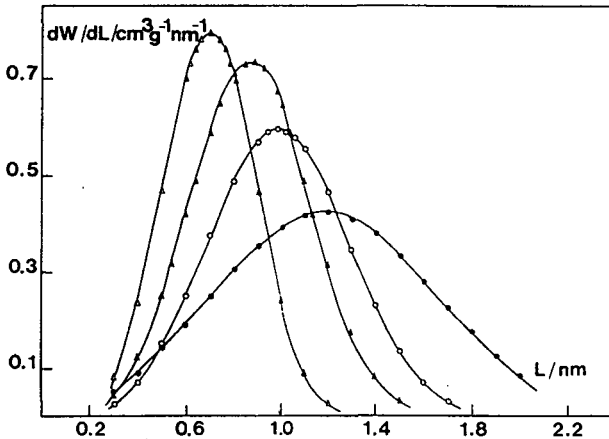


ETUDE QUANTITATIVE
DE LA STRUCTURE POREUSE
DE CHARBONS ACTIFS LORS
DE L'ACTIVATION PHYSIQUE

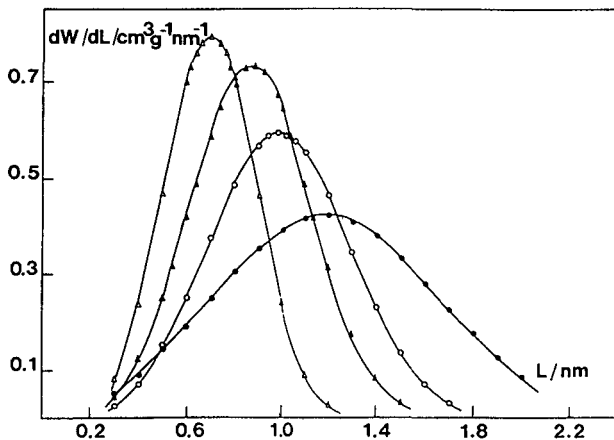


THESE PRESENTEE A LA FACULTE DES SCIENCES PAR

LUCA BALLERINI

CHIMISTE DIPLOME
DE L'UNIVERSITE DE NEUCHÂTEL
POUR L'OBTENTION DU GRADE
DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

ETUDE QUANTITATIVE
DE LA STRUCTURE POREUSE
DE CHARBONS ACTIFS LORS
DE L'ACTIVATION PHYSIQUE



THESE PRESENTEE A LA FACULTE DES SCIENCES PAR

LUCA BALLERINI

CHIMISTE DIPLOME
DE L'UNIVERSITE DE NEUCHÂTEL
POUR L'OBTENTION DU GRADE
DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Etude quantitative de la structure poreuse
de charbons actifs lors de l'activation
physique

de M. onsieur Luca Ballerini

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

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

MM. les professeurs F. Stoeckli, K. Bernauer,
J.B. Donnet (Mulhouse) et H. Marsh
(Newcastle-upon-Tyne)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 20 novembre 1990

Le doyen:


Cl. Mermod

" A Madame A. Portmann,
premier maillon
d'une longue chaîne,
dont ce travail est
l'aboutissement "

Le présent travail a été dirigé par le Prof. H.F. STOECKLI, au département de Chimie Physique de l'Université de Neuchâtel. Je le remercie très sincèrement de la confiance qu'il m'a accordée, de l'intérêt qu'il a montré pour ce travail et des nombreux échanges de vue que nous avons eus durant ces années.

Je remercie également MM. les Prof. J.B. DONNET, du CNRS de Mulhouse (France), H. MARSH, du Northern Carbon Research Laboratory de Newcastle-upon-Tyne (GB) et K. BERNAUER du département de Chimie Inorganique de notre Université pour m'avoir fait l'honneur de participer au jury.

Je tiens à remercier aussi MM. P. REBSTEIN, D. HUGUENIN et Dr. S. DE BERNARDINI pour leur collaboration, ainsi que Dr. C. PULGARIN pour m'avoir fourni la parche de café utilisée dans ce travail.

Je remercie aussi tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

Enfin je remercie le Département Cantonal de l'Instruction Publique pour m'avoir octroyé un poste d'assistant.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	
PARTIE THEORIQUE	3
1. PREPARATION D'UN CHARBON ACTIF	6
1.1. Introduction	6
1.2. La pyrolyse	6
1.3. L'activation	8
2. ADSORPTION GAZ-SOLIDE	12
2.1. Introduction	12
2.2. Adsorption par les solides microporeux	13
2.3. La largeur moyenne L des micropores	15
2.4. Surface microporeuse d'un charbon actif	18
2.5. Surface externe d'un charbon actif	19
3. CALORIMETRIE D'IMMERSION	22
3.1. Immersion dans les liquides organiques	22
3.2. Immersion dans une solution aqueuse de caféine	23
3.3. Immersion dans l'eau	28
4. DISTRIBUTION DE LA MICROPOROSITE	30
4.1. Distribution de la microporosité par la calorimétrie d'immersion	30
4.2. Distribution de la microporosité par adsorption standard	31
4.3. Distribution de la microporosité par la relation "St-Gamma"	33
PARTIE EXPERIMENTALE	
5. DESCRIPTION TECHNIQUE	38
5.1. Pyrolyse	38
5.2. Activation	39
5.3. Adsorption statique	41
5.4. Calorimétrie d'immersion	42

RESULTATS ET DISCUSSIONS

6. PREPARATION DES DIFFERENTS CHARBONS ACTIFS	45
6.1. Charbon actif FTC	45
6.1.1. Pyrolyse	45
6.1.2. Activation	46
6.2. Charbon actif CAF	47
6.2.1. Pyrolyse	48
6.2.2. Activation	49
6.3. Charbon actif C-87	49
6.3.1. Activation	50
6.4. Charbon actif CN	51
6.4.1. Activation	51
6.5. Conclusion	52
7. ANALYSES DES DIVERS ECHANTILLONS	54
7.1. Immersion dans le benzène	54
7.2. Immersion dans l'eau	56
7.3. Adsorption de vapeurs de benzène	58
7.3.1. La largeur moyenne L des micropores	58
7.3.2. Surface externe S_e	59
7.4. Charbon actif FTC	60
7.5. Charbon actif CAF	62
7.6. Charbon actif C-87	64
7.7. Charbon actif CN	70
7.8. Distribution de la microporosité	72
7.9. Conclusion	73
CONCLUSION	76
ANNEXE I : liste des symboles	79
ANNEXE II : caractéristiques des liquides utilisés	81
ANNEXE III : caractéristiques des solides utilisés	82
BIBLIOGRAPHIE	84
PUBLICATIONS	88

INTRODUCTION

Le département de Chimie Physique de l'Université de Neuchâtel a concentré ses recherches sur les phénomènes d'adsorption sur les surfaces. Plusieurs thèses ont déjà vu le jour depuis 1973.

Les différents travaux entrepris depuis A. PERRET (1977) jusqu'à F. KRAEHENBUEHL (1983) ont permis de poser les bases théoriques de l'adsorption utilisant principalement comme techniques l'adsorption statique, dynamique et la calorimétrie d'immersion.

Les charbons actifs que nous avons utilisés sont d'origine végétale ou synthétique et ils ont tous subi une pyrolyse et une activation. Ces opérations engendrent une structure du solide fortement poreuse, avec un grand pouvoir d'adsorption. La variété des pores obtenus est divisée en trois types selon leur largeur L : les macropores avec $L > 30$ nm, les mésopores avec $2 < L < 20$ nm et les micropores avec $L < 2$ nm.

L'isotherme d'adsorption statique permet, à partir de la théorie du remplissage de DUBININ, d'obtenir le volume total W_0 des micropores et l'énergie caractéristique E_0 . Sachant que E_0 et la largeur moyenne L des micropores sont reliés, nous développons une relation directe entre eux à partir de déterminations indépendantes de ces deux grandeurs. Grâce à la combinaison de W_0 et de L pour le modèle des pores en forme de fente, nous dérivons la surface microporeuse. Le traitement de l'isotherme d'adsorption et de l'enthalpie d'immersion, nous conduit à la surface externe (non-poreuse). L'immersion dans l'eau permet de connaître l'état d'oxydation de la surface en obtenant le nombre de sites primaires a_0 . Ainsi nous connaissons le profil général d'un charbon actif donné.

L'immersion des charbons microporeux dans des solutions aqueuses de caféine est une technique qui permet d'évaluer la surface microporeuse. Se basant sur la surface BET de noir de carbone non-poreux, nous connaissons l'enthalpie spécifique d'immersion de la caféine en solution aqueuse par unité de surface. L'enthalpie d'immersion expérimentale, pour un charbon actif, permet de déduire la surface totale (microporeuse + externe).

D'autre part, les distributions de la microporosité obtenues soit par des expériences de tamis moléculaires, soit par calcul, permettent aussi de vérifier la surface totale avec le modèle des pores en forme de fente. Ainsi, il est possible de donner une image précise de la microporosité d'un charbon actif.

Enfin, une étude de la pyrolyse et de l'activation de différents précurseurs a permis d'observer comment certaines propriétés sont influencées à chaque étape de la préparation et en fonction de l'origine du charbon actif final.

PARTIE THEORIQUE

1. PREPARATION D'UN CHARBON ACTIF

1.1. Introduction

La préparation des charbons actifs s'effectue à partir de tous les produits naturels ou synthétiques qui contiennent un grand pourcentage de carbone. Cette préparation se divise en deux parties, la pyrolyse (appelée aussi "carbonization" en anglais) et l'activation. La pyrolyse d'une substance permet d'obtenir le charbon de base utilisé lors de l'activation.

Le mode de préparation des charbons actifs fait l'objet de nombreuses études dans la littérature, avec des substances d'origines diverses comme le bois, la noix de coco, les noyaux d'olives, les substances ligneuses et cellulosiques ainsi que les déchets industriels et agricoles. D'autre part, certains auteurs s'intéressent uniquement à l'aspect calorifique du charbon et des combustibles (gazeux et liquides) obtenus [1-4].

1.2. La pyrolyse

La pyrolyse est la décomposition thermique d'un matériau organique (précurseur) sous vide ou dans une atmosphère de gaz inerte. Les produits obtenus lors de la réaction sont le carbonisat (charbon de base), un mélange de liquides condensables et des produits gazeux, dont la composition dépend du précurseur [5]. La pyrolyse du bois par exemple, donne un mélange liquide d'acides (80%) et de phénols (20%), et des produits gazeux comme le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone et le méthane. La pyrolyse du caoutchouc synthétique vulcanisé donne, outre le charbon, une huile contenant 77% de carbone et des produits gazeux comme l'azote (80%) et le dioxyde de carbone (10%) [1]. Les matériaux de départ contiennent souvent des substances inorganiques qui restent comme résidus (cendres) lors de la combustion à haute température. Les cendres, qui sont essentiellement composées d'oxydes métalliques, représentent généralement 0.3 à 3% du poids de départ du précurseur.

La qualité du processus de pyrolyse est influencée par trois paramètres, la vitesse de chauffage du four, la température finale de pyrolyse et le temps de résidence dans le four. On évalue le résultat de la pyrolyse par la mesure du pourcentage de carbonisat (rendement), du volume des micropores et de la surface réelle du charbon [6,7]. La pyrolyse est complète entre 400 et 600°C, car le carbonisat contient déjà 80% de charbon et en dehors de ces limites, les caractéristiques du charbon final ne sont plus modifiées [8,9]. La vitesse de chauffage du four peut varier de 1°C/min (lent) jusqu'à 200°C/min (rapide). Le temps de réaction varie entre une et trois heures.

Le rendement de la pyrolyse, quel que soit le précurseur, varie entre 20 et 50%. Il est inversement proportionnel à la vitesse de chauffage du four et à la température finale [7]. Par exemple, le rendement est supérieur à 450°C par rapport à 600°C, car toutes les fractions légères ne sont pas volatilisées, et lors de l'activation, une perte de poids est observée due à une décomposition pyrolytique et non à une oxydation [10]. Afin d'éviter ce phénomène, le carbonisat est chauffé à 850°C sous azote et nous déterminons sa perte de masse (carbonisation). Une vitesse de chauffage lente du four permet une volatilisation moindre et augmente le rendement. Le temps de réaction est proportionnel au rendement du carbonisat, donc le rendement est maximum pour une vitesse de chauffage lente, une température finale basse et un temps de réaction long [5].

Le volume des micropores et la surface d'un charbon augmentent avec la température finale, et ils varient de manière similaire pour divers précurseurs et des vitesses de chauffage différentes [7, 10]. En plus de cette étude des divers paramètres qui permettent d'optimiser le processus de pyrolyse, l'approche industrielle tient aussi compte du réacteur utilisé en fonction des produits désirés [5].

1.3. L'activation

Le processus d'activation permet d'augmenter le volume, d'élargir les pores obtenus lors de la pyrolyse et de créer de nouveaux pores [8,10]. Deux types d'activation sont à considérer: l'activation physique et l'activation chimique. Dans ce travail, nous ne considérons que l'activation physique.

L'activation physique a lieu à des températures allant de 800 à 1100°C, en présence de gaz oxydants tels que la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone et l'oxygène (air). L'activation permet, dans un premier temps, d'éliminer les carbones désorganisés, afin d'exposer les cycles carbonés à l'action de l'agent d'activation et de développer la structure microporeuse. Dans un deuxième temps, l'effet de la réaction est d'élargir les pores existants ou de former des grands pores par disparition des parois entre deux pores adjacents. Le degré d'activation d'un charbon est exprimé par le pourcentage de perte de masse par rapport au poids initial du carbonisat: le "burn-off" utilisé par les auteurs anglo-saxons,

$$\text{burn-off (\%)} = 100 \cdot [1 - (m_f/m_i)] \quad (1.1)$$

D'après DUBININ [11], si le degré de burn-off est inférieur à 50%, on obtient un charbon microporeux; si le degré est supérieur à 75%, on obtient un charbon macroporeux et lorsqu'il varie entre 50 et 75%, le charbon a une structure poreuse mixte, présentant tous les types de pores.

Le mécanisme de la réaction d'activation n'est pas très bien connu, par contre la cinétique et les équilibres de réaction du carbone avec l'agent d'activation sont bien connus [12,13]. La réaction de base du carbone avec le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau est endothermique [10],



donc il faut un apport externe de chaleur afin de garder la température de réaction constante. Par contre les deux réactions de base possibles avec l'oxygène sont exothermiques,



et



Une perte de poids excessive est observée et la réaction est difficile à contrôler. Cette méthode d'activation est peu utilisée, sauf pour certains traitements finaux spécifiques.

Le burn-off est proportionnel au temps d'activation, avec une variation quasiment linéaire [14]. Par contre, dans le cas de l'activation conduisant au charbon actif C-87, nous avons observé que le burn-off variait linéairement avec la racine carrée du temps [15],

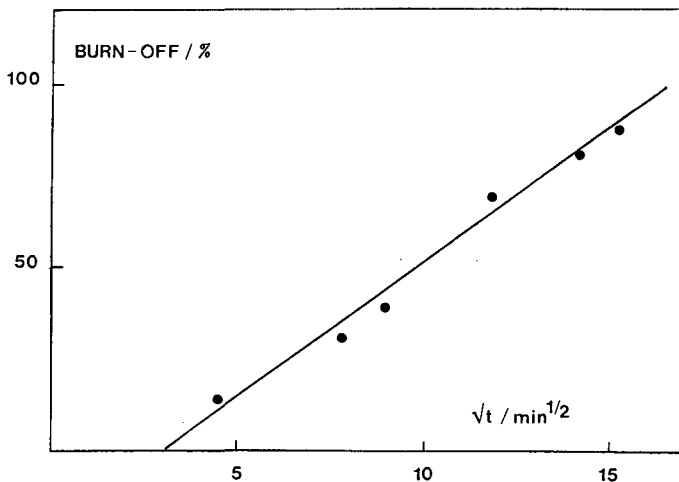


Fig. 1.1. Variation du burn-off avec la racine carrée du temps pour l'activation du charbon C-87

Nous constatons que la droite ne passe pas par l'origine et que la perte de poids ne débute qu'après neuf minutes de réaction. Effectuant l'activation d'un échantillon par étapes, nous avons constaté que ce temps d'initiation n'apparaissait que pour la première étape (burn-off = 0%).

Le volume des micropores, leur largeur et la surface externe d'un charbon augmentent avec le burn-off [14]. En plus, nous avons constaté que l'augmentation du volume W_0 des micropores est fonction de l'origine des charbons.

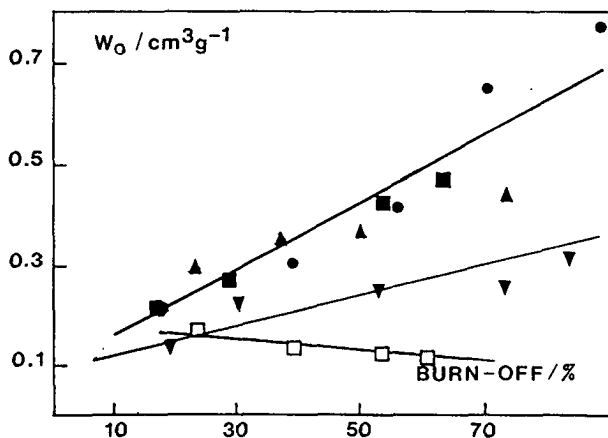


Fig. 1.2. Variation du volume W_0 des micropores en fonction du burn-off pour les charbons actifs C-87 (●), CAF-A (■), BIO (▲), FTC (▼) et CN (□)

D'une part, on observe les charbons d'origine végétale (C-87, BIO et CAF-A) dont le volume W_0 augmente le plus rapidement en fonction du burn-off. Puis le charbon FTC obtenu à partir de polymères, avec un volume W_0 qui augmente moins rapidement et qui est inférieur aux charbons d'origine végétale. Finalement le charbon CN, d'origine naturelle, qui a un volume W_0 petit et pratiquement constant sur tout le domaine du burn-off.

TOMKOW et al. ont effectué une étude approfondie de l'activation d'un charbon actif par le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau et l'oxygène [17]. La comparaison du volume des micropores et de la surface BET (la surface BET est un concept délicat, discuté au chap. 2.4.) au cours de l'activation montre que le volume et la surface sont plus grands lorsque les charbons sont activés avec la vapeur d'eau; par contre la progression avec le burn-off n'est pas la même en fonction de l'agent oxydant. Le volume des micropores augmente plus rapidement avec la vapeur d'eau, en fonction du burn-off, et en plus nous constatons une nette différence dans la distribution de la porosité. Le dioxyde de carbone donne principalement des micropores ($L < 1.5$ nm) sur tout le domaine du burn-off, par contre la vapeur d'eau produit une distribution qui s'élargit avec le burn-off, donnant principalement des mésopores et des macropores. La surface BET augmente constamment avec le dioxyde de carbone, tandis qu'avec la vapeur d'eau elle atteint un maximum vers 50%.

2. ADSORPTION GAZ-SOLIDE

2.1. Introduction

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide fournit des informations sur la structure poreuse et la surface du solide. L'isotherme d'adsorption, mesurée à une température définie, exprime la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression,

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

Les isothermes résultantes de l'adsorption physique sont regroupées en cinq classes, avec différents modèles théoriques correspondants [18]. L'isotherme de type I et II, qui nous intéresse particulièrement, est caractéristique d'un adsorbant microporeux et elle fournit une très bonne estimation du volume total des micropores d'un solide.

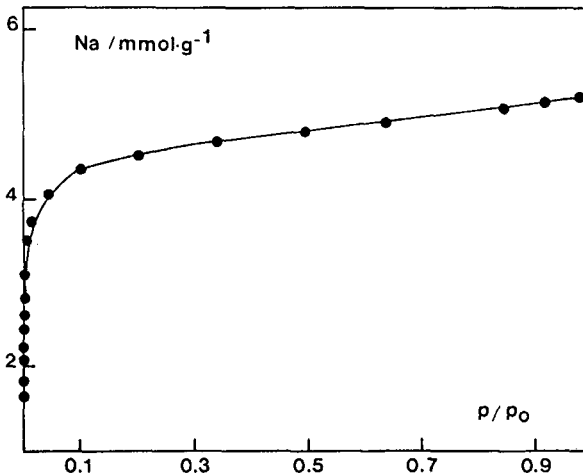


Fig. 2.1. Isotherme d'adsorption du charbon actif C-87 (burn-off 56%) au benzène à 293.2 K (type I)

L'étude des potentiels d'adsorption et des forces intermoléculaires permet de décrire le phénomène d'adsorption du point de vue énergétique.

2.2. Adsorption par les solides microporeux

Les bases de la théorie de l'adsorption de gaz et de vapeurs par les solides microporeux sont issues de la théorie du potentiel d'adsorption de POLANYI [19,20]. A partir de ces théories, DUBININ et ASTAKHOV ont proposé une relation décrivant l'adsorption des vapeurs sur les charbons actifs,

$$W = W_0 \cdot \exp\{- (A/\beta E_0)^n\} \quad (2.1)$$

où $A = RT \cdot \ln(p_0/p)$.

La grandeur β est un coefficient d'affinité qui peut être calculé empiriquement à l'aide des propriétés moléculaires et des constantes physiques des adsorbats. Par convention $\beta = 1$ pour le benzène (vapeur de référence); les relations les plus utilisées sont le rapport des volumes molaires [21],

$$\beta = V_m/V_m(C_6H_6) \quad (2.2)$$

et le rapport des parachores [22],

$$\beta = P/P(C_6H_6) \quad (2.3)$$

où $P = PM \cdot \gamma^2/\rho$.

Auparavant, DUBININ et RADUSHKEVICH avaient montré que l'analyse des données numériques expérimentales de l'adsorption de diverses vapeurs sur des charbons actifs de structures différentes conduisait à n voisin de 2 [23,24]. Ils proposèrent en 1947 une relation qui décrit l'adsorption des vapeurs sur les charbons actifs typiques,

$$W = W_0 \cdot \exp\{- (B(T/\beta)^2 \log^2(p_0/p))\} \quad (2.4)$$

Cette relation est directement reliée à l'éq. DA (2.1) par

$$E_0 = 0.01915/\sqrt{B} = 2.303 \cdot 10^{-3} R/\sqrt{B} \quad (2.5)$$

La grandeur B est une constante structurale dont la valeur augmente avec le degré d'activation d'un matériau donné [23]. Nous verrons par la suite (chap. 2.3.) que B, respectivement E_0 , sont reliés à la dimension moyenne des pores. La relation (2.4) est linéarisée sous la forme,

$$\ln W = \ln W_0 - B(T/B)^2 \log^2(p_0/p) \quad (2.6)$$

La représentation de $\ln W$ en fonction de $Y = (T/B)^2 \log^2(p_0/p)$ donne une droite d'ordonnée à l'origine égale à $\ln W_0$ et de pente B.

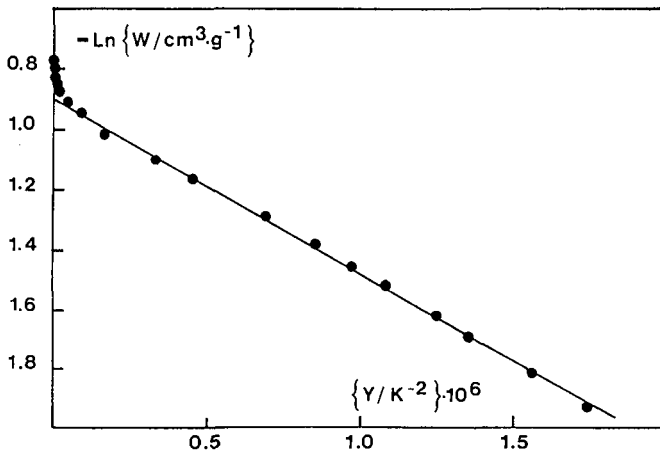


Fig. 2.2. Traitement DR de l'isotherme au benzène à 293.2 K du charbon actif C-87 (burn-off 56%)

L'ordonnée à l'origine permet d'obtenir le volume totale $W_0 = 0.415$ (cm^3/g) des micropores et la pente permet d'obtenir l'énergie caractéristique $E_0 = 24.7$ (kJ/mol).

2.3. La largeur moyenne L des micropores

La largeur moyenne L des micropores est reliée à la constante structurale B respectivement de l'énergie caractéristique E_0 . DUBININ et STOECKLI [25] ont postulé la relation suivante entre L et E_0 ,

$$L = 2 \cdot x = K/E_0 \quad (2.7)$$

où x est la demi-largeur d'un pore. Sur la base d'observations expérimentales ils ont proposé en 1981 l'équation approchée suivante pour K,

$$K = 13.028 - 1.53 \cdot 10^{-5} E_0^{3.5} \quad (2.8)$$

Sachant que la largeur L est inversement proportionnelle à l'énergie caractéristique, nous avons essayé de trouver une relation directe entre eux. Avec plusieurs échantillons dont les valeurs de L et E_0 sont bien caractérisées par des techniques indépendantes (rayons X, effet tamis, etc.), nous avons représenté L en fonction de E_0 ,

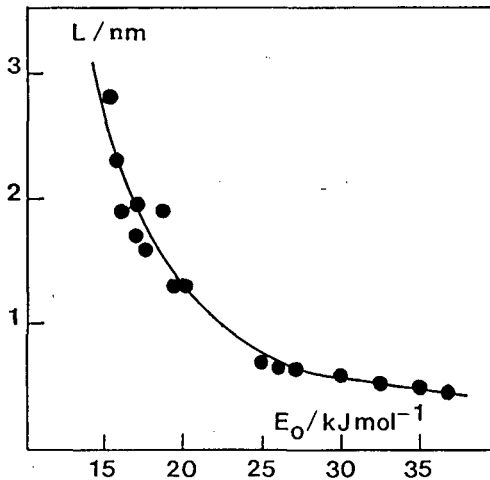


Fig. 2.3. Variation de la largeur L des micropores en fonction de l'énergie caractéristique E_0 .

Dans un premier temps nous avons cherché une expression analytique de la courbe obtenue [26],

$$L = 30/E_0 + 5705/E_0^3 + 0.028 \cdot E_0 - 1.49 \quad (2.9)$$

expression qui par la suite peut être simplifiée (rel. 2.11) grâce à la grandeur K reliant L à E_0 .

Cette relation est valable pour $0.45 \text{ nm} < L < 2.5 \text{ nm}$; les pores plus larges que 2.5 nm sont à considérer comme des mésopores, et nous pensons que le modèle de pores en forme de fente n'est plus valable.

Les valeurs de E_0 sont obtenues par le traitement DR de l'isotherme d'adsorption expérimentale, tandis que les valeurs de L sont obtenues par l'adsorption d'hélium, la diffraction par rayons X aux petits angles (SAXS), les effets tamis ($L < 1.5 \text{ nm}$) et par l'immersion dans une solution aqueuse de caféine (chap. 3.2.).

Tableau 2.1. Valeurs de L et E_0 utilisées pour la détermination de la relation (2.9)

Charbon	E_0 [kJ/mol]	L [nm]	K [nm·kJ/mol]
CEP-0	37	0.45	16.7
DUBININ	35	0.50	17.5
CEP-18	32.5	0.53	17.2
CEP-35	30	0.60	18.0
M-V	27	0.64	17.3
D-19	26	0.65	16.9
CS	25	0.70	17.5
U-02	20	1.3	26.0
D-80	19.5	1.3	25.4
F-02	18.7	1.9	35.5
D-70	17.6	1.6	27.9
N-125	17	1.7	28.9
U-03	17.2	1.83	31.5
U-031	16.1	1.9	30.6
U-032	15.8	2.3	36.3
U-033	15.2	2.8	42.6

La représentation de K en fonction de L donne une droite.

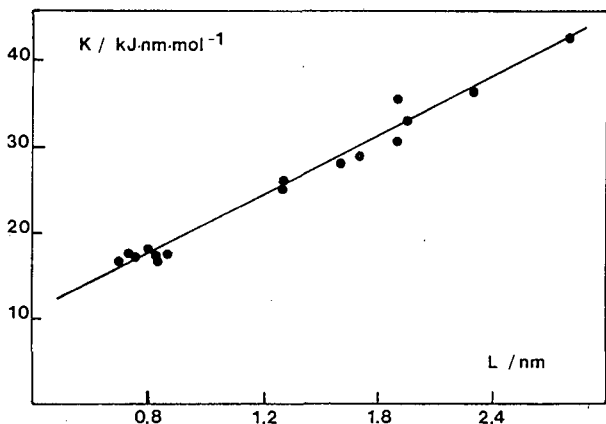


Fig. 2.4. Variation de la grandeur K avec la largeur L des micropores

Nous constatons que cette grandeur K varie sur tout le domaine de la microporosité pour un échantillon donné, et que chaque largeur des micropores (resp. de l'énergie caractéristique) d'une distribution définit une valeur pour K par la relation,

$$K = 11.4 \cdot L + 10.8 \quad (2.10)$$

Sachant que $K = E_0 \cdot L$, l'équation (2.9) peut s'écrire sous la forme simplifiée suivante,

$$L = 10.8 / (E_0 - 11.4) \quad \text{ou} \quad E_0 = 11.4 + 10.8/L \quad (2.11)$$

Nous verrons plus loin (chap. 4.) l'importance de cette grandeur K qui intervient dans le calcul de la distribution des micropores.

2.4. Surface microporeuse d'un charbon actif

La combinaison de L et de W_o permet d'obtenir S_{m1} , la surface effective des pores en forme de fente ouverte,

$$S_{m1}(\text{m}^2/\text{g}) = 2 \cdot 10^3 \cdot W_o(\text{cm}^3/\text{g})/L(\text{nm}) \quad (2.12)$$

Cette surface est fonction de la largeur et du volume des pores, contrairement à la surface BET qui est proche de l'équivalent du volume W_o . Par conséquent l'évolution de S_{BET} et de S_{m1} au cours de l'activation est différente, comme cela est illustré à la fig. 2.5. pour le charbon actif C-87 [26],

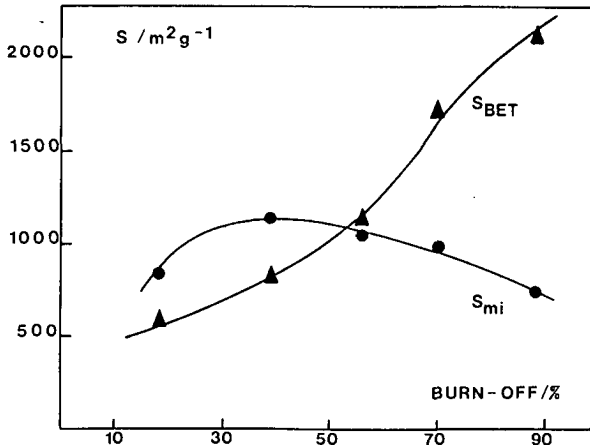


Fig. 2.5. Comparaison entre S_{m1} et S_{BET} pour le charbon actif C-87 au cours de l'activation.

Au départ, S_{BET} est plus petite que S_{m1} car la dimension des pores limite le nombre de couches de l'adsorbant (vapeur de benzène à 293.2 K). Les deux surfaces sont identiques pour un burn-off d'environ 60% pour lequel la largeur des micropores correspond à 0.7-0.8 nm. A ce stade, deux couches de benzène peuvent être adsorbées et les deux parois des micropores sont recouvertes. Ensuite la largeur L augmente rapidement et le nombre de couches équivalentes augmente, donc la surface BET ne correspond plus à la surface réelle des parois. Nous n'obtenons une bonne corréla-

tion entre les deux surfaces que pour des séries de charbons avec une largeur moyenne L d'environ 0.6-0.8 nm.

2.5. La surface externe d'un charbon actif

La surface externe d'un charbon actif peut être mesurée de différentes manières, soit par décomposition de l'isotherme d'adsorption soit par l'apport de la calorimétrie d'immersion [27]. Nous avons observé que les diverses techniques ne donnaient pas toujours des résultats cohérents entre eux. D'abord la calorimétrie d'immersion n'est utilisable que pour des charbons dont la largeur moyenne des pores est supérieure à 0.6 nm, faute de quoi nous observons un effet tamis et l'enthalpie expérimentale est plus faible que la seule contribution des micropores (chap. 3.1.).

Tableau 2.2. Enthalpies d'immersion calculées et expérimentales pour le benzène à 293.2 K, pour différents charbons

Charbon	ΔH_1 (micro) [J/g]	ΔH_1 (exp) [J/g]	L [nm]	S_e [m ² /g]
CAF-13-B	72.11	66.47	0.54	23
CAF-16-A	86.40	63.63	0.54	30
CEP-18	110.53	110.26	0.51	88
CEP-39	128.03	127.11	0.53	61

Nous avons essayé d'introduire une technique supplémentaire en utilisant l'isotherme d'adsorption expérimentale. En nous basant sur la technique de l' α -plot, nous avons trouvé que la représentation de la quantité adsorbée N_a (mol/g) de notre charbon en fonction de la quantité adsorbée d'un noir de carbone non-microporeux $N_{a, \text{ref}}$ (mol/g) (par exemple le VULCAN-3) à une même pression relative était une bonne méthode pour la détermination de la surface externe d'un charbon actif. La pente de la tangente à la courbe, passant par $N_{a,m}$ (W_o/V_m), nous donne le rapport des surfaces,

$$\text{pente} = S_e(\text{charbon})/S_{\text{BET}}(\text{VULCAN-3}) \quad (2.12)$$

où $S_{\text{BET}}(\text{VULCAN-3})$ vaut $71.7 \text{ m}^2/\text{g}$. A la fig. 2.6., nous avons une courbe caractéristique obtenue pour le charbon actif FTC-40-B.

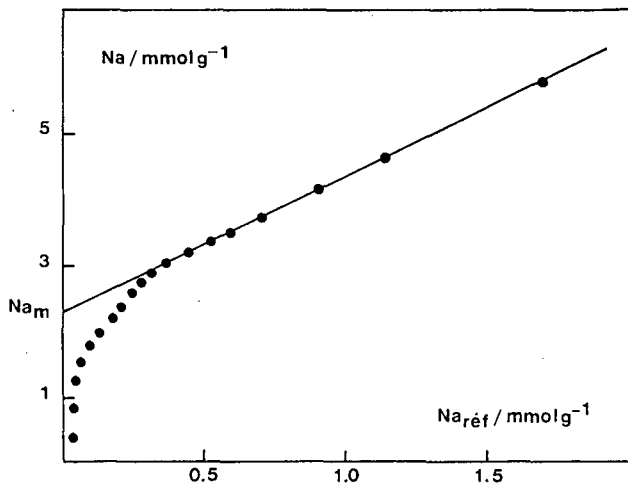


Fig. 2.6. Représentation de la quantité Na adsorbée par le charbon actif FTC-40-B, en fonction de la quantité Na_{ref} adsorbée par le noir VULCAN-3

Nous constatons qu'il est difficile de fixer un domaine pour la tangente, si le volume des micropores ou la surface externe du charbon ne sont pas connus. Par contre, lorsque le volume des micropores est connu avec précision par le traitement DR de l'isotherme, nous obtenons une bonne mesure de la surface externe d'un charbon actif. Quelques exemples de valeurs sont illustrés dans le tableau 2.3. en comparaison avec la surface externe obtenue par d'autres techniques.

Tableau 2.3. Comparaison entre les valeurs de la surface externe obtenues par différentes techniques pour divers charbons actifs

Méthodes	CAF-13-B	CAF-29-A	FTC-40-B	FTC-53-A	FTC-73-A
décomp. isotherme	24	75	123	261	487
décomp. immersion	--	61	151	228	380
t-plot	24	104	141	206	478
comp. VULCAN-3 (avec W_0 fixé)	22	74	150	249	427
moyenne	23 ± 1	79 ± 9	141 ± 7	236 ± 10	443 ± 25

Sachant que la mesure de la surface externe est précise à 10-15%, nous constatons que les valeurs obtenues entre les différentes techniques sont bonnes.

3. CALORIMETRIE D'IMMERSION

La calorimétrie d'immersion est une technique permettant de mesurer l'énergie dégagée sous forme de chaleur (enthalpie), lors de l'immersion d'un solide dégazé dans un liquide. Ce dégagement de chaleur est directement proportionnel à la surface d'un solide dans le cas d'une surface "ouverte" comme les graphites ou les noirs de carbone. Connaissant la chaleur dégagée par unité de surface pour un liquide donné, la calorimétrie d'immersion permet de déterminer de manière simple la surface d'un solide non poreux.

Pour les charbons actifs, le dégagement de chaleur dépend de la structure et du volume des micropores ainsi que de la surface externe du solide.

3.1. Immersion dans les liquides organiques

La chaleur dégagée lors de l'immersion est appelée enthalpie d'immersion ΔH_1 (J/g). Pour les solides microporeux, cette enthalpie est reliée aux différents paramètres du solide dérivés de la théorie de DUBININ sur le remplissage du volume des micropores [10,28],

$$- \Delta H_1(\text{exp}) = (E_o \cdot W_o \cdot \beta \sqrt{\pi/2} \cdot V_m)(1 + \alpha T) - h_i \cdot S_o \quad (3.1)$$

L'enthalpie expérimentale est une contribution du remplissage des micropores et du recouvrement de la surface externe; donc, connaissant les propriétés physiques d'un solide (E_o et W_o), déterminées par l'isotherme d'adsorption, nous pouvons calculer la surface externe du solide,

$$S_o = [\Delta H_1(\text{exp}) - \Delta H_1(\text{mi})]/h_i \quad (3.2)$$

Les valeurs obtenues par cette méthode peuvent être comparées à celles obtenues par l'adsorption [29] (chap. 2.5.).

3.2. Immersion dans une solution aqueuse de caféine

Pour les solides microporeux, la surface réelle des parois S_{m1} des pores en forme de fente peut être déterminée par la relation (2.11). Pour les charbons présentant des pores de largeur inférieure à 1.5 nm, l'utilisation de molécules de différentes tailles permet de déterminer par calorimétrie, l'histogramme de la microporosité. On obtient par conséquent la surface cummulative de ces pores, par la relation (2.11) appliquée aux blocs successifs de l'histogramme.

Nous avons également développé dans notre laboratoire une technique simple basée sur l'adsorption sélective de la caféine (1:3:7 triméthyl 2:6 dihydroxy purine) à partir d'une solution aqueuse [30], et conduisant à une bonne estimation de la surface effective des micropores de largeur $L > 0.6-0.7$ nm.

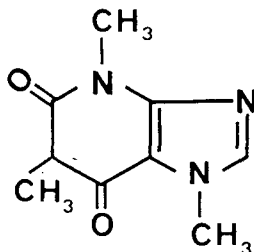


Fig. 3.1. Structure de la molécule de caféine
(1:3:7 triméthyl 2:6 dihydroxy purine)

L'isotherme d'adsorption apparente de la caféine sur le charbon M-100 (noir de carbone non-poreux), déterminée par spectroscopie UV de la solution, montre que l'adsorption n'est pas limitée à une seule couche dans des solutions concentrées. Par contre l'enthalpie d'immersion dégagée lors du procédé est proportionnelle à la surface BET. Cela indique que l'interaction est plus forte pour la première couche et que la valeur est plus grande que l'enthalpie de dissolution de la caféine dans l'eau (11.47 kJ/mol ou 19 mJ/m²). Si nous considérons la monocouche, la valeur limite correspond à une surface moléculaire d'environ $100 \cdot 10^{-20}$ m² pour

une molécule de caféine . Cette valeur représente 2 à 3 fois la surface du benzène et elle est en accord avec les dimensions de cette molécule obtenue aux rayons X [31].

Sur la base de la surface BET, l'enthalpie spécifique d'immersion moyenne pour divers noirs de carbone non-poreux dans des solutions aqueuses de caféine conduit à la valeur moyenne,

$$h_1(\text{caféine}/\text{H}_2\text{O}) = -112 \pm 11 \text{ mJ/m}^2$$

obtenue par la représentation de l'enthalpie d'immersion $\Delta H(\text{J})$ absolue en fonction de la masse de noir de carbone, dont quelques exemples sont représentés à la fig. 3.2. La pente de la droite obtenue correspond à l'enthalpie d'immersion expérimentale ΔH_1 et l'enthalpie spécifique h_1 est obtenue par combinaison de la pente et de la surface BET.

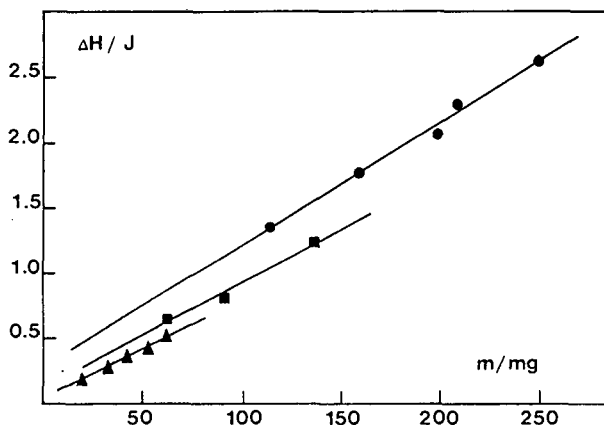


Fig. 3.2. Enthalpie d'immersion ΔH absolue en fonction de la masse de noir de carbone dans des solutions de caféine pour le M-100 (●), L-100 (■) et HOECHST (▲)

Cette représentation confirme que l'enthalpie d'immersion absolue mesurée est due à la seule contribution de l'adsorption de la caféine sur la surface du noir de carbone. En effet, lorsque la quantité de caféine à disposition n'est pas suffisante pour re-

couvrir toute la surface, l'enthalpie mesurée est la somme de l'enthalpie d'adsorption de la caféine et de l'eau. Comme l'enthalpie spécifique de l'eau est nettement inférieure à celle de la caféine, l'enthalpie absolue mesurée est plus petite et diverge de la droite vers le bas.

Le tableau 3.1. donne les valeurs spécifiques obtenues pour les différents échantillons considérés.

Tableau 3.1. Valeurs de l'enthalpie spécifique h_i dans des solutions aqueuses de caféine

Noir de carbone	$S_{BET}(N_2)$ m ² /g	C_{BET}	$-h_1(\text{caf}/H_2O)$ J/m ²	$-h_1(H_2O)$ J/m ²
V-3	71.3	77	0.129	0.030
L-100	75.4	79	0.108	0.055
L-400	83.3	99	0.110	0.051
L-800	81.6	93	0.098	0.042
M-100	89.0	93	0.106	0.053
M-400	77.0	78	0.129	0.043
M-800	76.0	83	0.113	0.038
HOECHST	73.1	31	0.104	0.042

Nous constatons que l'enthalpie spécifique d'adsorption de la caféine est indépendante du caractère hydrophile de la surface.

Dans le cas de charbons microporeux, l'adsorption préférentielle de la caféine sur les parois des pores et sur la surface externe conduit à la relation,

$$-\Delta H_1(\text{exp}) = -0.112 \cdot (S_e + S_{m1}) \quad (3.3)$$

si l'on admet que l'interaction caféine-surface est inchangée.

L'enthalpie expérimentale est la pente de la droite, obtenue en représentant l'enthalpie d'immersion absolue en fonction de la masse de charbon actif. Quelques exemples sont illustrés à la fig. 3.3.

La relation (3.3) a pu être vérifiée directement pour des charbons actifs dont la surface totale est connue par des expériences indépendantes (cf. tableau 3.2.)

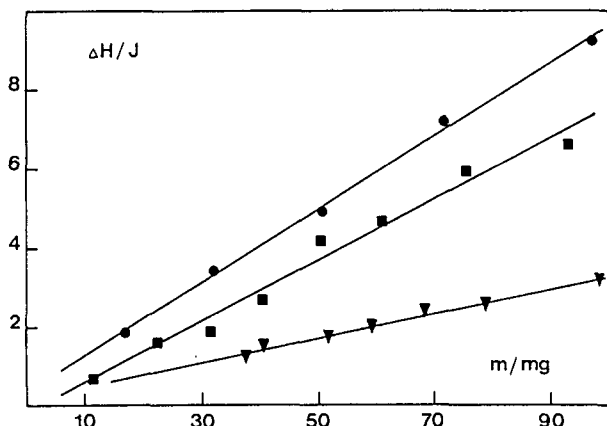


Fig. 3.3. Enthalpie d'immersion absolue en fonction de la masse de charbon actif pour N-125 (●), U-02 (■) et XC-72 (▼)

Nous remarquons que la surface totale S_e (microporeuse plus externe) obtenue par d'autres techniques est en accord avec celle obtenue par la relation (3.3)

Tableau 3.2. Comparaison de la surface totale S_e obtenue par la relation (3.3) et par d'autres techniques (SAXS, He, rel. (2.11))

Charbon	E_o kJ/mol	W_o cm ³ /g	S_e m ² /g	S_e (caf) m ² /g	S_e (autres techniques) m ² /g
XC-72	22.0	0.059	107	277	223 (2.11/3.2)
CAF-65-A	20.75	0.455	213	992	984 (2.11/3.2)
U-02	20.0	0.43	105	679	684/620 (SAXS/He)
F-02	18.7	0.64	80	754	752 (SAXS)
N-125	16.6	0.64	157	826	715 (He)

Les différentes techniques utilisées sont l'adsorption d'hélium, la diffraction aux petits angles (SAXS) et les relations (2.11) et (3.2). Cette approche nous a permis d'obtenir des résultats supplémentaires pour établir une corrélation précise entre E_0 et L autour de 1.0-2.0 nm avec les relations (2.11), et (3.3).

Utilisant la technique de la caféine pour des charbons avec des pores relativement petits, il est possible de montrer qu'il existe un "cut-off" pour la molécule de caféine vers 0.6-0.7 nm. Pour le charbon CAF-B-41.5 la surface obtenue par la caféine est de 627 m^2/g , contre 986 m^2/g pour la surface cummulative obtenue à partir des histogrammes (fig. 4.4.) et de la surface externe.

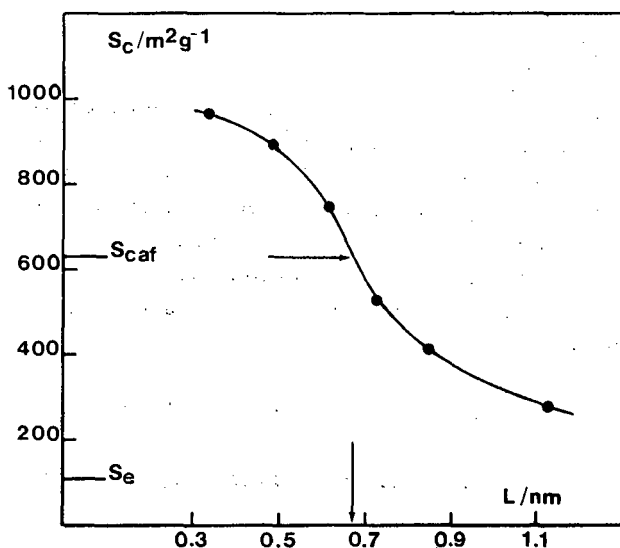


Fig. 3.4. Variation de la surface cummulative en fonction de la largeur des micropores supérieure à 0.3 nm pour le charbon actif CAF-B-41.5

L'immersion d'un charbon actif dans une solution aqueuse de caféine est une technique simple et rapide pour évaluer la surface totale et pour confirmer la valeur obtenue par d'autres méthodes, notamment le calcul basé sur E_0 , L et W_0 et la relation (2.11).

La comparaison de l'adsorption du bleu de méthylène en solution aqueuse par rapport à celle de la caféine sur les charbons actifs U-03 et N-125 a montré, que du point de vue énergétique, l'adsorption de la caféine sur les surfaces carbonées est bien un recouvrement de la surface et non un remplissage du volume. Lors de l'immersion, la chaleur dégagée par l'adsorption du bleu de méthylène, pour les deux charbons, est différente de la chaleur dégagée par l'adsorption de la caféine. Le rapport des enthalpies d'immersion dans le bleu de méthylène (55.0 J/g pour le U-03 et 66.7 J/g pour le N-125) est proportionnel au rapport de leur volume W_o .

3.3. Immersion dans l'eau

L'adsorption de l'eau fournit d'importants renseignements sur l'état d'oxydation de la surface d'un charbon. Cependant, les isothermes d'adsorption demandent beaucoup de temps et leur interprétation n'est pas aisée. La détermination de l'enthalpie d'immersion dans l'eau est une méthode utile pour l'étude des centres actifs d'une surface. KRAEHENBUEHL et STOECKLI [10,27] ont montré que la relation entre les sites primaires et l'enthalpie d'immersion est,

$$- \Delta H_1(H_2O) = -25.0 \cdot a_o - 0.6 \cdot (a_s - a_o) \quad (3.4)$$

où a_s est la quantité adsorbée limite (W_o/Vm) et a_o le nombre de sites primaires.

Des essais préliminaires [32] ont montré que la rel. (3.4) devait être modifiée si la surface externe est importante. La contribution de la surface externe à l'enthalpie d'immersion est de 35 mJ/m² et la rel. (3.4) devient,

$$- \Delta H_1(H_2O) = -25.0 \cdot a_o - 0.6 \cdot (a_s - a_o) - 0.035 \cdot S_e \quad (3.5)$$

Connaissant a_s , il est possible de calculer a_o par la seule enthalpie d'immersion dans l'eau,

$$a_o = (\Delta H_1(H_2O) - 0.6 \cdot a_s - 0.035 \cdot S_e) / 24.4 \quad (3.6)$$

STOECKLI et al. [33] ont montré que l'accord entre a_0 calculé à partir de l'enthalpie d'immersion et celui tiré de l'isotherme d'adsorption est satisfaisant, la contribution de la surface externe S_0 étant faible dans les exemples étudiés.

4. DISTRIBUTION DE LA MICROPOROSITE

Les paramètres (W_0 , E_0 , L et S_e) d'un solide microporeux donnent une idée de sa structure poreuse en général. Il est cependant intéressant de connaître la distribution de la microporosité obtenue expérimentalement par la calorimétrie d'immersion dans les liquides organiques et de la comparer à une distribution calculée à partir de l'isotherme d'adsorption.

4.1. Distribution de la microporosité (histogramme) obtenue par la calorimétrie d'immersion

L'enthalpie d'immersion d'un charbon microporeux est donnée par la relation (3.1). Connaissant l'énergie caractéristique E_0 et la surface externe S_e du charbon, déterminées par l'isotherme d'adsorption au benzène à 293.2 K, on peut calculer le volume $W(L)$ des micropores actuellement remplis par les molécules d'un liquide [34],

$$W(L) = -[\Delta H_1(\text{exp}) - h_i \cdot S_e] \cdot 2V_m / \beta E_0 \sqrt{\pi(1 + \alpha T)} \quad (4.1)$$

En se servant d'une série de molécules organiques de tailles croissantes il est possible de construire les histogrammes correspondants à la distribution dW/dL . Un exemple est donné à la fig. 4.1. Les histogrammes obtenus par calorimétrie pour les charbons de la série CEP ont été confirmés par FRYER et al. [35] par la microscopie électronique, ce qui constitue un test indépendant de la présente technique.

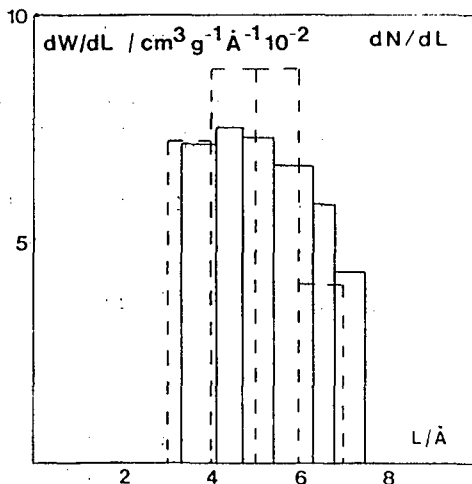


Fig. 4.1. Distribution dW/dL de la microporosité obtenue par calorimétrie d'immersion (—) et distribution normée dN/dL (fréquence des largeurs observées) obtenue par microscopie électronique (---) pour le charbon actif CEP-35

Les résultats obtenus sont en accord entre eux et cette distribution peut être comparée aux distributions continues obtenues à partir de l'isotherme d'adsorption et présentées ci-dessus.

4.2. Distribution de la microporosité par adsorption standard

L'hétérogénéité d'un charbon actif se traduit par une déviation progressive de la droite DR et par une valeur de l'exposant n de l'équation DA inférieure à 2 [10]. DUBININ et IZOTOVA [36] ont postulé que cette déviation résulte de la superposition de deux types de microporosité avec des paramètres B (ou E_0) différents, mais avec $n = 2$ pour les deux. Plus tard, STOECKLI et HUBER [37, 38] ont développé l'idée d'une distribution continue de la microporosité en fonction de la constante structurale B . Tenant compte des erreurs expérimentales de l'isotherme totale, une gaussienne de demi-largeur Δ a été postulée pour la distribution $dW/dB = f(B)$,

$$f(B) = (W_o/\Delta\sqrt{2\pi}) \cdot \exp\{-(B_o-B)^2/2\Delta^2\} \quad (4.2)$$

Sachant que B est relié à l'énergie caractéristique, respectivement à L, on obtient la distribution dW/dL correspondante à $f(B)$,

$$dW/dL = (MW_oL/2\Delta\sqrt{2\pi}) \cdot \exp\{-M^2(L_o^2-L^2)^2/32\Delta^2\} \quad (4.3)$$

avec L_o calculé à partir de B et $M = (0.03828/K)^2$ (relevons ici l'importance de la grandeur K et de la détermination de L_o à partir de E_o par la relation (2.9), pour le calcul de la distribution dW/dL).

D'autres fonctions ont été postulées pour décrire la distribution, comme par exemple une gaussienne centrée autour de L_o avec un écart-type δ , utilisé par DUBININ [10],

$$dW/dL = (W_o/\delta\sqrt{2\pi}) \cdot \exp\{-(L_o-L)^2/2\delta^2\} \quad (4.4)$$

Dans la fig. 4.2. nous comparons la distribution obtenue par calorimétrie d'immersion et celle obtenue par les relations (4.3) et (4.4) pour le charbon actif CEP-59, relativement très hétérogène.

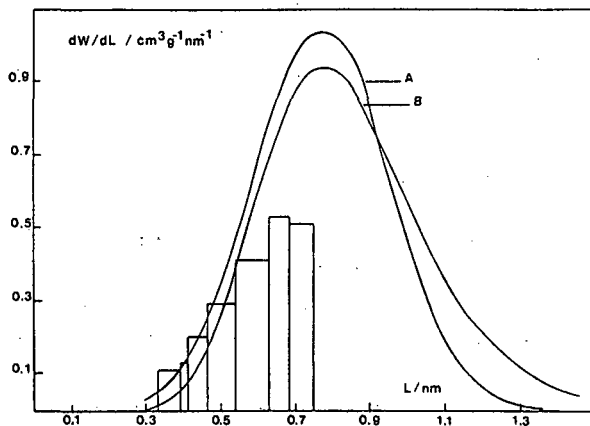


Fig. 4.2. Distributions de la microporosité du charbon actif CEP-59 obtenues par la calorimétrie d'immersion et par les relations (4.3) (A) et (4.4) (B)

L'accord entre les différentes méthodes est bon et il est difficile de décider quel modèle mathématique convient le mieux pour calculer la distribution à partir des données de l'adsorption statique.

4.3. Distribution de la microporosité par la relation "St-Gamma"

JARONIEC et CHOMA [39] ont récemment proposé une isotherme globale résultante d'une transformée intégrale,

$$\Theta(A) = \int_b^a f(x) \cdot g(A;x) dx \quad (4.5)$$

où $f(x)$ est la fonction de distribution des demi-largeurs $x = L/2$ des pores, $f(x) = dW/dx$.

Cette relation est limitée par le fait qu'elle se base sur l'hypothèse que les charbons qui suivent exactement l'équation DR (2) sont homogènes et la fonction g est,

$$g = \exp\{-(A/BE_0)^2\} \quad (4.6)$$

où E_0 est une fonction de L et par conséquent de x .

Les charbons actifs suivant l'équation DR ou DA avec $n = 2$ ont cependant une certaine hétérogénéité et nous avons montré [40] que pour le charbon CEP-18, linéaire entre $A = 5$ et 25 kJ/mol, on obtient un histogramme montré dans le fig. 4.3. De plus, nous avons montré que l'histogramme d'adsorption DR pouvait logiquement résulter d'une somme directe,

$$W_c(A) = \sum W_{0i} \cdot \exp\{-(A/BE_{0i})^2\} \quad (4.7)$$

basée sur des contributions du type DA avec $n = 3$ (on observe, en effet, la puissance $n = 3$ pour les isothermes d'adsorption sur les vrais tamis moléculaires MSC-5 et MSC-7 [10]).

Sachant que L et E_0 sont reliés par la relation (2.7), on peut postuler l'utilisation de la fonction,

$$g(A;L) = \exp\{-(A/\beta K)^3\} \quad (4.8)$$

plutôt que (4.6), dans la relation (4.5). La demi-largeur x est remplacée par la largeur L des pores en forme de fente. Malheureusement, l'équation $\theta(A)$ est difficile à utiliser pour le traitement des données.

Une généralisation simple, proposée par STOECKLI [41], basée sur la relation (4.8) conduit à une isotherme globale $\theta(A)$. Sachant que $E_0 = K_0/L$ et que K_0 est constant, on peut utiliser une transformée de LAPLACE [42],

$$\int_0^{\infty} x^{\nu-1} \exp\{-ax\} \exp\{-px\} dx = \Gamma(\nu)/(a+p) \quad (4.9)$$

où $x = L^3$ et $p = (A/\beta K_0)^3$ et $\Gamma(\nu)$ est la fonction GAMMA. On obtient finalement l'isotherme d'adsorption,

$$\theta(A) = [a/a + (A/\beta K_0)^3]^{\nu} \quad (4.10)$$

et la distribution normalisée "St-Gamma" pour la largeur des micropores,

$$f(L) = 3L^{(3\nu-1)} a^{\nu} \cdot \exp\{-aL^3\} / \Gamma(\nu) \quad (4.11)$$

Cette équation permet d'obtenir une distribution raisonnable pour des charbons très différents dont deux exemples parmi d'autres sont illustrés aux fig. 4.3. et 4.4.

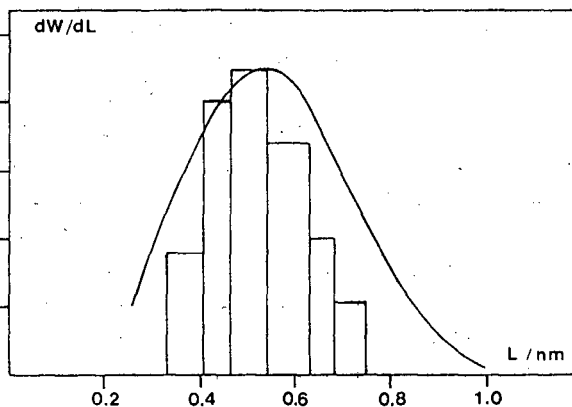


Fig. 4.3. Distributions expérimentale et calculée de la largeur L des micropores pour le charbon actif CEP-18. $\nu = 1.25$ et $a = 6.09 \text{ nm}^{-3}$

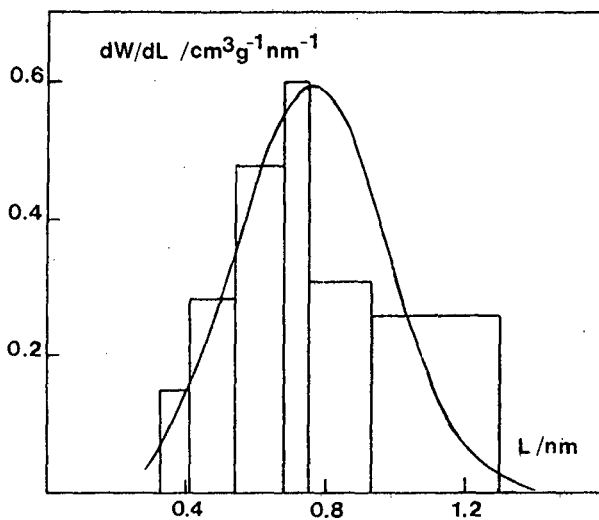


Fig. 4.4. Distributions expérimentale et calculée de la largeur L des micropores pour le charbon actif CAF-B-41.5. $\nu = 1.69$ et $a = 3.11 \text{ nm}^{-3}$

Un point important concerne le paramètre K . Il est généralement considéré constant [25], mais nous savons que ce n'est pas le cas, car la grandeur K varie de 16 à 35 nm·kJ/mol lorsque L augmente de 0.4 à 2.0 nm [26]. Effectivement, lors de l'utilisation de molécules volumineuses, E_0 devrait être remplacé par une valeur effective E_0' , plus petite que E_0 et correspondant à la largeur des pores vus par la molécule. Le modèle mathématique suggère cependant que l'utilisation d'une valeur moyenne K_0 , correspondant à E_0 , sur tout le domaine de L , donne de bons résultats (fig. 4.3., $E_0 = 32$ kJ/mol et $K_0 = 16.5$ nm·kJ/mol; fig.4.4., $E_0 = 27.5$ kJ/mol et $K_0 = 17.6$ nm·kJ/mol) [43].

PARTIE EXPERIMENTALE

5. DESCRIPTION TECHNIQUE

5.1. Pyrolyse

La pyrolyse s'effectue dans un réacteur en quartz, sous atmosphère d'azote (Carbagaz, 45), représenté schématiquement à la fig. 5.1.

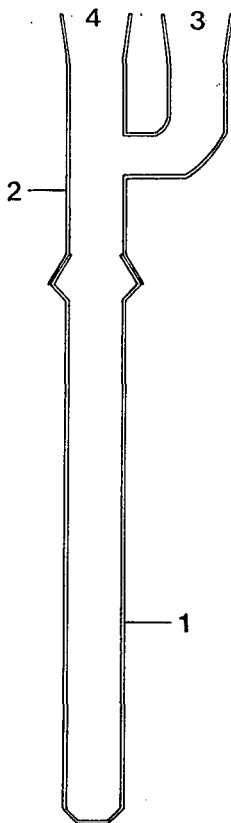


Fig. 5.1. Schéma du réacteur en quartz utilisé pour la pyrolyse

Le réacteur en quartz (1), contenant environ 40 g de matériau, est surmonté d'un tube en "Y" (2) qui permet l'arrivée d'azote (3) et de fixer soit une tête de distillation pour récupérer les fractions légères qui distillent, soit un réfrigérant à spirales afin de condenser ces mêmes fractions. Les gaz de pyrolyse qui s'échappent du système sont lavés par passage dans un flacon contenant du charbon U-03, puis dans un deuxième flacon contenant de l'eau.

Le réacteur en quartz est plongé dans un four SOLO 8003 muni d'un régulateur de température allant jusqu'à 1200°C et gradué tous les 10°C. La vitesse de chauffage du four est de 33°C/min. Par contre, si le four est préchauffé à la température désirée et que le réacteur y est ensuite plongé, la vitesse de chauffage est de 220°C/min. Après pyrolyse, le réacteur est refroidi sous courant d'azote et nous pesons le carbonisat obtenu. Comme il peut encore contenir des matières volatiles, une carbonisation est encore effectuée à 850°C pendant une heure sous azote, de manière à déterminer la perte de poids par la relation (1.1).

Les conditions de pyrolyse et les résultats obtenus pour différents échantillons sont donnés dans le chap. 6.

5.2. Activation

L'activation physique est effectuée dans le réacteur représenté à la fig. 5.2.

Le réacteur (1) en acier inoxydable est constitué d'un cône en acier inoxydable (2) contenant l'échantillon à activer. Le solide est retenu par une fritte en quartz de 3 mm d'épaisseur (3). Le gaz est introduit (4) après préchauffage dans un tube en acier inoxydable d'une longueur de 11 m enroulé autour du réacteur. Après réaction, le gaz est évacué par le haut du four (5). Le réacteur est plongé dans un four SOLO 8005 muni d'un régulateur de température allant jusqu'à 1200°C et gradué tous les 20°C. Le débit de gaz est mesuré par un débitmètre à flotteur VOEGTLIN V 100.

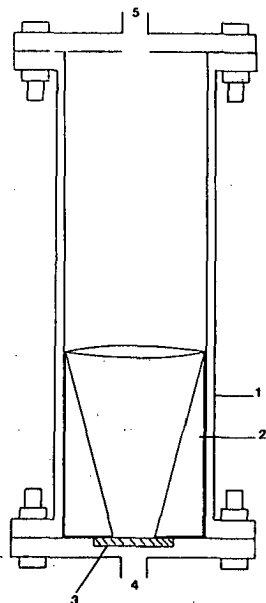


Fig. 5.2. Schéma du réacteur en acier inoxydable utilisé pour l'activation

Le carbonisat brut (environ 10 à 15 g) est introduit dans le réacteur où circule un courant d'azote de 0.6 l/min. Le four est chauffé à 850°C et la température intérieure du réacteur est contrôlée par un thermocouple chromel-alumel relié à un voltmètre GDM-8035 F et à un enregistreur à papier SERVOGOR 210.

Après carbonisation à 850°C durant une heure, l'échantillon est activé pendant le temps désiré en remplaçant le courant d'azote soit par un courant de dioxyde de carbone (Carbagaz, 40) de 1.5 l/min, soit par de la vapeur d'eau à 67°C entraînée par un courant d'azote de 1.5 l/min. Le temps d'activation écoulé, le courant d'activation est remplacé par un courant d'azote de 0.6 l/min et le réacteur est refroidi. L'échantillon est pesé vers 100-150°C afin de déterminer sa perte de poids (burn-off) par la relation (1.1)

5.3. Adsorption statique

L'appareil destiné à l'adsorption statique selon la méthode gravimétrique est du type McBAIN et est représenté à la fig. 5.3.

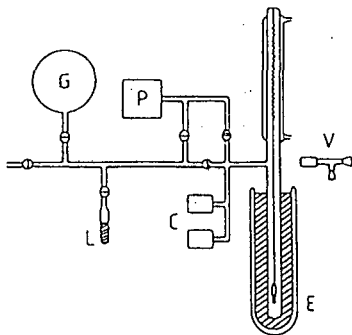


Fig. 5.3. Appareil d'adsorption gravimétrique du type McBAIN

L'échantillon (E), environ 200 mg, est placé dans une nacelle en quartz qui est suspendue à un ressort en quartz thermostatisé. Le solide est dégazé sous vide à 450°C pendant 15 heures. Le groupe de pompage (P) est composé d'une pompe turbomoléculaire PFEIFFER THP 100 placée en série avec une pompe rotative EDWARDS EDM-2.

La pression (C) est mesurée par un capteur capacitif BAROCEL 570 A (1-1000 mmHg), relié à un analyseur analogique DATAMETRICS 1173 et complété par un voltmètre digital SOLARTRON 7045 et par un deuxième capteur capacitif VACUUM GENERAL CMH-11 (10^{-3} -10 mmHg), relié à un analyseur digital VACUUM GENERAL 80-6B. Les équilibres de pression sont suivis par un enregistreur à papier BBC SE-120. Les capteurs capacitifs sont thermostatisés afin de lire la pression avec une précision d'environ 0.5%.

La thermostatisation de l'échantillon est assurée par un thermostat de pont digital LAUDA CS à circulation d'eau avec une précision de $\pm 0.03^\circ\text{C}$. L'allongement du ressort est suivi par une lunette micrométrique LEITZ (V) (± 0.03 mg). L'introduction de la vapeur (L) (benzène FLUKA puriss p.a.) ou des gaz (G) dans le volume de mesure se fait par une vanne de précision L'AIR LIQUIDE

RXA-3; l'étanchéité des différentes sections est assurée par des vannes L'AIR LIQUIDE X12 ou des robinets à vide en Pyrex (SPRINGHAM) lubrifiés avec de la graisse APEIZON N.

5.4. Calorimétrie d'immersion

Le calorimètre utilisé est du type CALVET et a été construit dans nos laboratoires [10]. Il mesure le flux thermique s'écoulant entre le système étudié et sa masse isotherme. Le calorimètre et la cellule de mesure sont représentés en coupe à la fig. 5.4.

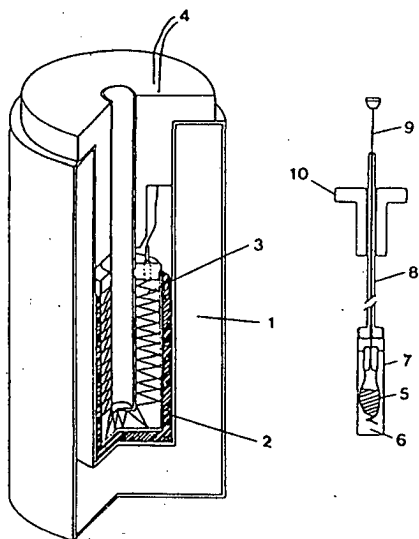


Fig. 5.4. Calorimètre du type CALVET utilisé pour la mesure des enthalpies d'immersion

Le calorimètre est constitué d'une enceinte en verre (1) contenant une solution aqueuse d'agar-agar 2% atténuant les fluctuations de la thermostatisation, de poudre de cuivre (2) pour assurer une bonne conduction thermique et du coeur du calorimètre (3) contenant 180 thermocouples cuivre-constantan.

La cellule de mesure, contenant 100-200 mg de solide dégazé sous vide dans une ampoule en verre (5) et 5 ml de liquide (6), est une cellule en laiton de 8 cm³ (7) avec un tube en acier inoxydable terminé par un pas de vis (8). La tige intérieure sur laquelle est fixée l'ampoule en verre est aussi en acier inoxydable; l'isolation vers l'extérieur de cette partie est assurée par un bouchon en téflon (10).

Le calorimètre est plongé dans un bain d'eau thermostaté par un régulateur de température digital LAUDA MS. Le signal des thermocouples (4) est mesuré par un voltmètre SOLARTRON 7061 relié à un ordinateur COMMODORE PC 20-10 pour le traitement des résultats. Le protocole de mesure est imprimé sur un traceur COMX PL-80.

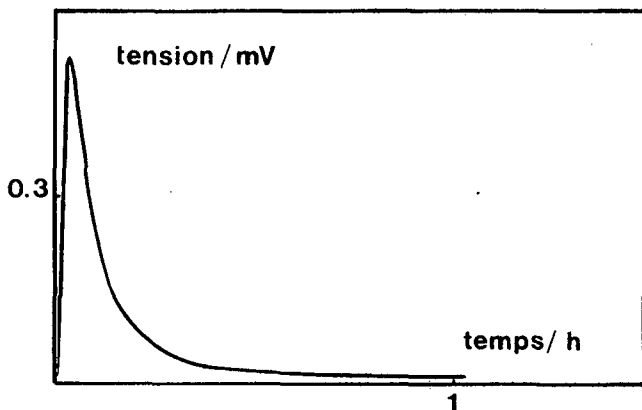


Fig. 5.5. Thermogramme caractéristique de la mesure de l'enthalpie d'immersion du charbon actif CAF-B-37 dans C₆H₆ à 293K

Le calorimètre a été calibré de deux manières: électriquement au moyen d'une résistance de 100 ohms immergée dans le benzène ou par l'immersion du charbon U-03 dans le benzène dont l'enthalpie d'immersion expérimentale est connue et tabulée. Le calcul de l'énergie dégagée se fait par,

$$\Delta H_1 = S_{p1c} / m \cdot f_c \quad (5.1)$$

où f_c est le facteur de conversion du calorimètre en Vs/J obtenu par la calibration.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

6. PREPARATION DES DIFFERENTS CHARBONS ACTIFS

6.1. Charbon actif FTC

Le charbon actif FTC est obtenu à partir de caoutchouc synthétique vulcanisé. Le polymère, sous forme de petits cubes provient de la surface d'un pneu usé de voiture de tourisme FIRESTONE TC.

SAEKI et SUZUKI [1] ont décrit un procédé de pyrolyse ainsi que la description d'une installation pilote basée sur les pneus. Ils se sont intéressés aux différents produits obtenus, à leur pourcentage à partir du précurseur de départ, et à leur composition chimique; puis une étude économique du procédé a également été faite par ces auteurs.

GIAVARNI [9] signale également la possibilité de fabriquer du charbon actif à partir de la pyrolyse de pneu, avec de bonnes qualités d'adsorption.

Sachant que l'élimination des pneus usés est un problème important de notre société, nous avons voulu étudier plus en détail le potentiel d'adsorption du charbon actif obtenu par cette voie.

6.1.1. Pyrolyse

Après plusieurs essais de températures, de vitesses de chauffage et de temps de réaction, nous avons choisi deux modes de pyrolyse. La première série de charbons est préparée avec une vitesse de chauffage du four de 200°C/min, puis nous pyrolysons le précurseur à 600°C pendant deux heures, en condensant les fractions liquides légères avec un réfrigérant à spirales. Nous obtenons le carbonisat de la série FTC-A. La deuxième série de charbons est préparée avec une vitesse de chauffage de 33°C/min, avec pyrolyse du précurseur à 450°C pendant deux heures, en éliminant les fractions liquides légères par distillation. on obtient le carbonisat de la série FTC-B.

Le rendement en carbonisat, de 39%, est comparable à celui de la littérature pour la série FTC-B. En outre, nous avons obtenu une

perte de poids de 3.6% lors de la carbonisation finale à 850°C. Le rendement de la série FTC-A, de 45%, est plus élevé et la carbonisation finale donne une perte de poids de 1.7%.

La récupération, par distillation, des fractions liquides légères donne 40% d'une huile brunâtre que nous avons distillée par la suite afin d'essayer de déterminer la composition des fractions. La distribution des points d'ébullition et les pourcentages de poids sont comparables à ceux observés par SAEKI et al.. Nous avons également essayé d'analyser par chromatographie gazeuse ces différentes fractions, mais sans résultats concluants.

Le carbonisat final que nous obtenons est toujours sous forme de petits cubes. Par contre, il est très friable et donne une poudre noire, fine et inodore.

6.1.2. Activation

L'activation des deux séries n'est pas uniforme, car nous avons adapté un mode opératoire afin d'obtenir des burn-offs suffisamment élevés avec un temps d'activation pas trop long. Excepté un échantillon (activé à 850°C), tous les autres ont été activés à 900°C avec de la vapeur d'eau. Le changement le plus important est le fait qu'une moitié des échantillons a été activée avec de la vapeur d'eau à 56°C, tandis que l'autre moitié a été activée avec de la vapeur d'eau à 67°C. Cette augmentation de température nous a permis de diminuer le temps d'activation de moitié.

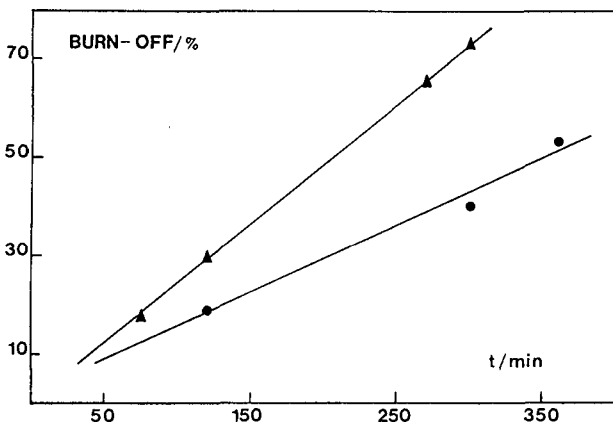


Fig. 6.1. Variation du burn-off en fonction du temps pour l'activation des charbons FTC-A et FTC-B à 900°C avec de la vapeur d'eau à 56°C (●) et à 67°C (▲)

Quelle que soit la série de charbon, le temps d'activation n'est influencé que par le débit d'agent oxydant. De plus, la relation entre le temps d'activation et le burn-off est parfaitement linéaire [14].

6.2. Charbon actif CAF

Dans le cadre d'une collaboration interdépartementale de notre institut, nous avons étudié la possibilité de fabriquer du charbon actif à partir de la parche de café [44].

La parche constitue l'endocarpe du fruit de café. Cette membrane jaune pâle est dure et cassante lorsqu'elle est sèche. Le traitement d'un kilo de fruits de café par voie humide donne une perte de parche de café de 35 g. Cette parche représente environ 12% du poids du fruit et son utilisation comme engrais ou comme combustible, par exemple, est limitée par sa faible masse volumique ce qui rend le coût du transport trop élevé.

En Colombie, le départage produit environ 350'000 tonnes de parche par année. Il est donc impératif de trouver un moyen d'éliminer ce résidu. Des études de production de furfural à partir de l'hydrolyse acide de la parche ont été effectuées et elles se sont révélées encourageantes.

6.2.1. Pyrolyse

Nous avons pyrolysé la parche de café de trois manières différentes. La première série est pyrolysée avec une vitesse de chauffage du four de 200°C/min, une température finale de 600°C, un temps de réaction de deux heures et avec la distillation des fractions liquides légères. Nous obtenons ainsi la série CAF-A [45].

La deuxième série résulte de la pyrolyse avec une vitesse de chauffage de 33°C/min, une température finale de 450°, un temps d'activation de deux heures et avec la distillation des fractions liquides légères. Il en résulte la série CAF-B.

La troisième série résulte de la pyrolyse avec une vitesse de chauffage de 33°C/min, une température finale de 600°C, un temps de réaction de deux heures, avec la pyrolyse des fractions liquides légères qui ne sont pas distillées. On obtient la série CAF-C.

Le rendement de la pyrolyse varie de 30% (CAF-B) à 21% (CAF-A). Nous constatons l'influence de la température sur le rendement, comme décrit dans le chap. 1. Le rendement pour la série CAF-C est de 24%.

Nous avons constaté que la perte de poids lors de la carbonisation est très différente. Pour la série B, nous observons 23% de perte de poids due au fait que la pyrolyse à 450°C ne permet pas d'éliminer toutes les fractions légères. Par contre, pour la série C, elle est de 8%. Le rendement total de la réaction (pyrolyse + carbonisation) est le même pour la série B et C (23%).

6.2.2. Activation

Nous avons activé les trois séries à 850°C avec la vapeur d'eau à 67°C, entraînée par un courant d'azote et avec des temps variant de 30 à 180 min.

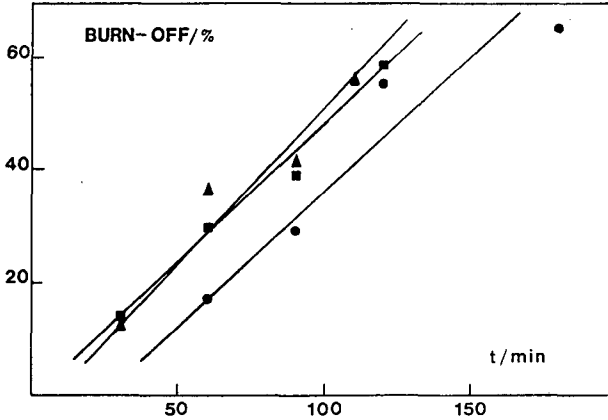


Fig. 6.2. Variation du burn-off en fonction du temps pour l'activation des charbons actifs CAF-A (●), CAF-B (▲) et CAF-C (■) à 850°C avec la vapeur d'eau

La progression du burn-off avec le temps est pratiquement linéaire, comme pour le charbon FTC.

6.3. Charbon actif C-87

Le charbon actif C-87 est obtenu à partir de charbon de bois commercial "CARBOEPURE". Ce charbon actif, déjà bien étudié dans notre laboratoire [34], est intéressant à utiliser pour observer l'influence de la température et de l'agent d'activation sur une série d'échantillons A faiblement activés (burn-off 17-18%) et une série B d'activation moyenne (burn-off 50-57%).

6.3.1. Activation

L'activation du charbon actif C-87 est effectuée à trois températures différentes (800, 850 et 900°C), avec la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone comme agents oxydants. Ainsi nous pouvons comparer l'influence de la température et de l'agent d'activation dans les deux séries.

L'activation des séries A et B montre que le temps d'activation varie inversement avec la température. L'augmentation de 50°C permet de diminuer le temps de réaction de moitié; c'est donc un gain appréciable. Par contre, l'influence des deux agents d'activation pour une même température, est négligeable.

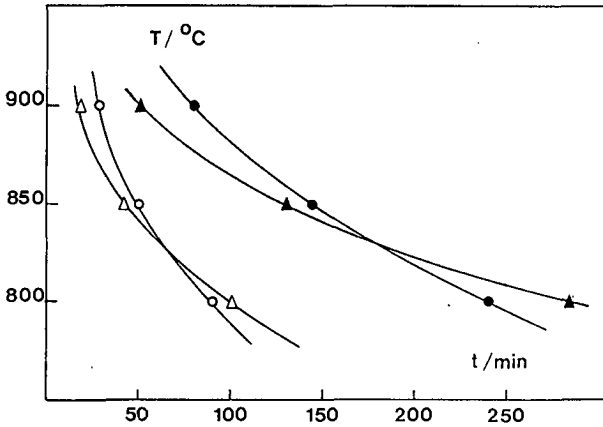


Fig. 6.3. Variation du burn-off en fonction du temps pour l'activation des charbons actifs C-87 des séries A (vide) et B (plein) à différentes températures avec le CO_2 (▲) et H_2O (●)

6.4. Charbon actif CN

Les différents charbons actifs décrits jusqu'ici ont été obtenus à partir de matériaux synthétiques et de matériaux végétaux. Tous ont subi une pyrolyse pour être transformés en charbon brut, tandis que le charbon CN est obtenu à partir de briquettes de charbon naturel. Nous avons concassé les briquettes pour obtenir des granulés d'environ 0.6 à 1.5 mm de diamètre. Nous avons ensuite carbonisé ce charbon, afin d'éliminer les produits volatils qu'il contient encore. La carbonisation est effectuée dans le réacteur de pyrolyse (fig. 5.1.) à 850°C pendant une heure et sous atmosphère d'azote. Nous observons une perte de poids de 57% et la teneur en cendre, après combustion, est de 3.5% par rapport au poids initial.

6.4.1. Activation

Quatre échantillons de charbon CN dégazé ont été activés entre 30 et 120 min avec la vapeur d'eau à 67°C entraînée par un courant d'azote. Nous avons obtenu des burn-offs variant de 24 à 63%.

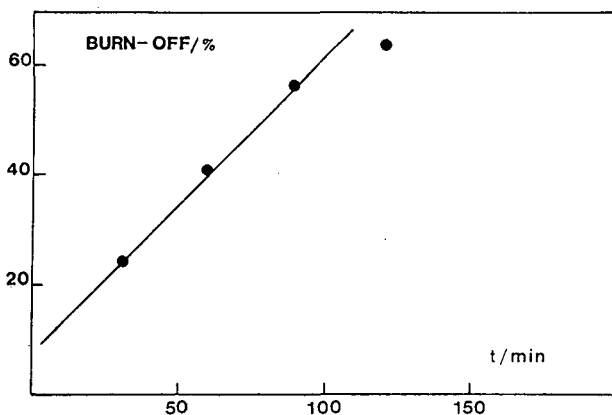


Fig. 6.4. Variation du burn-off en fonction du temps pour l'activation du charbon actif CN à 850°C avec la vapeur d'eau

Nous constatons encore une fois la linéarité entre le temps et le burn-off.

6.5. Conclusion

Les différents modes de pyrolyse que nous avons utilisés pour les charbons FTC, CAF et CN permettent d'obtenir des charbons bruts avec des rendements variant entre 20 et 50%, selon l'origine du précurseur et les conditions choisies. Cela correspond bien aux rendements que l'on peut observer dans la littérature [1,7-8].

Il est nécessaire de prévoir, lors de la pyrolyse, la récupération et le traitement des fractions liquides et de la fumée qui se dégagent. L'odeur dégagée est désagréable et elle ne peut être relâchée sans autre dans l'atmosphère. De plus, les fractions liquides sont visqueuses et elles peuvent encrasser l'appareillage utilisé.

Par contre, le charbon obtenu est propre, homogène et inodore, même pour les échantillons pyrolysés à 450°C et contenant encore des produits qui s'éliminent lors de la carbonisation.

Il est important de relever que le rendement final après carbonisation est le même pour un précurseur donné, quel que soit le processus de pyrolyse choisi. Mais ces différents modes permettent d'obtenir des charbons actifs avec des caractéristiques d'adsorption différentes (c.f. chap. 7.).

L'activation physique avec CO₂ ou la vapeur d'eau se caractérise par une relation linéaire entre le burn-off et le temps de réaction. La relation en \sqrt{t} , observée pour le charbon C-87 et décrite au chap. 1, est une exception. Par contre, l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite sont différentes pour chaque précurseur. La facilité d'oxydation par l'agent d'activation dépend par conséquent du charbon obtenu après la pyrolyse.

Dans le cas de l'activation du charbon FTC, c'est la concentration de vapeur d'eau dans le flux d'azote qui est déterminante. L'augmentation de la température de l'eau (de 56° à 67°C) a permis de diminuer la vitesse de réaction de moitié. Car en augmentant la température, la pression partielle d'eau dans le flux d'azote augmente et le processus d'activation est plus rapide. Au chap. 7.4., nous montrons que l'augmentation de la concentration

d'agent oxydant n'a aucune influence sur les paramètres d'adsorption. Seul le temps d'activation est influencé.

La température a aussi une influence sur le temps, car dans le cas de l'activation du charbon C-87, une augmentation de 800°C à 850°C permet un gain de temps appréciable. Ceci est la conséquence de la loi d'ARRHENIUS qui dit que le rendement d'une réaction dépend fortement de la température et qu'il est proportionnel à $\exp(-E_a/RT)$ où E_a est l'énergie d'activation [46].

La limite de température, entre 800 et 900°C est choisie en fonction du temps d'activation. Car lors de l'activation en dessous de 800°C, le temps d'activation, pour un burn-off moyen de 50%, peut dépasser 4 à 5 heures de réaction. Tenant compte du temps de chauffage et de refroidissement du four, le procédé complet d'activation peut prendre plus d'une journée, ce qui n'est pas souhaitable. Tandis qu'en dessus de 900°C, le temps d'activation est inférieur à une demi-heure et la réaction risque de ne pas être tout à fait homogène entre des charges de charbons différentes.

7. ANALYSES DES DIVERS ECHANTILLONS

7.1. Immersion dans le benzène

Nous déterminons l'enthalpie d'immersion dans le benzène pour tous les échantillons de charbons actifs. Cette valeur est une mesure de la qualité d'adsorption du charbon et, de plus elle s'obtient très rapidement, contrairement aux résultats tirés d'une isotherme qui prend cinq jours et plus. Mais ce n'est qu'une première indication, car elle ne suffit pas pour décrire les paramètres d'adsorption d'un charbon. Par la suite, cette grandeur permet de confirmer les résultats obtenus par l'isotherme et de calculer la surface externe du charbon (chap. 3.).

A la fig. 7.1., nous représentons la valeur de l'enthalpie d'immersion expérimentale dans le benzène à 293.2 K en fonction du burn-off pour des charbons d'origines diverses. L'origine des charbons actifs C-87 (●), FTC (□), CN (○) et CAF-A (▼) est donnée dans le chap. 6. Le charbon BIO (▲) est obtenu à partir de bois d'élagage, le charbon R (X) à partir de noyaux d'olives, le charbon COCO (■) à partir de l'écorce de noix de coco et le charbon UFC (▽) à partir de pelures de banane.

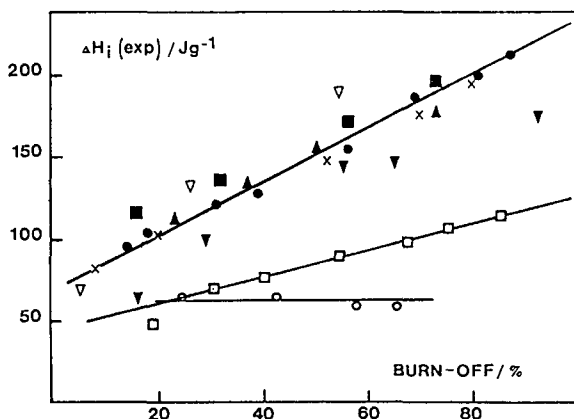


Fig. 7.1. Variation de l'enthalpie d'immersion dans le benzène en fonction du burn-off pour divers charbons actifs

On remarque que l'enthalpie d'immersion expérimentale augmente de manière linéaire avec le burn-off et en plus, de manière très semblable pour tous les charbons d'origine végétale. Par contre pour le charbon FTC d'origine synthétique, la droite se situe plus bas. Pour le charbon CN, d'origine naturelle, on observe une horizontale. La droite obtenue pour chaque série de charbons permet d'obtenir une ordonnée à l'origine (J/g), qui représente la potentialité d'adsorption du charbon de départ, et une pente (Joules par gramme et pourcent) qui représente la facilité d'attaque du charbon par l'agent d'activation.

L'enthalpie expérimentale d'un charbon actif est calculée par [28],

$$\Delta H_1 = (W_o \cdot E_o \cdot \beta \sqrt{\pi} / 2 \cdot V_m) (1 + \alpha T) - h_i \cdot S_e \quad (3.1)$$

Dans cette expression, deux termes varient au cours de l'activation, le produit $W_o \cdot E_o$ et S_e . La variation de la surface externe est souvent peu importante dans le résultat final, car une variation de 0 à 100 m²/g correspond à une correction d'environ 0 - 10 J/g, comparable à l'erreur expérimentale sur ΔH_1 . Le terme $h_i \cdot S_e$ devient par contre important pour des charbons dont la surface externe est supérieure à 200 m²/g et de volume W_o faible.

L'énergie caractéristique E_o est inversement proportionnelle au burn-off [15], tandis que le volume W_o est proportionnel au burn-off (fig. 1.2.). Or la valeur absolue de l'enthalpie d'immersion augmente avec le burn-off, impliquant que les grandeurs déterminantes, dans le calcul de l'enthalpie d'immersion, sont W_o et dans une moindre mesure l'énergie caractéristique E_o , lorsque le volume est faible. Ceci est illustré par la fig. 1.2. où, dans le cas des charbons d'origine végétale, W_o est grand et augmente rapidement en cours d'activation, comme l'enthalpie d'immersion. Par conséquent l'influence de E_o est négligeable. Pour le charbon FTC, W_o étant petit, l'influence de E_o est plus marquée et l'enthalpie d'immersion augmente moins rapidement en fonction du burn-off. Pour le charbon CN, le volume W_o est pratiquement constant en fonction du burn-off, et l'enthalpie reste pratiquement constante sur tout le domaine de burn-off considéré.

Nous avons donné le nom "d'activabilité" à ce phénomène et surtout nous pouvons dire que l'activation physique semble n'avoir aucune influence sur la structure générale du charbon actif. La possibilité qui reste pour influencer radicalement les paramètres d'adsorption d'un charbon actif est la pyrolyse.

7.2. Immersion dans l'eau

Nous avons mesuré l'enthalpie d'immersion dans l'eau à 293.2 K, afin de déterminer le nombre de sites actifs a_o par la relation,

$$a_o = (\Delta H_1(H_2O) - 0.6 \cdot a_m - 0.035 \cdot S_m) / 24.4 \quad (3.6)$$

L'évolution de cette valeur en fonction du burn-off pour des charbons actifs d'origines diverses, est montrée dans la fig. 7.2.

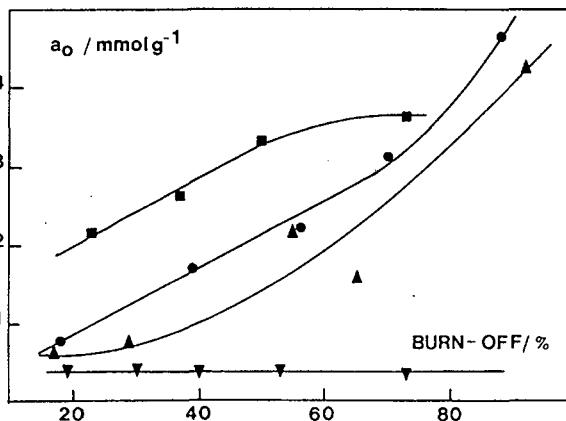


Fig. 7.2. Variation du nombre de sites actifs a_o en fonction du burn-off pour les charbons actifs C-87 (●), BIO (■), CAF-A (▲) et FTC brut (▼)

L'origine du charbon actif a une grande influence sur a_0 . Pour le charbon actif FTC, obtenu à partir de polymères, a_0 reste constant sur tout le domaine du burn-off. Par contre, pour les charbons des séries C-87 et CAF-A, a_0 augmente fortement en fonction du burn-off. Il semble également que a_0 soit indépendant de l'agent d'activation utilisé, car C-87 activé au CO_2 et CAF-A activé à l'eau ont des comportements semblables.

Le charbon actif FTC contient une certaine quantité de sels de Zn [1] qui peuvent réagir avec l'eau ou bloquer les sites actifs par complexation avec le métal. Nous avons lavé les quatre échantillons FTC avec une solution aqueuse de HCl 10% pendant 24 heures. Nous avons ensuite mesuré l'enthalpie d'immersion dans l'eau et nous l'avons comparé à celle des échantillons non lavés.

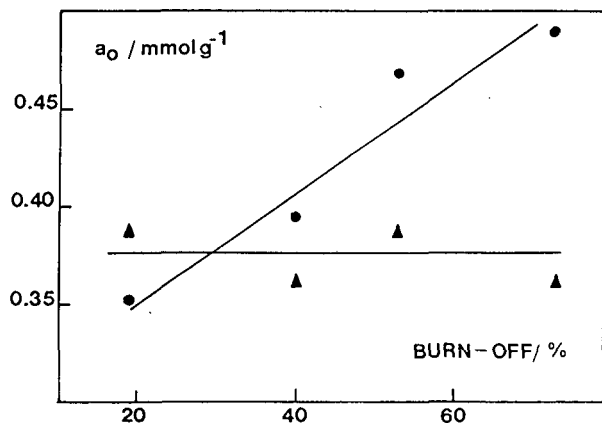


Fig. 7.3. Variation du nombre de sites actifs a_0 en fonction du burn-off calculé par la relation (3.6). Charbon actif FTC brut (▲) et après lavage avec HCl 10% (●)

Nous constatons que pour les échantillons lavés, le nombre de sites actifs a_0 augmente avec le burn-off comme pour les autres séries de charbons que nous avons analysés. Cela suggère que les impuretés contenues dans le charbon actif non lavé ont une chaleur de réaction positive avec l'eau (dissolution) ce qui diminue la valeur de l'enthalpie d'immersion.

7.3. Adsorption de vapeurs de benzène

Les différents échantillons de charbons actifs sont analysés par l'isotherme d'adsorption au benzène à 293.2 K afin de déterminer le volume W_0 des micropores, l'énergie caractéristique E_0 (resp. la largeur moyenne L des micropores) et la surface externe S_e . L'évolution du volume des micropores au cours de l'activation pour des charbons d'origines diverses a déjà été décrite et illustrée (fig. 1.2.). Ces données sont combinées à l'enthalpie d'immersion dans le benzène liquide, pour estimer S_e .

7.3.1. La largeur moyenne des micropores L

Au cours de l'activation, la largeur moyenne des micropores tend à augmenter, mais d'une manière plus imprévisible que le volume. Depuis plusieurs années, une corrélation entre l'énergie caractéristique E_0 ou la constante structurale B et la largeur moyenne des micropores est discutée. Nous proposons la relation,

$$L = 30/E_0 + 5705/E_0^3 + 0.028 \cdot E_0 - 1.49 \quad (2.9)$$

analogue à celle de DUBININ, ou plus simplement,

$$L = 10.8/(E_0 - 11.4) \quad (2.11)$$

Comme nous pouvons observer à la fig 7.4., différents modèles ressortent de la variation de L avec le burn-off. Deux cas limites sont illustrés par la série D de DUBININ [36], un charbon naturel activé à la vapeur d'eau à 850°C, et par notre série C-87 obtenue à partir de charbon de bois activé au CO_2 à 850°C. Le charbon D montre une rapide augmentation de L , suivie d'un plateau vers 1.2-1.4 nm. Pour le charbon C-87, L reste d'abord constant, puis augmente rapidement au-delà d'un burn-off de 40%. Le charbon B, de comportement intermédiaire, a été obtenu par DUBININ [36] à partir du sucre.

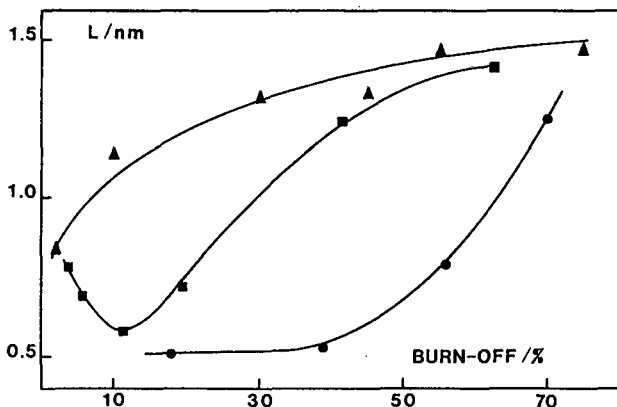


Fig. 7.4. Variation de la largeur moyenne des micropores L avec le burn-off pour les charbons actifs D (▲), B (■) et C-87 (●)

D'autres cas intermédiaires ne sont pas représentés pour la clarté de l'illustration. Ces exemples montrent que le précurseur de départ (sucre, bois, charbon, etc.) a une influence directe sur la microporosité du charbon actif.

Il est important de relever que l'analyse de E_0 ou de B en fonction du burn-off ne permet pas, à elle seule, de mettre en évidence les différentes évolutions de la largeur moyenne L des micropores en cours d'activation illustrées ci-dessus. On constate simplement que E_0 diminue plus ou moins rapidement avec le burn-off.

7.3.2. La surface externe S_e

La surface externe (ou non poreuse) peut être calculée à partir des paramètres de l'isotherme d'adsorption et de l'enthalpie d'immersion. Nous avons examiné au chap. 2.5. les différentes méthodes utilisées et l'accord entre leurs résultats ($\pm 10-15\%$). Il est intéressant d'observer l'évolution de cette surface en fonction du burn-off.

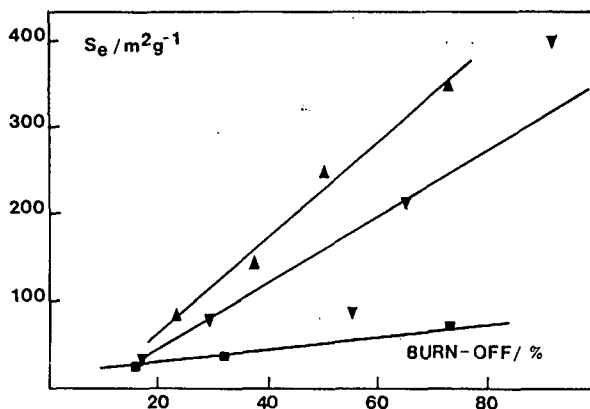


Fig. 7.5. Variation de la surface externe en fonction du burn-off pour les charbons BIO (▲), CAF-A (▼) et COCO (■)

On observe une augmentation régulière de la surface externe, et il est très difficile de prévoir l'ordre de grandeur de cette surface pour les divers précurseurs. On verra que l'agent d'activation, par contre, a une influence sur la surface externe.

7.4. Charbon actif FTC

Nous avons analysé les séries FTC-A et FTC-B par l'adsorption de vapeur de benzène et par l'immersion dans le benzène à 293.2 K. Nous pouvons ainsi comparer les différents paramètres caractéristiques de chaque série.

Pour ces deux séries, la variation de l'enthalpie d'immersion en fonction du burn-off est pratiquement identique.

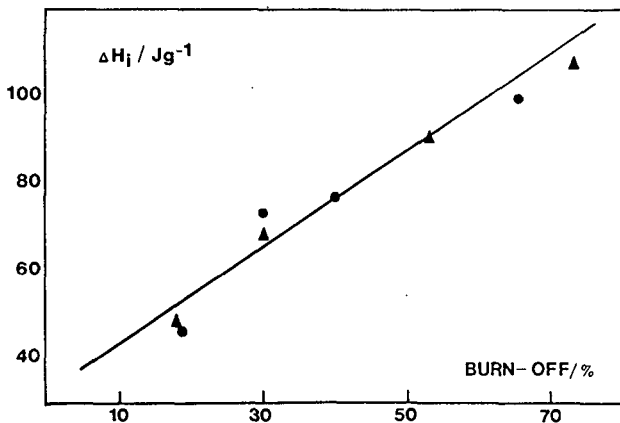


Fig. 7.6. Variation de l'enthalpie d'immersion en fonction du burn-off pour les charbons FTC-A (▲) et FTC-B (●)

Précédemment, nous avons relevé que le volume des micropores était la grandeur déterminante dans le calcul de l'enthalpie d'immersion; dans notre cas, nous constatons que les deux modes de pyrolyse utilisés ne donnent pas de différence.

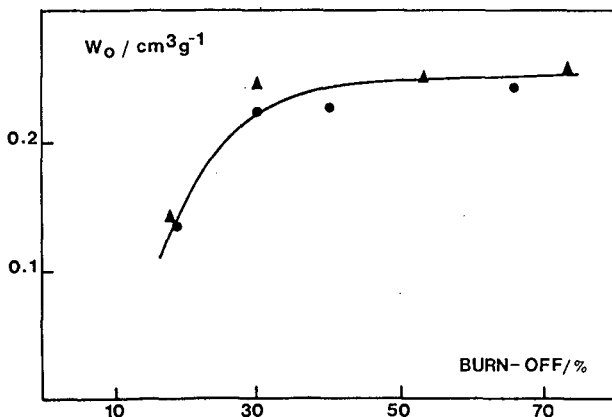


Fig. 7.7. Variation du volume des micropores en fonction du burn-off pour les charbons FTC-A (▲) et FTC-B (●)

Par contre, nous observons que la variation de la largeur moyenne des micropores en fonction du burn-off est influencée par le mode de pyrolyse.

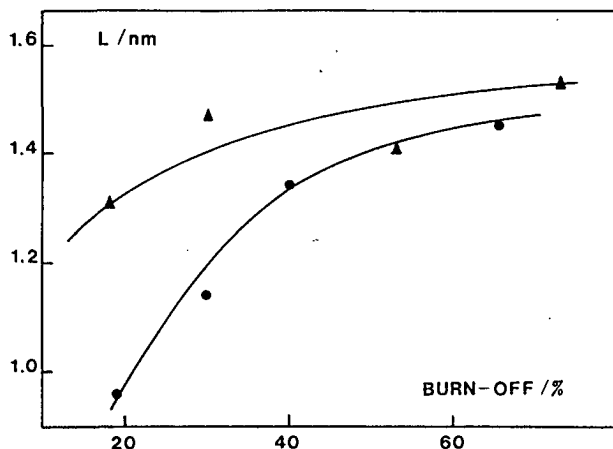


Fig. 7.8. Variation de la largeur moyenne des micropores en fonction du burn-off pour les charbons FTC-A (\blacktriangle) et FTC-B (\bullet)

Dans la série FTC-A, L atteint rapidement un plateau, tandis que la série FTC-B se caractérise par une augmentation moins rapide de L au cours de l'activation.

Comme signalé plus haut, une étude basée sur la variation de W_0 et de E_0 , seule, ne permet évidemment pas de mettre évidence l'évolution de L , ce qui illustre l'importance des relations (2.9) et (2.11).

7.5. Charbon actif CAF

Nous avons analysé les trois séries de charbons actifs CAF-A, CAF-B et CAF-C par l'adsorption de vapeurs de benzène et par l'immersion dans le benzène à 293.2 K.

L'évolution de l'enthalpie d'immersion et du volume des micropores en fonction du burn-off est comparable à celle des différents charbons déjà discutés ci-dessus.

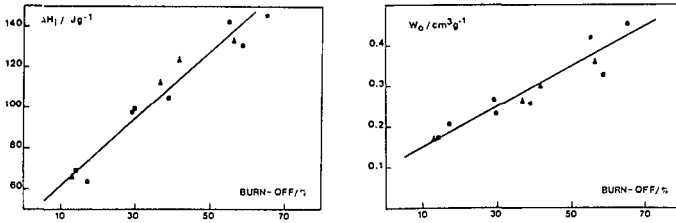


Fig. 7.9. Variation de l'enthalpie d'immersion et du volume des micropores en fonction du burn-off pour les charbons CAF-A (●), CAF-B (▲) et CAF-C (■)

Tenant compte des différentes erreurs expérimentales, il est difficile d'observer l'influence de la pyrolyse sur l'enthalpie d'immersion. La seule grandeur qui donne une indication est la pente de la droite qui représente l'activabilité du charbon. Nous observons une petite différence entre la série CAF-A et CAF-C qui se reporte sur le volume des micropores.

Par contre l'évolution de la largeur moyenne des micropores ne peut pas être prédite à partir des données de l'immersion; seul le traitement de l'isotherme permet d'obtenir cette largeur.

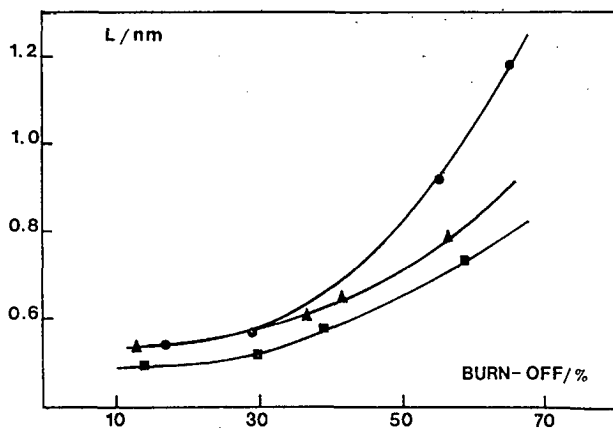


Fig. 7.10. Variation de la largeur moyenne des micropores en fonction du burn-off pour les charbons CAF-A (●), CAF-B (▲) et CAF-C (■)

On constate que l'effet de la pyrolyse n'est pas aussi important que pour le charbon FTC, mais l'augmentation de L pour la série CAF-A, comparable au charbon C-87, est plus prononcée que pour les deux autres séries à partir d'un burn-off de 30%.

7.6. Charbons actifs C-87

Contrairement aux séries précédentes, l'activation de la série A (burn-off de 18%) montre que la température et l'agent d'activation ont peu d'influence sur les paramètres mesurés.

Tableau 7.1. Variation des paramètres d'adsorption et d'immersion des charbons de la série A (burn-off 18%)

Activation	t min	W_o cm ³ /g	E_o kJ/mol	L nm	S_e m ² /g	$\Delta H_1(C_6H_6)$ J/g
800°/H ₂ O	90	0.246	32.2	0.51	105	105.08
850°/H ₂ O	50	0.251	32.4	0.51	88	110.26
900°/H ₂ O	28	0.239	32.0	0.51	72	100.22
800°/CO ₂	100	0.251	33.3	0.49	35	100.34
850°/CO ₂	42	0.215	32.4	0.51	150	104.00
900°/CO ₂	18	0.250	33.3	0.49	59	102.39

Les temps d'activation des échantillons, étant relativement courts, il n'est pas possible d'observer une influence sur les différents paramètres. Nous avons par conséquent préparé une série de charbons moyennement activés, avec un burn-off d'environ 50-57%.

Tableau 7.2. Variation des paramètres d'adsorption et d'immersion des charbons de la série B (burn-off 50-57%)

Activation	t min	W_o cm ³ /g	E_o kJ/mol	L nm	S_e m ² /g	$\Delta H_1(C_6H_6)$ J/g	burn-off %
800°/H ₂ O	240	0.438	22.7	0.95	182	155.82	50
850°/H ₂ O	144	0.456	21.7	1.06	153	151.78	55
900°/H ₂ O	80	0.478	21.4	1.09	222	160.77	57
800°/CO ₂	280	0.381	28.2	0.61	33	154.74	57
850°/CO ₂	130	0.415	24.7	0.79	27	153.69	56
900°/CO ₂	50	0.461	24.0	0.84	52	156.29	53

L'influence de l'agent d'activation et de la température est bien marquée dans ce cas, et les différences de burn-off entre les échantillons sont trop faibles pour expliquer une telle variation. Le volume des micropores W_o est plus grand lorsque le charbon est activé avec la vapeur d'eau, mais l'augmentation de la température tend à diminuer la différence entre les deux agents d'activation.

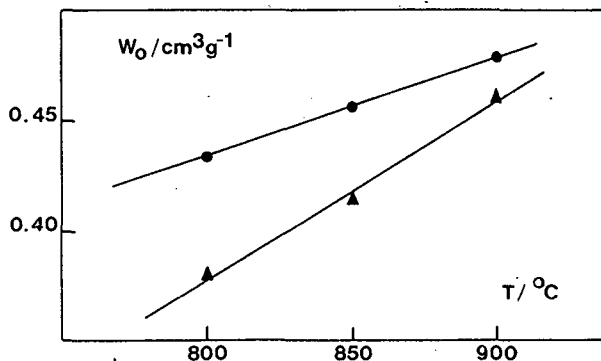


Fig. 7.11. Variation du volume W_0 des micropores en fonction de la température pour la série B (burn-off 50-57%) activée avec le CO_2 (▲) et la vapeur d'eau (●)

La largeur moyenne L des micropores est fortement influencée par l'agent d'activation utilisé et dans une moindre mesure, par la température. TOMKOW [17] a montré que le dioxyde carbone développait principalement des micropores de L inférieur à 1.5 nm, contrairement à la vapeur d'eau qui développe des méso et des macropores. Nos travaux montrent que la différence de porosité résultant des traitements à la vapeur d'eau et au dioxyde de carbone est déjà marquée dans le domaine des micropores ($L < 1.5$ nm), L est nettement plus grand (d'environ 0.3 nm) lorsque l'échantillon est activé avec la vapeur d'eau pour une même température. L'influence de la température est la même pour les deux agents d'activation et l'augmentation de L tend à se stabiliser au-dessus de 850°C .

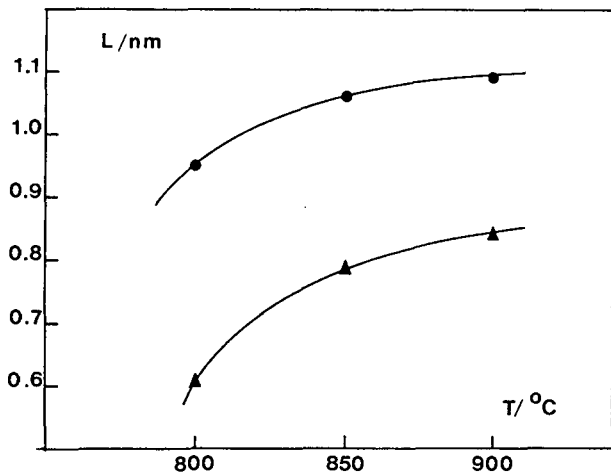


Fig. 7.12. Variation de la largeur moyenne L des micropores en fonction de la température pour la série B (burn-off 50-57%) activée avec le CO₂ (▲) et la vapeur d'eau (●)

L'agent d'activation influence également le développement de la surface externe S_e : l'activation au CO₂ produit une surface externe relativement petite entre 30 et 50 m²/g et la température n'a pas une grande influence sur cette surface. Par contre, l'activation à la vapeur d'eau met en évidence une augmentation importante de cette surface, par rapport à l'activation par le CO₂. Cette différence augmente fortement avec la température et à 900°C, la surface externe est quatre fois plus grande après activation à la vapeur d'eau, qu'après activation au CO₂.

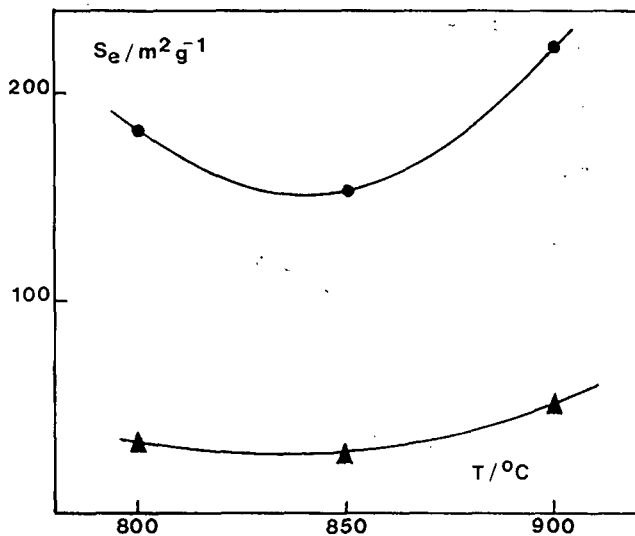


Fig. 7.13. Variation de la surface externe S_e en fonction de la température pour la série B (burn-off 50-57%) activée avec le CO_2 (▲) et la vapeur d'eau (●)

Nous avons déterminé la distribution dW/dL de la microporosité pour les deux échantillons activés à 800°C et pour les deux autres activés à 900°C , afin d'illustrer la différence de la largeur moyenne L des micropores entre les modes d'activation. La distribution est calculée par la relation (4.11).

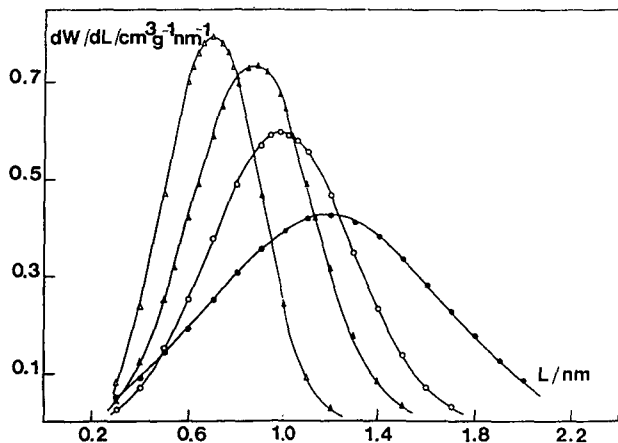


Fig. 7.14. Distribution dW/dL de la micro-porosité pour les échantillons activés à la vapeur d'eau (\circ , \bullet) et au CO_2 (Δ , \blacktriangle)   800 C (vide) et 900 C (plein)   un même burn-off

En plus de l'augmentation de la largeur moyenne L des micropores, l'activation à la vapeur d'eau conduit à une microporosité très hétérogène; à 900 C elle recouvre tout le domaine de la microporosité (0.3-2.0 nm). L'activation au CO_2 , par contre, produit une distribution beaucoup plus étroite et comparable à celle de certains charbons industriels considérés comme des tamis moléculaires (fig. 7.15.).

De manière à montrer la qualité de certains de nos échantillons, nous avons comparé la distribution dW/dL du charbon activé au CO_2 à 900 C (burn-off 53%) avec le charbon actif industriel CM qui a été caractérisé dans nos laboratoires [43].

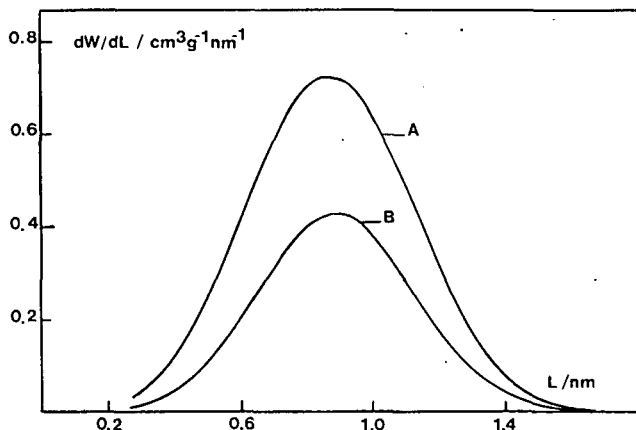


Fig. 7.15. Distribution dW/dL calculée par la relation (4.11) pour le charbon C-87 activé avec le CO_2 à 900°C (A) et du charbon CM (B)

Nous constatons à nouveau que la relation "St-Gamma" (4.11) permettant de calculer la distribution de la microporosité d'un charbon actif à partir des données de l'adsorption statique, conduit à de bons résultats, par comparaison avec la distribution expérimentale obtenue par immersion dans des liquides de tailles moléculaires différentes (chap. 4.1.).

Notre charbon actif C-87 (burn-off 53%) est intéressant du point de vue pratique: on constate qu'en plus d'une distribution étroite comparable à celle du charbon CM, avec une largeur moyenne d'environ 0.8 nm, le volume totale des micropores est pratiquement le double.

7.7. Charbon actif CN

Nous avons analysé les différents échantillons par l'adsorption de vapeurs de benzène et par l'immersion dans le benzène à 293 K. L'enthalpie d'immersion, pratiquement constante (fig. 7.1.), a le même comportement que le volume W_0 en fonction du burn-off.

Tableau 7.3. Variation des paramètres d'adsorption et d'immersion des charbons CN

Burn-off	W_o cm ³ /g	E_o kJ/mol	L nm	S_o m ² /g	$\Delta H_1(C_6H_6)$ J/g
24	0.168	21.5	1.08	148	66.27
41	0.137	23.3	0.90	241	65.88
56	0.126	20.4	1.23	266	59.96
63	0.116	18.3	1.59	285	59.07

La largeur L évolue de manière semblable à celle du charbon D de DUBININ [36] provenant de l'activation à la vapeur d'eau d'un charbon naturel. Pour ce dernier, L est recalculé par la relation (2.9) à partir des données de DUBININ pour la constante structurale B, valant $(0.01915/E_o)^2$. Les deux séries sont représentées dans la fig. 7.16.

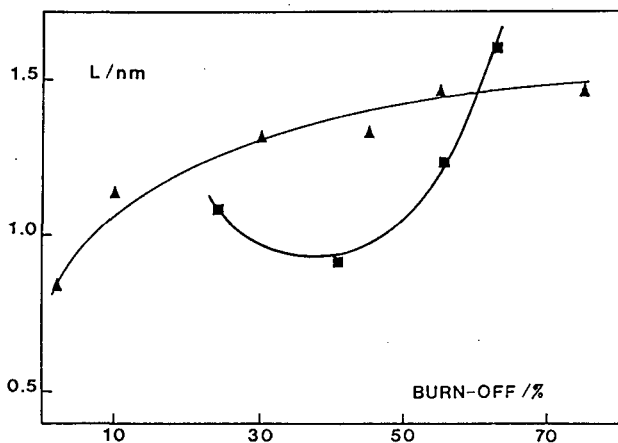


Fig. 7.16. Variation de la largeur moyenne L en fonction du burn-off pour les charbons actifs D (▲) et CN (■)

Dans le cas de la série CN, le volume W_0 est petit; mais la surface externe est relativement élevée.

L'activation semble mettre en évidence les pores créés lors de la carbonisation, puis semble oxyder la surface de carbone de manière perpendiculaire aux feuillettes carbonés, sans créer de nouveaux pores. Ce mécanisme semble aussi favoriser l'augmentation de la surface externe au détriment du volume des micropores.

7.8. Distribution de la microporosité

La distribution de la microporosité peut être obtenue à partir de l'isotherme d'adsorption (rel. 4.10. et 4.11.) ou par la calorimétrie d'immersion (rel. 4.1.). L'accord entre ces deux techniques est bon [43].

Il est intéressant de comparer l'allure générale de la distribution de la microporosité obtenue par la relation 4.11. pour différents charbons actifs. Le point de comparaison entre les différentes courbes est la largeur à mi-hauteur h (nm) de la courbe.

Tableau 7.4. Comparaison du volume W_0 , de la largeur moyenne L et de la largeur à mi-hauteur h de la distribution pour différents charbons actifs

Charbon actif	W_0 cm ³ /g	L nm	h nm
CAF-B-41.5	0.302	0.64	0.50
CM	0.252	0.75	0.54
XC-72	0.059	1.02	0.79
U-103	0.330	1.18	1.09
C-87-B (800°/CO ₂)	0.381	0.61	0.47
(900°/CO ₂)	0.461	0.84	0.60
(800°/H ₂ O)	0.438	0.95	0.70
(900°/H ₂ O)	0.478	1.09	1.09

La largeur à mi-hauteur h n'est pas indépendante de la largeur moyenne L des micropores; les deux paramètres ont une augmentation monotone comme c'est illustré à la fig. 7.17.

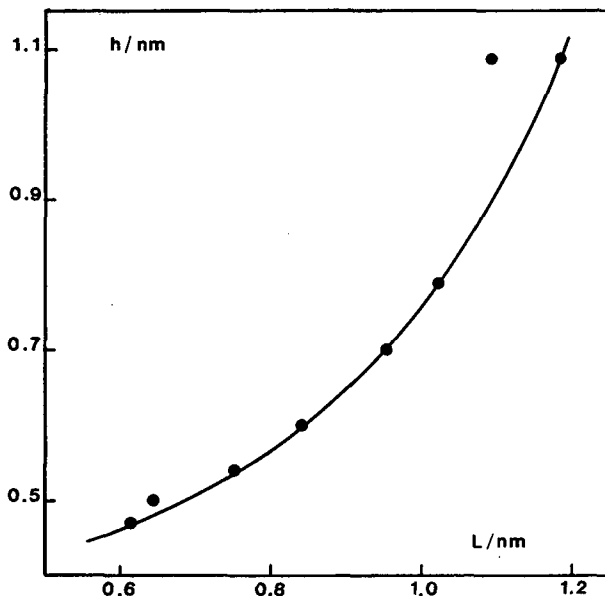


Fig. 7.17. Variation de la largeur à mi-hauteur h de la distribution de la microporosité en fonction de la largeur moyenne L des micropores

Quels que soient l'origine du charbon actif et le mode d'activation choisi, la largeur moyenne L des micropores définit l'évasement de la distribution dW/dL de la microporosité.

7.9. Conclusion

L'enthalpie d'immersion expérimentale dans le benzène à 293 K est influencée par l'origine du charbon actif et non par le mode de préparation (fig. 7.1.). Cette grandeur augmente linéairement avec le burn-off, guidée par la variation du volume W_0 au cours de l'activation.

Le nombre de sites actifs a_o , indépendant du mode d'activation choisi, est influencé par la présence d'impuretés inorganiques (sous forme de sel) dans le charbon, car la dissolution du sel dans l'eau dégage une énergie qui est positive ou négative, selon la nature du sel, et qui, par conséquent, modifie l'enthalpie d'immersion.

La largeur moyenne L des micropores, au cours de l'activation, dépend de l'origine du charbon actif. Les charbons d'origine végétale (C-87 et CAF) et ceux d'origine naturelle (D et CN) donnent les deux courbes extrêmes que l'on peut observer lors de l'activation (fig. 7.4.).

Le mode de pyrolyse n'a aucune influence sur l'enthalpie d'immersion $\Delta H_1(C_6H_6)$, sur le volume W_o et sur la surface externe S_e . Seule la largeur L est influencée par le mode choisi. L'allure générale de la courbe en fonction du burn-off n'est pas modifiée (fig. 7.8. et 7.10.). On observe que si la température de pyrolyse est plus basse (450°C par rapport à 600°C) et que les fractions liquides sont distillées, la largeur L augmente moins rapidement en fonction du burn-off pour la série FTC-B. Par contre pour la série CAF-C, la température de pyrolyse est de 600°C et les fractions liquides ne sont pas distillées, pourtant la largeur L augmente moins rapidement que celle des séries CAF-A et CAF-B. Le point commun entre la pyrolyse de la série FTC-B et celle de la série CAF-C, est la vitesse de chauffage du four de 33°/min (lente).

Par contre, le mode d'activation (température/agent) influence les paramètres d'adsorption. Lorsque la température augmente, le volume W_o et la largeur L sont augmentés. Le volume W_o , la surface S_e et la largeur L , pour une même température, sont plus grands après l'activation à la vapeur d'eau par rapport à celle au CO_2 (tableau 7.2.).

CONCLUSION

CONCLUSION

Les travaux décrits dans cette thèse montrent qu'il est possible d'obtenir une image assez précise de la structure poreuse d'un charbon actif, à l'aide de différentes techniques de mesure basées sur l'adsorption gaz-solide et la calorimétrie d'immersion.

Le traitement DR de l'isotherme d'adsorption au benzène à 293 K permet d'obtenir le volume W_0 des micropores et l'énergie caractéristique E_0 . Nous avons montré qu'il existe une relation simple entre E_0 et la largeur moyenne L des micropores (rel. 2.11).

La surface externe S_m est obtenue à partir de différents traitements de l'isotherme d'adsorption et de la décomposition de l'enthalpie d'immersion.

La distribution dW/dL de la microporosité est obtenue soit expérimentalement par immersion dans des liquides organiques de taille moléculaire croissante, soit par calcul à partir de l'isotherme d'adsorption en utilisant la relation "St-Gamma". L'accord entre les deux techniques est bon.

L'immersion dans une solution aqueuse de caféine est une technique simple qui permet de caractériser la surface totale d'un charbon, avec des pores relativement larges ($L > 0.6-0.7$ nm).

Ainsi, on connaît le profil plus ou moins exact de la structure poreuse d'un charbon actif et on peut étudier l'influence de la préparation des charbons sur les différents paramètres d'adsorption.

La pyrolyse ne permet d'influencer que la largeur moyenne L des micropores. Dans les différentes méthodes de préparation utilisées, il ressort que la grandeur déterminante est la vitesse de chauffage du four. Lorsque la vitesse est importante (200°C/min), la largeur L est plus grande pour un même burn-off que si la vitesse de chauffage est plus lente (33°C/min).

L'activation physique permet de faire varier tous les paramètres d'adsorption, en fonction de la température et de l'agent d'acti-

vation choisi. Lorsque la température augmente, tous les paramètres augmentent, selon la loi d'ARRHENIUS. L'utilisation de la vapeur d'eau montre que le charbon actif obtenu est plus hétérogène qu'un charbon activé au CO_2 , pour un même burn-off et une même température d'activation. Le volume W_0 , la largeur L et la surface externe S_0 étant plus grand, la distribution dW/dL de la microporosité est déplacée vers un L plus grand et recouvre un domaine plus étendu.

On a montré avec ce travail qu'il est possible de cerner la structure poreuse d'un charbon actif à l'aide de différentes techniques et de quelle manière il est possible de préparer un charbon actif avec les caractéristiques d'adsorption désirées.

ANNEXES

ANNEXE I

Liste des symboles et leur signification

a_o	: nombre de sites primaires d'adsorption (mol/g)
a_s	: quantité adsorbée limite (mol/g)
A	: potentiel d'adsorption selon POLANYI (kJ/mol)
A_m	: surface d'une molécule adsorbée (m^2)
B	: constante structurale de l'équation DR (K^{-2})
E_o	: énergie caractéristique d'adsorption (kJ/mol)
f_c	: facteur de calibration du calorimètre ($V \cdot s/J$)
h	: largeur à demi-hauteur de la distribution dW/dL (nm)
h_1	: enthalpie d'immersion spécifique (J/m^2)
ΔH	: enthalpie d'immersion absolue (J)
ΔH_1	: enthalpie d'immersion (J/g)
K	: grandeur reliant L à E_o ($nm \cdot kJ/mol$)
L	: largeur des pores en forme de fente (nm)
m	: masse de charbon (g)
n	: exposant de l'équation DA
N_a	: quantité adsorbée (mol/g)
N_{a_m}	: quantité adsorbée à la monocouche (mol/g)
p	: pression (mmHg)
P	: parachore
R	: constante des gaz parfaits
S_{BET}	: surface BET d'un solide (m^2/g)
S_c	: surface cumulative obtenue à partir des histogrammes dW/dL plus S_e (m^2/g)
S_e	: surface externe d'un solide (m^2/g)
S_{m1}	: surface microporeuse d'un solide (m^2/g)
S_{p1c}	: surface du thermogramme obtenu lors de l'immersion ($V \cdot s$)
S_t	: surface totale (micropore et externe) d'un solide (m^2/g)
t	: temps (min)
T	: température (K ou °C)
V_m	: volume molaire d'un liquide (cm^3/mol)
W	: volume d'adsorbat dans les pores (cm^3/g)
W_o	: volume total des micropores (cm^3/g)

α : coefficient de dilatation thermique (deg^{-1})
 β : coefficient d'affinité de l'équation DR
 γ : tension superficielle d'un liquide (dyn/cm^2)
 δ : écart-type d'une gaussienne
 Δ : demi-largeur d'une gaussienne
 ρ : densité d'un liquide (g/ml)

ANNEXE II

Caractéristiques des liquides utilisés dans ce travail [34,43]

Liquide	L nm	α $10^{-3}K^{-1}$	β	$-h_1$ mJ/m ²	Vm cm ³ /g
Dichlorométhane	0.33	1.34	0.66	152	64.02
Benzène	0.41	1.24	1.00	114	88.91
Cyclohexane	0.54	0.96	1.04	101	108.10
Tetrachlorure de carbone	0.63	1.22	1.05	115	96.50
1,5,9-Cyclo- dodecatriène	0.76	0.76	1.90	103	182.02
α -Pinène	0.68/0.80	1.02	1.70	110	158.75
Perchlorocyclo- pentadiène	0.75/0.88	1.17	1.91	110	159.30
Tetrabutyl urée	0.93	0.85	3.50	118	283.34
Tetraisopropyl Orthotitanate	1.05	2.23	3.31	205	294.57
Tetrabutyl Ortho- titanate monomer	1.30	0.52	3.83	167	340.36
Tri-2,4-xylyl- phosphate	1.50	0.66	4.05	160	360.04

ANNEXE III

Caractéristiques des solides utilisés dans ce travail

Charbon	burn-off %	W_o cm^3/g	E_o kJ/mol	L nm	S_e m^2/g	$\Delta H_1(\text{C}_6\text{H}_6)$ J/g
FTC-A	18	0.144	19.8	1.31	98	49.56
	30	0.245	18.9	1.47	101	69.15
	53	0.250	19.2	1.41	236	91.23
	73	0.256	18.6	1.53	443	108.06
FTC-B	19	0.135	22.6	0.96	70	46.74
	30	0.223	21.0	1.14	105	73.64
	40	0.226	19.6	1.34	141	77.34
	65	0.241	19.0	1.45	407	99.76
CAF-A	17	0.207	30.7	0.54	30	63.63
	29	0.267	29.7	0.57	78	97.69
	55	0.420	23.1	0.92	86	142.30
	65	0.455	20.7	1.18	213	145.38
CAF-B	13	0.172	30.9	0.54	23	66.47
	37	0.266	28.3	0.61	95	112.94
	41.5	0.302	27.5	0.64	107	124.04
	56	0.362	24.8	0.79	182	133.66
CAF-C	14	0.174	33.5	0.49	30	69.06
	30	0.232	32.1	0.52	58	99.47
	39	0.259	29.2	0.58	75	105.25
	58	0.329	25.7	0.73	125	130.91
CN	24	0.168	21.5	1.08	148	66.27
	41	0.137	23.3	0.90	241	65.88
	56	0.126	20.4	1.23	266	59.96
	63	0.116	18.3	1.59	285	59.07

Les caractéristiques des charbons actifs C-87 (série A et B) sont décrites dans le chapitre 7.6.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Y. SAEKI & G. SUZUKI, Rubber Age, 33 (1976)
- [2] K. PRABHAKAR, R.C. MAHESHWARI & O.P. VIMAL, Agricultural Wastes 17, 313 (1986)
- [3] M. SADAKATA, K. TAKAHASHI, M. SAITO & T. SAKAI, Fuel 66, 1667 (1987)
- [4] G.L. STIMELY & P.R. BLANKENHORN, Wood and Fiber Science 17, 477 (1985)
- [5] X. DEGLISE & P. MAGNE, Biomass, Jonh Wiley & Sons, 221, New-York, 1987
- [6] P.H. BRUNNER & P.V. ROBERTS, Carbon 18, 217 (1980)
- [7] D.M. MACKAY & P.V. ROBERTS, Carbon 20, 95 (1982)
- [8] M. SMISEK & S. CERNY, Active Carbone, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1970
- [9] C. GIAVARINI, Fuel 64, 1331 (1985)
- [10] R.C. BANSAL, J.B. DONNET & H.F. STOECKLI, Active Carbone, Marcel Dekker, New-York - Basel, 1988
- [11] M.M. DUBININ & E.D. ZAVERINA, Dokl. Akad. Naud. SSSR 65, 295 (1949)
- [12] P.L. WALKER Jr., F. RUSINKO Jr. & L.G. AUSTIN, Advances in Catalysis, tome XI, Academic Press, New-York, 1959
- [13] F. KAPTEIJN & J.A. MOULIJN, Carbon ans Coal Gasification, (Edité par J.L. FIGUEIREDO et J.A. MOULIJN), 291-360, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, 1986
- [14] D.M. MACKAY & P.V. ROBERTS, Carbon 20, 105 (1982)

- [15] L. BALLERINI, travail de diplôme, Neuchâtel (1986)
- [16] H.F. STOECKLI, L. BALLERINI & S. DE BERNARDINI, Proceeding of Carbon 88, Newcastle (1988)
- [17] K. TOMKOW, T. SIEMIENIEWSKA, F. CZECHOWSKI & A. JANKOWSKA, Fuel 56, 121 (1977)
- [18] S. BRUNAUER, L.S. DEMING, W.S. DEMING & E. TELLER, J. Am. Chem. Soc 62, 1723 (1940)
- [19] F. GOLDMAN & M. POLANYI, Z. Phys. Chem. 132, 321 (1928)
- [20] M. POLANYI & K. WELKE, Z. Phys. Chem. 132, 371 (1928)
- [21] M.M. DUBININ & D.P. TIMOFEEV, Dokl Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 55, 137 (1947)
- [22] M.M. DUBININ & E.D. ZAVERINA, Zh. Fiz. Khim. 72, 319 (1950)
- [23] M.M. DUBININ & E.D. ZAVERINA, Zh. Fiz. Khim. 23, 1129 (1949)
- [24] L.V. RADUSHKEVICH, Zh. Fiz. Khim. 23, 1410 (1949)
- [25] M.M. DUBININ & H.F. STOECKLI, J. Colloid Interface Sci. 75, 34 (1980)
- [26] H.F. STOECKLI, L. BALLERINI & S. DE BERNARDINI, Carbon 27, 501 (1989)
- [27] F. KRAEHENBUEHL, Thèse de Doctorat, Neuchâtel (1983)
- [28] H.F. STOECKLI & F. KRAEHENBUEHL, Carbon 19, 353 (1981)
- [29] H.F. STOECKLI & F. KRAEHENBUEHL, Carbon 22, 297 (1984)
- [30] H.F. STOECKLI, M. FRAGNIERE, D. HUGUENIN, M. DEPRAZ & L. BALLERINI, Carbon 26, 915 (1988)

- [31] D.J. SUTOR, Acta Cryst. 11, 453 (1958)
- [32] D. HUGUENIN, Travail de diplôme, Neuchâtel (1988)
- [33] H.F. STOECKLI, F. KRAEHEBUEHL & D. MOREL, Carbon 21, 589 (1983)
- [34] F. KRAEHEBUEHL, H.F. STOECKLI, A. ADDOUN, P. EHRBURGER & J.B. DONNET, Carbon 24, 483 (1986)
- [35] R.W. INNES, J.R. FRYER & H.F. STOECKLI, Carbon 27, 71 (1989)
- [36] M.M. DUBININ & T.I. IZOTOVA, Zh. Fiz. Khim. 39, 2796 (1965)
- [37] U. HUBER, H.F. STOECKLI & J.P. HOURIET, J. Colloid Interface Sci. 67, 195 (1978)
- [38] H.F. STOECKLI, J. Colloid Interface Sci. 59, 184 (1977)
- [39] M. JARONIEC & J. CHOMA, Carbon 26, 747 (1988)
- [40] H.F. STOECKLI, F. KRAEHEBUEHL, L. BALLERINI & S. DE BERNARDINI, Carbon 27, 125 (1989)
- [41] H.F. STOECKLI, Carbon 27, 962 (1989)
- [42] I.S. GRADSHTEYN & I.M. RHYZHNIK, Table of Integrals, Series and Products, Academic Press, New-York, 1980
- [43] H.F. STOECKLI, P. REBSTEIN & L. BALLERINI, Carbon 28, 907 (1990)
- [44] C. PULGARIN, Certificat de Chimie analytique et de l'environnement, Genève (1988)
- [45] C. MASONI, Travail de diplôme, Neuchâtel (1989)
- [46] P.W. ATKINS, Physical Chemistry, 2ème édition, 923, Oxford University Press, Oxford, 1982

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 $c/c_0 \cong 0.1$. 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

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

and for the aqueous solutions of caffeine

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

The comparison of the individual values of ΔH_i 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]

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

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
$\Delta H_i(C_6H_6)$ (J/m ²)	0.114	0.139	0.124	0.121	0.122	0.132	0.109
$\Delta H_i(\text{caf}/H_2O)$ (J/m ²)	0.116	0.119	0.110	0.098	0.108	0.129	0.113
$\Delta H_i(H_2O)$ (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_o (kJ/mol)	22.0	20.0	16.6	18.7
W_o (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),

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

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_o usually smaller than 22-24 kJ/mole. This approach will also provide much needed data to establish a firm correlation between E_o 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).

RECENT DEVELOPMENTS IN THE DUBININ EQUATION

H. F. STOECKLI, F. KRAEHNBUHEL, L. BALLERINI, and S. DE BERNARDINI
Chemistry Department of the University, CH-2000 Neuchâtel, Switzerland

Abstract—A combination of techniques—mainly immersion calorimetry and adsorption from the vapor phase—provides independent data for the assessment of micropore sizes and their distribution in relation to parameters E_0 and n of the Dubinin–Astakhov (D–A) equation. It is shown that carbons described by the Dubinin–Radushkevich (D–R) equation ($n = 2$) present some heterogeneity, which can be expressed in terms of contributions from true molecular-sieve carbons with $n = 3$.

Key Words—Micropores sizes and distributions, immersion calorimetry, Dubinin–Astakhov, active carbon.

1. INTRODUCTION

Dubinin's theory for the filling of micropores is expressed, in its modern formulation, by the general equation of Dubinin and Astakhov.

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

where W represents the volume of the adsorbate condensed in the micropores at temperature T and relative pressure p/p_0 ; W_0 is the total volume of the micropores accessible to the given adsorbate, $A = RT \ln(p_0/p)$ and n , β , and E_0 are specific parameters of the system under investigation. The so-called affinity coefficient β is a shifting factor that depends only on the adsorbative and by convention $\beta(C_6H_6) = 1$. On the other hand, the characteristic energy E_0 and exponent n depend only on the micropore system. It has been shown experimentally that in the case of active carbons, n varies practically from 3 to 1.5, as the micropore system becomes more heterogeneous[1,2]. It has also been confirmed recently[3], on the basis of adsorption and immersion[4] techniques, that $n = 3$ for true molecular-sieve carbons having homogeneous micropore systems near 0.5 and 0.7 nm, respectively. However, it must be emphasized that the determination of the exact value of n becomes increasingly difficult in the domain $n > 2.5$, the accuracy of the fit to eqn (1) depending on the accuracy of the experimental data and on the domain of relative pressures. For this reason, the choice of $n = 2$, corresponding to the original equation of Dubinin and Radushkevich is often justified when representing the adsorption of vapors by average active carbons and over a limited range of pressures.

From a theoretical point of view, it can be shown[5] that exponent n is related to the width of the distribution curve of the adsorption energy, derived from the D–A eqn (1). It appears that the curve becomes sharper as n increases from 1.5 to 3, which implies an increase in the homogeneity of the micropore system, in agreement with simple model calculations[6] based on slit-shaped micropores.

The characteristic energy E_0 of eqn (1) appears to be an inverse function of the average pore size, as suggested by the adsorption of molecules of different sizes from the vapor and the liquid phase. On the basis of preliminary data, Dubinin and Stoekli[1] suggested the relation

$$E_0 = k/x \quad (2)$$

between the characteristic energy and the average half-width x of the slit-shaped pores, where

$$k = 13.03 - 1.53 \cdot 10^{-5} \cdot E_0^{1.5} \quad (3)$$

Equation (1) had been suggested[1,7] by the empirical relation

$$E_0 \cdot R_s = 14.8 \pm 0.6 \text{ kJ} \cdot \text{nm}/\text{mole} \quad (4)$$

based on independent data for the characteristic energy E_0 [8] and for the gyration radius R_s of the micropores obtained from the small-angle scattering of x-rays (SAXS)[9].

Since R_s depends on the principal dimensions of the slit-shaped pore, it is not necessarily equal to its half-width x . As Dubinin[7] suggested, eqns (2) and (4) become equivalent if $R_s \cong 0.8x$, on average.

Equation (3), and the hypothesis according to which the value $n = 2$ corresponds to a homogeneous system of micropores, have been used by different authors to describe heterogeneous micropore systems[1,7,10–12]. However, in view of recent observations based on adsorption and immersion techniques[3] and on electron microscopy[13], a more refined picture has emerged. We shall, therefore, examine critically the current assumptions and the limitations implied by the relatively limited experimental evidence available at the present time.

2. CORRELATION BETWEEN CHARACTERISTIC ENERGY AND PORE WIDTH

This important correlation, expressed by eqns (3) and (4), has already been discussed by different au-

thors[1,14,15]. Dubinin also showed that the amount of water adsorbed near $p/p_0 = 0.6$ was often in good agreement, when expressed in term of an equivalent monolayer, with the geometrical surface area S_{mi} of slit-shaped micropores given by

$$S_{mi}(\text{m}^2/\text{g}) = \frac{W_0(\text{cm}^3/\text{g})}{x(\text{nm})} \cdot 10^3 = \frac{E_0 W_0}{k} \cdot 10^3 \quad (5)$$

However, since the shape of the water isotherm depends on the number of hydrophilic centers on the carbon[16,17], Dubinin's correlation only holds when the centers cover 5 to 10% of the surface. Furthermore, the assumption that the amount of water adsorbed at $p/p_0 = 0.6$ corresponds exactly to the monolayer capacity of the micropore walls, was derived from experiments with Spheron 950, a nonporous carbon black (as shown in ref. [17], this assumption does not hold for another carbon black, Vulcan 3, where the hydrophilic centers represent approximately 5% of the surface area).

The need for independent experimental evidence is therefore obvious, in order to establish a clear correlation between the characteristic energy E_0 and the average pore width L (or the half-width $x = L/2$). Whereas E_0 and W_0 are readily available from adsorption experiments, L can be obtained either from molecular-sieve experiments, from high-resolution transmission electron microscopy, or from W_0 and independent assessment of S_{mi} , through eqn (5).

In principle, S_{mi} can be determined directly from SAXS[18,19], from the adsorption of helium at different temperatures, and from the selective adsorption of organic molecules from aqueous and other solutions (methylene blue, for example, to be described in detail later). The water adsorption isotherm is a possible source of information, with the limitation mentioned above.

Table 1 provides data for E_0 and L for seven microporous carbons. The pore width L was obtained by at least one independent method, and sometimes by two or more, which provided a check for self-consistency. As a general example, let us consider carbon CS, with a relatively homogeneous micropore system of average pore width L close to 0.65 to 0.70 nm, as suggested by molecular-sieve experiments. The adsorption of benzene vapors at 293 K leads to $E_0 = 24.7$ kJ/mole and $W_0 = 0.35$ cm³/g, and consequently the geometrical area of the micropore walls should be near 1100 m²/g. The adsorption

of helium in the region of Henry's law leads to 1020 m²/g and a value of 1030 m²/g is obtained from water adsorption at $p/p_0 = 0.6$ (a good agreement in this case).

For carbons where L is larger than 0.7 to 0.8 nm, the pore widths can no longer be assessed from molecular-sieve experiments and it is recalculated from S_{mi} , obtained ideally from different types of experiments (helium, SAXS, and the preferential adsorption of flat organic molecules from aqueous solutions, as in the case of carbon U-02).

Our experimental data for L and E_0 was fitted to an empirical relation, eqn (6),

$$L(\text{nm}) = 25/E_0 + 328/E_0^2 - 0.02 \cdot E_0 - 1.20 \quad (6)$$

As illustrated by Table 1, this equation provides a better fit for the new data presented in Table 1 than the earlier relation based on eqns (2) and (3).

It is interesting to note that both best fits predict somewhat larger values for L near 0.7 to 0.9 nm, than obtained experimentally. However, it should be kept in mind that the experimental error on L is of the order of 5 to 10% and that the model of slit-shaped micropores implied by eqn (5) is oversimplified. As the present time, a linear interpolation based on the experimental data of Table 1 is sufficient to assess the average pore width L corresponding to a given value of the characteristic energy E_0 .

3. THE ASSESSMENT OF HETEROGENEITY

It has been assumed previously that the D-R equation corresponded to homogeneous micropore systems, as observed in the case of water adsorption by Na and Ca bentonites, examined by adsorption and X-ray techniques[20] (each discrete stage of adsorption, characterized by a fixed value of the d_{mi} spacing, is described by a D-R isotherm).

However, recent molecular-sieve experiments[3, 21] have shown that there exists some degree of heterogeneity in the case of active carbons described by the D-R equation, as illustrated by the histogram of Fig. 1. As mentioned earlier, careful adsorption and calorimetric experiments shows that truly homogeneous systems correspond to exponent $n = 3$ in eqn (1). The adsorption of benzene by MSC-5 and MSC-7 leads to characteristic energies E_0 of 27.6 and 24.0 kJ/mole ($n = 3$) and consequently constant $K = E_0/L$ varies from 14 to 17 nm · kJ/mole.

Table 1. Data for the correlation between the average pore width L and the characteristic energy E_0 of different active carbons

Carbon	D	M-5	C-35	M-51	CS	C-400	N-125
E_0 (kJ/mole)	37	35.6	30.0	27.1	24.7	21.8	20.0
L (nm) exp	0.45	0.50	0.60	0.64	0.70	1.10	1.3
L (nm) eqn (6)	0.46	0.47	0.60	0.71	0.84	1.07	1.27
L (nm) = $2x$ eqns (2)(3)	0.45	0.50	0.72	0.84	0.96	1.13	1.25

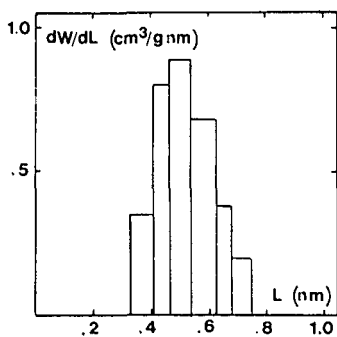


Fig. 1. The micropore distribution of carbon CEP-18 (CO₂ activation to 18% burnoff).

In agreement with the earlier hypothesis[1,8,10], according to which adsorption by a heterogeneous micropore system can be treated as a sum of contributions from homogeneous elements, the D-R equation becomes

$$W_i(p/p_0) = \sum W_{in} \exp [-(A/\beta E_{in})^2] \quad (7)$$

Alternatively, we could use an integral with simple distribution functions for dW/dE or dW/dL (As suggested by preliminary calculation[3]. Gaussian functions are good first choices to generalize the Dubinin-Radushkevich or the Dubinin-Stoeckli eqns, with $n = 3$).

As illustrated by Fig. 2, the direct summation over the volume elements W_{in} of Fig. 2 and an average value $K = 14.5$ kJ/mole leads to an overall adsorption isotherm for N₂O which agrees, within experimental error, with the isotherm measured at 293 K. Similar agreements were found for other carbons[3] with average micropore sizes $L < 0.7$ to 0.8 nm, and for which the D-R equation is followed over a relatively large range of the variable $y = (T/\beta)^2 \log^2(p_0/p)$.

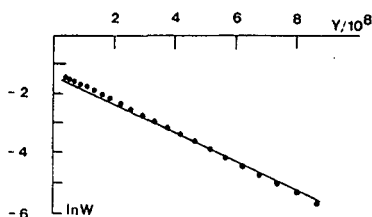


Fig. 2. The logarithmic representations (D-R plots) of the experimental adsorption isotherm of N₂O on carbon CEP-18 at 293 K (—) and of the calculated isotherm (●) obtained from eqn (7) and the histogram of Fig. 1. Variable $y = (T/\beta)^2 \log^2(p_0/p)$ and $\beta = 0.46$.

As expected, the fit is not improved by using various curves (Maxwellian, Gaussian) instead of histograms, owing to the experimental error on the isotherms[10].

4. DISCUSSION

The new experimental evidence presented above provides a better understanding of the physical meaning of parameters n and E_0 of the Dubinin-Astakhov eqn (1), in particular for a practical assessment of microporosity based on the classical D-R equation.

The observation that a truly homogeneous system corresponds to values of n close to 3, in agreement with theoretical predictions, strengthens the background of Dubinin's theory, but at the same time some earlier assumptions must be partly revised. As a direct consequence, it must be accepted that the analysis of heterogeneity in terms of integral transforms based on the D-R equation ($n = 2$) will not lead to the exact spread of the micropore dimensions. This applies in particular to systems regarded as relatively homogeneous and for which E_0 is usually larger than 22 to 23 kJ/mole.

An obvious generalization is one based on eqn (7), with simple and practical (e.g., Gaussian) distribution functions and $n = 3$. This approach also requires new and accurate data for the corresponding quantity $K = E_0 L$ (without this information, the distribution functions have little meaning).

At the present stage, it must be emphasized that experimental evidence is still limited and our assessment of heterogeneity still relies on relatively simple profiles, provided by molecular-sieve experiments[3,21] and by electron microscopy[13]. It is, therefore, too early to distinguish between the merits of distributions resulting from sophisticated theoretical modeling.

REFERENCES

1. M. M. Dubinin and H. F. Stoeckli, *J. Colloid Interface Sci.* 75, 34 (1980).
2. G. Finger and M. Bülow, *Carbon* 17, 87 (1979).
3. F. Krachenbuehl, H. F. Stoeckli, A. Addoun, P. Ehrburger, and J. B. Donnet, *Carbon* 24, 483 (1986).
4. H. F. Stoeckli and F. Krachenbuehl, *Carbon* 19, 353 (1981); *ibid.* 22, 297 (1984).
5. H. F. Stoeckli, *Carbon* 19, 325 (1981).
6. H. F. Stoeckli, A. Lavanchy, and F. Krachenbuehl, In *Adsorption at the Gas-Solid and Liquid Solid Interface* (Edited by J. Rouquérol and K. S. W. Sing), Elsevier, Amsterdam (1982).
7. M. M. Dubinin, *Carbon* 23, 373 (1985).
8. T. I. Izotova and M. M. Dubinin, *Zh. Fiz. Khimii* 39, 2796 (1965).
9. M. M. Dubinin and G. M. Plavnik, *Carbon* 2, 26 (1964); *ibid.* 6, 183 (1966).
10. H. Huber, H. F. Stoeckli, J. Ph. Houriet, *J. Colloid Interface Sci.* 67, 195 (1978).
11. M. Rozwadowski and R. Wojsz, *Carbon* 22, 363 (1984); *ibid.* 24, 451.
12. M. Jaroniec and R. Madey, *Carbon* 25, 579 (1987).

13. R. Innes, J. Fryer, and H. F. Stoeckli. *Carbon*, in press.
14. M. M. Dubinin, *Carbon* **18**, 355 (1980); **21**, 359 (1983).
15. B. McEnaney, *Carbon* **25**, 69 (1987).
16. H. F. Stoeckli, F. Kraehenbuehl, and D. Morel, *Carbon* **21**, 589 (1983).
17. F. Kraehenbuehl, C. Quellet, B. Schmitter, and H. F. Stoeckli, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **82**, 3439 (1986).
18. A. Guinier and B. Fournet. In *Small-Angle Scattering of X-rays*. Wiley, New York (1955).
19. A. Janosi and H. F. Stoeckli, *Carbon* **17**, 465 (1979).
20. F. Kraehenbuehl, H. F. Stoeckli, F. Brunner, G. Kahr and M. Müller-Vonmoos, *Clay Mineral* **22**, 1 (1987).
21. H. F. Stoeckli, F. Kraehenbuehl, A. Lavanchy, and U. Huber, *J. Chim. Phys., Phys.-Chim. Biol.* **81**, 785 (1984).

On the evolution of micropore widths and areas in the course of activation

(Received 16 November 1988; accepted in revised form 23 March 1989)

Key Words - Carbonization, activation, micropore width and area

It is well known that in the course of activation the micropore volume W_0 of carbonaceous materials increases and its dependence on the degree of burn-off can be obtained easily from the traditional Dubinin-Radushkevich plot of the nitrogen or benzene adsorption isotherm.

During activation, the size of the micropores also tends to increase, although in a less predictable way than their volume, as shown below. For carbons with pore-widths L , not exceeding 0.7-0.8 nm, the distribution of W with L , dW/dL , can be obtained from a series of adsorption and immersion experiments with molecules of known critical dimensions [1,2]. However, industrial carbons are usually characterized by relatively large micropores ($L > 0.8$ -1 nm) and the assessment of their average pore-width rests largely on the so-called characteristic energy E_0 of Dubinin's theory, or its older equivalent, the structural constant B . The existence of a correlation between E_0 and B and pore dimensions has been postulated for many years, but only recently have quantitative relations been proposed [3-5]. Earlier correlations were based on the gyration radius of the micropores, for which experimental data was available, but later it appeared that the accessible pore-width L was a better concept. On the basis of a number of independent determinations [1,2], including the selective adsorption of caffeine from aqueous solutions [7], we suggest the following expression,

$$L \text{ (nm)} = 30/E_0 + 5705/E_0^3 + 0.028 E_0 - 1.49 \quad (1)$$

relating L , the average width of ideally slit-shaped pores, to the characteristic energy E_0 given in kJ/mol. Eqn (1) is in good agreement with an earlier expression [6], but it can be used over an extended range of pore-widths (from 0.45 to 2.5 nm, approximately), with an uncertainty of 5 to 10 per cent. For $L < 0.45$ -0.50 nm ($E_0 > 35$ -37 kJ/mol), the simple relation $L = 16.5/E_0$ applies.

Eqn(1) is a useful tool for the assessment of the average micropore sizes of industrial carbons on the basis of a single adsorption isotherm (C_6H_6 at 298 K, for example). It can also be used for the study of activation itself, where it provides useful information on the evolution of L , and on the influence of the starting material. This is illustrated by the study of different activation series obtained in our laboratory, and by the examination of earlier data of Dubinin et al. [8,9] for the activation of various carbons by CO_2 and H_2O near 800-900 °C.

As shown in figures 1 and 2, different patterns emerge for the change in L with the degree of burn-off. The limiting cases are illustrated by Dubinin's series D [9], a natural coal activated with H_2O , and our series C-87, obtained from soft wood (barbecue charcoal) activated with CO_2 at 850 °C. The former shows a rapid increase in L , followed by a plateau near 1.2-1.4 nm. For the carbons of series C-87, on the other hand, L

increases rapidly beyond a burn-off of 40 per cent. Intermediate cases, not shown for the sake of clarity, have also been observed.

There is no doubt that the precursor (sugar, wood, coal, etc.) has a direct influence on the microporosity of the final material, but the carbonization stage also plays a role (see figure 2). In the present example we investigated the result of H_2O activation at 900 °C, on carbons prepared from the same precursor (rubber), but carbonized under different conditions. The first carbon was obtained by carbonization at 600 °C (2 hours), without removing the light liquid fractions. The subsequent activation produced series FTC-A with a plateau for L , starting already at low degrees of burn-off (curve A). This profile is similar to that of Dubinin's series D. The second carbon was prepared by carbonization at 450 °C (2 hours), but with the removal

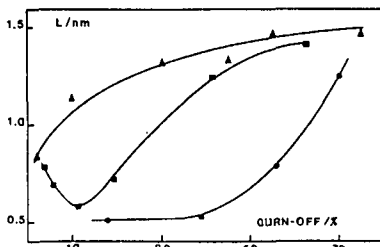


Figure 1. The variation of the average pore-width L with the burn-off for the carbons of series D (▲), B (■) and C-87 (●).

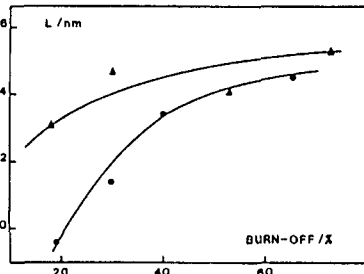


Figure 2. The variation of the average pore-width L with the burn-off for carbons FTC-A (▲) and FTC-B (●).

of the initial light fractions by distillation. The resulting series, FTC-B, shows a different profile, with a slower increase in the pore-width L (curve B). Although the development of the average micropore widths are different, series FTC-A and B show an almost identical increase in W_0 with the degree of burn-off. It follows that a study based on the increases of W_0 and E_0 (or B) alone would not reveal the differences between the two series (This was the case in Dubinin's earlier investigations, where the variation of the structural constant B did not suggest the differences shown in figure 1).

The combination of L with W_0 leads to the approximate area of the slit-shaped micropores, S_{mi} , given by [1]

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

This area is a function of W_0 and L , and the examples shown in figures 1-2 suggest that the evolution of S_{mi} and S_{BET} will not be identical in the course of activation (The latter area is closely related to the monolayer equivalent of W_0). This point is illustrated by figure 3, which shows the variation of S_{BET} and S_{mi} of carbon C-87, as a function of the burn-off. The fact that at first S_{BET} is smaller than S_{mi} , can be explained by the limited pore-width L , which restricts the number of layers of adsorbate (C_6H_6 vapours at 298 K). The two areas are equal for a burn-off of approximately 60 %, where the average pore-width $L = 0.7-0.8$ nm (figure 1). Statistically, at this stage two layers of benzene can be adsorbed and both walls of the micropores are covered. For higher burn-offs, where L grows rapidly, the number of equivalent monolayers increases and S_{BET} no longer corresponds to the actual surface of the walls. It follows, that a good agreement would be found only for a series of carbons where L remains near 0.6-0.8 nm.

Further details, and in particular the influence of the precursor and its preparation on the microporous texture, will be published later.

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

H. F. STOECKLI
L. BALLERINI
S. DE BERNARDINI

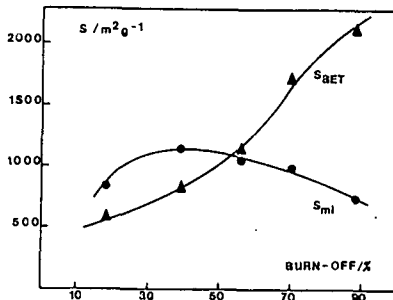


Figure 3. The evolution of the BET surface area (C_6H_6 ; 293 K) and of the true micropore surface S_{mi} for carbon C-87, as a function of burn-off.

REFERENCES

1. R.C. Bansal, J.B. Donnet and H.F. Stoeckli, *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York - Basel (1988).
2. F. Kraehenbuehl, H.F. Stoeckli, A. Addoun, P. Ehrburger and J.B. Donnet, *Carbon*, 24, 483 (1986).
3. M.M. Dubinin and H.F. Stoeckli, *J. Colloid Interface Sci.*, 75, 34 (1980).
4. B. McEnaney, *Carbon*, 25, 69 (1987).
5. M.M. Dubinin, *Carbon*, 26, 97 (1988).
6. H.F. Stoeckli, L. Ballerini, S. De Bernardini and F. Kraehenbuehl, *Carbon*, 27, (in press).
7. H.F. Stoeckli, M. Fragniere, S. Huguenin, M. Depraz and L. Ballerini, *Carbon*, 26, 915 (1988).
8. M.M. Dubinin and E.D. Zaverina, *Zhurnal Fiz. Khimii*, 29, 1262 (1950).
9. T.I. Izotova and M.M. Dubinin, *Zhurnal Fiz. Khimii*, 39, 2796 (1965).

LETTERS TO THE EDITOR

On the assessment of microporosity in active carbons, a comparison
of theoretical and experimental data

(Received 28 March 1990; accepted in revised form 15 June 1990)

Key Words - Micropore distributions, heterogeneous active carbons

We have recently shown (1) that the overall adsorption isotherm (1), given below, provides a good description of the micropore distribution of active carbons. This is in agreement with adsorption and immersion experiments carried out with vapours and liquids whose molecular dimensions vary between 0.35 and 0.8 nm (2). Owing to the fact that most industrial active carbons are heterogeneous and have a substantial fraction of micropores in the range of 1 - 2 nm, direct experimental evidence for the validity of the model has so far only been provided for the initial part of the distribution ($L < 0.8$ nm). Indirect evidence is provided by the agreement between the calculated micropore surface area and the value obtained by the selective adsorption of caffeine from aqueous solutions (3). However, further experimental data is needed to provide reliable standards for routine work (4) and for the use of eqn (1), to derive micropore distributions from isotherms. In the present note, we illustrate this point and we show how the range of molecular sieve experiments can be extended to approximately 1.5 nm, by using a variety of liquids with nearly spherical molecules.

It is now established that micropore systems corresponding to a linear Dubinin - Radushkevich plot are not as homogeneous as thought previously (4,5). Consequently, we suggested the use of an integral transform with a core equation of the Dubinin Astakhov type with $n = 3$, instead of $n = 2$ as used by Jaroniec and Choma (6). The resulting overall isotherm is

$$\theta(\Lambda) = \left(\frac{a}{a + (A/\beta K_0)^3} \right)^v \quad (1)$$

with the underlying normalized distribution of the micropore-width L ,

$$f(L) = 3 \cdot L^{(3v-1)} \cdot a^v \cdot \exp[-aL^3] / \Gamma(v) \quad (2)$$

$\Lambda = RT \ln(P_0/P)$; β is the so-called affinity coefficient of the adsorbate; a , v and K_0 are adjustable parameters, where K_0 is related to E_0 and to the average pore-width of the system through $L = K_0/E_0$.

As shown earlier (1), eqns (1) and (2) lead to a good description of the micropore distributions for carbons following the Dubinin - Radushkevich equation. On the basis of independent determinations involving molecular sieve effects (described previously [1,2] and in the present work) and/or the surface area of the ideally

slit-shaped micropores (SAXS and the selective adsorption of caffeine from aqueous solutions [1,3]), the following relations can now be used in the range $0.4 < L < 2$ nm,

$$E_0 \text{ (kJ/mol)} = (10.8/L) + 11.4 \quad (3)$$

$$K \text{ (nm} \cdot \text{kJ/mol)} = 10.8 + 11.4 \cdot L \quad (4)$$

E_0 being the value derived from the DR eqn. It also follows that $K \text{ (nm} \cdot \text{kJ/mol)} = 10.8 + 123.1/(E_0 - 11.4)$.

Eqns. (3) and (4) can replace earlier and more complicated correlations (7). As pointed out in ref. (1), it is assumed that in eqn (1) K_0 is constant for a given system of micropores and it corresponds to the average pore-width L , related to E_0 of the DR adsorption isotherm.

We used a variety of liquids with nearly spherical molecules (see table 1), whose average critical dimension L can be estimated from molecular models and consequently a wider range of microporosity can now be investigated experimentally by immersion calorimetry. However, it is important to stress that the critical dimension L may not reflect the exact pore-width, since L corresponds to the average dimension of the molecule (Van der Waals diameters) obtained by minimizing its energy. Moreover, it is assumed that the density in the adsorbed state is equal to that of the pure liquid. Systematic errors may therefore be introduced in the assessment of micropore sizes.

The experiments were performed with three industrial active carbons and one microporous carbon black. Their main characteristics are given in table 2. Figs. 1-4 show the good agreement which can be obtained between the experimental distribution (histograms) and the distribution (curves) recalculated from extended adsorption data for C_6H_6 and N_2O near 293 K, by using eqns (1) and (2). This means that reliable information on the micropore distribution of typical active carbons can be obtained by either technique, but the external surface area S_e has to be considered in the calorimetric approach (2). The fundamental relation used here is

$$\Delta h_i \text{ (J/g)} = \beta E_0 W_0 (1 + \alpha T) \sqrt{\pi} / 2V_m + h_i S_e \quad (5)$$

Strictly speaking, in the case of bulky molecules E_0 should be replaced by an effective value E_0' , smaller than E_0 and corresponding to the larger pore sizes seen by these molecules, as implied by eqn (3).

Table 1

List of Recommended liquids to be used as molecular probes in immersion calorimetry. L represents the estimated critical dimension and h_i is the specific enthalpy of wetting of the external surface (see ref. [2,4])

Liquid	L [nm]	α [$10^{-3}K^{-1}$]	β	$-h_i$ [J/m ²]	V_m [cm ³ /mol]
Methylene Chloride	0.33	1.34	0.66	0.152	64.02
Benzene	0.41	1.24	1.00	0.114	88.91
Cyclohexane	0.54	0.96	1.04	0.101	108.10
Carbon Tetrachloride	0.63	1.22	1.05	0.115	96.50
1,5,9-cyclododecatriene	0.76	0.76	1.90	0.103	182.02
α -Pinene	0.68/0.80	1.02	1.70	0.110	158.75
Perchlorocyclopentadiene	0.75/0.88	1.17	1.91	0.110	159.30
Tetrabutyl Urea	0.93	0.85	3.50	0.118	282.34
Tetraisopropyl Ortho Titanate	1.05	2.23	3.31	0.205	294.57
Tetrabutyl Ortho Titanate monomer	1.30	0.52	3.83	0.167	340.36
Tri-2, 4 xyllyphosphate	1.50	0.66	4.05	0.160	360.04

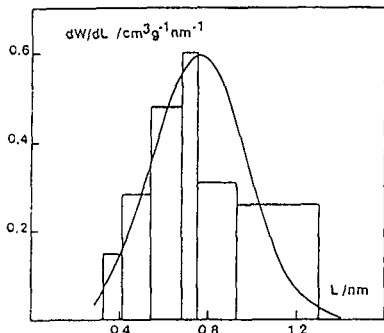


Figure 1. Carbon CAF-A (41.5% burn-off in H₂O at 850°C)

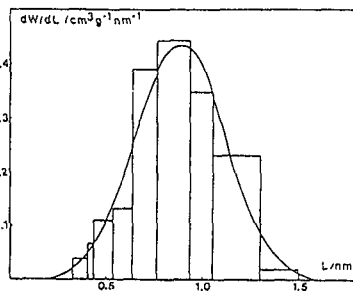


Figure 2. Carbon CM

However, as suggested by model calculation, this correction is not very important as far as the differential curve $\Delta W/\Delta L$ is concerned; in the case of carbon U-103 for example (see figure 4), for the largest molecular probe used ($L > 1.5$ nm) E_0 should be near 17.5 kJ/mol, against 20.6 kJ/mol for a molecule like benzene, which sees the entire micropore system (Table 1). The effect on the real height of the last block of the histogram (1.3 - 1.5 nm) is not very large since E_0 is effectively 18 kJ/mol for the preceding molecule, seeing $L > 1.3$ nm. It appears that from a practical point

of view a satisfactory histogram can be obtained from eqn (5) by using the same value of $E_0 = 20.6$ kJ/mol with all liquids. Formally, the histogram can be refined, but it must be pointed out that the accuracy of the techniques described here is limited by the uncertainties in the molecular dimensions and in the independent assessments of the micropore surface areas, used to establish the basic correlation between E_0 and L . The uncertainty in the micropore distribution may therefore be as high as 10 percent or more, but a reasonable characterization of typical active carbons is now possible

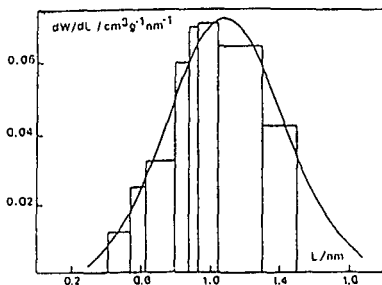


Figure 3. Microporous carbon black XC-72

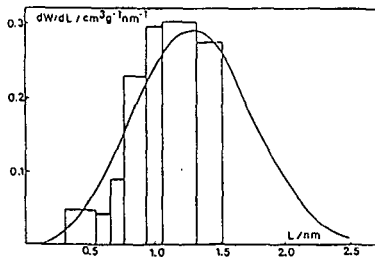


Figure 4. Carbon U-103

Table 2

Main characteristics of the carbons shown in figs 1-4, derived from adsorption and immersion experiments. The surface of the micropores S_{mi} has been calculated from the distribution (2), by assuming slit-shaped pores

Carbon	E_0 (KJ/mol)	W (cm ³ /g)	S_{ext} (m ² /g)	L (nm)	S_{mi} (m ² /g)
CAF-A-41.5	27.5	0.316	102.0	0.64	884.0
CM	26.2	0.252	28.0	0.75	608.0
XC-72	22.0	0.059	107.0	1.02	120.0
U-103	20.6	0.330	60.0	1.18	575.0

by two different techniques. The only restriction observed so far seems to be in the case of very strongly activated carbons, showing yet unexplained deviations in calorimetry and possibly due to deformations in the micropore structure, caused by the liquids [8], or by changes in the geometry of these pores which are not necessarily slit-shaped.

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

H.F. STOECKLI
P. REBSTEIN
L. BALLERINI

REFERENCES

1. H.F. Stoeckli, *Carbon* 27, 962 (1990).
2. R.C. Bansal, J.B. Donnet and H.F. Stoeckli, *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York - Basel (1988), chap. 3.
3. H.F. Stoeckli, M. Fragnière, D. Huguenin, M. Depraz and L. Ballerini, *Carbon* 26, 915 (1990).
4. H.F. Stoeckli, *Carbon* 28 (1990).
5. F. Krachenbuehl, H.F. Stoeckli, A. Addoun, P. Ehrburger and J.B. Donnet, *Carbon* 24, 483 (1986).
6. M. Jaroniec and J. Choma, *Carbon* 26, 747 (1988).
7. H.F. Stoeckli, L. Ballerini, and S. De Bernardini, *Carbon* 27, 501 (1989).
8. H.F. Stoeckli, A. Perret and Ph. Mena, *Carbon* 18, 443 (1980).