$, corresponding approximately to the wetting of a graphitic surface by water.^{15,16}

From a thermodynamic treatment of eqn. (1) it follows¹⁴ that c is related to the molar enthalpy of immersion of the microporous carbon into water $\Delta H_i = \Delta h_i/a$, by

$$c = \exp(-\Delta H_i/RT) \quad (3)$$

From the number of primary centres a_0 (mmole g^{-1}) and the total surface area of the carbon S ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) = $S_{\text{int}} + S_e$, it is possible to estimate the average distance between the centres $d_{(a_0-a)}$ by applying the simple relation

$$d_{(a_0-a)} = (S/6.02 \times 10^{23} a_0)^{1/2} \quad (4)$$

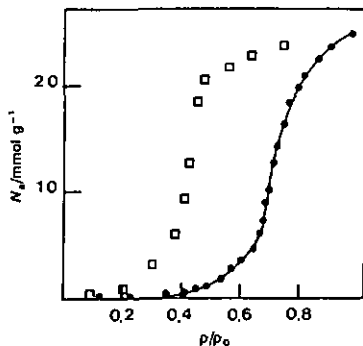


Fig. 1 Adsorption isotherm of water on carbon U-03 at 293 K. □, desorption

Table 1 General properties of the carbons

carbon	$E_0/\text{kJ mol}^{-1}$	$W_0/\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	L/nm	$S_{\text{m}}/\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$S_0/\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$a_0/\text{mmol g}^{-1}$	$a_0/\text{mmol g}^{-1}$	a_0/a_s	$d_{\text{low}} - a_0/\text{nm}$
U-03	17.2	0.519	1.86	568	62	28.7	0.62	0.021	1.2
DCG-5	21.2	0.542	1.11	968	37	30.0	1.10	0.036	1.2
CMS	26.19	0.252	0.75	580	28	14.0	0.76	0.054	1.1
CEP-19/91	30.3	0.210	0.57	736	36	11.6	0.71	0.061	1.3
CEP-18/87	32.4	0.215	0.51	843	150	11.9	0.62	0.053	1.5

Table 2 Smoothed data obtained for carbon U-03 following the preadsorption of water or *n*-nonane¹⁸ at 293 K

water preadsorption + N ₂ (77 K)					<i>n</i> -nonane preadsorption		
$\Theta(\text{H}_2\text{O})$	$1 - \Theta(\text{N}_2)$	$E_0(\text{N}_2)/\text{kJ mol}^{-1}$	L/nm	$S_{\text{m}}/\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$E_0/\text{kJ mol}^{-1}$	L/nm	$S_{\text{m}}/\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
0	0	17.2	1.85	561	17.2	1.85	561
0.09	0.12	19.1	1.43	640	16.9	2.0	500
0.18	0.20	19.9	1.29	644	16.4	2.1	440
0.37	0.43	20.5	1.21	490	15.3	2.3	290
0.63	0.64	19.8	1.31	285	13.1	2.5	140
0.77	0.84	20.3	1.24	134	11	3.4	40

$\Theta(\text{H}_2\text{O})$ is the degree of micropore filling by water.

This distance is only an indication, but it is interesting to find that it is relatively uniform for the various carbons (1–1.5 nm), in spite of the fact that a_0/a_s varies from 2 to 6% (see Table 1).

Experimental

A variety of well characterized active carbons were used^{3,17} (CEP-18/87, CEP-19/91, CMS, DCG-5 and U-03) with average micropore widths ranging from 0.5 to 1.9 nm. Table 1 gives the main characteristics of these carbons. Sample U-03 has also been used in the previous study, dealing with the characterization of active carbons by combined preadsorption and immersion techniques.¹⁸

The techniques used in the present study have been described in detail^{1,18} and all carbons have been subjected to a standard treatment prior to prefilling with water (outgassing for 12 h at 10^{-2} – 10^{-3} Pa, the final temperature being 450°C). As before, the degree of prefilling Θ corresponds to the fraction of the micropore volume theoretically occupied by the adsorbate. It is calculated from the amount adsorbed N_s (mol g^{-1}), determined gravimetrically, by

$$\Theta = N_s V_m / W_0 \quad (5)$$

where V_m is the molar volume in the condensed state.

The subsequent nitrogen isotherm measured as 77 K, is subjected to a classical Dubinin–Radushkevich treatment^{1–3} and it leads to the parameters $E_0(\text{N}_2)$ and W_0 characterizing the free micropore volume. It appears that $\Theta(\text{N}_2) = W_0/W_0$ is smaller than expected. This means that $1 - \Theta(\text{N}_2)$, the fraction of the micropore volume occupied by the preadsorbed water, is actually larger than predicted by eqn. (5) (Tables 2 and 3). The difference is in the range of 10–20% and corresponds to the blocking of certain parts of the micropore

Table 3 Results obtained from the adsorption of N₂(77 K) on carbon DCG-5, following the preadsorption Θ of water

$\Theta(\text{H}_2\text{O})$	$1 - \Theta(\text{N}_2)$	$E_0(\text{N}_2)/\text{kJ mol}^{-1}$	L/nm	$S_{\text{m}}/\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
0	0	21.2	1.11	736
0.23	0.28	21.4	1.09	716
0.41	0.53	23.2	0.91	560
0.54	0.61	27.7	0.63	567
0.80	0.88	26.8	0.61	194

system. However, this effect is not as important as reported by Carrott *et al.*¹⁹ for the preadsorption of *n*-nonane by certain carbons.

From the characteristic energy $E_0(\text{N}_2)$, it is possible to evaluate the average micropore width L by¹⁷

$$L/\text{nm} = 10.8/(E_0 - 11.4) \quad (6)$$

The approximate surface area of the corresponding micropore system is given by^{2,3}

$$S_{\text{m}}/\text{m}^2 \text{g}^{-1} = 2 \times 10^3 (W_0/\text{cm}^3 \text{g}^{-1})/(L/\text{nm}) \quad (7)$$

Results and Discussion

Fig. 1 and 2 show the typical water adsorption isotherms observed for solids U-03 and CEP-19/91. According to Dubinin,⁶ the relatively small hysteresis loop observed for the latter sample reflects the formation of a three-dimensional and almost reversible network in the small pores of this carbon (0.5 nm). In this case, the clusters formed on opposite walls merge rapidly and adsorption becomes reversible.

As shown in Table 2, the adsorption of N₂(77 K) by carbon U-03, following the variable preadsorption of either water or *n*-nonane, reveals different behaviours: In the case of *n*-nonane, investigated earlier,¹⁸ the characteristic energy E_0 decreases and therefore, the average micropore width L increases with $\Theta(\text{C}_9\text{H}_{20})$. This is a clear reflection of the

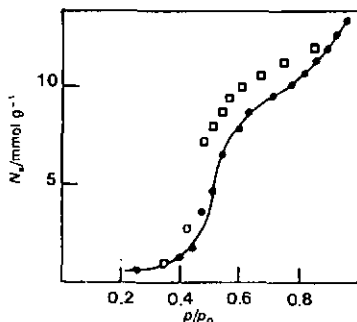


Fig. 2 Adsorption isotherm of water on carbon CEP-19/91 at 293 K. □, desorption

process of micropore filling by nonane, the smaller pores being filled preferentially. In the case of prefilling with water, on the other hand, the characteristic energy $E_0(N_2)$, obtained from the subsequent nitrogen isotherm at 77 K increases, which indicates a decrease in the average micropore width. This clearly reflects the adsorption of water on the walls of the entire micropore system. Although clusters are formed, the adsorption of a statistical monolayer ($a_m = 9 \text{ mmol g}^{-1}$ or $\Theta = 0.30$) corresponds to an average micropore width of 1.25 nm. This suggests a thickness of $(1.85 - 1.25)/2 = 0.3 \text{ nm}$ approximately, which is reasonable.

A similar pattern is observed for carbon DCG-5 (Table 3). For both carbons it appears that for the same degree of prefilling with nonane or water, the surface of the micropores S_{m1} is larger in the case of water. Our observations support therefore Dubinin's hypothesis of clusters being formed on the walls, rather than the filling by capillary condensation from the start.^{11,12} For carbons with relatively wide pores, such as U-03 and DCG-5, the clusters will merge from wall to wall only in the final stages of adsorption, beyond the steep rise in the isotherm.

For the five carbons of Table 1, the immersion into water at 293 K, following the preadsorption of water vapour, leads to a similar pattern (see Fig. 3 and 4 for samples U-03 and CEP-19/91). The linear decrease of Δh_i as a function of

$\Theta(H_2O)$ suggests that within experimental error

$$\Delta h_i(H_2O) = 1\Delta h_i^0(H_2O) - \Theta(H_2O)[25a_0 + 0.6(a_1 - a_0)] \quad (8)$$

where $\Delta h_i^0(H_2O)$ is the enthalpy of immersion of the clean sample. This indicates that the primary centres are not occupied preferentially at the beginning of the adsorption process. The adsorption on these centres and the formation of the clusters appears to be a gradual process. Depending on the location of the primary centres, the process may be more important in certain types of pores, but a preferential filling of the smaller micropores by water is unlikely in the case of our carbons.

Further evidence for the gradual occupation of the sites is provided by immersion into benzene, following the preadsorption of water (Fig. 5 and 6). The energy balance for Δh_i at 293 K suggests that

$$\Delta h_i(C_6H_6) = \Delta h_i^0(C_6H_6) - \Theta(H_2O)[25a_0 + 0.6(a_1 - a_0)] \quad (9)$$

where $\Delta h_i^0(C_6H_6)$ represents the enthalpy of immersion of the clean carbon into benzene. This behaviour is in agreement with the work of Dubinin *et al.*,²⁰ who reported the variation of the enthalpy of immersion into benzene as a function of

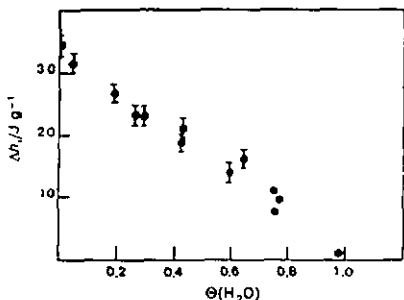


Fig. 3 Enthalpies of immersion of carbon U-03 into water at 293 K, following the preadsorption of the corresponding vapour to different degrees of filling Θ

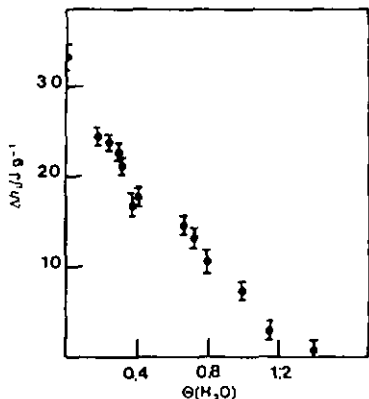


Fig. 4 Enthalpies of immersion of carbon CEP-19/91 into water at 293 K, following the preadsorption of the corresponding vapour to different degrees of filling Θ

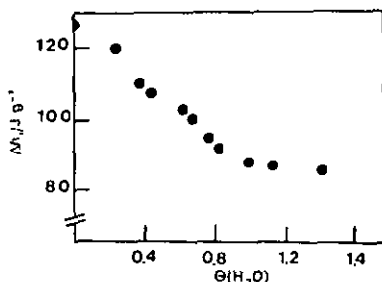


Fig. 5 Enthalpies of immersion of carbon U-03 into benzene at 293 K, following the preadsorption of water vapour to different degrees of filling Θ

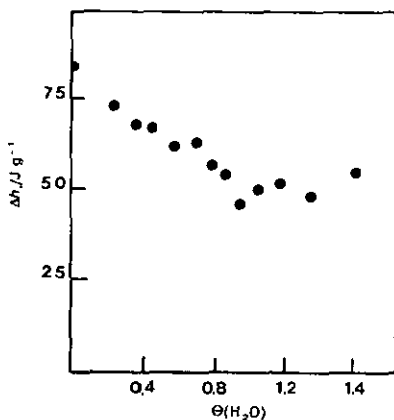


Fig. 6 Enthalpies of immersion of carbon CEP-19/91 into benzene at 293 K, following the preadsorption of water vapour to different degrees of filling Θ

p/p_0 . This would again indicate that the sites are occupied gradually by water, and that preadsorbed water is completely displaced by benzene. The latter mechanism is also suggested by gravimetric and calorimetric experiments for the adsorption of benzene vapours following the preadsorption of water.

The present study is a further illustration of the possibilities offered by the combination of preadsorption and immersion techniques, for the study of microporous carbons.

References

- 1 S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London 1982.
- 2 M. M. Dubinin, *Carbon*, **23**, 373; 1989, **27**, 457; 1991, **29**, 481.
- 3 D. C. Bansal, J. B. Donnet and H. F. Stoeckli, *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York, 1988.
- 4 M. M. Dubinin and V. Y. Serpinski, *Carbon*, 1981, **19**, 402.
- 5 M. M. Dubinin, K. M. Nikolaev, G. A. Petukhova and N. C. Polyakov, *Izv. Akad. Nauk SSSR (Ser. Khim.)*, 1991(1), 31.
- 6 R. Sh. Vartepyan, A. M. Voloschuk and M. M. Dubinin, *Izv. Akad. Nauk SSSR (Ser. Khim.)*, 1987(5), 972.
- 7 R. Sh. Vartepyan, A. M. Voloschuk and M. M. Dubinin, *Izv. Akad. Nauk SSSR (Ser. Khim.)*, 1984(7), 1447.
- 8 H. F. Stoeckli, F. Krachenbuehli and D. Morel, *Carbon*, 1983, **21**, 589.
- 9 S. S. Barton, M. J. B. Evans and B. Harrison, *J. Colloid Interface Sci.*, 1972, **45**, 542.
- 10 G. G. Malenkov and M. M. Dubinin, *Izv. Akad. Nauk SSSR (Ser. Khim.)*, 1984(6), 1217.
- 11 J. R. Dacey, J. C. Clunie and D. J. Thomas, *Trans. Faraday Soc.*, 1958, **54**, 250.
- 12 A. J. Juhols, Extended Abstracts of the 15th Biennial Conference of Carbon, Philadelphia, 1981, p. 216.
- 13 M. J. B. Evans, *Carbon*, 1987, **25**, 81.
- 14 F. Krachenbuehli, C. Queller, B. Schmitler and H. F. Stoeckli, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1986, **3439**.
- 15 S. S. Barton and B. H. Harrison, *Carbon*, 1974, **13**, 47.
- 16 S. S. Barton and N. B. H. Harrison, *Carbon*, 1972, **10**, 245.
- 17 H. F. Stoeckli, P. Rebstein and L. Dallerini, *Carbon*, 1990, **28**, 907.
- 18 H. F. Stoeckli, D. Huguenin and P. Rebstein, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1991, **87**, 1233.
- 19 P. J. M. Carrott, F. C. Drummond, M. B. Kenny, R. A. Roberts and K. S. W. Sing, *Colloids Surf.*, 1989, **37**, 1.
- 20 M. M. Dubinin, A. A. Isirikian, K. M. Nikolaev, N. S. Polyakov and L. I. Tatarinova, *Izv. Akad. SSSR (Ser. Khim.)*, 1987, **7**.

Paper 1/05512G; Received 30th October, 1991