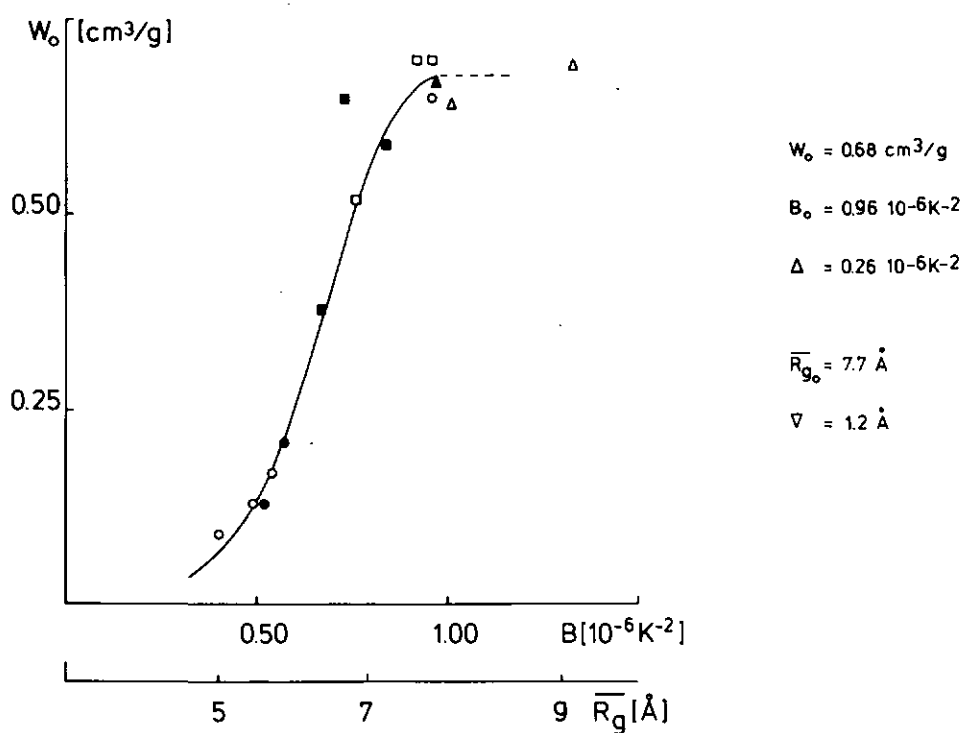


CONTRIBUTION A L'ETUDE STRUCTURALE DES CHARBONS ACTIFS
 DETERMINATION DE L'HETEROGENEITE DES SYSTEMES DE MICROPORES
 PAR LES METHODES DE L'ADSORPTION GAZ-SOLIDE



THÈSE PRÉSENTÉE À LA FACULTÉ DES SCIENCES PAR
 JEAN-PHILIPPE HOURIET
 INGÉNIEUR CHIMISTE DIPLÔMÉ DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
 POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Contribution à l'étude structurale des
charbons actifs.

de Monsieur Jean-Philippe Houriet

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

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

Messieurs les professeurs F. Stoeckli,
W. Form et J.B. Donnet (Mulhouse)

autorise l'impression de la présente thèse sans exprimer
d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, le 4 janvier 1979

Le doyen : *J.P. Schaer*

J.-P. Schaer

A Celine

Les recherches présentées ici ont été effectuées au Département de Chimie Physique de l'Université de Neuchâtel, sous la direction de Monsieur le Professeur H.F. Stoeckli, auquel nous exprimons toute notre reconnaissance pour les conseils et le soutien précieux qu'il a bien voulu nous prodiguer.

Nous tenons à remercier Monsieur le Docteur U. Huber pour son aimable et utile collaboration, tout particulièrement en ce qui concerne l'interprétation de nos résultats par ordinateur.

Nous exprimons toute notre gratitude à Madame le Docteur H. Stoeckli-Evans, qui nous a fait bénéficier de son expérience dans les domaines des rayons X et de la programmation.

Tous nos remerciements vont à Messieurs les Professeurs W. Form, F. Persoz, B. Kübler et P. Banderet, ainsi qu'à Monsieur le Docteur K. Brugger, à Messieurs R. Pressl-Wenger et L. Chollet pour l'aide qu'ils nous ont apportée dans leur sphère d'activité.

Nous ne saurions oublier les collaborateurs anciens ou présents du Département de Chimie Physique. Nous voulons citer Madame E. Roy, Messieurs les Docteurs A. Perret et B. Powell, Messieurs F. Sollberger, D. Morel et J.P. Masset, qui ne furent pas que des collègues, mais aussi des amis.

Tous ceux qui, de près ou de loin, ont permis la réussite de ce travail, méritent notre témoignage.

Remercions aussi le Département Cantonal de l'Instruction Publique pour l'octroi d'un poste partiel d'assistant.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

PREFACE	1
SYMBOLES UTILISES	4

PARTIE THEORIQUE

1.1. INTRODUCTION	17
1.2. L'EQUATION DE DUBININ-RADUSHKEVICH ET SA GENERALISATION	21
1.2.1. La théorie du potentiel d'adsorption de POLANYI et l'équation de DUBININ-RADUSHKEVICH (D-R)	21
1.2.2. La théorie du remplissage du volume des micropores (TVFM)	26
1.2.3. Application de l'équation de DUBININ-RADUSHKEVICH dans différents domaines de température	28
1.2.4. Le coefficient d'affinité ou de similarité β	30
1.2.5. La constante structurale B	34
1.2.6. La généralisation de l'équation de DUBININ-RADUSHKEVICH, l'équation D-R-S	36
1.2.7. L'équation D-K-R (DUBININ-KAGANER-RADUSHKEVICH)	46
1.2.8. Divers emplois de la théorie de POLANYI et de l'équation D-R	47
1.3. LA METHODE DE GREGG-LANGFORD	49
1.4. LA CHROMATOGRAPHIE GAZ-SOLIDE (GSC)	51
1.4.1. Généralités	51
1.4.2. L'isotherme d'adsorption "chromatographique"	51
1.4.3. La chaleur d'adsorption isostérique à recouvrement nul	53

1.4.4. Potentiels d'adsorption, forme et largeur moyenne des micropores	54
1.4.5. L'analyse frontale	58
1.5. RAYONS X ET MICROSCOPIE ELECTRONIQUE	60
1.5.1. La diffusion des rayons X	60
1.5.2. Dimensions cohérentes dans la nappe graphitique (diamètre moyen et hauteur de l'empilement classiques)	64
1.5.3. Corrections et normalisation	66
1.5.4. La méthode des petits angles	69
1.5.5. La microscopie électronique à transmission	74

PARTIE EXPERIMENTALE

2.1. ADSORPTION STATIQUE	79
2.2. ADSORPTION DYNAMIQUE	81
2.3. DIFFUSION AUX GRANDS ANGLES (RAYONS X)	83

RESULTATS ET DISCUSSIONS

ADSORPTION STATIQUE

3.1. L'HETEROGENEITE DES SYSTEMES DE MICROPORES DES CHARBONS ACTIFS	89
3.1.1. Mise en évidence	89
3.1.2. Application de l'équation généralisée D-R-S	94
3.1.3. Mélanges de charbons	99
3.1.4. Emploi de sondes moléculaires	103

3.1.5. Confirmation de l'hétérogénéité par l'adsorption dynamique	104
3.1.6. Contribution de la microscopie électronique	106
3.2. L'EQUATION GENERALISEE D-R-S ET LA THEORIE DU REMPLISSAGE DU VOLUME DES MICROPORES (TVFM)	111
3.2.1. Equation généralisée D-R-S et équation de DUBININ-ASTAKHOV (D-A)	111
3.2.2. Le volume molaire de l'adsorbat: $V_m - V_m^*$	118
3.3. IMPORTANCE ET INFLUENCE DE LA SURFACE EXTERNE	125
3.4. CALCUL D'ERREUR	129
3.5. DETERMINATION DE LA DISTRIBUTION $w_0 = f(B)$ PAR LA METHODE SIMPLE	130
3.6. LE TAMIS MSC-V ET SON DOUBLE SYSTEME DE MICROPORES	132
3.7. COURBES CARACTERISTIQUES	134
3.8. LA METHODE DE ROSS ET OLIVIER	135
3.9. L'EQUATION BET MODIFIEE	137
3.10. CHALEUR D'ADSORPTION ISOSTERIQUE	139
3.11. CONSTANTE DE HENRY	141
3.12. CHARBONS ACTIVES F6 (85%) et F6 (105-115%)	144
ADSORPTION DYNAMIQUE	
3.13. LA LARGEUR DES MICROPORES	145
3.14. CHALEUR D'ADSORPTION ISOSTERIQUE LIMITE ET ISOTHERME D'ADSORPTION	148

DIFFUSION DES RAYONS X AUX GRANDS ANGLES

3.15. DIFFRACTOGRAMMES DE POUDRE	150
----------------------------------	-----

CONCLUSIONS	159
-------------	-----

ANNEXES	163
---------	-----

4.1. SYSTEMES TRAITES	163
-----------------------	-----

4.1.1. Adsorption statique	163
----------------------------	-----

4.1.2. Adsorption dynamique	165
-----------------------------	-----

4.1.3. Rayons X	166
-----------------	-----

4.2. CHARBONS ETUDIES	166
-----------------------	-----

4.3. PROGRAMME D'ORDINATEUR (D-R-S ET D-A)	167
--	-----

4.4. CONSTANTES PHYSIQUES	168
---------------------------	-----

BIBLIOGRAPHIE	171
---------------	-----

PREFACE

Le Département de Chimie Physique de l'Université de Neuchâtel, dirigé par Monsieur le Professeur H.F. STOECKLI, consacre le principal de son activité à l'étude de solides par les méthodes de l'adsorption gaz-solide.

C'est dans ce contexte que s'inscrit le présent travail, maillon d'une chaîne formée de plusieurs thèses de doctorat et de nombreux travaux de diplôme. Citons les études de JEANNERET (thèse, 1973) sur les polymères halogénés, de SOLLBERGER et de MOREL (thèses en cours), sur le soufre. Notre travail est à la fois une suite logique et un complément à la thèse présentée par PERRET en 1977.

Nous avons appliqué aux charbons actifs, objet de notre étude, les méthodes suivantes:

- l'adsorption gaz-solide, en régimes statique et dynamique
- la microscopie électronique à transmission, et plus particulièrement la méthode dite du champ noir
- la diffraction X aux grands angles

Etendues à un large domaine de température, les mesures d'adsorption statique révèlent les limites de l'équation de DUBININ-RADUSHKEVICH. En dernière analyse, il semble que cette équation ne soit valable strictement que pour les charbons actifs possédant un système homogène de micropores (tamis moléculaires). Dans le cas des charbons hétérogènes, sur le plan de la microporosité, l'équation D-R ne conduit qu'à une description partielle, d'où la nécessité de recourir à un modèle plus général. L'équation généralisée de STOECKLI (D-R-S), que nous testons, donne d'excellents résultats. Elle possède une signification physique, contrairement à la variable n de l'équation de DUBININ-ASTAKHOV (D-A), autre généralisation possible.

L'hétérogénéité des systèmes de micropores, que nous mettons en évidence et que nous évaluons, est confirmée par l'adsorption dynamique, la microscopie

électronique à haute résolution et la diffusion des rayons X aux petits angles.

Les charbons actifs étudiés sont des charbons de moyenne à forte activation, dont les micropores, dans leur majorité, sont en forme de fentes (plans parallèles), ainsi que le montrent des considérations d'ordre énergétique.

D'une manière générale, les charbons actifs sont préparés à partir de substances organiques d'origine biologique ou minérale, carbonisées et activées. Leurs produits de base peuvent être des matériaux fort divers, tels que le bois, la houille, la coquille de noix de coco, et le sang animal, mais aussi des résines synthétiques ou des polymères (Saran, PVC). Le charbon actif est un carbone de très haute porosité, que l'on classait volontiers dans la catégorie des carbones "amorphes", en compagnie des noirs de carbone et des carbonisats non activés, par opposition aux carbones "cristallins" (graphite, diamant). Une terminologie plus récente classe les carbones en quatre groupes, où l'expression "amorphes" a disparu, en raison du caractère microcristallin des carbones appelés faussement "amorphes". Ces groupes sont:

- les houilles (houille noire, lignite, anthracite)
- les carbonisats non activés (coke, charbon de bois, noir animal) et les carbonisats activés (charbons actifs ou activés)
- les noirs de carbone (noir de fumée)
- les carbones purs cristallins (diamant, graphite) et les carbones purs non cristallins (carbones vitreux)

Les carbonisats non activés sont obtenus par simple pyrolyse du matériel brut, en absence d'air et sans agents chimiques. Ils sont inactifs (sur le plan de l'adsorption) et ne présentent qu'une surface spécifique faible. Pendant la carbonisation, l'hydrogène et l'oxygène sont éliminés et les atomes de carbone s'organisent en cristallites graphitiques, créant des interstices bloqués par des résidus du goudron. L'activation peut être "physique" ou "chimique". Elle transforme le carbonisat en un activat possédant une surface spécifique importante, par attaque des produits résiduels et d'une partie des cristallites formés. L'activation "physique" est réalisée

au moyen de vapeur d'eau, de gaz carbonique ou d'oxygène, à température élevée. L'activation "chimique" a lieu en une étape, combinant carbonisation et activation. Elle repose sur l'adjonction d'agents chimiques tels que le chlorure de zinc, le sulfure de potassium, le thiocyanate de potassium ou les acides phosphorique et sulfurique, qui limitent la formation de goudron. La pyrolyse, réalisée à une température inférieure, donne naissance à un charbon fortement activé, après lavage des sels formés.(M. SMISEK et S. CERNY, "Active Carbon", Elsevier, Amsterdam (1970))

SYMBOLES UTILISES

- A - amplitude diffusée
 - section du lit d'adsorbant
 - travail molaire différentiel d'adsorption
 - constante de l'expression de PLAVNIK
- A_A - travail molaire différentiel d'adsorption de l'adsorbat A
- A_B - travail molaire différentiel d'adsorption de l'adsorbat B
- A_D - constante de la relation de DEBYE
- A_e - amplitude diffusée par un électron
- A_m - surface spécifique d'une molécule adsorbée
- A_t - amplitude totale diffusée de manière cohérente
- A^0 - travail molaire différentiel d'adsorption à $\theta = 1/e$
- A^* - complexe conjugué de l'amplitude diffusée A
- a - activité d'équilibre
 - constante de l'expression du potentiel d'adsorption $\phi(z)$
 - constante de l'équation de VAN DER WAALS
- $a_{C_6H_6}$ - constante de VAN DER WAALS du benzène
- a^- - activité d'équilibre de l'anion
- a^+ - activité d'équilibre du cation
- a_0 - activité de saturation
- a_0^- - activité de saturation de l'anion
- a_0^+ - activité de saturation du cation
- α - coefficient thermique d'adsorption limite
 - constante de VAN DER WAALS pour deux dimensions
- α_p - coefficient d'expansion thermique
- B - constante de l'expression de LENNARD-JONES
 - constante structurale
 - réciproque du coefficient de BREIT-DIRAC

- B_j - constante structurale du système j
 B' - constante de l'équation de DUBININ-KAGANER-RADUSHKEVICH
 $B_{(hk)}$ - largeur à mi-hauteur de la bande (hk)
 $B_{(001)}$ - largeur à mi-hauteur de la bande (001)
 B_0 - constante structurale moyenne d'un système hétérogène
 B_1 - constante structurale des micropores remplis par la substance 1
- constante structurale du premier système
- constante structurale obtenue à T_1
 B_2 - constante structurale des micropores remplis par la substance 2
- constante structurale du deuxième système
- constante structurale obtenue à T_2
 b - constante de l'expression du potentiel d'adsorption $\Phi(z)$
- constante de l'équation de VAN DER WAALS
 β - coefficient d'affinité ou de similarité
- constante de VAN DER WAALS pour deux dimensions
 β_A - coefficient d'affinité de la substance A
 β_B - coefficient d'affinité de la substance B
 β_i - coefficient d'affinité de la substance i
 β_1 - coefficient d'affinité de la substance 1
 β_2 - coefficient d'affinité de la substance 2
 β_{12} - coefficient d'affinité du mélange de substances 1 et 2
 C - constante de l'équation de PLAVNIK
- constante de l'expression de LENNARD-JONES
 CA - correction de la poussée d'ARCHIMEDE
 CA_i - correction de la poussée d'ARCHIMEDE pour la partie i
 C_j - facteur de diffusion de COMPTON de l'atome j
 c - concentration de l'adsorbat dans le gaz vecteur
- concentration d'équilibre
- constante de l'équation dite du BET
- variation de l'amplitude de diffusion
 c_j - variation de l'amplitude de diffusion au point P_j

c_0	- concentration de saturation - concentration initiale
$c/2$	- distance entre deux nappes graphitiques
γ	- constante d'hétérogénéité - tension superficielle
d_{002}	- distance entre deux feuillets turbostratiques parallèles
Δ	- constante d'hétérogénéité du système des micropores
ΔE_r	- perte d'énergie dans les degrés de liberté de rotation
ΔE_t	- perte d'énergie dans les degrés de liberté de translation
ΔG	- variation de l'énergie libre de GIBBS
ΔS_{ads}	- variation de l'entropie d'adsorption
Δ_{div}	- allongement du ressort
Δm_a	- masse adsorbée compensée par la poussée d'ARCHIMEDE
Δr	- différence de chemin entre deux ondes
$\Delta \phi$	- déphasage entre deux ondes
∇	- constante d'hétérogénéité équivalente à Δ
E	- énergie d'adsorption caractéristique
E_A	- énergie d'adsorption caractéristique de la substance A
E_B	- énergie d'adsorption caractéristique de la substance B
E_l	- énergie d'interaction latérale entre molécules adsorbées
E_v	- énergie de vibration de surface
E_{01}	- énergie d'adsorption caractéristique pour le premier système
E_{02}	- énergie d'adsorption caractéristique pour le deuxième système
ϵ	- énergie d'adsorption - "potentiel d'adsorption" - travail de compression isotherme
ϵ_A	- travail de compression isotherme de l'adsorbat A
ϵ_B	- travail de compression isotherme de l'adsorbat B

ϵ_0	- énergie d'adsorption moyenne d'une surface hétérogène
f	- débit du gaz vecteur - facteur de diffusion atomique
f_j	- facteur de diffusion de l'atome j
f_k	- facteur de diffusion de l'atome k
g	- fonction de normalisation - masse d'adsorbant
h	- hauteur du pic d'élution - indice de MILLER - longueur critique du lit d'adsorbant
I	- intensité diffusée
I_R	- intensité diffusée dans la direction R
I_t	- intensité diffusée totale
I_t^{coh}	- intensité diffusée totale et cohérente
I_t^{obs}	- intensité diffusée totale observée
I_0	- intensité du faisceau incident
i	- fonction d'interférence de DEBYE
j	- facteur de JAMES et MARTIN
K	- constante globale de l'équation de DUBININ-RADUSHKEVICH - facteur d'agrandissement de la lunette - facteur de normalisation - vecteur (ou scalaire) de diffusion
K_H	- constante de HENRY
$K_H \text{ calc.}$	- constante de HENRY calculée
$K_H \text{ exp.}$	- constante de HENRY expérimentale
K'	- constante de l'équation de DUBININ-RADUSHKEVICH
k	- constante de BOLTZMANN - indice de MILLER - vecteur d'onde
k_0	- vecteur d'onde avant diffusion

κ	- constante de l'isotherme de LANGMUIR
χ	- fonction de distribution de l'énergie d'adsorption
L	- coefficient d'élongation des ressorts - largeur des micropores
L_a	- diamètre moyen des nappes graphitiques
L_c	- hauteur de l'empilement
\bar{L}	- largeur moyenne des micropores
l	- indice de MILLER
l_c	- longueur de cohérence
l_m	- longueur moyenne des segments dans la matière
l_p	- longueur moyenne des segments dans les pores
\bar{l}	- distance de corrélation de DEBYE
λ	- longueur d'onde
$\lambda_{CuK\alpha}$	- longueur d'onde du rayonnement $CuK\alpha$
$\lambda_{MoK\alpha}$	- longueur d'onde du rayonnement $MoK\alpha$
λ'	- longueur d'onde modifiée par l'effet COMPTON
m	- facteur de normalisation - masse d'adsorbant
m_a	- masse adsorbée
μ	- coefficient d'absorption linéaire
N	- nombre d'atomes - nombre de moles injectées dans le chromatographe
N_{AV}	- nombre d'AVOGADRO
N_a	- quantité adsorbée correspondant à la pression d'équilibre p
N_{ai}	- quantité de substance i adsorbée à la pression d'équilibre p_i
N_{am}	- capacité de la monocouche
N_{ao}	- capacité des micropores équivalente à W_0

N_{a1}	- quantité de substance 1 adsorbée à la pression d'équilibre p
N_{a2}	- quantité de substance 2 adsorbée à la pression d'équilibre p
N_{a12}	- quantité totale des substances 1 et 2 adsorbées à la pression p_{12}
N_i	- quantité adsorbée par la région i de l'adsorbant
N_t	- quantité totale adsorbée à la pression d'équilibre p
n	- concentration de l'adsorbat dans l'adsorbant - exposant de l'équation de DUBININ-ASTAKHOV - indice de réfraction - nombre de couches adsorbées
n_0	- concentration de l'adsorbat dans l'adsorbant en équilibre avec c_0
Ω	- domaine d'intégration
ω	- fréquence
P	- facteur de polarisation - parachore
PA	- poids atomique
$P_{C_6H_6}$	- parachore du benzène
P_D	- porosité volumique
PM	- poids moléculaire
P_j	- point quelconque du solide
p	- pression d'équilibre
p_c	- pression critique
p_d	- pression d'équilibre à la désorption
p_i	- pression à l'entrée de la colonne - pression d'équilibre de la substance i
p_s	- pression à la sortie de la colonne
p_0	- pression de saturation
p_1	- pression de l'adsorbat à l'état 1
p_2	- pression de l'adsorbat comprimé à l'état 2

p_{oi}	- pression de saturation de la substance i
p_{o1}	- pression de saturation de la substance 1
p_{o2}	- pression de saturation de la substance 2
p_{12}	- pression d'équilibre du mélange des substances 1 et 2
p_{o12}	- pression de saturation du mélange des substances 1 et 2
p_o^*	- pseudo-pression de saturation selon DUBININ-NIKOLAEV
Φ	- fonction de normalisation - potentiel d'interaction gaz-solide
Φ_o	- minimum du potentiel d'interaction gaz-solide
Φ_{oA}	- minimum du potentiel d'interaction gaz-solide pour les charbons actifs
Φ_{oG}	- minimum du potentiel d'interaction gaz-solide pour les graphites
\emptyset	- angle de contact
ϕ	- potentiel de paire
Q^{st}	- chaleur d'adsorption isostérique
Q_o^{st}	- chaleur d'adsorption isostérique limite
q	- déroulement du papier enregistreur
R	- constante des gaz parfaits - distance d'observation
RM	- réfraction moléculaire
$RM_{C_6H_6}$	- réfraction moléculaire du benzène
R_g	- rayon de giration de GUINIER
\bar{R}_g	- rayon de giration moyen
\bar{R}_{go}	- rayon de giration moyen équivalent à B_o
r	- demi-largeur à mi-hauteur de la gaussienne de ROSS et OLIVIER - distance entre le centre de deux atomes

r	- chemin de l'onde - rayon
r_j	- distance entre le centre d'un atome et celui d'un atome d'adsorbant - distance entre l'origine et le point P_j
r_k	- distance entre l'origine et le point P_k - rayon des pores de KELVIN
r_{jk}	- distance entre le point P_j et le point P_k
ρ	- densité de l'échantillon - densité orthobare du liquide - fonction de distribution radiale
ρ_b	- densité volumique du lit d'adsorbant
ρ_{eb}	- densité orthobare du liquide au point d'ébullition
ρ_i	- densité du gaz dans la partie i
ρ^*	- densité de l'adsorbat corrigée selon DUBININ-NIKOLAEV
ρ_c^*	- densité de l'adsorbat au point critique selon DUBININ-NIKOLAEV
S_{ads}	- surface définie par le flanc diffus du pic d'élution
S_{ext}	- surface externe
S_m	- surface spécifique de l'adsorbant
S_{mi}	- surface interne équivalente à W_0
S_p	- surface spécifique obtenue par diffusion aux petits angles
S_{pic}	- surface du pic d'élution
s	- vecteur (ou scalaire) de diffusion
s_{max}	- valeur de s maximum
T	- épaisseur de l'échantillon - température d'adsorption
T_c	- température critique
T_{eb}	- température d'ébullition
T_i	- température de la partie i
T_s	- température du débitmètre

T_1	- température d'adsorption inférieure
T_2	- température d'adsorption supérieure
t	- temps - temps d'élution
t_R	- temps de passage de l'adsorbat
t_R^0	- temps de passage du témoin non adsorbé
t'_R	- temps de rétention ajusté
t_b	- seuil d'apparition de la concentration limite
θ	- degré de remplissage des micropores - demi-angle de diffusion - isotherme d'adsorption locale
θ^0	- degré de remplissage égal à $1/e$
U_0	- énergie d'adsorption
U'_0	- énergie d'adsorption moyenne
V	- débit - volume - volume d'adsorption
V_{RN}	- volume de rétention net
V_{ex}	- volume d'excès
V_{ext}	- volume d'adsorption à la surface externe
V_i	- volume immergé dans la partie i
V_m	- volume molaire
V_{mi}	- volume d'adsorption dans les micropores - volume molaire de la substance i
$V_{mC_6H_6}$	- volume molaire du benzène
V_{tot}	- volume total d'adsorption
$V_m^{(1)}$	- volume molaire du liquide pur
V_m^{mi}	- volume molaire corrigé par la méthode géométrique

V_m^*	- volume molaire corrigé selon DUBININ-NIKOLAEV
V_{m1}	- volume molaire de la substance 1
V_{m2}	- volume molaire de la substance 2
V_{m12}	- volume molaire du mélange des substances 1 et 2
v_1	- vitesse linéaire du gaz vecteur
W	- fonction de distribution du nombre de couches adsorbées - volume de l'adsorbat à l'état adsorbé
W_0	- volume total des micropores
W_{0j}	- volume total des micropores du système j
W_{01}	- volume des micropores remplis par la substance 1 - volume total des micropores du premier système - volume total des micropores obtenu à T_1
W_{02}	- volume des micropores remplis par la substance 2 - volume total des micropores du deuxième système - volume total des micropores obtenu à T_2
x	- longueur du lit d'adsorbant - pression relative - variable de l'équation généralisée D-R-S
x_i	- fraction molaire de la substance i
ξ	- polarisabilité moyenne
$\xi_{C_6H_6}$	- polarisabilité moyenne du benzène
y	- distance parcourue dans le solide - variable de l'équation généralisée D-R-S
z	- distance d'interaction gaz-solide
z_0	- distance d'équilibre
ζ	- volume entre les particules de l'adsorbant
ψ	- onde
ψ_d	- onde diffusée
ψ_{dj}	- onde diffusée au point P_j
ψ_t	- onde totale diffusée
ψ_0	- onde initiale

PARTIE THEORIQUE

1.1. INTRODUCTION

L'étude structurale de solides poreux, tels que les charbons actifs, peut être entreprise à l'aide des méthodes de l'adsorption gaz-solide (statique et dynamique), de la microscopie électronique et de la diffusion des rayons X.

L'essentiel des informations fournies par l'adsorption gaz-solide l'est par l'intermédiaire de l'isotherme d'adsorption,

$$N_a = N_a(p, \text{adsorbant, adsorbat})_T = N_a(p)_T \quad (1.1)$$

et de son traitement ultérieur.

La forme de l'isotherme va déjà fournir de nombreuses indications (Fig.1.1).

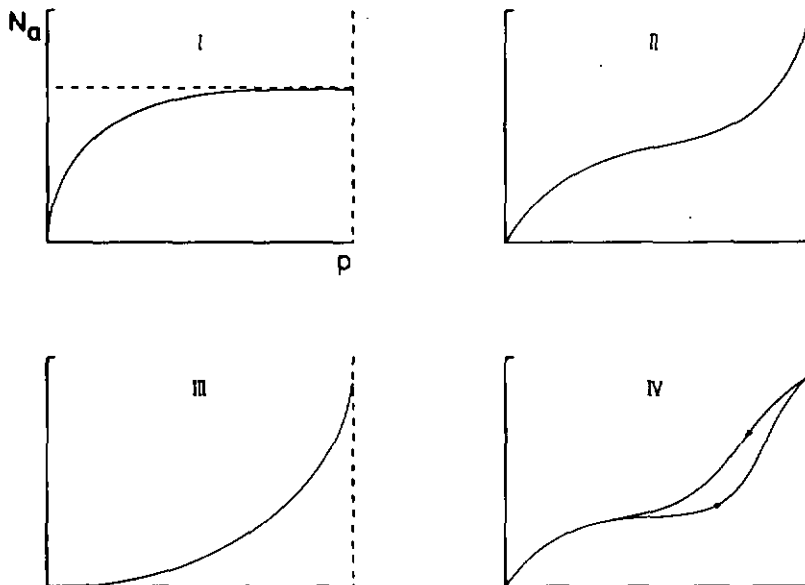


Fig. 1.1: Les quatre types d'isothermes les plus courants [1]

Dans le cas de l'adsorption physique, ou physisorption, l'isotherme du type I suggère que l'adsorbant est microporeux (pores de dimension inférieure à 15-20 Å [2]). L'interprétation est basée sur l'équation de DUBININ et RADUSHKEVICH, traitée plus loin.

L'isotherme de type I est également rencontrée dans le cas d'adsorption chimique (chimisorption; les interactions gaz-solide sont de type chimique et donnent lieu à de véritables liaisons chimiques). Nous n'allons pas considérer ce cas, puisque nos expériences n'ont pas modifié les charbons actifs étudiés de façon durable et irréversible.

L'isotherme du type II décrit une adsorption d'abord monomoléculaire, puis multimoléculaire. C'est le cas pour des solides présentant une surface ouverte, qui peut être déterminée, sous le nom de surface spécifique,

$$S_m = N_{am} N_{AV} A_m \quad (1.2)$$

par l'équation dite du BET [3, 4],

$$p/N_a(p_0-p) = (1/N_{am} c) + [(c-1)/N_{am} c] (p/p_0) \quad (1.3)$$

Une faible affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant (interactions latérales plus fortes) est caractérisée par l'obtention d'une isotherme du type III (adsorption multimoléculaire; condensation).

Dans son allure générale, l'isotherme du type IV ressemble à l'isotherme du type II, mais présente une boucle d'hystérèse lors de la désorption. Ce phénomène indique la présence de mésopores, ou pores de transition (15-20 Å à 300-500 Å [2]), dans lesquels se produit une condensation capillaire. Leur volume peut être évalué à l'aide de l'équation de KELVIN,

$$\ln (p_d/p_0) = -(2\gamma v_m/r_k RT) \cos \vartheta \quad (1.4)$$

et de l'épaisseur de la couche naturelle de l'adsorbat (t - plot de DE BOER) [5, 6].

Les isothermes I à IV sont les plus simples et ne reflètent qu'une partie des différentes formes d'adsorption possibles [7]. Relevons cependant que l'examen superficiel d'une isotherme d'adsorption peut conduire à des conclusions partielles ou même erronées. En effet, la combinaison d'une isotherme du type II avec une isotherme du type I, par exemple, donne une nouvelle isotherme du type II. Ce type d'isotherme ne reflète, par conséquent, pas uniquement la présence d'une surface ouverte, et d'autres tests sont nécessaires pour caractériser l'état de cette surface.

Grâce à la thermodynamique statistique notamment, différents auteurs ont fait correspondre à ces isothermes plusieurs modèles théoriques, qui tiennent compte du caractère mobile ou immobile du film adsorbé, de son état bidimensionnel et des interactions latérales (isothermes de LANGMUIR, VOLMER, FOWLER-FRUMKIN, TEMKIN, HILL - DE BOER) [8-10].

Dans le cas où la surface considérée est énergétiquement hétérogène, le modèle théorique doit faire appel non seulement à une isotherme locale, mais aussi à une distribution d'énergie. Ce problème a été traité par ROSS [8, 11-13], OLIVIER [8], MORRISSON [11-13], CEROFOLINI [14-20], JARONIEC [17, 21-27], STEELE [28, 29], HOUSE et JAYCOCK [30] et d'autres [31-46].

Rappelons que la connaissance de deux, ou de plusieurs, isothermes expérimentales permet le calcul de la chaleur et de l'entropie d'adsorption, ainsi que de la pression d'étalement [7, 8, 47].

La présence de micropores dans un solide donné peut également être mise en évidence par la méthode de GREGG et LANGFORD [48], qui consiste à préadsorber du nonane à température ambiante puis à mesurer la surface libre avec de l'azote à 77,4 K.

Pour la région inférieure des micropores ($< 6 \text{ \AA}$ environ), les expériences faisant appel au caractère de tamis moléculaire de l'adsorbant fournissent des informations importantes sur la distribution de la microporosité, grâce à l'emploi de sondes moléculaires de différentes tailles [49-53].

Des indications sur la taille et la forme des micropores peuvent également être obtenues à partir des énergies d'adsorption dérivées d'un traitement thermodynamique de données expérimentales [54-56]. Celles-ci proviennent en général de la chromatographie gaz-solide (adsorption dynamique), qui est directement liée aux phénomènes de l'adsorption statique à l'interface gaz-solide. Citons, dans ce contexte, l'approche dite viriale, basée sur la modification du volume du gaz à (T, p, N) lorsqu'il se trouve en présence d'un solide. Le traitement présente certaines analogies avec l'équation d'état du viriel pour les gaz réels [57-61].

La méthode du " α_s -plot" de SING [62-64] permet d'estimer le volume total des micropores, sans donner de renseignements sur leur géométrie, contrairement à celle de MIKHAIL (MP-method) [65-68]. Cette dernière méthode a cependant été critiquée [69].

Outre l'adsorption, les méthodes telles que la microscopie électronique et la diffraction X constituent une source d'information importante dans l'étude des surfaces solides.

La microscopie électronique à balayage et à transmission permet, à l'heure actuelle, d'étudier un solide mince avec une résolution ponctuelle de 5 \AA environ et une résolution linéaire voisine de $2,5 \text{ \AA}$ [70-77]. La dimension des empilements de type graphitique dans différents charbons est déterminée directement par l'emploi des techniques dites du champ noir, combinées avec l'observation à haute résolution [71, 76, 77].

Toutes les variétés de carbones, y compris les charbons actifs, peuvent être étudiées par les rayons X, aux petits et aux grands angles. Les informations alors reçues sont de type statistique, étant donné que les interactions entre le solide et les rayons X touchent une grande quantité de matière. Nous reviendrons également sur ces techniques dans un paragraphe ultérieur.

Entre ces deux groupes de méthodes d'investigation, adsorption gaz-solide et méthodes classiques, situons encore des techniques telles que la poro-

simétrie à mercure [78, 79], la thermoporométrie [80] et les mesures de densité dans différents fluidés.

La porosimétrie à mercure couvre le domaine de la macroporosité (pores de dimension supérieure à 300 \AA [2]) et une bonne partie de la mésoporosité. La thermoporométrie, basée sur la solidification d'un liquide dans les pores, concerne la mésoporosité, et les mesures de densité touchent la microporosité.

1.2. L'EQUATION DE DUBININ - RADUSHKEVICH ET SA GENERALISATION

1.2.1. LA THEORIE DU POTENTIEL D'ADSORPTION DE POLANYI ET L'EQUATION DE DUBININ-RADUSHKEVICH (D-R) [81]

L'équation de DUBININ-RADUSHKEVICH est basée sur la théorie du potentiel, due à POLANYI [82-85].

L'idée principale de cette approche repose sur le fait que les molécules de l'adsorbat sont comprimées à la surface du solide adsorbant, par des forces d'attraction, qui agissent de la surface jusqu'à une certaine distance de celle-ci. POLANYI caractérise ce champ de forces par un potentiel d'adsorption thermodynamique ϵ , qui est défini pour un point proche de la surface, comme étant le travail effectué pour faire passer une molécule de la phase gazeuse jusqu'au point considéré. Pour une surface plane et homogène sur le plan énergétique, tous les points se trouvant à la même distance de celle-ci sont caractérisés par le même potentiel et forment ainsi un plan équipotentiel. La valeur du potentiel d'adsorption diminue avec l'éloignement, pour tomber finalement à zéro. Chaque plan équipotentiel détermine, entre lui-même et la surface de l'adsorbant, un certain volume W , qui correspond, pour le plan équipotentiel limite (potentiel nul), à un volume maximum W_0 . Ce dernier représente l'espace d'adsorption total pour la surface considérée. A la surface de l'adsorbant, par contre,

W est égal à zéro alors que ϵ est caractérisé par une grandeur maximum. Dans le cas d'une surface réelle, celle-ci n'est ni plane, ni énergétiquement homogène. On ne parle plus de plans équipotentiels, mais de surfaces équipotentiellles, caractérisées toutes par une valeur unique de ϵ .

Le potentiel ϵ , qui correspond à un travail de compression du type $p dV$, est donné par

$$\epsilon = RT \ln (p_2/p_1) \quad (1.5)$$

Cette grandeur est en fait une énergie libre et $\epsilon = - \Delta G$.

Aux températures inférieures à la température critique, toute la masse adsorbée peut être considérée comme liquéfiée. ϵ représente alors le travail requis par la compression isotherme des vapeurs de la phase gazeuse (p) à la phase liquide adsorbée (p_0):

$$\epsilon = RT \ln (p_0/p) \quad (1.6)$$

Dans ces conditions, la densité de l'adsorbat est, en principe, la densité normale du liquide (densité orthobare). Le volume de l'adsorbat W et le nombre de moles adsorbées sont reliés par la relation

$$W = N_a V_m = N_a PM/\rho \quad (1.7)$$

où V_m est le volume molaire du liquide à (T, p) .

A chaque valeur de ϵ correspond une valeur de W , et la représentation graphique de ϵ en fonction de W est la courbe dite caractéristique pour le système étudié (Fig. 1.2):

$$\epsilon = f(W) \quad (1.8)$$

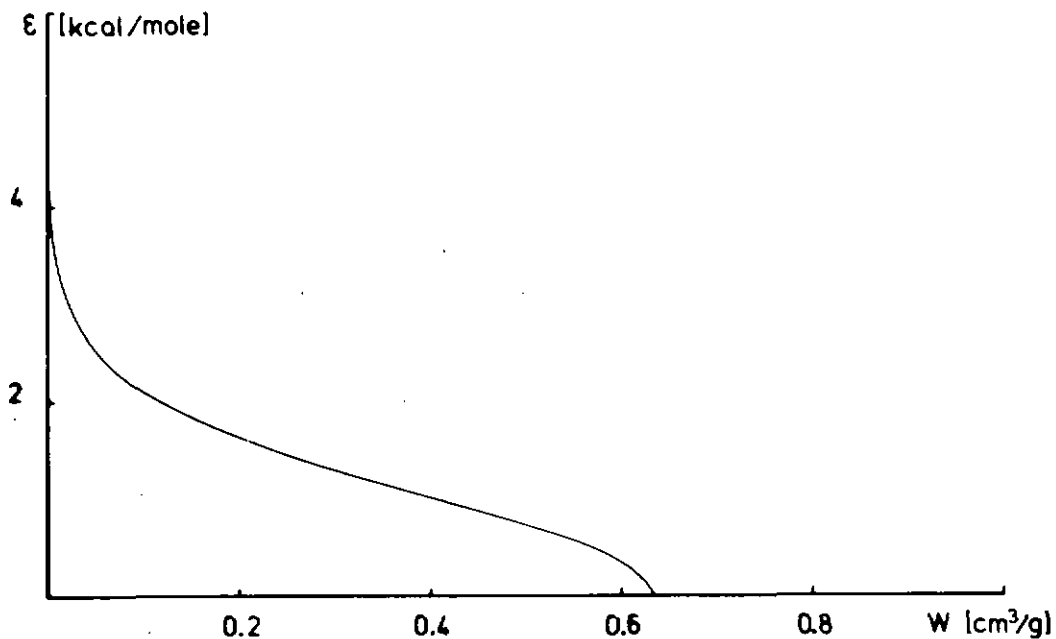


Fig. 1.2: Courbe caractéristique calculée du charbon F

Le postulat fondamental de la théorie du potentiel de POLANYI est l'invariance de ε avec T , à volume fixe,

$$(\partial \varepsilon / \partial T)_W = 0 \quad (1.9)$$

Cela signifie que la courbe caractéristique $\varepsilon = f(W)$ est unique pour un couple adsorbant-adsorbé, considéré à différentes températures.

Ce postulat a été suggéré par un nombre limité d'expériences, à l'origine [86]. Les travaux ultérieurs de l'école soviétique ont cependant confirmé largement sa validité.

Sur la base d'un grand nombre d'expériences, DUBININ et ses collaborateurs [87-89] ont établi l'existence d'une affinité (au sens géométrique) entre les courbes caractéristiques de différents adsorbés sur un solide donné. Mathématiquement, cette affinité s'exprime par la relation

$$(\epsilon_A/\epsilon_B)_W = \beta_A/\beta_B \quad (1.10)$$

pour deux substances A et B.

Le coefficient d'affinité β ne dépend que de l'adsorbat et il est indépendant de la température. Dans le cas des charbons actifs, le benzène a été choisi arbitrairement comme adsorbat de référence, et $\beta_{C_6H_6} = 1$.

L'étude de diverses courbes caractéristiques suggéra à DUBININ et RADUSHKEVICH [90], en 1947, l'expression analytique du type gaussien

$$W = W_0 \exp (-K \epsilon^2) \quad (1.11)$$

pour les charbons actifs ne présentant que des micropores (type structural I, dans la terminologie classique [81]).

W_0 est le volume total (limite) de l'espace d'adsorption ou, pour les charbons actifs du premier type structural, le volume total des micropores [91, 92]. K est une constante spécifique.

Des études plus récentes ont montré que l'expression (1.11) pouvait être généralisée, pour prendre la forme

$$W = W_0 \exp (-K \epsilon^n) \quad (1.12)$$

où n est un entier pouvant aller jusqu'à 6. Le cas où $n > 3$ correspond à l'adsorption par des zéolithes [93].

La combinaison des équations (1.6), (1.10) et (1.11) conduit à l'expression

$$W = W_0 \exp \{-K'[RT \ln (p_0/p)/\beta]^2\} \quad (1.13)$$

qui devient finalement

$$W = W_0 \exp [-B (T/\beta)^2 \log^2 (p_0/p)] \quad (1.14)$$

Il s'agit de la forme classique de l'équation de DUBININ - RADUSHKEVICH, où W représente le volume des micropores remplis par l'adsorbat à la pression d'équilibre p . W_0 est le volume total des micropores et B , la constante structurale (on montre que la grandeur spécifique B est directement liée à la dimension moyenne des micropores du solide considéré [94-97]. T est la température à laquelle a lieu l'adsorption (température de l'isotherme), β , le coefficient d'affinité (nous y reviendrons) et p_0 , la pression de vapeur du liquide à T .

L'équation (1.14) peut être linéarisée sous la forme

$$\ln W = \ln W_0 - B (T/\beta)^2 \log^2 (p_0/p) \quad (1.15)$$

en représentant $\ln W$ en fonction de $\log^2 (p_0/p)$. $\ln W_0$ est l'ordonnée à l'origine et $-B (T/\beta)^2$, la pente de la droite.

La linéarisation des résultats expérimentaux par (1.15) est une condition nécessaire mais non suffisante pour établir la présence de micropores dans un solide. Il est en effet possible d'adapter localement une forme analytique différente de (1.14), et par conséquent un modèle différent, à l'équation de DUBININ-RADUSHKEVICH. C'est le cas de certains solides à surface ouverte, mais hétérogène. L'isotherme d'adsorption correspondante est donnée par l'équation dite de DUBININ, KAGANER et RADUSHKEVICH (D-K-R),

$$N_a = N_{am} \exp \{ -B' [RT \ln (p/p_0)]^2 \} \quad (1.16)$$

1.2.2. LA THEORIE DU REMPLISSAGE DU VOLUME DES MICROPORES (TVFM)

POLANYI appela ϵ , relation (1.5), potentiel d'adsorption. En réalité, celui-ci est un potentiel thermodynamique qui ne dérive pas de forces intermoléculaires.

A l'heure actuelle, l'adsorption par les solides microporeux est décrite par la théorie du remplissage du volume des micropores (TVFM), élaborée par DUBININ et ses collaborateurs [93, 98-100].

Dans sa formulation moderne (1975) [93], la théorie est exprimée par l'équation de DUBININ-ASTAKHOV [99],

$$\theta = W/W_0 = \exp [-(A/E)^n] \quad (1.17)$$

où

$$A = - \Delta G = RT \ln (p_0/p) \quad (1.18)$$

et E , une énergie dite caractéristique, contient implicitement les grandeurs B et β de l'équation D-R (1.14). L'exposant variable n peut prendre des valeurs comprises entre 1 et 6.

La théorie retient le principe d'invariance

$$(\partial \epsilon / \partial T)_W = (\partial A / \partial T)_W = 0 \quad (1.19)$$

et la notion d'affinité, qui prend la forme

$$(A_A/A_B)_W = E_A/E_B = \beta \quad (1.20)$$

Pour $\theta = \theta^0 = 1/e = 0,368$, $E = A = A^0$. L'énergie caractéristique d'adsorption E y est égale au travail molaire différentiel d'adsorption A^0 . Il est donc possible de déterminer expérimentalement l'énergie libre caracté-

ristique d'adsorption à l'aide d'un seul point de l'isotherme d'adsorption: celui qui correspond à θ^0 .

L'équation (1.17) peut être linéarisée sous la forme

$$\log W = \log W_0 - (0,434/E^n) A^n \quad (1.21)$$

ou

$$\log N_a = \log N_{a0} - (0,434/E^n) A^n \quad (1.22)$$

Pour une valeur de n connue, la représentation graphique de $\log W$ en fonction de A^n donne une droite, dont l'ordonnée à l'origine correspond à $\log W_0$ et la pente à $0,434/E^n$, d'où le calcul de W_0 et de E .

La détermination de la constante n se fait expérimentalement (au moyen d'une isotherme) et DUBININ [93] préconise arbitrairement de l'arrondir à un entier, et de s'en servir pour les expériences futures qui se rapportent au même système.

Le choix arbitraire de valeurs entières pour n est cependant discutable et semble peu judicieux dans le cas des charbons de forte activation. Comme nous le verrons plus loin, la mise en équation des résultats expérimentaux au moyen de la relation de DUBININ-ASTAKHOV (1.17) conduit à des valeurs de n comprises entre 1,2 et 2,0.

Ainsi, pour les charbons actifs, où $n = 2$, l'on retrouve finalement l'équation de DUBININ-RADUSHKEVICH

$$W = W_0 \exp [-B (T/\beta)^2 \log^2 (p_0/p)] \quad (1.14)$$

Celle-ci n'est autre qu'un cas particulier de l'équation générale (1.17), lorsque $E = 2,303 R \beta/B^{1/2}$.

1.2.3. APPLICATION DE L'EQUATION DE DUBININ-RADUSHKEVICH DANS DIFFERENTS DOMAINES DE TEMPERATURE

Pour les isothermes à une température $T \leq T_c$, l'on se sert de la relation

$$W = N_a V_m^* \quad (1.23)$$

pour déterminer le volume de l'adsorbat à partir du nombre de moles adsorbées. La grandeur V_m^* représente le volume molaire de l'adsorbat dans les pores, et n'est pas nécessairement égal au volume molaire du liquide pur $V_m^{(l)}(T,p)$.

NIKOLAEV et DUBININ [101] suggèrent l'emploi d'un volume molaire V_m^* obtenu par une interpolation linéaire entre la densité au point triple, ou à T_{eb} , et la densité $\rho_c^* = PM/b$ à la température critique. La grandeur $V_m^*(T)$ est alors donnée par

$$V_m^* = PM/\rho^* \quad (1.24)$$

où

$$\rho^* = \rho_{eb} - (\rho_{eb} - \rho_c^*) (T - T_{eb}) / (T_c - T_{eb}) \quad [81] \quad (1.25)$$

ou encore

$$\log \rho^* = \log \rho_{eb} - 0,434 \alpha (T - T_{eb}) \quad [93] \quad (1.26)$$

α est le coefficient thermique d'adsorption limite et exprime la variation de N_{a0} (ou W_0) avec la température:

$$\alpha = - (dN_{a0}/dT) / N_{a0} = - d \ln N_{a0} / dT \quad (1.27)$$

ou

$$\alpha = - (dW_0/dT) / W_0 = - d \ln W_0/dT \quad (1.28)$$

Dans un premier temps, α est calculé à l'aide de la relation (1.26) où $T = T_c$ et $\rho^* = \rho_c^*$:

$$\alpha = \log (\rho_{eb} / \rho_c^*) / 0,434 (T_c - T_{eb}) \quad (1.29)$$

avec

$$\rho_c^* = PM/b \quad (1.30)$$

Remarquons l'analogie entre α , coefficient thermique d'adsorption limite et le coefficient d'expansion thermique α_p ,

$$\alpha_p = (\partial V / \partial T)_p / V \quad (1.31)$$

Selon DUBININ [93], dans le cas de l'adsorption à $T > T_c$, l'adsorbat subit une très forte compression et se trouve dans un état quasi liquide. Cette proposition est cependant très discutable, les forces d'adsorption pouvant être variables. D'autre part, à des températures suffisamment élevées, l'adsorption devient mobile, même dans le cas de solides microporeux.

La compression de l'adsorbat correspond à une pression hydrostatique de plusieurs centaines d'atmosphères, toujours selon DUBININ [93]. Au-dessous du point critique, la densité du liquide tombe rapidement alors que la compressibilité augmente fortement. En estimant que l'adsorbat se trouve comprimé à l'extrême, il est possible de considérer que sa densité correspond au maximum de compression. C'est-à-dire que son volume molaire peut être exprimé, pour $T \geq T_c$, par la constante b de l'équation d'état de VAN DER WAALS [102],

$$(p + a / V^2) (V - b) = RT \quad (1.32)$$

ce qui explique la relation (1.30).

Comme l'adsorbat n'a plus de pression de saturation à $T > T_c$, NIKOLAEV et DUBININ [101], sur la base de l'analyse d'une grande quantité de données expérimentales, proposent une expression empirique pour remplacer p_0 :

$$p_0^* = p_c T^2 / T_c^2 \quad (1.33)$$

L'équation de DUBININ-RADUSHKEVICH devient alors

$$W = W_0 \exp [-B(T/\beta)^2 \log^2 (p_c T^2 / p T_c^2)] \quad (1.34)$$

où

$$W = N_a b \quad (1.35)$$

Notons encore que la méthode décrite pour le domaine $T_{eb} - T_c$ ($V_m = V_m^*$) a parfois été utilisée pour la région surcritique. La pression est aussi souvent remplacée par f , la fugacité [103]. La correction est cependant relativement faible dans l'ensemble.

Des observations intéressantes ont été faites par MARSH, RAND et FREEMAN [104-106], qui analysent la théorie du remplissage des micropores de façon critique, ainsi que par WALKER et TSUNDDA [107, 108].

1.2.4. LE COEFFICIENT D'AFFINITE OU DE SIMILARITE β

Dans le cas des charbons actifs, le benzène a été choisi comme adsorbat de référence. La structure même des charbons actifs (empilements turbostratiques de feuillets et de nappes aromatiques) suggère une prédominance de micropores en forme de fentes. De ce fait, le choix du benzène, lui-même

planaire et mesurant $3,7 \times 7,0 \text{ \AA}$ [109], est judicieux.

La figure 1.3 représente la structure cristalllographique du graphite. Dans le cas des charbons actifs, on observe une structure turbostratique, caractérisée par des rotations aléatoires des feuilletts aromatiques conduisant à la perte de l'élément de symétrie $c/2$ (Tableau 1.1).

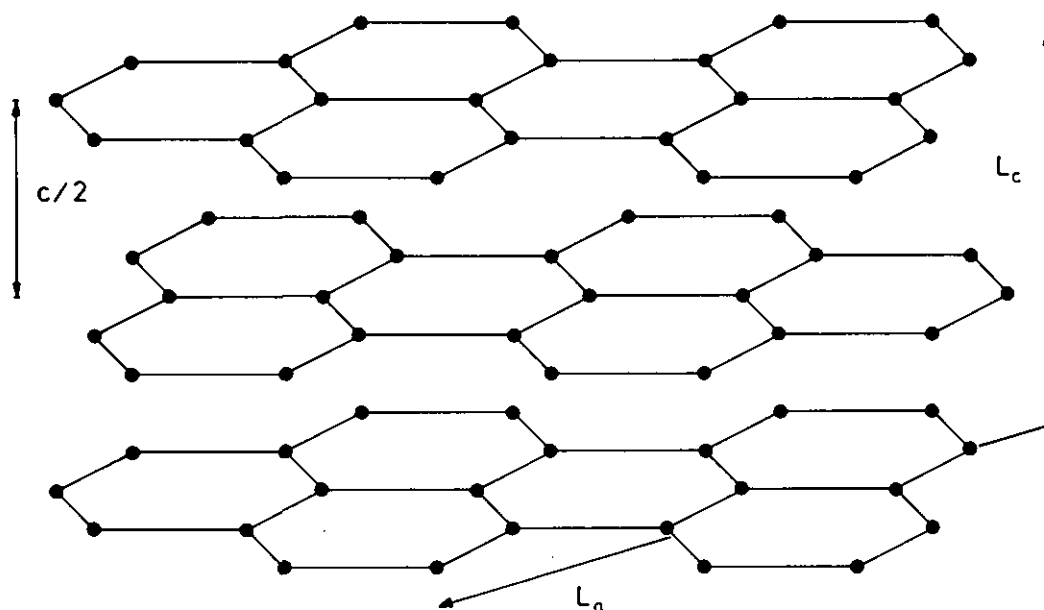


Fig. 1.3: La structure du graphite [110]

Tableau 1.1: Dimensions de microcristallites typiques [110]

Charbon	L_a [Å]	L_c [Å]	d_{002} [Å]
Graphite naturel	2100	940	3,35 ($c/2$)
Noir de carbone traité	≤ 200	≤ 200	3,44 - 3,50
Noir de carbone non traité	15-25	11-15	3,48 - 3,66
Charbons actifs	20-25	7-11	3,5 - 3,7

Dans un premier temps, β a été déterminé à l'aide de courbes caractéristiques expérimentales de différentes vapeurs, avec le benzène comme référence [89].

Une étude comparative faisant appel à différentes propriétés moléculaires des adsorbats a suggéré différentes relations empiriques pour le calcul "a priori" du coefficient β :

a) $\beta = (a/a_{C_6H_6})^{1/2}$, où a est la constante de VAN DER WAALS (POLANYI [111])

b) $\beta = V_m/V_{mC_6H_6}$, où V_m est le volume molaire de la vapeur (DUBININ et TIMOFEEV [112])

c) $\beta = P/P_{C_6H_6}$, où P est le parachore (DUBININ et ZAVERINA [113])

d) $\beta = \xi/\xi_{C_6H_6}$, où ξ est la polarisabilité moyenne (DUBININ [114] et REUCROFT [115])

e) $\beta = RM/RM_{C_6H_6}$, où RM est la réfraction moléculaire (REUCROFT [115])

Le tableau 1.2 résume les valeurs obtenues pour β , selon les différentes méthodes proposées.

Les valeurs de β expérimentales (I et II) sont issues de la comparaison de courbes caractéristiques. Toutes les autres ont été calculées sur la base de données de la littérature [8, 116-123], en utilisant les expressions suivantes pour le parachore et la réfraction moléculaire:

$$P = PM_{\gamma}^{1/4} / \rho \quad (1.36)$$

$$RM = PM (n^2 - 1) / \rho (n^2 + 2) \quad (1.37)$$

Tableau 1.2: Valeurs de β pour quelques adsorbats simples

Adsorbat	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
C_6H_6	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
CCl_4	1,05/0,96	1,06	1,07	1,07	1,12	1,06/1,07	1,07	1,02	0,98	1,01	1,05
$C_2H_4Cl_2$		0,97	0,90	0,90	0,93	0,91/0,92	0,92		0,79	0,81	0,92
C_4H_{10}	0,90	0,87	0,90	0,92	0,93	0,92	0,92	0,79	0,78	0,79	0,90
C_5H_{12}		0,96	0,96	1,11	1,12		1,06	0,97	0,96	0,94	0,96
N_2	0,33	0,33	0,28	0,34	0,36	0,29	0,29	0,17		0,36	0,33
Ne		0,11	0,11	0,12			0,12	0,04			0,12
Xe	0,50	0,50	0,48					0,39			0,50
N_2O		0,46	0,46	0,44	0,45		0,39	0,29		0,31	0,46
SF_6		0,66				0,69/0,70		0,44	0,51		0,56

C_6H_6 :	benzène	I: expérience [81]
CCl_4 :	tétrachlorure de carbone	II: expérience [93]
$C_2H_4Cl_2$:	1,2-dichloréthane	III: constante a de VAN DER WAALS
C_4H_{10} :	n-butane	IV: incréments de SUGDEN (parachore)
C_5H_{12} :	néopentane	V: incréments de MUMFORD-PHILLIPS (parachore)
N_2 :	azote	VI: parachore (littérature)
Ne:	néon	VII: parachore (calcul)
Xe:	xénon	VIII: polarisabilité
N_2O :	protoxyde d'azote	IX: réfraction moléculaire (incrément- ments)
SF_6 :	hexafluorure de soufre	X: réfraction moléculaire (calcul) XI: valeurs utilisées dans notre travail

La différence entre les valeurs de β obtenues par ces divers moyens est relativement importante. Nous avons, par conséquent, utilisé les valeurs expérimentales citées dans "Active Carbon" [81], ou celles qui nous semblaient être les plus raisonnables (valeur moyenne ou nos expériences).

Dans le cas de molécules polaires, REUCROFT [115] montre que l'emploi de la réfraction moléculaire est plus judicieux, alors qu'avec les polarisabilités molaires totales, qui incluent le moment de dipôle, l'accord est moins bon [97].

1.2.5. LA CONSTANTE STRUCTURALE B

La grandeur B, que l'on trouve également dans l'équation de DUBININ-RADUSHKEVICH, est appelée la constante structurale. Elle ne dépend que du solide microporeux et permet de le caractériser d'une manière relative.

Comme B varie avec le degré d'activation des charbons (les valeurs typiques se situent entre 0,5 et $1 \cdot 10^{-6} K^{-2}$ [124]), il est raisonnable de postuler une relation entre cette grandeur et la taille des micropores.

TIMOFEEV [95] suggère une approche semi-empirique, basée sur la théorie du potentiel d'adsorption de POLANYI, pour la détermination de la largeur des pores.

La comparaison des valeurs de B avec celles du rayon de giration moyen des micropores, \bar{R}_g , obtenu à partir de la diffusion des rayons X aux petits angles, conduit à la relation empirique

$$\bar{R}_g \text{ (en \AA)} = (62 B 10^6)^{1/2} \quad (1.38)$$

(STOECKLI, 1974 [96]).

La figure 1.4 illustre cette relation, sur la base des résultats de DUBININ et al. [125-129].

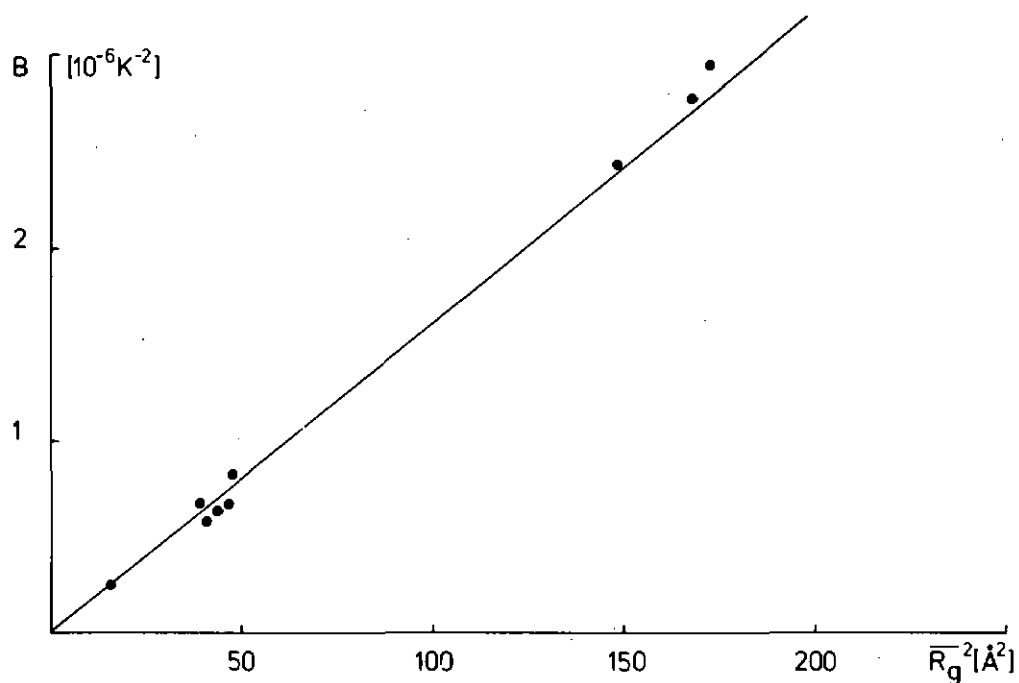


Fig. 1.4: Relation entre B et \bar{R}_g

Les charbons considérés dans cette comparaison ne possèdent qu'une porosité volumique faible et la diffusion aux petits angles peut être attribuée aux pores (phase diluée). La quantité \bar{R}_g , dérivée de la représentation graphique de GUINIER, est identifiée au rayon effectif moyen des pores [128]. Cette conception a été mise en doute [129], car le rayon de giration dépend de la géométrie des micropores [130-134]. Ainsi, pour un micropore en forme de fente ayant l'allure d'un disque plat [134], d'un diamètre de 21 Å et d'une hauteur de 7 Å, \bar{R}_g vaut 7,6 Å. Il est cependant possible d'assimiler \bar{R}_g à la largeur moyenne du pore, eu égard à sa géométrie.

La relation entre B et la dimension des pores apparaît aussi dans la théorie de l'adsorption par des surfaces hétérogènes [14, 16]. Cependant, le lien exact entre le rapport B/β^2 de l'équation (1.14) et la taille du pore est compliqué. Il dépend du modèle choisi pour les micropores et de la définition précise que l'on donne à ϵ , l'énergie d'adsorption.

1.2.6. LA GENERALISATION DE L'EQUATION DE DUBININ-RADUSHKEVICH, L'EQUATION D-R-S

L'étude de l'adsorption de différents gaz par des charbons de forte activation nous a montré les limitations de l'équation de DUBININ-RADUSHKEVICH, lors de mesures englobant un large domaine de température (STOECKLI et HOURIET (1976), [97]). En supposant que la constante d'affinité β n'était pas, ou peu, fonction de T, une hypothèse plausible, il est apparu que l'on obtenait des couples de valeurs, pour W_0 et B, variant avec la température. Cette circonstance est illustrée par la figure 1.5.

On constate que W_0 et B diminuent lorsque la température augmente.

Comme B est relié à \bar{R}_g par l'expression empirique (1.38)', la courbe représentant W_0 en fonction de \bar{R}_g fait ressortir l'idée d'une distribution de la microporosité dans les charbons de forte activation.

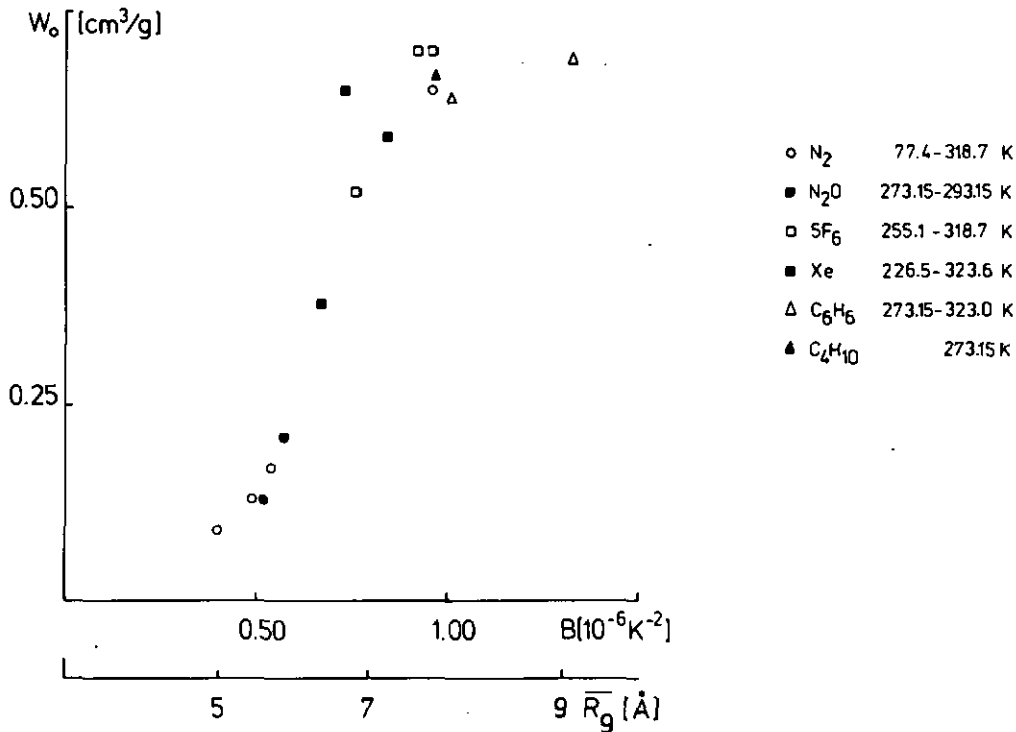


Fig. 1.5: La relation entre W_0 et B pour le charbon F

Simultanément, il est apparu que pour des charbons présentant des propriétés de tamis moléculaires, l'équation de DUBININ-RADUSHKEVICH était parfaitement suivie dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment (valeurs pour W_0 et B bien groupées (Fig. 1.6.)).

Ces différentes observations font ressortir la nécessité d'une description plus générale que celle de DUBININ et RADUSHKEVICH, pour l'adsorption de gaz par différents types de charbons microporeux (il est évident que l'équation de DUBININ-RADUSHKEVICH doit en constituer un cas particulier).

La déviation de la linéarité, lors de la représentation graphique de $\ln W$ en fonction de $\log^2 (p_0/p)$, va de pair avec l'activation du charbon considéré et elle correspond au type B de la classification de RAND [106].

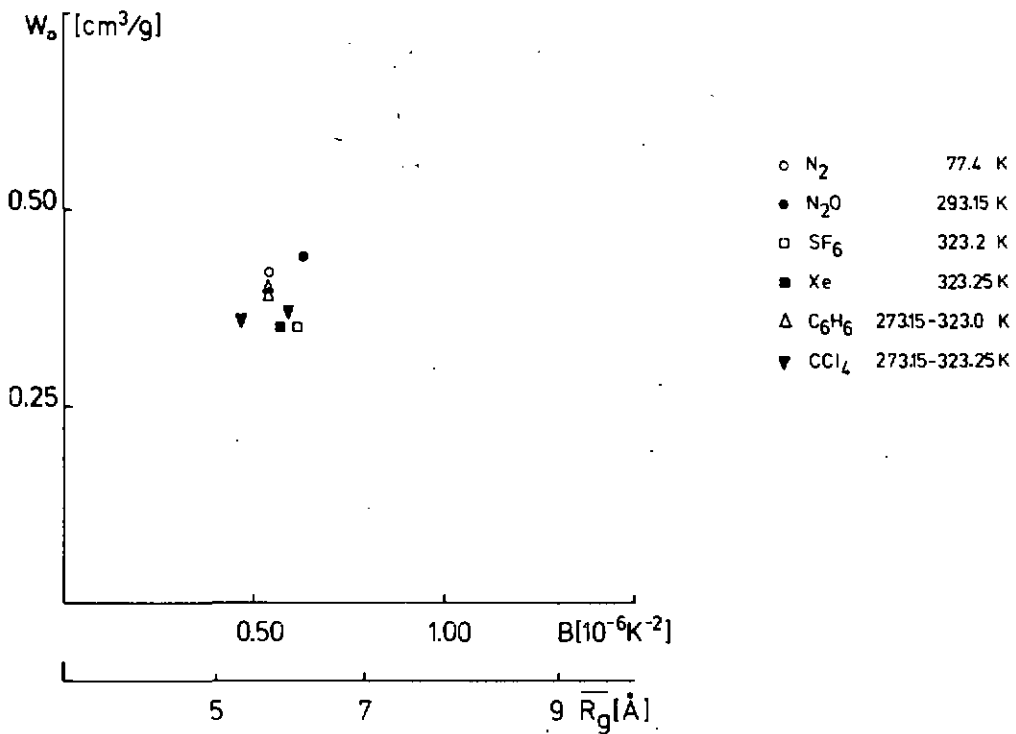


Fig. 1.6: La relation entre W_0 et B pour le charbon T

IZOTOVA et DUBININ [126] montrent, pour certains charbons, que les résultats expérimentaux peuvent être interprétés en postulant l'existence de deux systèmes de micropores différents, remplis simultanément:

$$W = W_{01} \exp [-B_1(T/\beta)^2 \log^2 (p_0/p)] + W_{02} \exp [-B_2(T/\beta)^2 \log^2 (p_0/p)] \quad (1.39)$$

Ces systèmes sont caractérisés par leur volume respectif W_{01} et W_{02} et leur constante structurale B_1 et B_2 . DUBININ et PLAVNIK [127, 128] confirmèrent également l'existence de ces deux types de micropores par la diffusion des rayons X aux petits angles (5-8 Å et 11-15 Å).

L'adsorption par des charbons hétérogènes (du point de vue de la microporosité) peut être représentée par une somme de contributions du type D-R, pour les différentes classes de micropores. Il s'agit en fait d'un raffinement

de l'approche initiale de DUBININ et IZOTOVA, où les principes généraux de la théorie sont conservés [135, 136].

Si l'on postule que l'équation de DUBININ et RADUSHKEVICH (1.14) s'applique strictement aux systèmes de micropores homogènes, comme suggéré par les charbons de type tamis moléculaire, l'adsorption par une série de micropores de taille différente peut être exprimée sous la forme d'une somme de contributions

$$W = \sum_j W_{0j} \exp [-B_j (T/\beta)^2 \log^2 (p_0/p)] \quad (1.40)$$

Dans cette somme, W_{0j} et B_j correspondent à une classe donnée de micropores.

Dans le cas le plus simple d'une distribution continue $f(B)$ des volumes W_{0j} avec B , la somme (1.40) peut être remplacée par l'intégrale

$$W = \int_0^{\infty} f(B) \exp (-By) dB \quad (1.41)$$

où

$$y = (T/\beta)^2 \log^2 (p_0/p) \quad (1.42)$$

Le volume total des micropores du solide est donné par la condition de normalisation

$$W_0 = \int_0^{\infty} f(B) dB \quad (1.43)$$

Du point de vue mathématique, l'expression générale (1.41) est une transformée intégrale du type de LAPLACE, ayant comme noyau l'équation D-R classique (1.14). Plusieurs fonctions peuvent être utilisées pour $f(B)$, la plus simple étant la gaussienne normalisée

$$f(B) = [W_0/\Delta(2\pi)^{1/2}] \exp [-(B-B_0)^2/2\Delta^2] \quad (1.44)$$

Avec (1.44), la transformée intégrale (1.41) conduit à l'équation générale pour le remplissage des micropores,

$$W(y) = W_0 \exp(-B_0 y) \exp(y^2 \Delta^2 / 2) [1 - \text{erf}(x)] / 2 \quad (1.45)$$

où

$$x = (y - B_0 / \Delta^2) \Delta / (2)^{1/2} \quad (1.46)$$

$\text{erf}(x)$ est la fonction d'erreur tabulée ($\text{erf}(x) = -\text{erf}(-x)$) [137].

Cette équation, proposée en 1977 par STOECKLI [135], a été examinée en détail par HUBER, STOECKLI et HOURIET [136].

Les tables de transformées de LAPLACE [138] et des calculs directs montrent que la gaussienne à trois paramètres (1.44) est une très bonne approximation pour représenter diverses autres distributions. Si l'on considère, par exemple, pour $f(B)$, la fonction non symétrique

$$f(B) \sim B \exp [-(B - B_0)^2 / 2\Delta^2] \quad (1.47)$$

(à normaliser sur W_0), la transformée (1.41) conduit pratiquement à la même forme analytique que (1.45). Elle est également suffisante en raison des erreurs expérimentales et décrit parfaitement le cas d'une hétérogénéité continue, centrée autour d'une valeur moyenne représentée par B_0 .

L'équation généralisée (1.45) a été testée par des simulations sur ordinateur et comparée avec l'équation de DUBININ-ASTAKHOV (1.17) (HUBER, STOECKLI et HOURIET, 1978 [136]).

Le but de ces simulations était avant tout de déterminer la validité de l'équation (1.45) dans le cas d'approximations diverses pour $f(B)$, les transformées étant peu sensibles aux modifications touchant la fonction à transformer.

Les premières simulations permirent d'engendrer des isothermes du type (1.45), dans lesquelles des valeurs typiques de B_0 et de Δ étaient utilisées ($1,0 \cdot 10^{-6} \text{K}^2$ et $0,15$ à $0,30 \cdot 10^{-6} \text{K}^2$ respectivement), le volume total des micropores étant $W_0 = 0,60 \text{ cm}^3/\text{g}$, et $\beta = 1$. Les calculs effectués dans le domaine de $y \leq 10^7 \text{K}^2$ correspondaient formellement à l'adsorption de benzène par un charbon fortement activé, pour un grand domaine de température et de pression.

Dans une seconde étape, des isothermes semblables ont été calculées en employant des sommes finies du type (1.40), basées sur des contributions discrètes de distributions gaussiennes originales $f(B)$.

La figure 1.7 montre le cas de la gaussienne ayant un $\Delta = 0,30 \cdot 10^{-6} \text{K}^2$, divisée en 16 classes.

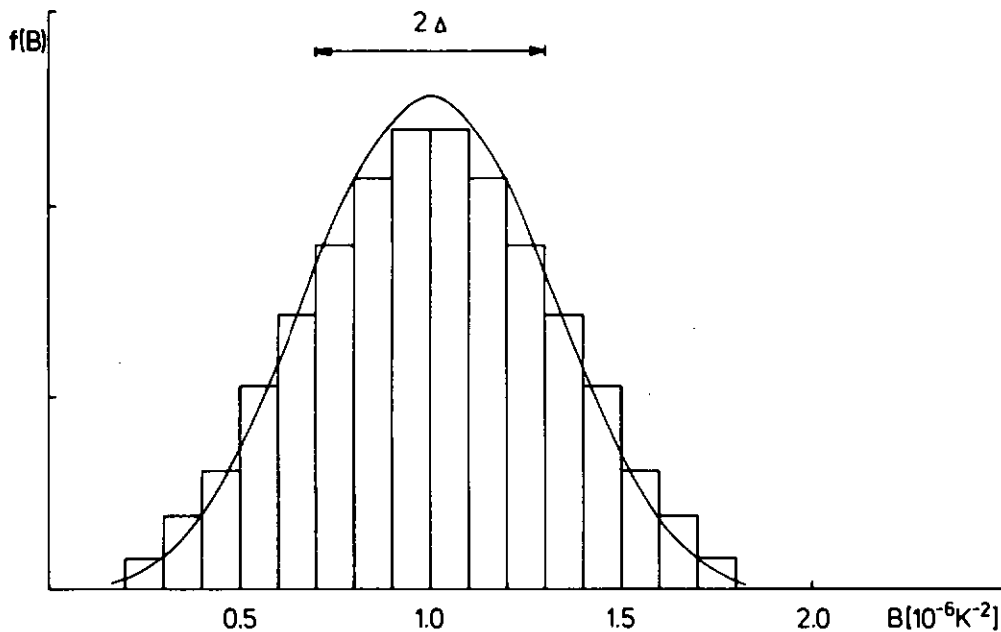


Fig. 1.7: Distribution gaussienne $f(B)$ ($B_0 = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{K}^2$, $\Delta = 0,30 \cdot 10^{-6} \text{K}^2$)

La comparaison [136] des deux types d'isothermes montre qu'il n'existe pas de différence significative entre elles, si bien que l'équation (1.45) peut, en fait, aussi représenter des contributions discrètes de systèmes de micropores différents.

Comme l'équation de DUBININ-ASTAKHOV (1.17), l'expression proposée (1.45) contient trois paramètres. Cependant, une signification physique précise peut lui être attribuée, étant donné que B est directement liée à une dimension moyenne des pores [93, 97, 126, 128].

Un charbon microporeux est ainsi caractérisé par trois grandeurs physiques: W_0 , le volume total des micropores, B_0 , la valeur moyenne de la constante structurale B (sommet de la gaussienne) et Δ , la mesure de la dispersion de B (demi-largeur de la distribution) ou de l'hétérogénéité du système de micropores.

La représentation graphique typique de l'équation D-R-S (1.45) correspond alors à la fonction $\ln W = f(y)$ qui, pour des données expérimentales, indique immédiatement quelle est l'hétérogénéité de l'échantillon étudié.

Si celui-ci possède un système de pores homogènes, $\ln W$ en fonction de y donne une droite (Fig. 1.8). L'équation D-R (1.14) est évidemment suivie et elle représente le cas limite de l'équation D-R-S (1.45), lorsque $f(B)$ tend vers une fonction delta de DIRAC.

Dans le cas où $\Delta \neq 0$, la représentation de $\ln W$ en fonction de y devient une courbe, comme le montre le cas typique de la figure 1.9, pour le charbon F.

Le calcul montre que la pente de la tangente à la courbe $\ln W = f(y)$, en un point quelconque, est donnée par l'expression

$$d \ln W(y)/dy = -B_0 + y\Delta^2 \frac{-\exp(-x^2)}{\text{erf}(x)} = -B(y) \quad (1.48)$$

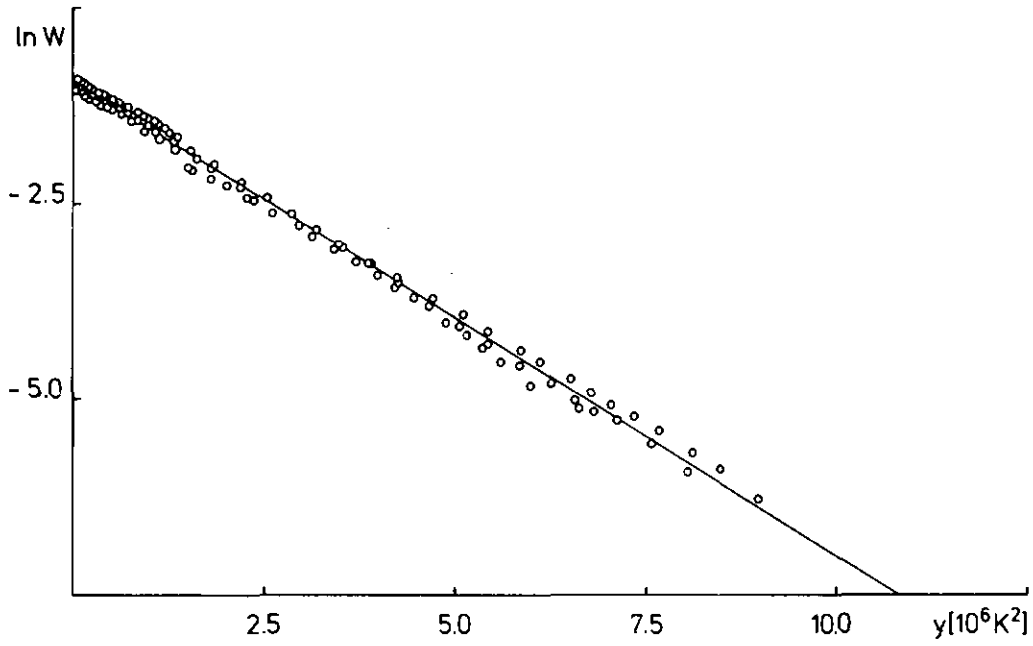


Fig. 1.8: Représentation D-R-S pour le charbon T (adsorbats de la Fig. 1.6)

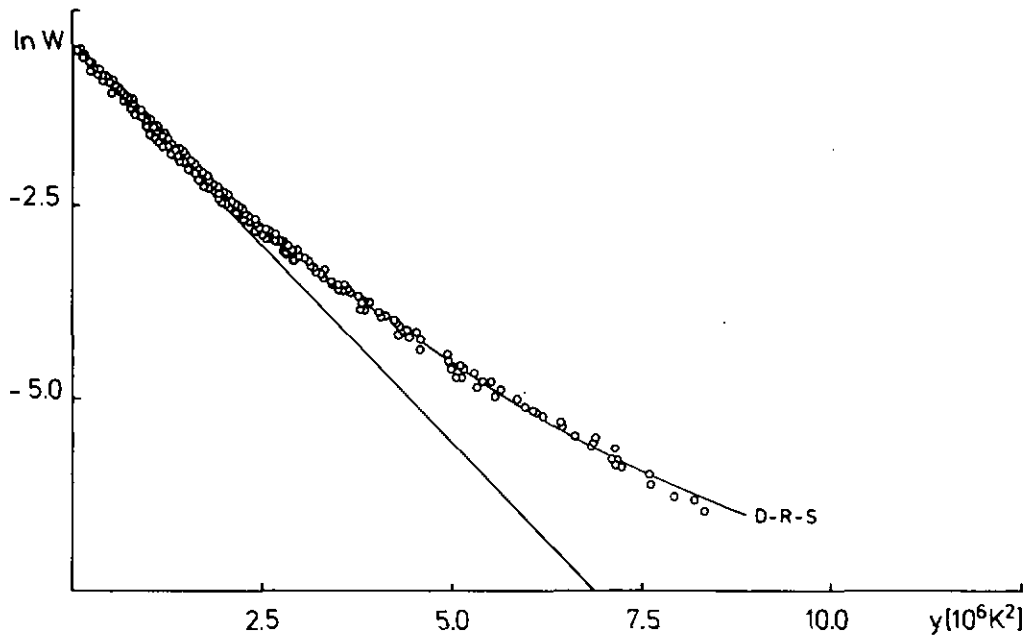


Fig. 1.9: Représentation D-R-S pour le charbon F (adsorbats de la Fig. 1.5)

L'ordonnée à l'origine correspondante est

$$\ln W_0(y) = \ln W(y) + y B(y) \quad (1.49)$$

Les quantités $B(y)$ et $W_0(y)$ sont en fait les couples de variables B et W_0 obtenus dans le cas des charbons hétérogènes, et ils correspondent à un domaine restreint de données expérimentales, en termes de la variable y .

En effet, lors de mesures d'adsorption à une température donnée couvrant un domaine de pression relative de 2-3 ordres de grandeur, la variable y ne varie que de quelques unités de $10^6 K^2$. Dans un tel domaine, la courbe représentant la variation de $\ln W$ avec y peut être pratiquement identifiée à sa tangente moyenne. On obtient ainsi un couple "local" de valeurs W_0 et B . Comme le montre la figure 1.9, la courbure de la fonction $\ln W(y)$ peut être très prononcée et elle conduit à la représentation de la figure 1.5.

En combinant les relations (1.45), (1.48) et (1.49), il est possible de montrer que la distribution des paramètres apparents $W_0(y)$ et $B(y)$ expérimentaux (Fig. 1.5) est directement liée à $f(B)$ de l'équation (1.41). Cette circonstance montre clairement qu'il est plus avantageux de considérer la variation de $\ln W$ avec $y = (T/\beta)^2 \log^2(p_0/p)$ qu'avec $\log^2(p_0/p)$ uniquement, comme c'est le cas de la représentation classique de l'équation de DUBININ-RADUSHKEVICH.

Il convient de relever que l'écart entre l'équation D-R et l'équation D-R-S n'apparaît que pour $y \gtrsim 3 \cdot 10^6 K^2$ et qu'il augmente progressivement avec y . L'équation D-R-S (1.45) prédit une adsorption plus importante que l'équation D-R (1.14) pour les valeurs élevées de y (température élevée et pression relative faible). La différence entre les deux peut atteindre un ordre de grandeur pour $y = 7 \cdot 10^6 K^2$ [135].

Il apparaît ainsi que l'hétérogénéité d'un charbon peut être ignorée si l'adsorption est limitée aux conditions correspondant à de faibles valeurs de y , près du point d'ébullition normal de l'adsorbat, par exemple (N_2 à 77,4 K, ou benzène à température ambiante). Ce type d'expérience est limité

aux valeurs de y inférieures à $3 \cdot 10^6 \text{ K}^2$, pour lesquelles la courbure n'est pas évidente. Il est donc nécessaire de travailler dans un domaine où y peut atteindre des valeurs allant jusqu'à 10^7 K^2 (Xe à 273,15 K, par exemple).

L'effet de la réduction progressive de l'histogramme gaussien a également été étudié par HUBER et STOECKLI [136]. L'influence sur l'isotherme (1.45) peut se résumer ainsi:

- histogramme tronqué à gauche (Fig. 1.10): diminution des grandeurs W_0 et Δ , déplacement de B_0 vers les valeurs supérieures
- histogramme tronqué à droite: diminution des grandeurs W_0 et Δ , déplacement de B_0 vers les valeurs inférieures

Ces deux cas se rencontrent expérimentalement. Le premier correspond à un effet de tamis moléculaire (inaccessibilité de pores petits à des molécules trop grandes). Le deuxième reflète une adsorption plus faible des petites molécules dans les grands pores, où l'énergie d'adsorption décroît rapidement.

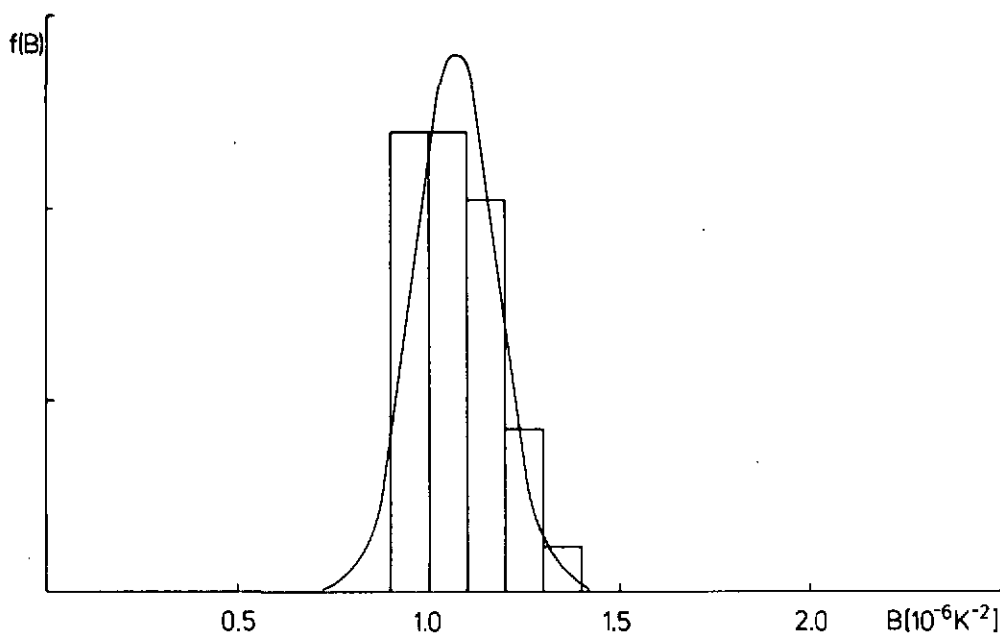


Fig. 1.10: Histogramme tronqué à gauche et gaussienne résultante

1.2.7. L'EQUATION D-K-R (DUBININ - KAGANER - RADUSHKEVICH)

La forme analytique correspondant à l'équation de DUBININ-RADUSHKEVICH (1.14) permet de décrire, dans certains cas, l'adsorption par des solides non poreux. KAGANER [139] propose alors de l'écrire sous la forme

$$N_a = N_{am} \exp \{-B'[RT \ln (p/p_0)]^2\} \quad (1.16)$$

où

$$B' = B/(2,303 R \beta)^2 \quad (1.50)$$

Logiquement, N_a y remplace W , puisqu'un volume d'adsorbat ne saurait caractériser une quantité adsorbée par une surface ouverte.

A la base, l'équation de DUBININ-KAGANER-RADUSHKEVICH est empirique. Mais CEROFOLINI [14-18, 43] lui donne un sens physique.

Une surface quelconque peut présenter des zones distinctes, qui sont homogènes sur le plan énergétique et chacune de ces régions est caractérisée par une valeur précise de l'énergie d'adsorption ϵ . Il est possible d'imaginer qu'une isotherme unique représente bien le phénomène d'adsorption pour tous ces domaines. La quantité totale adsorbée par tous les sites d'adsorption est alors donnée par la somme des contributions de chacun de ceux-ci,

$$N_t(p) = \sum_i N_i(p, \epsilon) \quad (1.51)$$

Si la distribution de ces sites est homogène, $N_t(p)$ est donnée sous une forme intégrale (transformation intégrale [138, 140]), à l'aide d'une expression pour l'isotherme locale, $\theta(p, \epsilon)$, et d'une autre pour la distribution de l'énergie d'adsorption, $\chi(\epsilon)$:

$$N_t(p) = \int_{\Omega} \theta(p, \epsilon) \chi(\epsilon) d\epsilon \quad (1.52)$$

Ω , le domaine d'intégration, va de 0 à l'infini, en général.

$\chi(\epsilon)$ doit satisfaire à la condition de normalisation (monocouche)

$$N_{am} = \int_{\Omega} \chi(\epsilon) d\epsilon \quad (1.53)$$

On peut montrer que l'équation (1.16) n'est autre que la transformation intégrale (1.52), où l'isotherme locale est l'isotherme de LANGMUIR,

$$\theta(p, \epsilon) = [1 + (\kappa/p) \exp(-\epsilon/RT)]^{-1} \quad (1.54)$$

et où la distribution d'énergie a la forme

$$\chi(\epsilon) = 2B'(\epsilon - \epsilon_0) \exp[-B'(\epsilon - \epsilon_0)^2] \quad (1.55)$$

Pour le remplissage des micropores, il est possible de transposer ce traitement, avec les mêmes hypothèses, ce qui donne à l'équation de DUBININ-RADUSHKEVICH une interprétation nouvelle. La relation (1.55) reflète alors la distribution de l'énergie d'adsorption dans les micropores, elle-même fonction de la taille des micropores. La grandeur B/β^2 étant liée à la largeur de la distribution et à son maximum, il est alors possible, en principe du moins, d'introduire des énergies et des potentiels intermoléculaires dans l'équation de DUBININ-RADUSHKEVICH (1.14), à la place de l'énergie libre de GIBBS [7]. Le calcul effectif est cependant difficile, la grandeur ϵ contenant implicitement les énergies d'adsorption et les énergies latérales de l'adsorbat.

1.2.8. DIVERS EMPLOIS DE LA THEORIE DE POLANYI ET DE L'EQUATION D-R

BERING, SERPINSKII et SURINOVA [141, 142] proposent une équation du type D-R pour l'adsorption de mélanges gazeux,

$$W = \sum_i N_{ai} V_{mi} = W_o \exp \left\{ -B \left(\frac{T}{\sum_i x_i \beta_i} \right)^2 \left[\sum_i x_i \log(p_{oi}/p_i) \right]^2 \right\} \quad (1.56)$$

où le symbole i se rapporte à chaque espèce adsorbée.

Dans le cas d'un mélange binaire, la relation (1.56) devient

$$W = N_{a12} V_{m12} = W_o \exp \left\{ -B \left(\frac{T}{\beta_{12}} \right)^2 \left[\log(p_{o12}/p_{12}) \right]^2 \right\} \quad (1.57)$$

Cependant, PERRET [143] suggère de traiter l'adsorption binaire comme une somme de deux contributions individuelles distinctes, pour l'adsorption aux basses pressions relatives:

$$W = N_{a1} V_{m1} + N_{a2} V_{m2} = W_{o1} \exp \left\{ -B_1 \left(\frac{T}{\beta_1} \right)^2 \left[\log(p_{o1}/p) \right]^2 \right\} + \\ W_{o2} \exp \left\{ -B_2 \left(\frac{T}{\beta_2} \right)^2 \left[\log(p_{o2}/p) \right]^2 \right\} \quad (1.58)$$

La théorie du potentiel de POLANYI a également été appliquée à l'adsorption liquide-solide, dans le cas des charbons actifs [144-146].

Pour un soluté non dissocié, la relation fondamentale est

$$- \Delta G = \epsilon - RT \ln (a_o/a) \quad (1.59)$$

ou

$$- \Delta G = \epsilon - RT \ln (c_o/c) \quad (1.60)$$

suivant que l'on puisse utiliser la concentration, à la place de l'activité, ou pas.

ROSENE et MANES donnent même une variante de (1.59) dans le cas d'un sel dissocié,

$$- \Delta G = \epsilon - RT \ln (a_0^+ / a^+) - RT \ln (a_0^- / a^-) \quad (1.61)$$

En chromatographie gaz-solide (GSC), l'équation de DUBININ-RADUSHKEVICH (1.14) trouve une autre application.

La courbe d'élution entière d'une analyse frontale peut être calculée au moyen de l'équation fondamentale du bilan de masse,

$$v_l (\partial c / \partial x)_t = \rho_b (\partial n / \partial t)_x + \zeta (\partial c / \partial t)_x \quad (1.62)$$

d'une constante liée au système, qui tient compte du rapport adsorption idéale (isotherme statique) - adsorption réelle, et de l'équation de DUBININ-RADUSHKEVICH [143].

L'équation de DUBININ-RADUSHKEVICH relie alors la concentration dans la phase gazeuse à la quantité adsorbée par un élément de solide.

1.3. LA METHODE DE GREGG-LANGFORD

Cette méthode, déjà esquissée plus haut, permet de mettre en évidence la présence, ou l'absence, de micropores. Elle a été proposée par GREGG et LANGFORD en 1969 [48].

Les micropores sont remplis avec du n-nonane à température ambiante (à 77,4 K dans l'article original [48]), par adsorption de la phase vapeur, les molécules adsorbées à la surface externe étant éliminées par un pompage rapide en fin d'expérience (les molécules se trouvant dans les micropores sont beaucoup plus fortement retenues et ne désorbent que très lentement).

L'adsorption d'azote à 77,4 K, effectuée avant et après le blocage des micropores, permet de déceler la présence de micropores. Le volume des micropores est donné par la différence entre les deux capacités d'adsorption, la seconde isotherme ne correspondant qu'à l'adsorption à la surface externe du solide.

La surface externe d'un charbon microporeux peut varier entre 1 m^2 et $100\text{-}200 \text{ m}^2/\text{g}$, suivant le traitement subi.

Le tableau 1.3 donne quelques valeurs typiques obtenues dans ce laboratoire.

Tableau 1.3: Surface externe S_{ext} , et surface interne (micropores) S_{mi} équivalente à W_0

Charbon	$S_{\text{ext}} [\text{m}^2/\text{g}]$	$S_{\text{mi}} [\text{m}^2/\text{g}]$	$W_0 [\text{cm}^3/\text{g}]$
CARBOSIEVE 8	< 1	1435	0,51
T	< 1	1125	0,40
MSC-V	1	590	0,21
F	36 [143]	1800	0,64
U	93 [143]	1210	0,43
F6 (85%)	100	2530	0,90

On constate des différences considérables entre les différents charbons.

1.4. LA CHROMATOGRAPHIE GAZ-SOLIDE (GSC)

1.4.1. GENERALITES

La chromatographie gaz-solide (GSC) est un procédé dynamique, dans lequel une phase mobile (gaz vecteur et adsorbat) traverse une phase stationnaire (adsorbant).

L'adsorption se traduit par un temps de passage plus long pour l'adsorbat à travers le système, que pour le gaz vecteur. Ce dernier est en général de l'hélium, de l'hydrogène, etc..., présentant des interactions négligeables avec l'adsorbant contenu dans la colonne. Le phénomène d'adsorption est reflété par le chromatogramme, qui est la variation de la concentration de l'adsorbat à la sortie de la colonne. Le traitement de cette information permet de déterminer soit l'isotherme d'adsorption, soit la chaleur ou l'énergie d'adsorption du gaz étudié. Les deux possibilités sont décrites dans les paragraphes suivants.

1.4.2. L'ISOTHERME D'ADSORPTION "CHROMATOGRAPHIQUE"

L'isotherme d'adsorption est obtenue, dans le cas de l'analyse par élution, lorsque les quantités d'adsorbat injectées sont relativement importantes.

La courbe d'élution (chromatogramme) n'est pas symétrique et présente un front ou une queue étalée, car l'on se trouve hors du domaine de la loi de HENRY (isotherme linéaire).

La figure 1.11 montre les isothermes correspondant à différentes quantités injectées pour deux cas extrêmes: forte et faible affinité adsorbant-adsorbat (isothermes du type I ou II et du type III) [7].

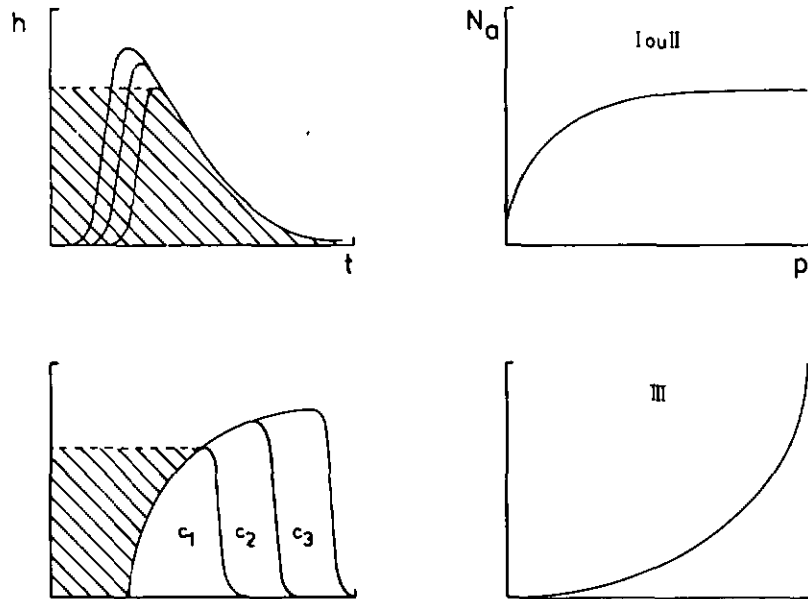


Fig. 1.11: Les pics d'élution et les isothermes qui leur correspondent

La relation fondamentale pour la détermination de l'isotherme d'adsorption est l'équation du bilan de masse

$$v_l (\partial c / \partial x)_t = \rho_b (\partial n / \partial t)_x + \zeta (\partial c / \partial t)_x \quad (1.62)$$

Elle a été transformée par KISELEV et YASHIN [147], qui proposent les expressions suivantes pour la quantité adsorbée et pour la pression d'équilibre:

$$N_a = NS_{ads} / mS_{pic} \quad (1.63)$$

$$p = qRT_s Nh / f_j S_{pic} \quad (1.64)$$

S_{pic} correspond à la surface du pic d'élution et S_{ads} à la partie hachurée de la figure 1.11. S_{ads} dépend de la forme du pic et détermine directement

l'allure de l'isotherme. Le facteur de JAMES et MARTIN [148], j , tient compte de la chute de pression dans la colonne entre l'entrée (p_i) et la sortie (p_s):

$$j = (3/2) [(p_i/p_s)^2 - 1] / [(p_i/p_s)^3 - 1] \quad (1.65)$$

La correspondance entre isothermes d'adsorption statiques et dynamiques est bonne si la vitesse d'adsorption est supérieure à la vitesse du gaz vecteur et si les courbes d'élution présentent un front ou une queue commune pour des quantités injectées différentes (situation idéale, rarement rencontrée dans la pratique).

1.4.3. LA CHALEUR D'ADSORPTION ISOSTERIQUE A RECOUVREMENT NUL

Dans le cas de pics symétriques (adsorption faible), la chaleur d'adsorption isostérique à recouvrement nul, Q_0^{st} , peut être déterminée graphiquement en reportant $\ln(V_{RN}/T)$ en fonction de $1/T$. La pente de la droite est égale à $-Q_0^{st}/R$ [7, 9, 29, 50, 147].

V_{RN} est le volume de rétention net et représente l'excès de volume d'élution dû à l'adsorption [50, 147]. Il est donné par

$$V_{RN} = t'_R f j (T/T_s) \quad (1.66)$$

où

$$t'_R = t_R - t_R^0 \quad (1.67)$$

t'_R est le temps de rétention ajusté et correspond au temps réel d'adsorption (différence entre le temps de passage de l'adsorbat, t_R , et celui d'une substance non adsorbée, t_R^0).

Si la concentration en adsorbat est faible, on se trouve dans le domaine de

la loi de HENRY [58-60] et $V_{RN} = V_{ex}$, le volume d'excès de la théorie dite viriale [50, 57], donné par la relation

$$V_{ex} = S_m \int_0^{\infty} \{\exp[-\Phi(z)/kT] - 1\} dz \quad (1.68)$$

La grandeur $\Phi(z)$ est le potentiel d'interaction gaz-solide, traité ci-dessous.

1.4.4. POTENTIELS D'ADSORPTION, FORME ET LARGEUR MOYENNE DES MICROPORES

La connaissance de la chaleur limite d'adsorption Q_0^{st} permet l'étude des interactions existant entre les molécules isolées de l'adsorbat et la surface du solide, via $\Phi(z)$, le potentiel d'adsorption.

$\Phi(z)$ (Fig. 1.12) est une grandeur théorique importante. Elle représente la somme de tous les potentiels de paire $\phi(r)$ qui interviennent entre l'adsorbat et les atomes de l'adsorbant à une distance z :

$$\Phi(z) = \sum_j \phi(r_j) z \quad (1.69)$$

Dans le cas de molécules simples, le potentiel (6-12) de LENNARD-JONES [149],

$$\phi(r) = (-C/r^6) + (B/r^{12}) \quad (1.70)$$

convient tout-à-fait.

En admettant une densité atomique uniforme, la somme (1.69) peut être remplacée par une intégrale, et l'on obtient

$$\Phi(z) = (-a/z^3) + (b/z^9) \quad (1.71)$$

pour une surface continue plane et homogène, du point de vue énergétique [54, 60].

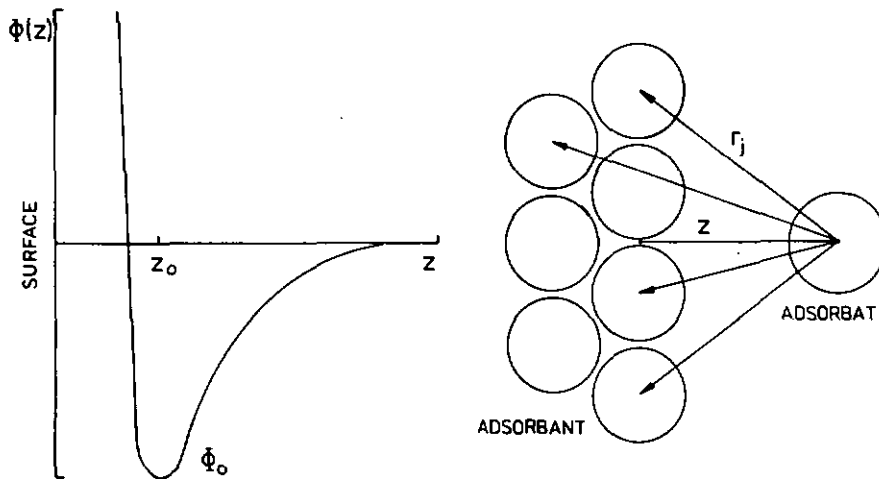


Fig. 1.12: Le potentiel d'adsorption $\phi(z)$ [110]

Pour des micropores formés de plans parallèles distants de L , (1.71) se transforme en

$$\phi(z) = -a\left\{\left(\frac{1}{z^3}\right) + \left[\frac{1}{(L-z)^3}\right]\right\} + b\left\{\left(\frac{1}{z^9}\right) + \left[\frac{1}{(L-z)^9}\right]\right\} \quad (1.72)$$

comme montré par STOECKLI en 1974 [150].

Le minimum du potentiel d'adsorption, $\phi_0 = \phi(z_0)$, est lié à la chaleur d'adsorption [7] par

$$Q^{st} = \phi_0 - RT + \Delta E_t + \Delta E_r + E_l + E_v \quad (1.73)$$

On montre d'autre part que

$$\phi_0 = Q_0^{st} + (1/2)RT \quad (1.74)$$

dans le cas de l'adsorption mobile, et que

$$\phi_0 = Q_0^{st} - (1/2)RT \quad (1.75)$$

dans le cas de l'adsorption immobile [151]. Deux degrés de liberté de translation sont bloqués lorsque l'adsorption est immobile.

STOECKLI [150] a montré, en première approximation, que la relation entre ϕ_{0A} (charbons actifs) et ϕ_{0G} (graphites) était linéaire [54, 110] (Fig. 1.14) et que le rapport

$$\phi_{0A} / \phi_{0G} \cong 1,6 - 1,8 \quad (1.76)$$

pouvait être directement relié à L , la largeur des micropores (Fig. 1.13).

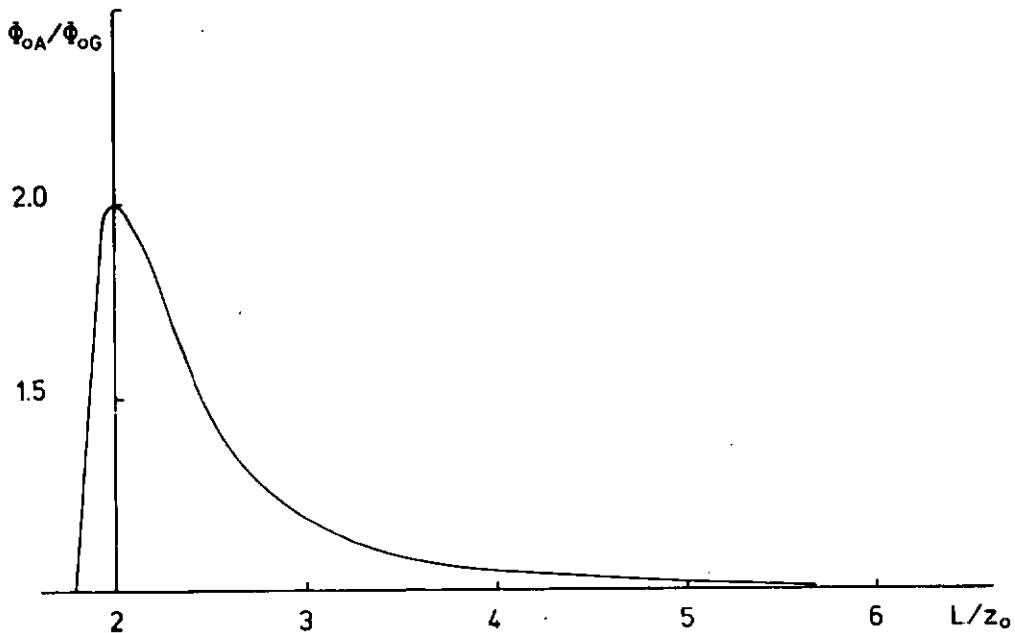


Fig. 1.13: La variation du rapport ϕ_{0A} / ϕ_{0G} en fonction de L/z_0 [150]

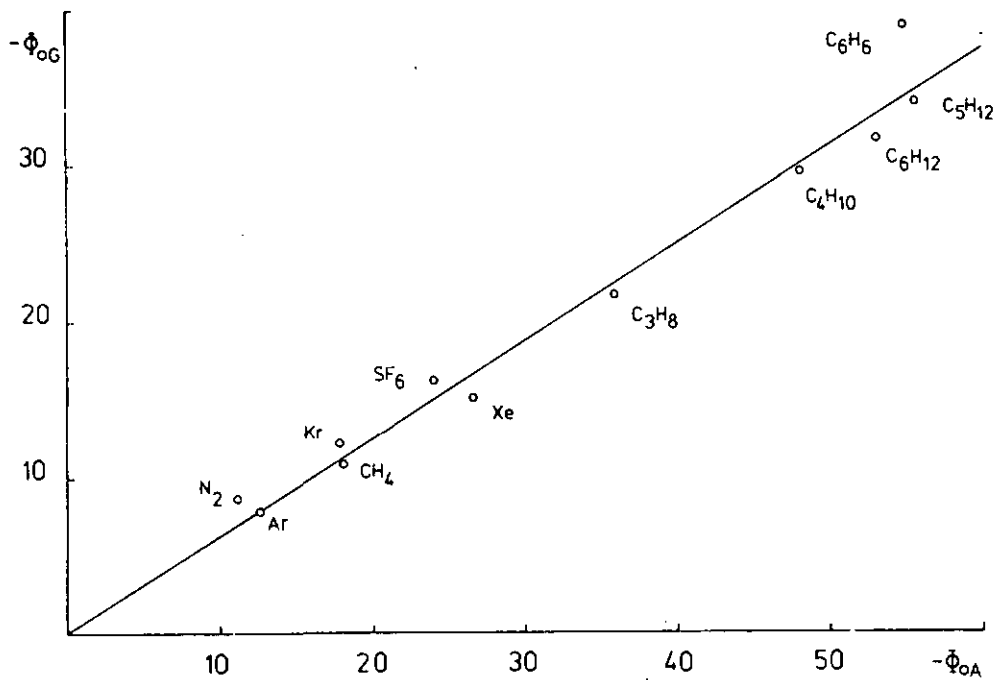


Fig. 1.14: La relation approximative existant entre Φ_{OG} et Φ_{OA} [kJ/mole] [110]

La grandeur 1,6 correspond à un rayon de 3 à 4 Å dans le cas du modèle simple de STEELE et HALSEY [152] et de 4 Å pour le modèle de GURFEIN [153] (pores cylindriques).

Dans le cas de pores formés de plan parallèles, 1,6 correspond à une largeur de 6 à 8 Å pour le modèle de STEELE et HALSEY [152], de 8 Å pour le modèle de CROWELL et STEELE [154] et de 7 à 8 Å pour le modèle de STOECKLI [7, 150] (Fig. 1.13).

Ces constatations ainsi que l'effet tamis moléculaire observé [52, 155], sont en faveur du modèle de STOECKLI [150] pour les micropores en forme de fentes.

La forme des micropores étant définie, il est possible de comparer différents charbons actifs au moyen de L , la largeur des micropores, sur la base de mesures chromatographiques.

Φ_{oA} est calculé pour plusieurs adsorbats, dans un large domaine de température, à partir du volume de rétention net expérimental V_{RN} (1.66) et du volume d'excès (1.68). Pour un potentiel du type 3-9, la relation utilisée est

$$\ln(V_{RN}/T^{1/2}) = \ln[S_m z_o (2\pi k/27\Phi_{oA})^{1/2}] + (\Phi_{oA}/kT) + (0,8102kT/\Phi_{oA}) + [1,1733 (kT/\Phi_{oA})^2] + \dots \quad [60] \quad (1.77)$$

Le rapport Φ_{oA}/Φ_{oG} peut alors être calculé et la largeur des micropores correspondante L , déterminée au moyen de l'un des modèles cités plus haut.

Dans le cas du modèle de STOECKLI [150], la détermination de L se fait à l'aide du graphique de la figure 1.13.

1.4.5. L'ANALYSE FRONTALE [143, 156]

Dans le cas de l'analyse frontale, il est nécessaire de considérer, à côté de l'adsorption proprement dite, la cinétique du transfert de masse dans un milieu poreux, et les problèmes liés à la convection et au transport de chaleur.

Pour une substance unique, on se sert de l'équation du bilan de masse (1.62), la concentration de l'adsorbant étant reliée à sa concentration dans le gaz vecteur par l'isotherme d'adsorption.

Trois types de diffusion doivent être pris en considération [156]:

- la diffusion libre à la surface externe et dans les macropores
- la diffusion capillaire dans les macropores étroits
- la diffusion dite de surface dans les mésopores et les micropores

Tous dépendent de l'isotherme d'adsorption, de la concentration et de la taille moléculaire de l'adsorbat, de la distribution de la porosité, du débit et de la température. Leur influence peut être étudiée par des simulations sur ordinateur dont les résultats sont comparés aux courbes d'élution expérimentales.

L'isotherme a une grande influence sur la courbe d'élution. Pour une isotherme du type I [9, 147], décrite par l'équation de DUBININ-RADUSHKEVICH, la chute de concentration de c_0 à zéro a lieu sur un front relativement étroit. Ce front franchit tout le système à une vitesse régulière et conduit à une courbe d'élution en forme de S. Le temps t_b (seuil d'apparition de la concentration limite) correspond au temps de service de l'adsorbant. Pour une isotherme du type III (charbon actif - eau), $t_b \approx 0$ (Fig. 1.15).

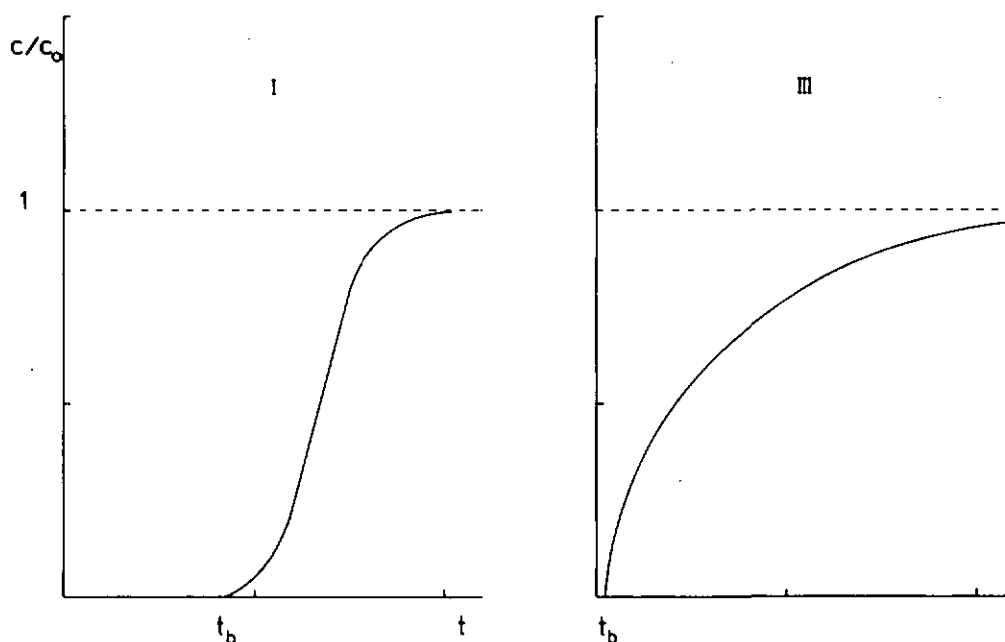


Fig. 1.15: Les courbes d'élution dans le cas d'isothermes du type I et du type III [156]

La relation entre t_b et la longueur du lit d'adsorbant est linéaire (vitesse constante) et est donnée par l'équation de MECKLENBURG [156, 157]

$$t_b = A n_0 (x-h)/c_0 V \quad (1.78)$$

ou par d'autres équations empiriques spécifiques qui ne permettent aucune généralisation. Leur emploi nécessite des paramètres constants (débit, concentration, température).

Les méthodes basées sur les concepts des plateaux théoriques équivalents et de la hauteur des unités de transfert (HTU) [158] reposent sur les mêmes exigences.

Les simulations impliquent diverses hypothèses liées à la connaissance du système (adsorbant, adsorbat, géométrie du lit, caractéristiques dynamiques, température, conductivité thermique). Une prédiction valable de la courbe d'éluion en dépend.

1.5. RAYONS X ET MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

1.5.1. LA DIFFUSION DES RAYONS X [130, 131, 133, 159]

Lorsqu'un faisceau de rayons X rencontre de la matière, une interaction a lieu. Les photons qui ne se retrouvent pas dans le faisceau émergent subissent une transformation. Ils sont déviés et perdent de l'énergie (effet COMPTON) ou n'en perdent pas, et la longueur d'onde λ demeure inchangée (diffusion élastique).

Dans le cas de la diffusion élastique, tous les atomes sont des sources cohérentes. La distance entre eux étant du même ordre de grandeur que λ , le rayonnement se concentre dans des directions particulières où il sera plus intense. On obtient ainsi des images de diffraction.

L'onde incidente

$$\psi(r,t) = \psi_0 \exp (i\vec{k}_0 \vec{r} - i\omega t) \quad (1.79)$$

se transforme en une onde diffusée

$$\psi_d(R,\theta) = (\psi_0/R)c(\theta) \exp (i\vec{k} \vec{R}) \quad (1.80)$$

si l'atome considéré se trouve à l'origine 0 et l'observateur en R, l'axe OR faisant un angle 2θ avec la direction de l'onde incidente (Fig. 1.16).

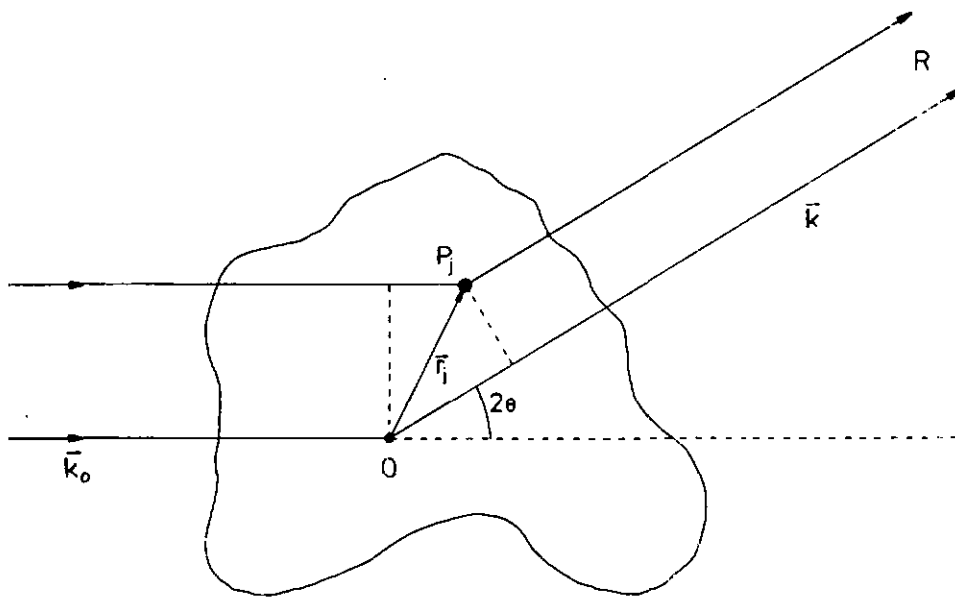


Fig. 1.16: La diffusion par un atome [159]

Le vecteur \vec{k} est le vecteur d'onde et $|\vec{k}| = |\vec{k}_0| = 2\pi/\lambda$, si la diffusion est élastique (pas de perte d'énergie). La variation de l'amplitude de diffusion est donnée par la fonction $c(\theta)$.

Pour un point quelconque du solide, P_j , la relation (1.80) devient

$$\psi_{dj}(R, \theta) = (\psi_0/R) c_j(\theta) \exp [i \vec{k} \cdot \vec{R} + i\Delta\phi] \quad (1.81)$$

où $\Delta\phi$ est le déphasage entre les deux ondes ψ_d et ψ_{dj} , lui-même fonction de Δr , la différence de chemin entre les deux trains d'ondes, avant et après la diffusion:

$$\Delta\phi = (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}_j = (2\pi/\lambda)\Delta r \quad (1.82)$$

Lorsque les deux ondes diffusées sont en phase ($\Delta r = n\lambda$), l'intensité en R est maximale (addition complète des amplitudes).

Si le corps irradié possède N atomes, la somme des contributions dans la direction de R est donnée par

$$\psi_t(R, \theta) = (\psi_0/R) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}) \sum_j c_j(\theta) \exp [i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}_j] \quad (1.83)$$

L'amplitude totale diffusée de manière cohérente s'écrit fréquemment sous la forme

$$A_t(s) = \sum_j A_e(s) f_j(s) \exp(-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}_j) \quad (1.84)$$

où

$$\vec{s} = (\vec{k} - \vec{k}_0)/\lambda \quad (1.85)$$

ou encore

$$|\vec{s}| = s = 2 \sin\theta/\lambda \quad (1.86)$$

et où $A_e(s)$ est l'amplitude diffusée par un électron. $f_j(s)$, le facteur de diffusion atomique, dépend du nombre d'électrons et correspond à l'amplitude de diffusion de l'atome j.

Physiquement, on ne mesure pas l'amplitude $A_t(s)$, mais l'intensité correspondante, donnée par la relation

$$I_R(s) = A(s) A^*(s) \quad (1.87)$$

où $A^*(s)$ est le complexe conjugué de $A(s)$.

Avec (1.84), la relation (1.87) devient

$$I_R(s) = A_e(s)^2 \sum_j f_j(s) \exp(-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}_j) \sum_k f_k(s) \exp(2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}_k) \quad (1.88)$$

puis

$$I_R(s) = \sum_j f_j^2(s) + \sum_j \sum_k f_j(s) f_k(s) \cos(2\pi \vec{s} \cdot \vec{r}_{jk}) \quad (1.89)$$

En considérant la moyenne des orientations, l'on obtient l'équation de DEBYE, relation de base de la diffusion ou de la diffraction cohérente,

$$I_t^{\text{coh}}(s) = \sum_j \sum_k f_j(s) f_k(s) \sin(2\pi s r_{jk}) / 2\pi s r_{jk} \quad (1.90)$$

qui s'écrit

$$I_t^{\text{coh}}(s) = \sum_j f_j^2(s) [1 + i(s)] \quad (1.91)$$

ou encore

$$i(s) = [I_t^{\text{coh}}(s) / N f^2(s)] - 1 \quad (1.92)$$

pour un solide constitué de N atomes identiques.

$i(s)$ est la fonction d'interférence de DEBYE [160, 161]. Elle représente la partie oscillante de la diffusion cohérente et est reliée à la fonction

de distribution radiale $\rho(r)$ par une transformation de FOURIER,

$$i(s) = \int_0^{\infty} [4\pi r^2 \rho(r) \sin(2\pi sr) / 2\pi sr] dr \quad (1.93)$$

la relation symétrique de (1.93) étant

$$4\pi r^2 \rho(r) = 8\pi r \int_0^{\infty} s i(s) \sin(2\pi sr) ds \quad (1.94)$$

1.5.2. DIMENSIONS COHERENTES DANS LA NAPPE GRAPHITIQUE (DIAMETRE MOYEN ET HAUTEUR DE L'EMPILEMENT CLASSIQUES)

Le diffractogramme de poudre d'un charbon actif, tel que le charbon U (Fig. 1.17), est typique par les points suivants:

- présence d'une réflexion (002) diffuse
- bandes (10) et (11) diffuses
- réflexions (hk) au lieu de réflexions (hk1)

Selon WARREN [162, 163], de telles modifications par rapport au graphite sont le résultat d'empilements turbostratiques d'un nombre limité de petits feuillets graphitiques, caractéristiques pour les charbons paracrallins ou "amorphes" [161, 164, 165].

Les intensités observées peuvent être traitées théoriquement [166-170], en tenant compte de différentes corrections [171] discutées plus loin.

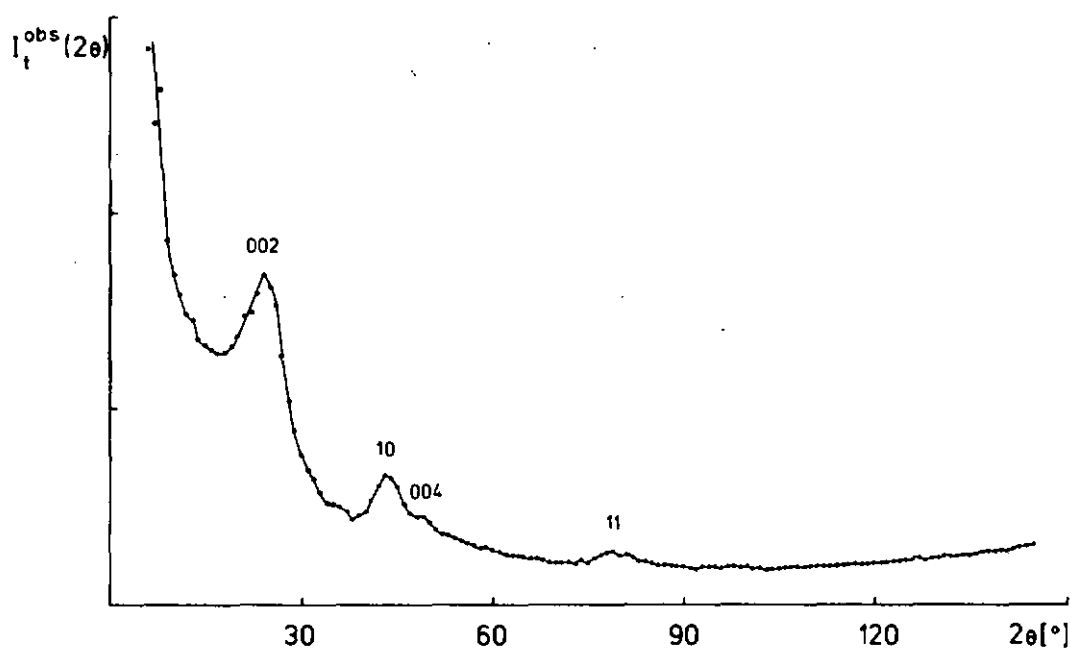


Fig. 1.17: Diffractogramme de poudre du charbon U (source: $\text{Cu K}\alpha$)

La hauteur de l'empilement, L_c , est calculée à partir de la largeur du pic à mi-hauteur (moitié de l'intensité maximale), $B_{(001)}$, de la réflexion (002) ou de toute autre réflexion (001) par l'équation de SCHERRER [161-165]

$$L_c = 0,94\lambda/B_{(001)} \cos\theta \quad (1.95)$$

Remarquons que la constante 0,94 est en réalité une fonction de la taille dans le cas d'empilements faibles [161, 164-167] et que l'élargissement d'une réflexion (001) peut aussi être dû à la taille des "particules" ainsi formées. La grandeur L_c doit donc être considérée avec prudence. Le diamètre moyen d'un "paquet" est donné par l'équation de WARREN [161.165]

$$L_a = 1,84\lambda/B_{(hk)} \cos\theta \quad (1.96)$$

où $B_{(hk)}$ est la largeur de la bande (11) ou (10).

Selon WARREN [166, 167], L_a n'est déterminé valablement que pour des valeurs supérieures à 50 Å, si bien qu'un traitement plus raffiné est nécessaire dans le cas des charbons actifs, où $L_a \cong 10-20$ Å et $L_c \cong 10$ Å. Ces dimensions ont été confirmées par la microscopie électronique à haute résolution [76, 77, 172].

Notons que la microscopie électronique suggère la présence de nappes aromatiques (vagues), pouvant présenter localement une certaine cohérence. Ces régions correspondent aux "paquets" ou empilements classiques. En fait, il ne s'agit pas d'une collection de cristallites indépendants.

1.5.3. CORRECTIONS ET NORMALISATION [161, 171]

Lorsqu'un faisceau de rayons X traverse un solide d'épaisseur y , il subit une perte d'intensité égale à $\exp(-\mu y)$, où μ est le coefficient d'absorption linéaire. La longueur d'onde de la partie incohérente étant supérieure à celle de la partie cohérente, le coefficient d'absorption sera légèrement modifié. Il sera donné par $\mu B(s)$, où $B(s)$ est le réciproque du coefficient de BREIT-DIRAC. La réduction de l'intensité vaudra $\exp[-\mu y B(s)]$ et l'intensité diffusée totale sera alors exprimée, en unités dites de THOMSON, par

$$I_t^{\text{obs}}(s) = [I_0 N_{AV}\rho/P(s)PA] \int_{\Omega} I_t^{\text{coh}}(s) \exp(-\mu y) dV + \sum_j C_j(s) \exp\{-\mu[yB(s)]\} dV \quad [171] \quad (1.97)$$

Dans cette équation, I_0 est l'intensité du faisceau incident, $P(s)$ le facteur de polarisation et $C(s)$ le facteur de diffusion de COMPTON corrigé (effet de recul de BREIT-DIRAC).

Le domaine d'intégration Ω de l'équation (1.97) ne recouvrant que la partie irradiée de l'échantillon vue par le détecteur, ERGUN et al. [161, 171] remplace l'équation (1.97) par

$$\Phi(s, \mu T) = K [1 + g(s, \mu T)] + Ki(s) \quad (1.98)$$

où K est une constante de normalisation.

Dans le cas de la méthode basée sur la réflexion, la combinaison des équations (1.97) et (1.98) conduit, pour une intégration linéaire, aux expressions suivantes pour $\Phi(s, \mu T)$ et $g(s, \mu T)$:

$$\Phi(s, \mu T) = I_t^{obs}(s) P(s) 2 \mu T / [\sum_j f_j^2(s)] [1 - \exp(-2\mu T c s c \theta)] \quad (1.99)$$

$$g(s, \mu T) = \frac{\sum_j C_j(s) 2(1 - \exp\{-[B(s)+1]\mu T c s c \theta\})}{\sum_j f_j^2(s) [B(s)+1] [1 - \exp(-2\mu T c s c \theta)]} \quad (1.100)$$

Le facteur de polarisation $P(s)$ est donné par

$$P(s) = 2 / (1 + \cos^2 2\theta) \quad (1.101)$$

et est une grandeur tabulée [173].

L'intensité $I_t^{obs}(s)$ observée expérimentalement est en général obtenue dans des unités arbitraires, d'où la nécessité de déterminer le facteur de normalisation K.

Les grandeurs $\Phi(s, \mu T)$ et $g(s, \mu T)$ sont calculées au moyen des relations (1.99) et (1.100), après avoir corrigé $I_t^{obs}(s)$ pour la diffusion dans l'air et l'élargissement instrumental [161].

Les valeurs de $f_j(s)$ et $C_j(s)$, déterminées par différents auteurs, sont également tabulées [134].

Rappelons que

$$\operatorname{csc}\theta = 1/\sin\theta \quad (1.102)$$

et que, dans le cas de l'emploi d'un compteur proportionnel,

$$B(s) = (\lambda'/\lambda)^2 = (1 + 0,0486 \sin^2\theta/\lambda)^2 \quad (1.103)$$

Les paramètres non déterminés des équations (1.99) et (1.100) sont donc μT , où T correspond à l'épaisseur irradiée de l'échantillon, K et $i(s)$.

En attribuant une valeur à μT , $\Phi(s, \mu T)$ et $g(s, \mu T)$ sont aisément calculés. L'équation (1.98) est alors utilisée pour contrôler la validité de cette valeur et permet l'obtention de K et $i(s)$. En effet, la représentation graphique de $\Phi(s, \mu T)$ en fonction de $g(s, \mu T)$ doit donner une droite, modifiée uniquement par les oscillations de $i(s)$, où pente et ordonnée à l'origine doivent être identiques et égales à K .

Lorsque la valeur fixée pour μT est trop faible ou trop forte, la représentation de $\Phi(s, \mu T)$ en fonction de $g(s, \mu T)$ est caractérisée par une courbure, respectivement vers le bas ou vers le haut, et la pente n'est plus égale à l'ordonnée à l'origine.

La fonction $\Phi(s, \mu T)$ étant très sensible à μT aux grands angles, il est possible de trouver visuellement la meilleure valeur pour μT . L'égalité pente-ordonnée à l'origine permet également une programmation aisée sur ordinateur.

Notons que, dans le cas de la méthode par réflexion, une partie de l'échantillon irradiée aux petits angles peut être ignorée par le détecteur. Pour éviter une éventuelle perte d'information sur $i(s)$, il est préférable de considérer la partie la moins affectée par $i(s)$, c'est-à-dire les grands angles.

La méthode d'ERGUN, BAYER et VAN BUREN [161, 171] permet donc la correction

directe de l'absorption et de la polarisation, l'élimination de la partie incohérente de $I_t^{\text{obs}}(s)$ et la normalisation de $I_t^{\text{coh}}(s)$ (transformation des unités arbitraires en unités absolues).

Le facteur de normalisation K étant déterminé, la fonction d'interférence de DEBYE $i(s)$ peut être calculée au moyen de la relation (1.98),

$$i(s) = \Phi(s, \mu T) / K - g(s, \mu T) - 1 \quad (1.98)$$

La distribution radiale $\rho(r)$ est alors obtenue par inversion de $i(s)$ à l'aide du théorème de l'intégrale de FOURIER, $i(s)$ et $\rho(r)$ étant reliés par les relations (1.93) et (1.94) [160, 161].

1.5.4. LA METHODE DES PETITS ANGLES [156]

La diffusion des rayons X aux petits angles reflète la taille des domaines microcristallins et leur forme géométrique dans le cas d'un solide autre qu'un monocristal. Ainsi, pour un solide polycristallin, l'amplitude totale diffusée dans une direction donnée, $A_t(s)$ de l'équation (1.84), est constituée de contributions finies provenant des différents microcristallites. L'effet spécifique de la taille et de la forme de ces domaines se retrouve dans l'intensité de la diffusion $I_t(s)$ aux petites valeurs de $s = 2 \sin\theta/\lambda$ (1.86).

La théorie correspondante est traitée en détail par GUINIER et d'autres [130, 133].

Le rayon de giration R_g , introduit par GUINIER [130], et la distance de corrélation \bar{l} de DEBYE [174-176] fournissent des renseignements utiles sur l'état de la matière désorganisée. Ces informations sont cependant de nature statistique, en raison de la quantité relativement importante de matière considérée.

R_g correspond à une hétérogénéité diluée dans un milieu isotrope, c'est-à-dire à des pores si la porosité est relativement faible. Il est obtenu à partir de la relation

$$I(s) \sim \exp(-16R_g^2 s^2 \pi^2/3) \quad (1.104)$$

En raison de la validité limitée au cas d'une faible concentration de pores (activation faible à moyenne) de la théorie de GUINIER, une déviation de la linéarité lors de la représentation graphique classique doit être considérée avec prudence. Elle peut être due à une forte microporosité supérieure ou à de la mésoporosité, ou encore à l'hétérogénéité du système de micropores [131].

Dans le cas où cette déviation est due à l'hétérogénéité du système des micropores, il est possible d'imaginer que l'on ait affaire à une distribution de R_g .

HOSEMANN [177] et d'autres proposent différentes méthodes d'interprétation. Mais PLAVNIK [178] suggère l'emploi d'une méthode simple et pratique.

La démarche de PLAVNIK [178] repose sur la relation

$$I(s) = A\rho^2 \int_0^{\infty} f(R_g) R_g^3 \exp(-K^2 R_g^2/3) dR_g \quad (1.105)$$

qui peut être mise en parallèle avec l'équation (1.41) de la théorie D-R-S (équation généralisée).

PLAVNIK [178] aboutit finalement à

$$f(R_g) = Cs^4 I(s) \quad (1.106)$$

où

$$R_g = 3/K(2)^{1/2} \quad (1.107)$$

et

$$K = 2 \pi \sin \theta / \lambda = \pi s \quad (1.108)$$

Les résultats obtenus pour deux charbons [178], l'un peu activé (AK-0), et l'autre fortement activé (AK-4), montrent que la distribution $f(R_g)$ est très différente (Fig. 1.18).

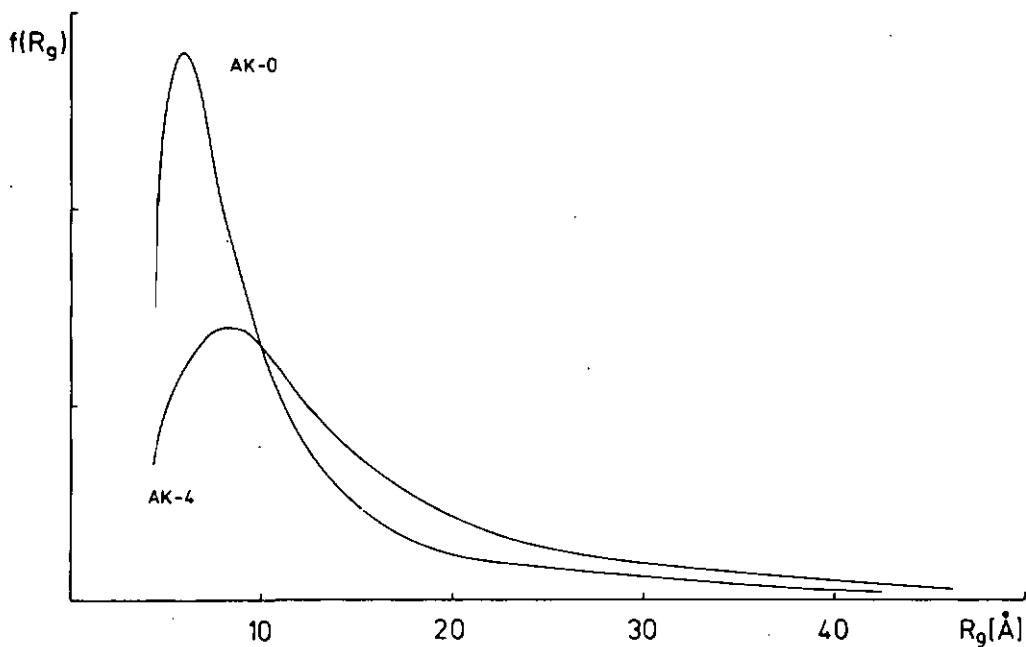


Fig. 1.18: La distribution du rayon de giration $f(R_g)$ pour les charbons AK-0 et AK-4 [178]

Ces faits démontrent qu'il existe un lien entre la distribution $f(B)$ (1.44) et la non-linéarité de la représentation de GUINIER, via B et Δ .

La distance de corrélation \bar{l} de DEBYE peut être calculée dans un domaine qui ne se limite pas au cas de systèmes de pores dispersés. La représentation graphique de $I(\theta)^{-1/2}$ en fonction de θ^2 en permet la détermination, $I(\theta)$ et \bar{l} étant liés par la relation

$$I(\theta) = A_D / [1 + (4\pi\bar{l}/\lambda)^2]^2 \quad (1.109)$$

La grandeur \bar{l} est associée à l_p et à l_m , la largeur moyenne de tous les segments, respectivement dans les pores et dans la matière:

$$l_p = \bar{l} / (1 - P_D) \quad (1.110)$$

et

$$l_m = \bar{l} / P_D \quad (1.111)$$

P_D correspond à la fraction de volume occupée par les pores dans le solide (porosité volumique).

Comme R_g , la grandeur l_p dépend de la taille et de la forme des micropores. Il est donc intéressant de comparer ces deux valeurs.

Le tableau 1.4 donne quelques paramètres caractéristiques pour deux charbons hétérogènes (U et F) et pour un tamis moléculaire (CARBOSIEVE B) [179].

l_c correspond à la longueur de cohérence, \bar{l} au domaine d'hétérogénéité, \bar{l}_c/\bar{l} au facteur de forme et S_p à la surface spécifique tirée de la porosité volumique P_D .

Tableau 1.4: Données provenant de la diffusion aux petits angles

Charbon	P_D	R_g [Å]	l_c [Å]	\bar{l} [Å]	l_p [Å]	l_m [Å]	\bar{l}_c/\bar{l}	S_p [m ² /g]	S_m (D-R-S) [m ² /g]
U	0,732	- *	24	5,10	19,02	6,97	1,7	684	1210
F	0,752	- *	14	4,40	17,15	5,86	1,6	752	1800
CARBOSIEVE B	0,644	7,0	12	2,94	8,23	4,54	2,1	1393	1435

* Pas de linéarité dans la représentation de GUINIER

1.5.5. LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION [180-182]

Comme le montre schématiquement la figure 1.19, l'échantillon étudié est placé dans un faisceau d'électrons accélérés par une tension pouvant atteindre 100 kV. L'interaction entre le faisceau et le solide produit, en plus du faisceau transmis, des faisceaux diffractés qui sont régis par la loi de BRAGG et qui sont dus à des régions microcristallines.

Le rayonnement électronique est agrandi par des lentilles électromagnétiques successives (L_1 - L_3) et une image finale est obtenue sur un écran fluorescent.

Un agrandissement de 1 000 000 x, avec une résolution ponctuelle de 3 Å et une résolution linéaire de 2 Å environ, peut être atteint dans les cas les plus favorables.

Les faisceaux diffractés selon la loi de BRAGG convergent au plan focal arrière et donnent, pour un solide polycristallin, une série d'anneaux du type de OEBYE-SCHERRER, en raison de la symétrie de rotation autour de l'axe du faisceau électronique.

Par le jeu des "lentilles", l'image de diffraction formée dans le plan focal arrière peut être agrandie et il est possible de comparer l'image directe d'une petite région du solide avec le diagramme de diffraction, dans le but d'évaluer la cristallinité de l'échantillon étudié.

Ce genre d'approche est semblable à celui de l'étude par rayons X, la région étudiée étant toutefois plus petite.

Le faisceau transmis peut être éliminé en plaçant un diaphragme au plan focal arrière (Fig. 1.19, droite). La recombinaison de l'ensemble ou d'une partie des faisceaux diffractés conduit à une image finale moins riche en information que précédemment, mais plus sélective.

Ce procédé, appelé technique du champ noir, permet de mettre en évidence certaines régions cristallines et d'en déterminer les dimensions.

Des applications fructueuses de ces méthodes ont été faites dans le domaine des charbons [70-77].

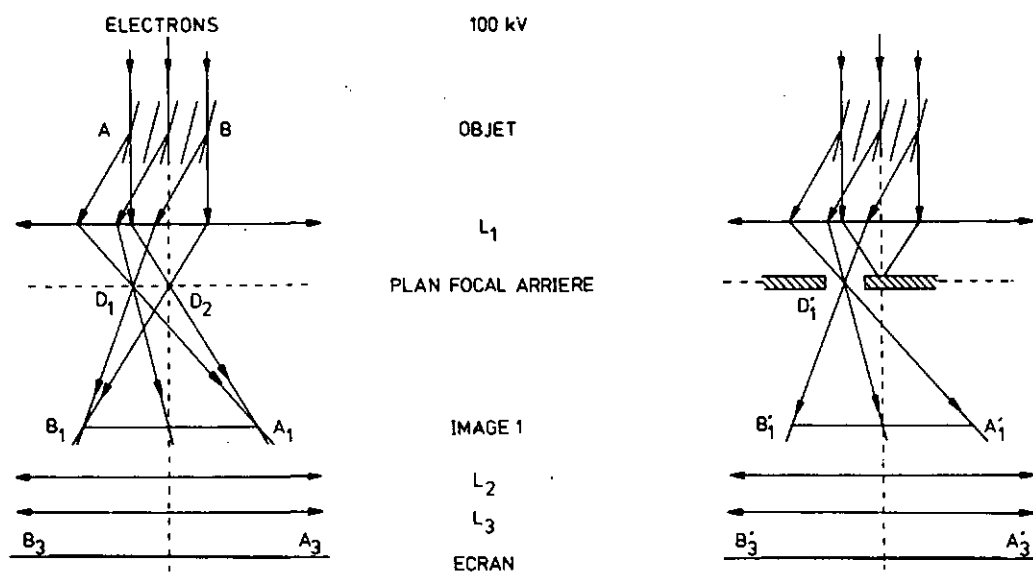


Fig. 1.19: Représentation schématique du microscope électronique à transmission [182]

2.1. ADSORPTION STATIQUE

Les mesures d'adsorption statique ont été effectuées au moyen d'un appareil du type BET gravimétrique, constitué de systèmes de pompage et de mesure de la pression, ainsi que d'une balance de McBAIN [183]. L'ensemble est en verre PYREX et les différentes parties sont séparées par des robinets SPRINGHAM (haut vide) lubrifiés à l'aide de divers types de graisses APIEZON.

Le système de pompage, composé d'une pompe rotative EDWARDS ES 50 (10^{-2} mmHg) et d'une pompe à diffusion d'huile EDWARDS EO 1 (10^{-7} mmHg), permet d'obtenir un vide stable dans l'appareillage, le taux d'augmentation de la pression étant de $5,9 \cdot 10^{-4}$ mmHg par jour (pompage arrêté). Un piège à azote liquide évite d'éventuelles remontées de vapeurs et joue le rôle d'appoint lors du pompage.

Une jauge McLEOD permet le contrôle semi-quantitatif du vide, alors que la pression d'équilibre se détermine au moyen d'une jauge PIRANI ou d'une cellule BAROCEL 570 A dans le domaine des basses pressions ($p < 1$ mmHg et $p < 10$ mmHg, respectivement). La jauge PIRANI est couplée à un système de lecture AUTOVAC 3294 B LKB et la cellule BAROCEL à un analyseur 1173 DATAMETRICS, relié à un voltmètre digital VT 2020 SCHNEIDER. Notons que le modèle BAROCEL 570 A est spécialement protégé contre les vapeurs de mercure. Pour le domaine des hautes pressions ($p > 1-10$ mmHg), les mesures se font à l'aide d'un manomètre à mercure classique, un cathétomètre GRIFFIN et GEORGE facilitant les lectures.

La balance de McBAIN est formée de deux ressorts de quartz hélicoïdaux TSL (0,9596 g) thermostatisés ($30,4^{\circ}\text{C}$), dont l'allongement est suivi par une lunette micrométrique OMO, de baguettes de verre et d'une nacelle porte-échantillon en quartz.

Le charbon actif étudié (0,3 à 2,5 g environ) est placé dans la nacelle de quartz, puis dégazé. Son poids, ainsi que la pression du système, sont suivis respectivement au moyen de la lunette micrométrique et d'un enregistreur

potentiométrique 255 LINEAR INSTRUMENTS. Lorsque la pression est suffisamment basse (10^{-2} mmHg), l'échantillon est chauffé progressivement jusqu'à 450°C . Le pompage et le chauffage sont coupés dès que la pression est minimale ($<10^{-4}$ mmHg) et que le poids reste constant. La perte en poids varie d'un charbon à l'autre et peut atteindre 1 à 10% du poids initial.

L'échantillon peut être thermostaté au moyen d'un bain d'azote liquide ($77,4\text{ K}$), d'un ULTRA-KRYOSTAT UK 60 SDW LAUDA (-50 à 0°C), d'un bain eau-glace (0°C), d'un système de pompe GP-D 8/17 LAUDA (20 à 50°C) ou encore d'un chauffage électrique piloté par le contrôleur de température PV 4065 d'un chromatographe PHILIPS (50 à 200°C).

Les différents points de l'isotherme sont obtenus par la mise en contact du charbon actif avec une certaine quantité de gaz, l'équilibre étant atteint lorsque le poids et la pression demeurent constants. La masse adsorbée est alors déterminée au moyen de la relation

$$m_a = \Delta_{\text{div}}/KL \quad (2.1)$$

où Δ_{div} est l'allongement du ressort, K le facteur d'agrandissement de la lunette ($1,34$ divisions/ 10^{-2} mm) et L le coefficient d'élongation des ressorts couplés ($7168 \cdot 10^{-2}$ mm/g).

La correction de la poussée d'ARCHIMEDE, donnée par la relation (2.2) est appliquée lorsqu'elle est supérieure au centième de la quantité adsorbée:

$$\Delta m_a = p CA \quad (2.2)$$

où CA correspond à la somme des contributions des régions échantillon-baguettes - ressorts,

$$CA = \sum_i CA_i \quad (2.3)$$

et

$$CA_i = \rho_i V_i \quad (2.4)$$

ρ_i étant la densité du gaz à T_i , et V_i , le volume immergé.

Le nombre de moles adsorbées est alors donné par

$$N_a = m_a / PM \text{ g} \quad (2.5)$$

ou par

$$N_a = (m_a + \Delta m_a) / PM \text{ g} \quad (2.6)$$

Dans le but d'étendre nos investigations au domaine des très basses pressions, quelques essais ont été faits au moyen d'une microbalance ME 21 METTLER (précision: 10^{-7} g). Nous nous sommes cependant heurtés à des problèmes importants liés à l'électricité statique, à la stabilité de la température ambiante, aux courants de convection et à la poussée d'ARCHIMEDE. Ces problèmes sont actuellement résolus dans ce laboratoire par MOREL [184].

2.2. ADSORPTION DYNAMIQUE

Un chromatographe PV 4000 PHILIPS puis un chromatographe F 11 PERKIN-ELMER munis d'un catharomètre, nous ont permis d'effectuer certaines mesures. L'hélium a été utilisé comme gaz vecteur, son débit étant mesuré à la sortie de la colonne par un débitmètre à bulles de savon. Une double résistance de platine assure le contrôle de la température et sa lecture par l'intermédiaire d'un thermomètre TT 300 SCHNEIDER. A l'entrée de la colonne, la pression est mesurée à l'aide d'un manomètre à mercure par rapport à la

pression atmosphérique. Un enregistreur potentiométrique SR SARGENT ou SERVOTRACE PE SEFRAM permet l'obtention des chromatogrammes.

L'échantillon de charbon actif (1 à 3 g) est introduit dans une colonne en acier inoxydable de 10 à 50 cm de long et de 6 mm de diamètre. Il est dégazé dans le courant d'hélium et chauffé progressivement jusqu'à 400°C, où il est maintenu pendant 24 heures.

Pour chaque température (isotherme ou chaleur d'adsorption), le chromatographe doit être parfaitement stabilisé avec un débit ajusté faible (5 ml/min) et le catharomètre enclenché.

L'injection d'une petite quantité d'un gaz peu ou pas adsorbé (0,05 cm³ STP d'hydrogène ou de néon) permet la détermination de t_R^0 .

L'isotherme d'adsorption est obtenue à partir d'une série de chromatogrammes correspondant à des quantités injectées variables (jusqu'à 20 cm³ STP de gaz ou 20 µl de liquide) ou d'un seul pic d'élution découpé en tranches, le calcul des différents points de l'isotherme se faisant par les relations (1.63) et (1.64)

$$N_a = N S_{ads} / m S_{pic} \quad (1.63)$$

$$p = qRT_s N h/f j S_{pic} \quad (1.64)$$

S_{pic} et S_{ads} sont déterminés par pesée ou par planimétrie. Rappelons que le pic d'élution doit être asymétrique.

Dans le cas des chaleurs d'adsorption à recouvrement faible ou des potentiels d'adsorption (pics symétriques), la quantité injectée est faible et constante (0,05 cm³ STP). Les injections sont répétées trois fois à chaque température (tous les 10°C pour un domaine de 100 à 350°C environ), ce qui permet le calcul d'un volume de rétention net moyen par la relation (1.66),

$$V_{RN} = t'_R f j (T/T_s) \quad (1.66)$$

Les injections sont effectuées au moyen d'une seringue PRESSURE-LOK A PRECISION SAMPLING pour les gaz et d'une seringue CR 700-20 HAMILTON pour les liquides.

2.3. DIFFUSION AUX GRANDS ANGLES (RAYONS X)

Les mesures de diffusion de rayons X aux grands angles ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre de poudres PW 1352 PHILIPS, équipé d'un compteur proportionnel, alimenté par un générateur PW 1010, et relié à un enregistreur PR 2500.

L'intensité est obtenue par enregistrement graphique ou par enregistrement du nombre d'impulsions (bande imprimante) par le technique du pas à pas.

Le cuivre puis le molybdène ont été employés comme source. La source de cuivre ($\lambda_{CuK\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$ [133]) ne permettant pas d'atteindre des valeurs de s suffisamment élevées ($s_{\max} = 1,25 \text{ \AA}^{-1}$), la source de molybdène ($\lambda_{MoK\alpha} = 0,71 \text{ \AA}$ [171]) lui a été préférée ($s_{\max} = 2,7 \text{ \AA}^{-1}$). Le tableau 2.1 donne les caractéristiques techniques respectives des deux séries de mesures.

Le charbon actif est finement broyé pendant 5 minutes dans un mortier mécanique d'agate (plusieurs essais ont montré que le broyage ne modifie pas le diffractogramme) et monté sur un porte-objet en verre spécialement préparé (Fig. 2.1).

Tableau 2.1: Caractéristiques techniques pour les mesures effectuées avec les sources Cu et Mo

Source	Cu	Mo
Rayonnement	CuK α ; 40 kV, 10-20 mA	MoK α ; 40 kV, 30 mA
Filtre	Ni	Zr
Amplification	$1 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$
Temps de comptage	4 - 10 s	10 s
Constante de temps	2 s	2 s
Pas	$0,05^0$	$0,05^0$
Déroulement du papier	60 - 120 mm/h	60 mm/h

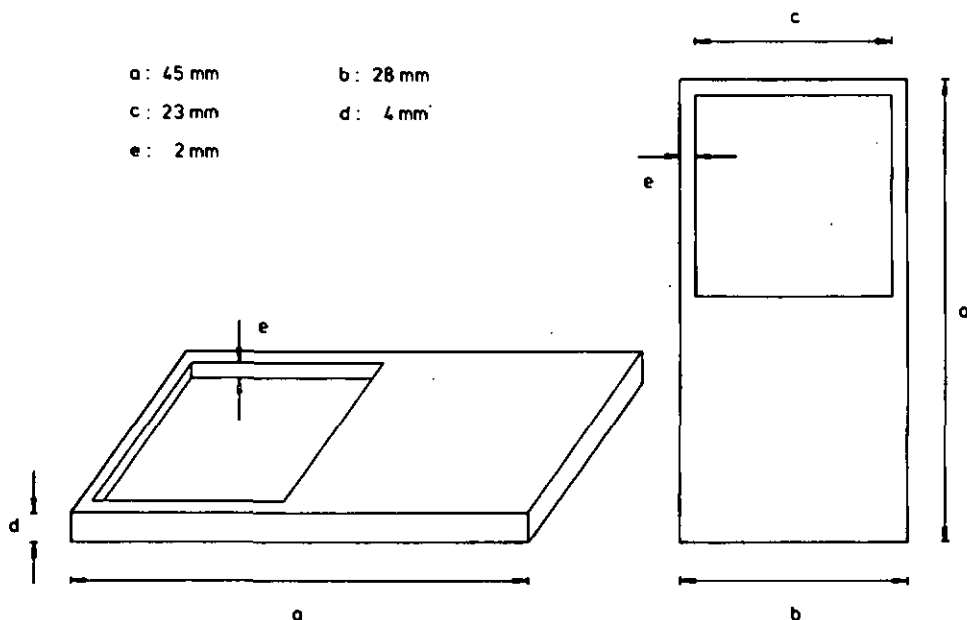


Fig. 2.1: Le porte-objet en verre destiné aux mesures de diffusion

L'emploi de porte-échantillons SNPA [185], tels que ceux employés pour les mesures de routine en géologie, donne de mauvais résultats. De nombreuses bandes intenses, dues aux métaux présents, compliquent le diffractogramme.

Dans le cas de la diffusion par un charbon de bois (B0), des bandes parasites (calcite) ont disparu après traitement de l'échantillon à l'acide chlorhydrique.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

A D S O R P T I O N S T A T I Q U E

3.1. L'HETEROGENEITE DES SYSTEMES DE MICROPORES DES CHARBONS ACTIFS

3.1.1. MISE EN EVIDENCE

L'équation de DUBININ-RADUSHKEVICH (1.14),

$$W = W_0 \exp [-B(T/\beta)^2 \log^2 (p_0/p)] \quad (1.14)$$

a été utilisée au début de notre travail expérimental. Il est cependant apparu assez rapidement que cette relation ne pouvait pas représenter l'ensemble de nos résultats expérimentaux.

La représentation graphique de $\ln W$ (ou $\ln N_a$) en fonction de $\log^2(p_0/p)$ (représentation D-R classique) est linéaire dans certains cas (Fig. 3.1) et non linéaire dans d'autres (Fig. 3.2), constatations faites par d'autres auteurs également [107].

Pour deux isothermes mesurées à des températures différentes, T_1 et T_2 , la représentation D-R classique fournit des valeurs de W_0 et de B différentes ($W_{01} \neq W_{02}$ et $B_1 \neq B_2$) (Tableau 3.1). Le même phénomène apparaît lorsque deux isothermes sont déterminées à une même température pour deux adsorbats différents (Tableau 3.1).

L'étude de l'adsorption de plusieurs gaz par des charbons de forte activation et par d'autres, présentant des propriétés de tamis moléculaire, a par conséquent été entreprise de manière systématique dans un large domaine de température.

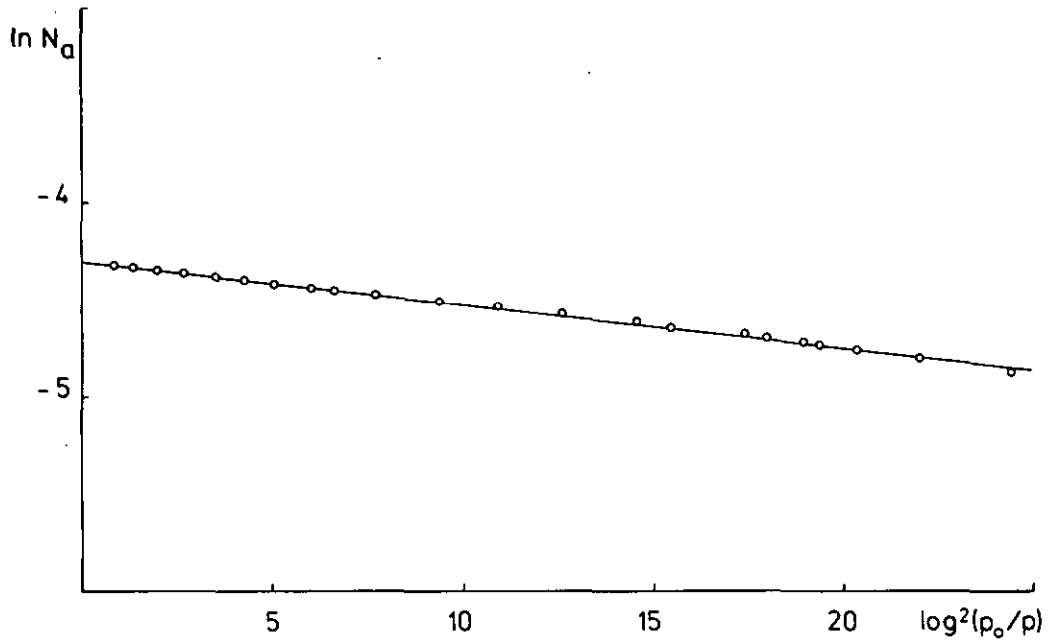


Fig. 3.1: Représentation D-R pour le charbon CARBOSIEVE B (N_2 ; 77,4 K)

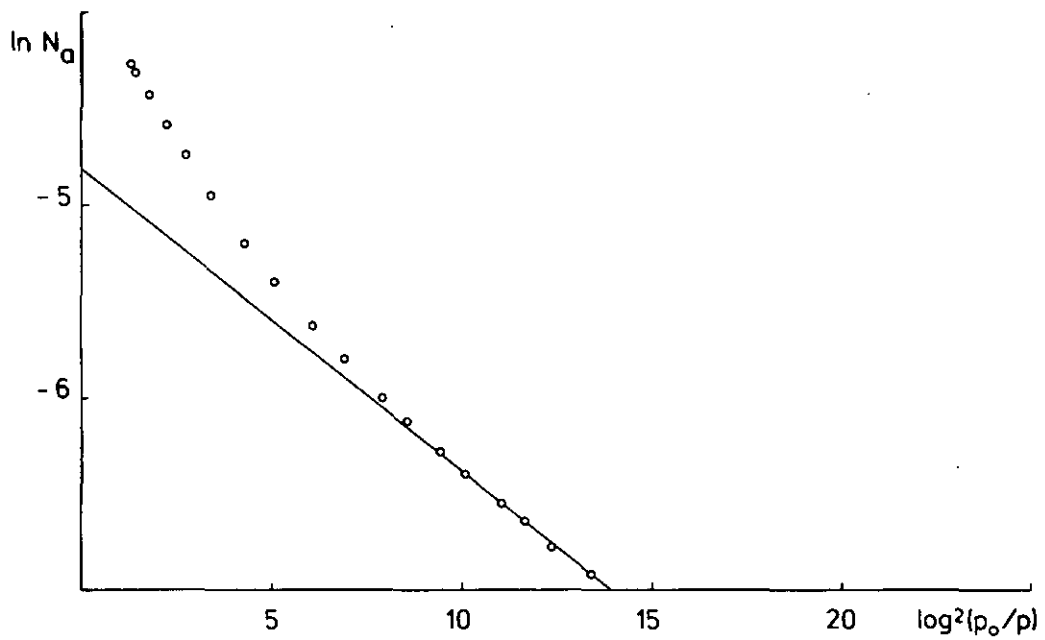


Fig. 3.2: Représentation D-R pour le charbon F6 (85%) (N_2O ; 243,15 K)

Tableau 3.1: La variation de W_0 et de B avec la température et l'adsorbat (charbon F)

Adsorbat	T[K]	W_0 [cm ³ /g]	B [10^{-6} K ⁻²]
N ₂	77,4	0,65	0,96
N ₂	249,0	0,17	0,54
N ₂	273,15	0,13	0,49
SF ₆	273,15	0,70	0,92

La variation avec la température des couples de valeurs pour W_0 et B est illustrée, pour divers charbons, par les figures 3.3 à 3.6.

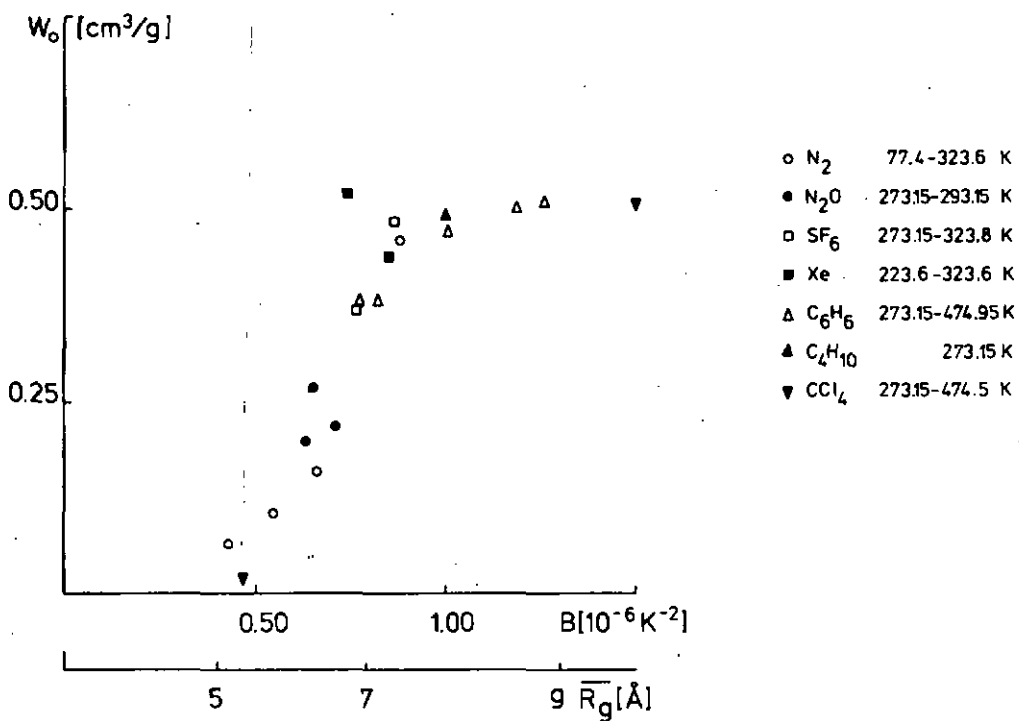


Fig. 3.3: La relation entre W_0 et B pour le charbon U

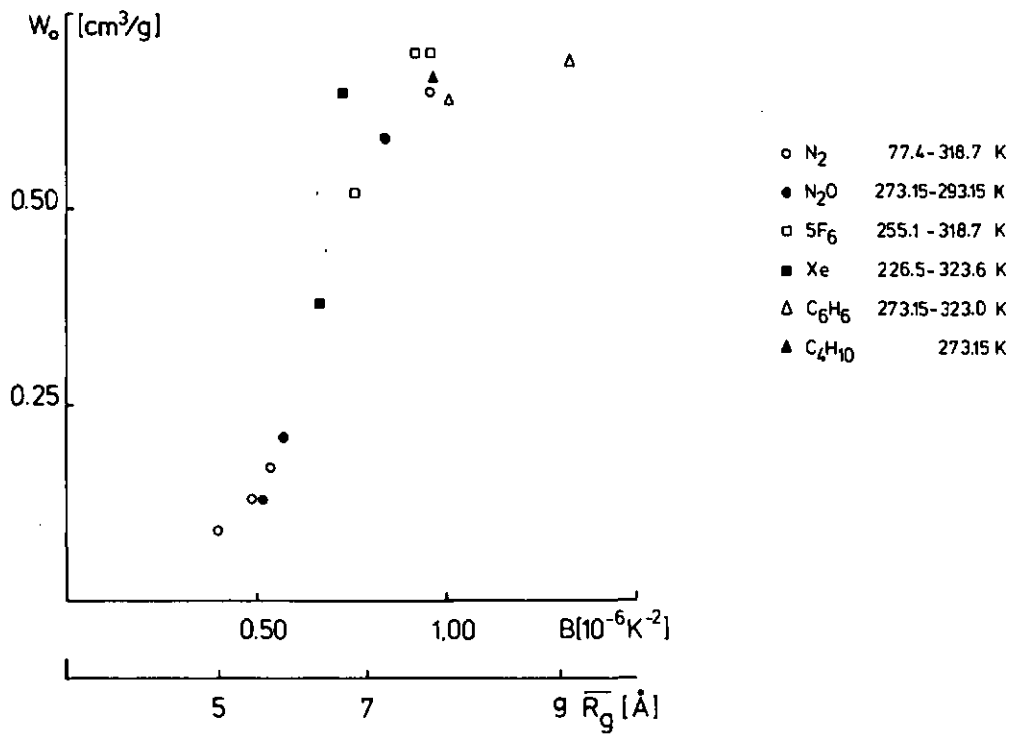


Fig. 3.4: La relation entre W_0 et B pour le charbon F

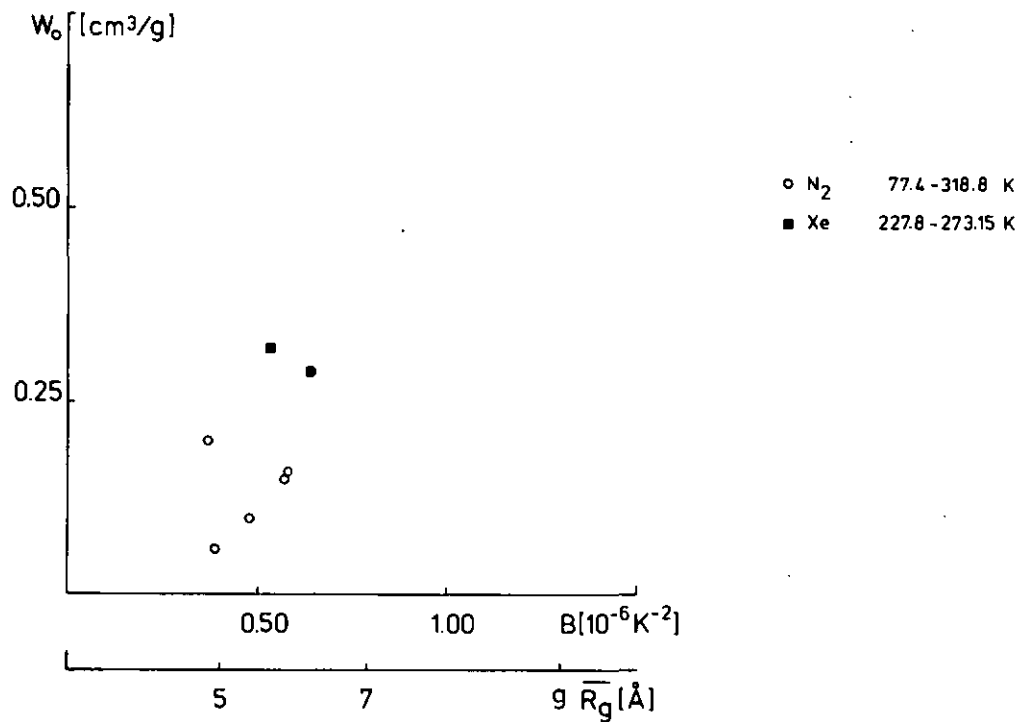


Fig. 3.5: La relation entre W_0 et B pour le charbon MSC-V

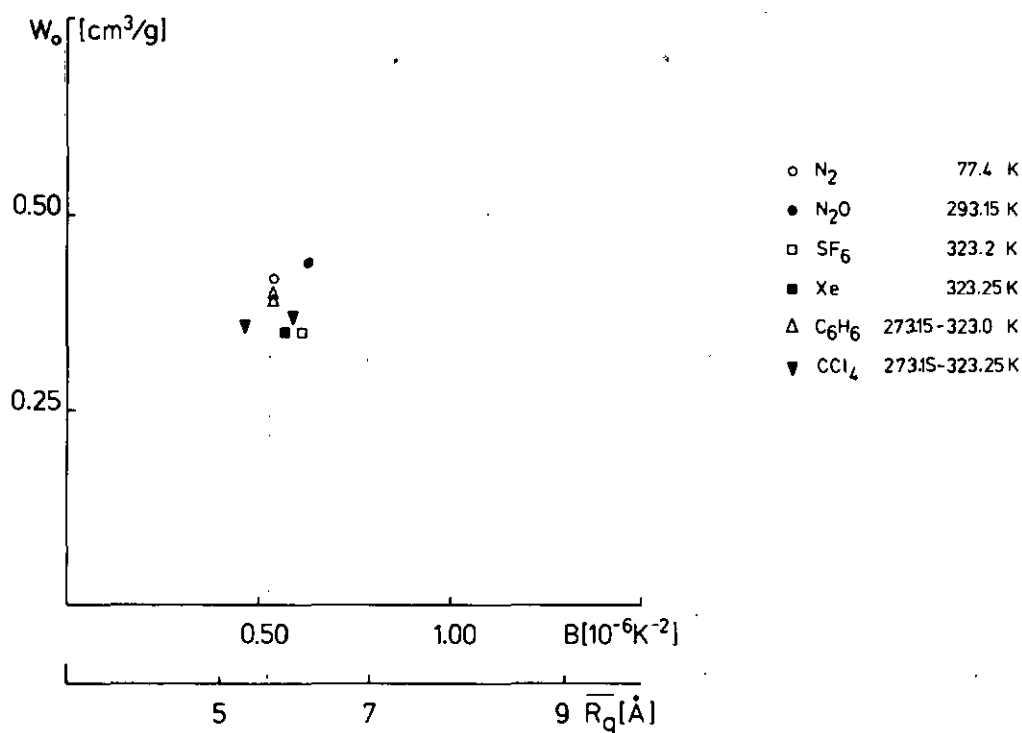


Fig. 3.6: La relation entre W_0 et B pour le charbon T

Les courbes représentant W_0 en fonction de B sont le reflet de différences structurales existant entre les charbons considérés, B étant relié à \bar{R}_g , le rayon de giration moyen, par la relation empirique (1.38). Le coefficient d'affinité β est supposé constant, ce qui est une hypothèse raisonnable.

Pour le charbon U (Fig. 3.3), on remarque un effet tamis moléculaire qui se traduit par des valeurs de B supérieures à $B(N_2; 77,4K)$, les valeurs de W_0 restant constantes (volume des pores inaccessibles faible). Les valeurs de B et W_0 les plus faibles (pied de la courbe) correspondent au remplissage des plus petits micropores, l'adsorption étant nettement moins marquée, pour des raisons énergétiques, dans les grands pores (volume plus important). Ces valeurs sont obtenues pour les hautes températures et le même phénomène est observé pour le charbon F (Fig. 3.4).

L'adsorption d'azote et de xénon par le tamis moléculaire MSC-V (Fig. 3.5)

à différentes températures, révèle une pénétration activée dans un deuxième système de pores. L'adsorption d'azote à 77,4 K conduit à un volume de micropores de $0,20 \text{ cm}^3/\text{g}$ et à $\bar{R}_g = 4,8 \text{ \AA}$, valeur voisine de celle obtenue pour la largeur moyenne des micropores (5 \AA), par des expériences indépendantes de tamis moléculaire [186]. L'adsorption de xénon à 227,8 et 273,15 K conduit à $W_0 = 0,29 - 0,32 \text{ cm}^3/\text{g}$ et à une dimension moyenne des pores (\bar{R}_g) de 6 \AA . Comme le xénon fournit des valeurs légèrement plus faibles que l'azote dans le cas des échantillons U et F, il est vraisemblable qu'un deuxième système de micropores, atteint aux hautes températures par un processus activé, existe dans le charbon MSC-V. Leur taille est sans doute supérieure à 6 \AA , puisque les valeurs du xénon comprennent les deux systèmes, et leur volume est de $0,10 \text{ cm}^3/\text{g}$ environ.

La représentation graphique de W_0 en fonction de B pour le charbon T (Fig. 3.6) montre un regroupement des valeurs. W_0 est compris entre $0,35$ et $0,44 \text{ cm}^3/\text{g}$ et B entre $0,47$ et $0,63 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-2}$, ce qui correspond approximativement à $5,4 \text{ \AA} < \bar{R}_g < 6,3 \text{ \AA}$.

L'hétérogénéité des systèmes de micropores de certains charbons actifs est ainsi mis en évidence. Les charbons de forte activation, comme les charbons U et F (Fig. 3.3 et 3.4), conduisent à une courbe $W_0 = f(B)$ étalée, comparable à une demi-gaussienne. Par contre, les charbons présentant un caractère de tamis moléculaire, comme le charbon T, sont caractérisés par des valeurs de W_0 et B très groupées (Fig. 3.6).

3.1.2. APPLICATION DE L'EQUATION GENERALISEE D-R-S

L'équation de DUBININ-RADUSHKEVICH n'étant pas suivie dans tous les cas, il est nécessaire de trouver une description plus générale dont l'équation D-R soit un cas particulier. L'équation généralisée D-R-S (1.45) proposée par STEOCKLI [135],

$$W(y) = W_0 \exp(-B_0 y) \exp(y^2 \Delta^2 / 2) [1 - \text{erf}(x)] / 2 \quad (1.45)$$

remplit parfaitement ces conditions.

La représentation graphique typique de l'équation D-R-S correspond à la fonction $\ln W = f(y)$. Les figures 3.7 à 3.11 en constituent quelques exemples:

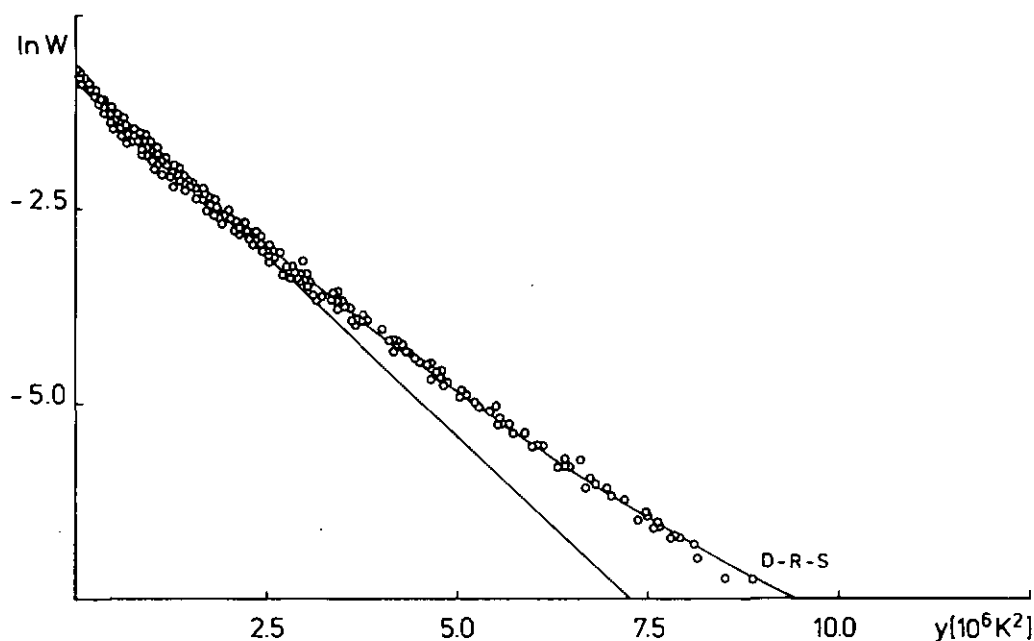


Fig. 3.7: Représentation D-R-S pour le charbon U (adsorbats de la Fig. 3.3)

La courbure souvent fortement marquée caractérise les charbons présentant un large spectre de micropores (U, CAL 12x40, F; Fig. 3.7 à 3.9). Les charbons actifs possédant un système de micropores relativement homogène sont caractérisés par une représentation linéaire reflétant l'équation de DUBININ-RADUSHKEVICH initiale (CARBOSIEVE B, T; Fig. 3.10 et 3.11).

Les trois paramètres (W_0 , B_0 et Δ) de l'équation D-R-S peuvent être déterminés de deux manières différentes, soit à partir des couples de variables $B(y)$ et $W_0(y)$ individuels, soit par traitement sur ordinateur de l'ensemble des données $\ln W$ et y .

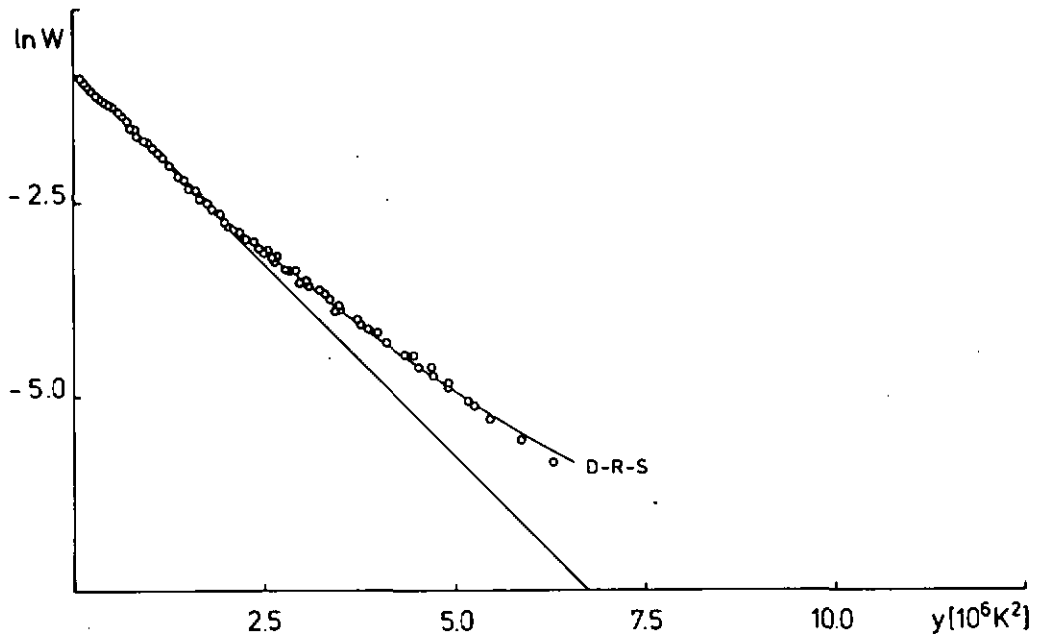


Fig. 3.8: Représentation D-R-S pour le charbon CAL 12x40

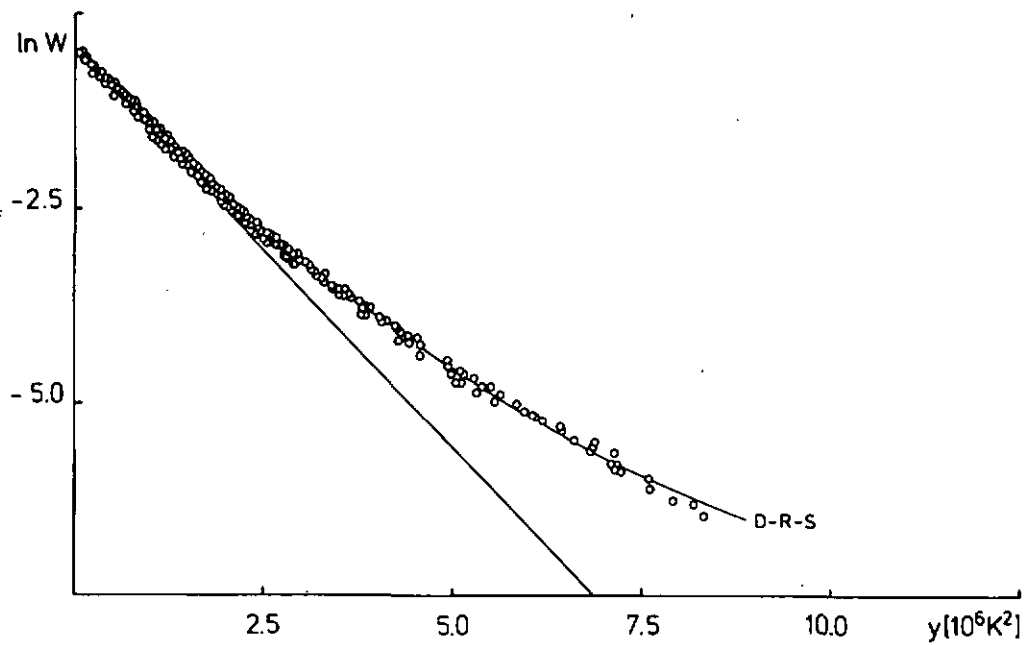


Fig. 3.9: Représentation D-R-S pour le charbon F (adsorbats de la Fig. 3.4)

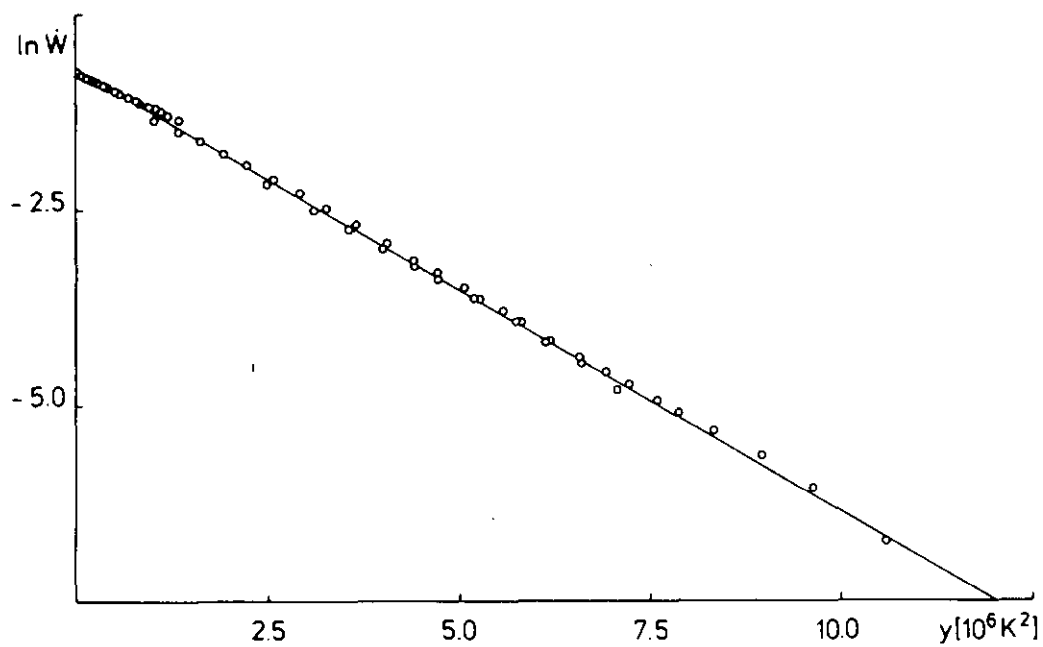


Fig. 3.10: Représentation D-R-S pour le charbon CARBOSIEVE B

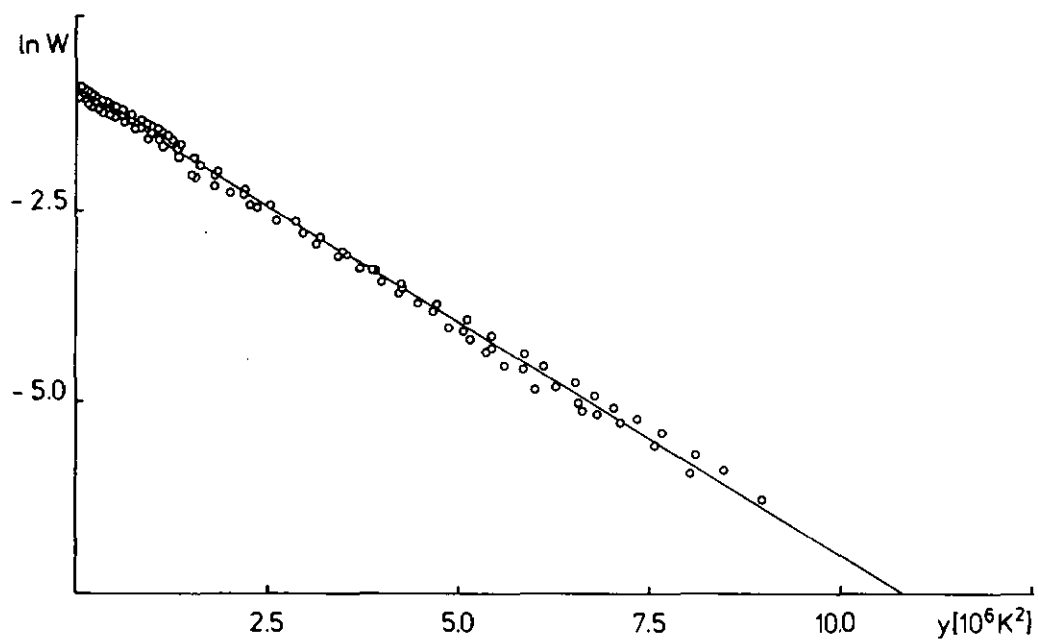


Fig. 3.11: Représentation D-R-S pour le charbon T (adsorbats de la Fig. 3.6)

Les grandeurs $B(y)$ et $W_0(y)$, reliées par la relation

$$W_0(y) = W_0 \exp \{-[B(y)-B_0]^2/2\Delta^2\} \quad (3.1)$$

proviennent de l'équation D-R appliquée à chaque isotherme. L'ordonnée à l'origine ($\ln W_0$) et la pente ($-0,5/\Delta^2$) de la représentation graphique $\ln W_0(y) = f[B(y)-B_0]^2$ permettent l'évaluation de W_0 et de Δ , B_0 étant considéré comme égal à $B(N_2; 77,4 \text{ K})$.

La deuxième méthode, plus souple et plus exacte, fait appel à un algorithme proposé par LANG et MULLER [187].

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 3.2, ∇ étant l'équivalent de Δ pour \bar{R}_{90} .

Tableau 3.2: Les paramètres expérimentaux de l'équation D-R-S

Charbon	W_0 [cm ³ /g]	B_0 [10 ⁻⁶ K ⁻²]	Δ [10 ⁻⁶ K ⁻²]	\bar{R}_{90} [Å]	∇ [Å]
U	0,43	0,92	0,21	7,5	1,0
CAL 12x40	0,44	0,99	0,26	7,8	1,1
F	0,64	1,03	0,29	8,0	1,2
F6 (85%)	0,90	0,98	0,35	7,8	1,6
MSC-V	0,21	0,50	-	5,6	-
T	0,40	0,61	-	6,1	-
CARBOSIEVE B	0,51	0,57	-	5,9	-

∇ est une mesure de la dispersion de \bar{R}_g , calculée à partir de B_0 et de Δ , au moyen de la relation (1.38).

3.1.3. MELANGES DE CHARBONS

Dans le but de tester l'équation simple de DUBININ-RADUSHKEVICH puis l'équation généralisée D-R-S, nous avons composé des mélanges de divers charbons actifs.

Pour un premier mélange formé de 50%- W_0 de charbon F et de 50%- W_0 de charbon B, seule l'adsorption d'azote a été considérée (77,4 K).

Le tableau 3.3 compare les résultats obtenus pour le mélange aux données correspondantes des charbons F et B.

Tableau 3.3: Les données D-R pour le mélange $F(50\%-W_0) + B(50\%-W_0)$

Charbon	W_0 [cm^3/g]	$B[10^{-6}\text{K}^{-2}]$	$\bar{R}_g [\text{Å}]$
F	0,65	0,96	7,7
B	0,29	0,69	6,5
Mélange $F(50\%-W_0) + B(50\%-W_0)$	0,38	0,80	7,1

Des mesures d'adsorption de différents gaz ont été effectuées sur un deuxième mélange composé de 67%- W_0 de charbon F et de 33%- W_0 de charbon U. Les grandeurs caractéristiques (W_0, B_0, Δ) de ce "nouveau" charbon (Fig. 3.12), ainsi que celles des charbons U et F, sont données dans le tableau 3.4.

Pour les deux mélanges, les valeurs expérimentales se situent entre les données relatives aux charbons formant le mélange. Ces résultats soulignent bien la présence d'une distribution de la microporosité et démontrent la faiblesse de l'équation D-R classique dans la description d'une telle situation.

Tableau 3.4: Les données D-R-S pour le mélange F(67%-W₀) + U(33%-W₀)

Charbon	W ₀ [cm ³ /g]	B ₀ [10 ⁻⁶ K ⁻²]	Δ [10 ⁻⁶ K ⁻²]	R _{g0} [Å]	∇ [Å]
F	0,64	1,03	0,29	8,0	1,2
U	0,43	0,92	0,21	7,5	1,0
Mélange F(67%-W ₀) + U(33%-W ₀) théorique	0,57	0,99	0,26	7,8	1,1
Mélange F(67%-W ₀) + U(33%-W ₀) expérimental	0,55	0,96	0,25	7,7	1,1

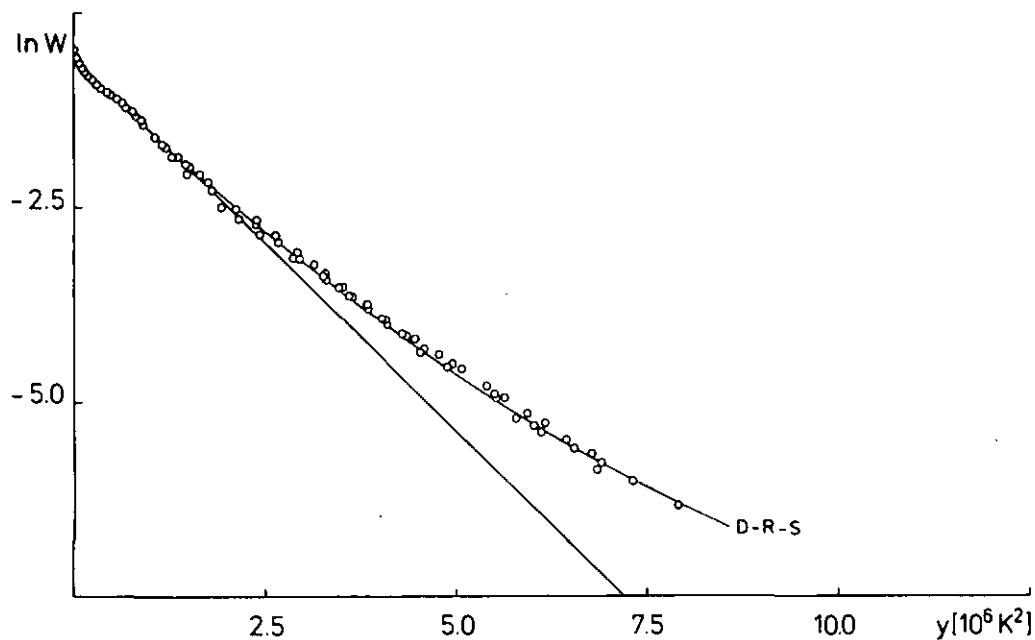


Fig. 3.12: Représentation D-R-S pour le mélange F(67%- W_0) + U(33%- W_0)

Dans les deux cas, la méthode simple d'IZOTOVA et DUBININ [126] a été appliquée dans le but de mettre en évidence les deux systèmes de pores issus de chaque charbon. Les résultats obtenus pour l'adsorption d'azote à 77,4 K sont donnés dans le tableau 3.5.

Pour le premier système, les résultats sont acceptables, contrairement à ceux du deuxième. La raison en est la faible sensibilité de l'équation d'IZOTOVA et DUBININ et son caractère d'approximation (deux systèmes bien distincts).

Tableau 3.5: Données expérimentales de l'équation d'IZOTOVA et DUBININ pour les mélanges F(50%-W₀) + B(50%-W₀) et F(67%-W₀) + U(33%-W₀) (N₂:77,4 K)

Charbon	W ₀₁ [cm ³ /g]	W ₀₂ [cm ³ /g]	B ₁ [10 ⁻⁶ K ⁻²]	B ₂ [10 ⁻⁶ K ⁻²]	R̄ _{g1} [Å]	R̄ _{g2} [Å]
B	0,29	-	0,69	-	6,5	-
F	-	0,65	-	0,96	-	7,7
Mélange F(50%-W ₀) + B(50%-W ₀)	0,36	0,11	0,72	16,85	6,7	32,3
U	0,46	-	0,88	-	7,4	-
F	-	0,65	-	0,96	-	7,7
Mélange F(67%-W ₀) + U(33%-W ₀)	0,50	0,14	0,77	15,16	6,9	30,7

3.1.4. EMPLOI DE SONDES MOLECULAIRES

L'adsorption de molécules de taille variable permet d'éprouver les qualités de tamis moléculaire d'un charbon actif et de donner également une certaine image de l'hétérogénéité de son système de micropores.

Nous citons ici les résultats de METCALFE, KAWAHATA et WALKER [49, 188], dans le but de montrer que l'hétérogénéité d'un système de micropores peut être mise en évidence par une autre voie que par les mesures d'adsorption classiques, traitées au moyen de l'équation généralisée (1.45).

La figure 3.13 montre les résultats obtenus par METCALFE et al., tels qu'ils sont présentés [188] (gauche), et la courbe $W_0 = f(B)$ tirée de ces résultats (droite) (domaine considéré: 2,5 - 10 Å).

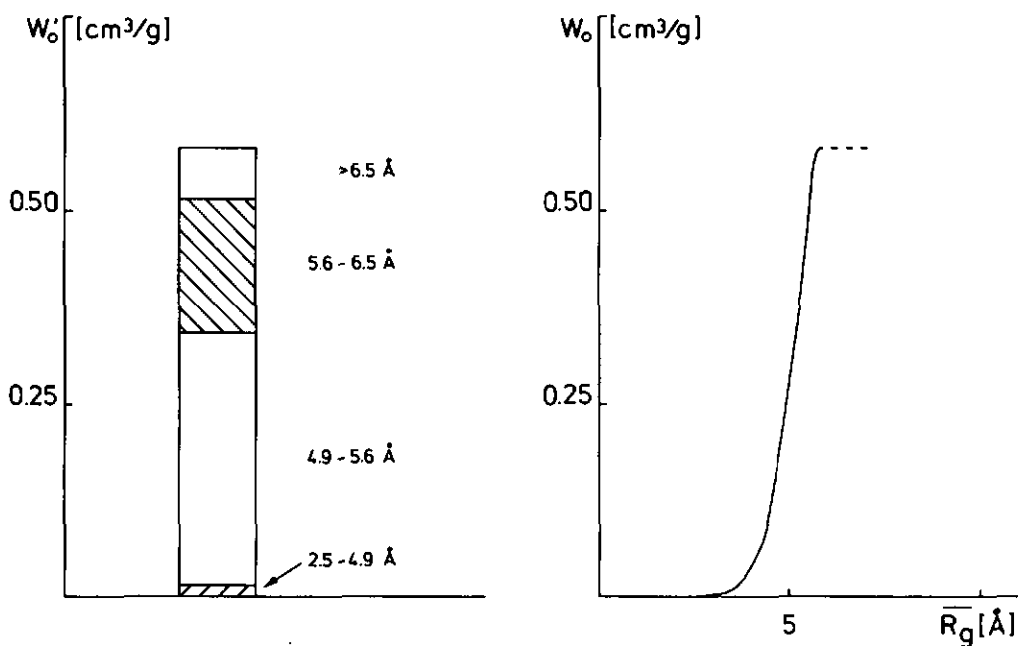


Fig. 3.13: Histogramme de METCALFE [188] et courbe $W_0 = f(B)$ correspondante

Les mesures ont été faites avec de l'hélium ($2,5 \text{ \AA}$) (mesures de densité), du n-butane ($4,9 \text{ \AA}$), de l'iso-butane ($5,6 \text{ \AA}$) et du néopentane ($6,5 \text{ \AA}$), adsorbés sur un anthracite activé.

Les grandeurs W_0 , B_0 et Δ , tirés de l'histogramme de METCALFE, sont données dans le tableau 3,6 et permettent la comparaison de ce charbon avec un autre anthracite activé, le charbon U.

Tableau 3.6: La comparaison de l'anthracite activé de METCALFE [188] avec le charbon U

Charbon	$W_0 [\text{cm}^3/\text{g}]$	$B_0 [10^{-6} \text{K}^{-2}]$	$\Delta [10^{-6} \text{K}^{-2}]$	$\bar{R}_{go} [\text{Å}]$	$\nabla [\text{Å}]$
Anthracite activé [188]	0,58	0,55	0,12	5,8	0,7
U	0,43	0,92	0,21	7,5	1,0

L'anthracite de METCALFE présente une forte microporosité ($W_0 = 0,58 \text{ cm}^3/\text{g}$), centrée dans les faibles valeurs ($\bar{R}_{go} = 5,8 \text{ \AA}$), et un effet tamis moléculaire moyen ($\nabla = 0,7 \text{ \AA}$).

3.1.5. CONFIRMATION DE L'HETEROGENEITE PAR L'ADSORPTION DYNAMIQUE

L'équation de DUBININ-RADUSHKEVICH (1.14) a été appliquée aux isothermes d'adsorption obtenues par chromatographie gaz-solide. Les couples de valeurs W_0 et B diffèrent quelque peu de ceux obtenus gravimétriquement mais se trouvent parfaitement sur la courbe $W_0 = f(B)$ (Fig. 3.14, charbon U).

Des expériences ultérieures de PERRET [143] ont confirmé ces constatations qui soulignent la présence d'une distribution des micropores.

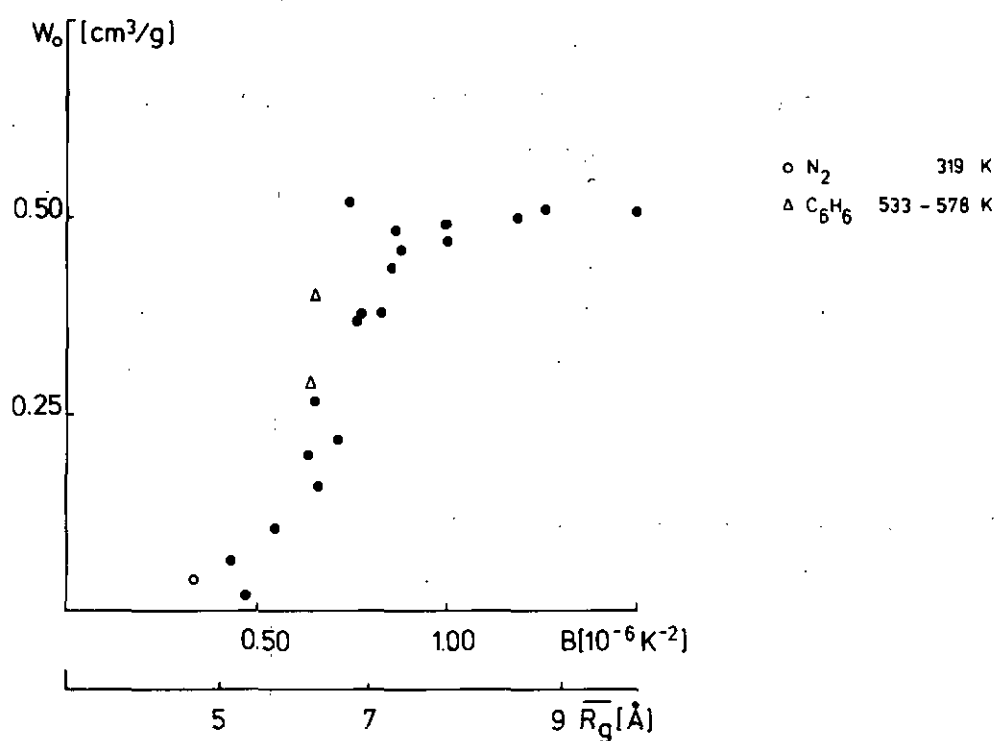


Fig. 3.14: L'adsorption dynamique (symboles ouverts) comparée à l'adsorption statique (charbon U)

Pour un même système, les valeurs de W_0 et B "chromatographiques" sont inférieures aux grandeurs "gravimétriques", lorsque le débit est faible. W_0 et B diminuent quand la température est plus élevée et augmentent lorsque le débit est plus fort.

Ces décalages sur la courbe $W_0 = f(B)$ sont directement liés aux conditions expérimentales (débit et température), en raison d'une affinité plus grande de l'adsorbat pour certaines classes de pores (énergie d'adsorption supérieure) et d'une adsorption ralentie dans les petits micropores, lors de débits élevés.

3.1.6. CONTRIBUTION DE LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE [189]

L'hétérogénéité des systèmes de micropores des charbons actifs est également confirmée par la microscopie électronique, plus particulièrement par l'emploi de la technique "du champ noir".

Cette technique consiste à ne travailler qu'avec une partie des faisceaux diffractés, et en excluant complètement les faisceaux directs. Un diaphragme placé dans le plan focal arrière ne laisse passer que certains rayons diffractés (Fig. 1.19, droite).

La figure 3.15 montre schématiquement quelques positions d'un diaphragme typique (\varnothing 5 - 7 μ) utilisé dans le cas de l'anneau diffus 002 du carbone.

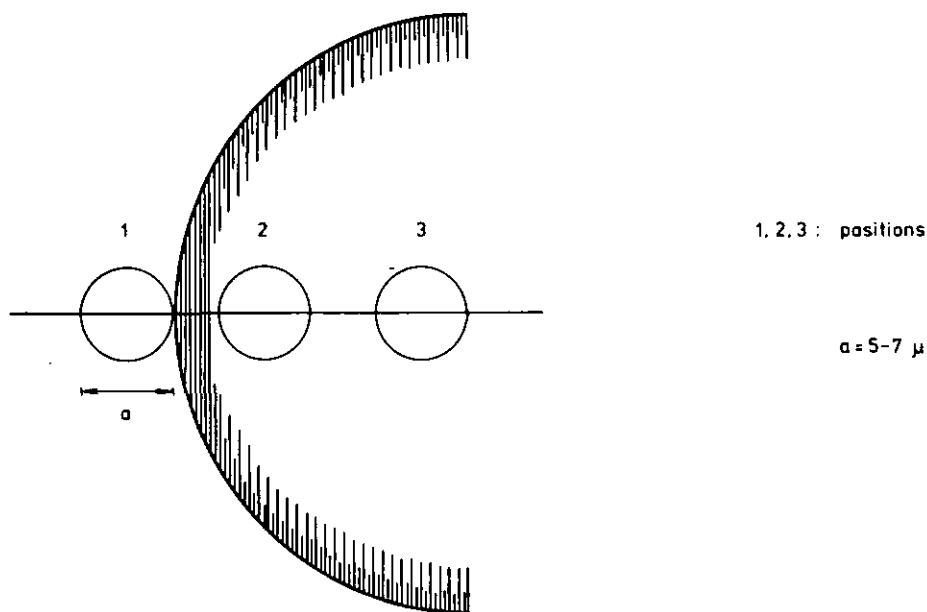


Fig. 3.15: Positions possibles du diaphragme dans la technique du champ noir

La réflexion 002 correspond à d , la distance entre des feuillets turbostratiques localement parallèles (Fig. 3.16).

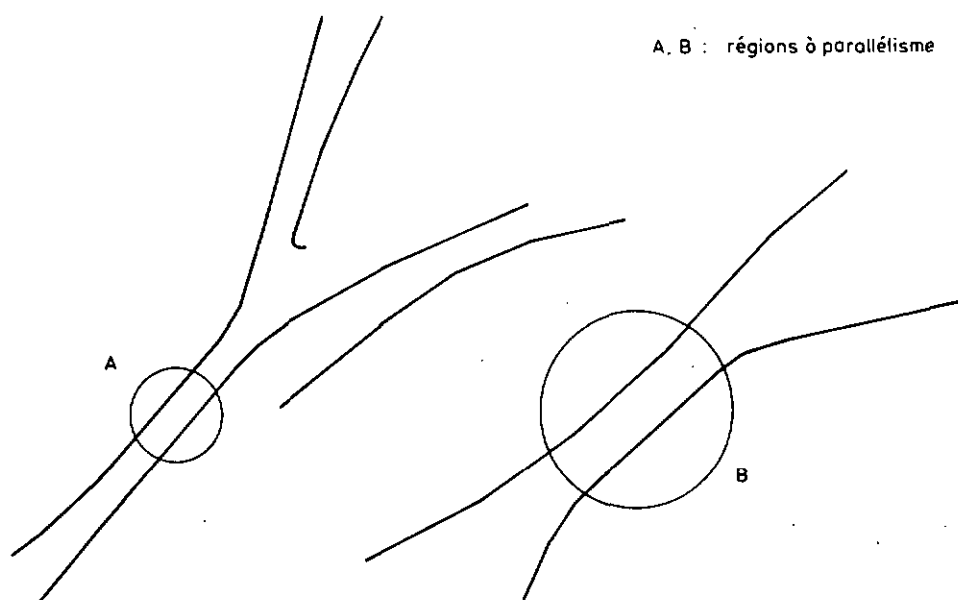


Fig. 3.16: Feuilletés turbostratiques localement parallèles

La position du diaphragme et son diamètre a correspondent à des domaines définis de d_{002} , les régions interceptées étant différentes. Les faisceaux qui passent par le diaphragme conduisent à une image ne révélant que des régions du solide ayant les distances interréticulaires correspondantes. Le déplacement progressif du diaphragme des positions 1 à 3 (Fig. 3.15) permet d'explorer tout le domaine des espacements possibles dans l'échantillon.

Les micrographies suivantes (Fig. 3.17 à 3.20) sont des extraits de séries d'observations correspondant à des déplacements progressifs du diaphragme.

Le charbon U (Fig. 3.17 et 3.18) y est agrandi 200 000 x. Les régions graphitiques ($d_{002} < 4,0 \text{ \AA}$) apparaissent dans la figure 3.17 alors que les régions où $4,5 \text{ \AA} < d_{002} < 7,5 \text{ \AA}$ apparaissent dans la figure 3.18. La dimension des spots suggère une extension de 20-30 \AA environ pour les domaines diffractants, représentés schématiquement par A et B dans la figure 3.16.

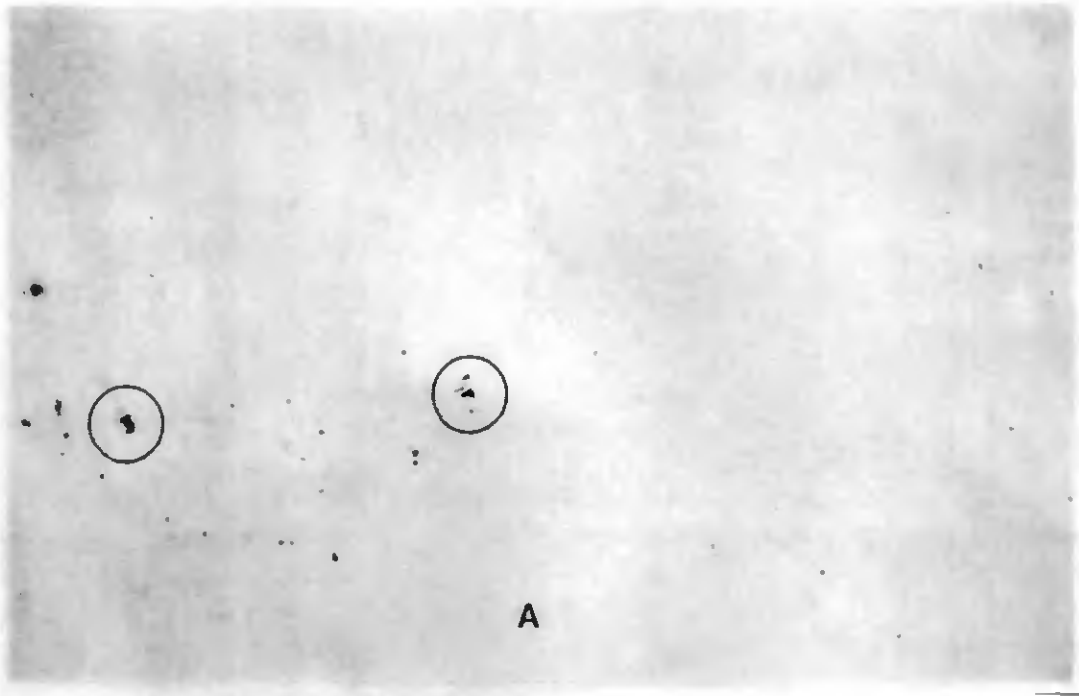


Fig. 3.17: Micrographie de champ noir (002) du charbon U; $d_{002} < 4,0 \text{ \AA}$

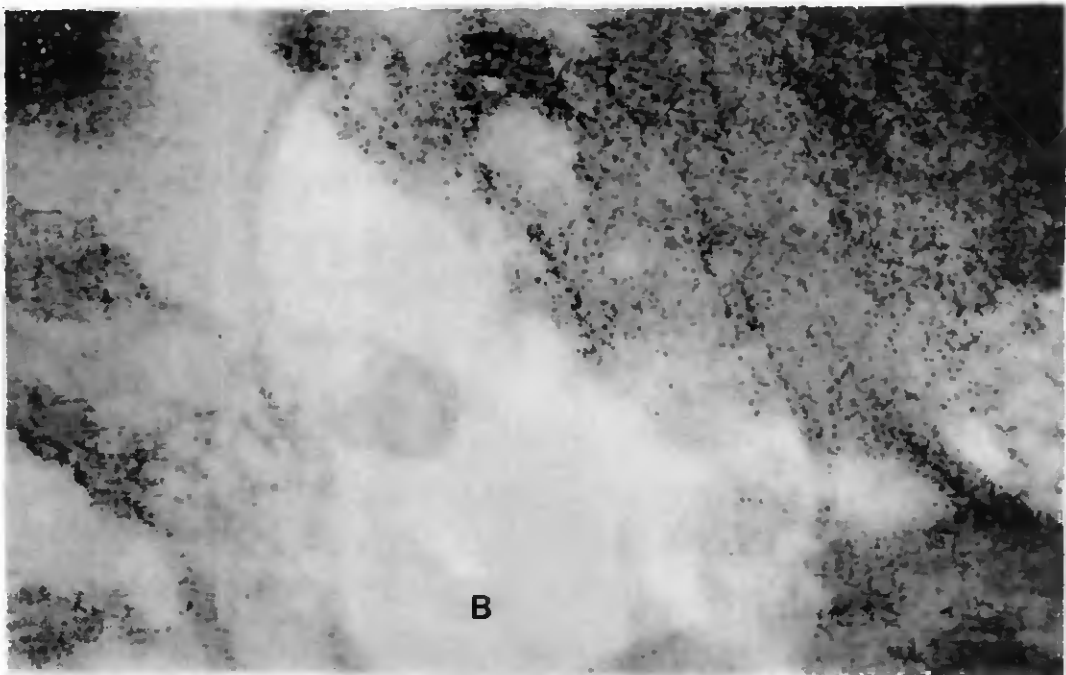


Fig. 3.18: Micrographie de champ noir (002) du charbon U; $4,5 \text{ \AA} < d_{002} < 7,5 \text{ \AA}$
(mêmes conditions photographiques que pour la Fig. 3.17)

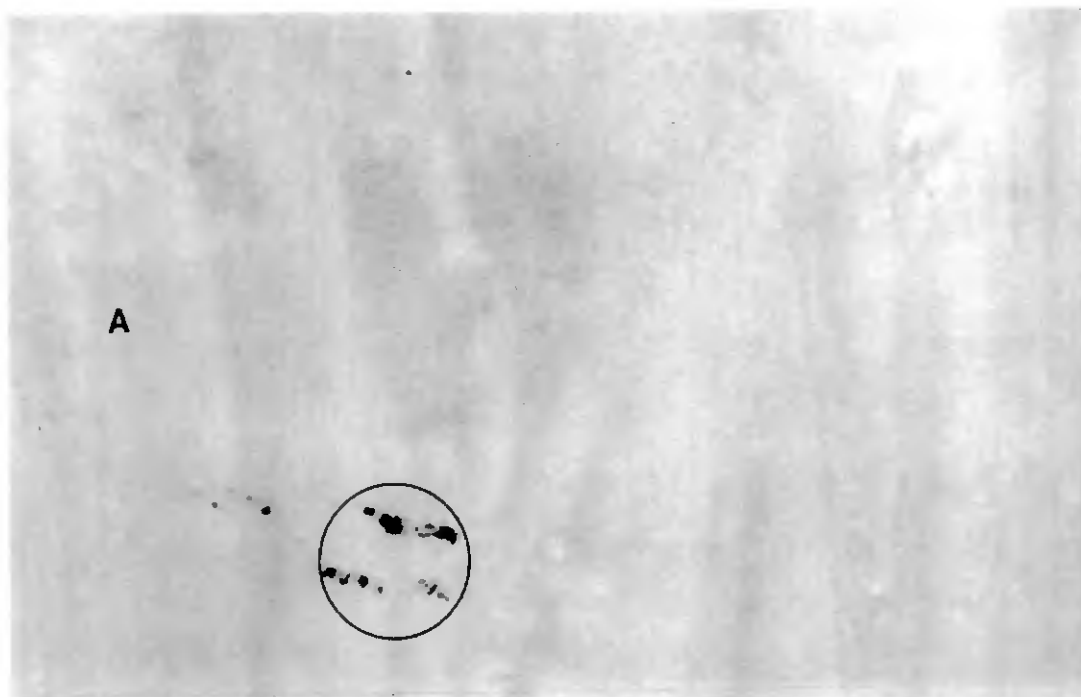


Fig. 3.19: Micrographie de champ noir (002) du charbon CARBOSIEVE B; $d_{002} < 4,0 \text{ \AA}$

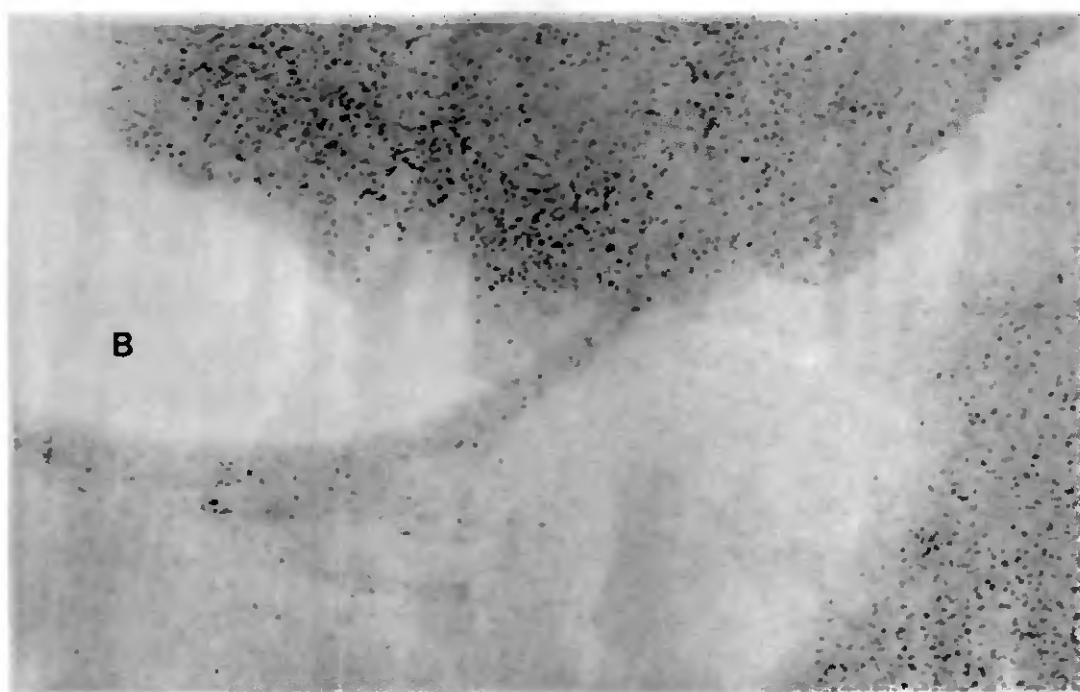


Fig. 3.20: Micrographie de champ noir (002) du charbon CARBOSIEVE B;
 $4,1 \text{ \AA} < d_{002} < 6,5 \text{ \AA}$ (mêmes conditions que pour la Fig. 3.19)

La comparaison des deux micrographies, prises dans des conditions identiques, montre que les espacements du domaine 4,5 - 7,5 Å sont de loin plus nombreux que ceux du domaine inférieur à 4,0 Å (densité des spots plus grande). D'autre part, une étude qualitative de micrographies successives suggère un maximum dans la région de 6-7 Å.

Les figures 3.19 et 3.20 correspondent au charbon CARBOSIEVE B avec $d_{002} < 4,0 \text{ \AA}$ (Fig. 3.19) et $4,1 \text{ \AA} < d_{002} < 6,5 \text{ \AA}$ (Fig. 3.20).

Les deux séries de micrographies ont été obtenues avec un diaphragme de 5,4 μ . Pour des raisons pratiques, leurs tons sont inversés, le fond étant blanc et les régions diffractantes noires.

Citons ici les résultats obtenus par FRYER [190] au moyen de la microscopie électronique en observation directe (champ clair).

Le charbon U est caractérisé par la présence de mésoporosité, également mise en évidence par une boucle d'hystérèse lors de l'adsorption d'azote à 77,4 K [143], et de microporosité. Pour sa part, le charbon CARBOSIEVE B ne présente que de la microporosité. La microporosité du charbon U semble être de deux types, l'une correspondant à une largeur moyenne du micropore de 5 Å, et l'autre de 7 Å (valeur confirmée par la diffraction optique). Par contre, le charbon CARBOSIEVE B ne possède que les pores de dimension inférieure (5 Å).

Ces résultats sont en parfait accord avec nos observations, la microscopie électronique à haute résolution donnant des informations précises sur la taille et la forme des micropores au-dessus de 3 Å.

3.2. L'EQUATION GENERALISEE D-R-S ET LA THEORIE DU REMPLISSAGE DU VOLUME DES MICROPORES (TVFM)

3.2.1. EQUATION GENERALISEE D-R-S ET EQUATION DE DUBININ-ASTAKHOV (D-A)

La pierre angulaire de la théorie du remplissage du volume des micropores (TVFM) [93] est l'équation de DUBININ-ASTAKHOV (D-A) [99],

$$\Theta = W/W_0 = \exp [-(A/E)^n] \quad (1.17)$$

Comme l'équation généralisée D-R-S [135, 136],

$$W(y) = W_0 \exp(-B_0 y) \exp(y^2 \Delta^2 / 2) [1 - \operatorname{erf}(x)] / 2 \quad (1.45)$$

elle doit, en principe, présenter un caractère universel. Elle renferme également trois paramètres: W_0 , E et n . Deux d'entre eux, W_0 et E , ont une signification physique. L'énergie caractéristique E contient implicitement B , lui-même relié, pour $n = 2$, à la dimension moyenne des micropores [96]. Par contre, aucune signification physique ne peut être attribuée à n , pour le moment du moins.

Dans le cas de l'équation généralisée D-R-S, les trois paramètres (W_0 , B_0 et Δ) possèdent un sens physique.

DUBININ [93] préconise la détermination de n au moyen d'une isotherme expérimentale et de l'arrondir à l'entier pour les expériences futures concernant le même système ($n = 2$ pour les charbons actifs). De ce fait, l'équation de DUBININ-ASTAKHOV perd une partie de son caractère général et de sa souplesse. Elle correspond alors à l'équation D-R (1.14.) dans le cas des charbons.

En ce qui concerne nos résultats, nous avons utilisé un sous-programme d'ordinateur [187] qui adapte toutes les données expérimentales d'un même charbon

à la relation (1.17). La valeur de n obtenue correspond donc à une moyenne et peut être différente d'un entier.

Pour les charbons, la constante n est égale ou inférieure à 2, et elle décroît avec le degré d'activation. Elle semble être dépendante de $B(DA)$, équivalent de B de l'équation (1.14) pour l'équation de DUBININ-ASTAKHOV (1.17) (Fig. 3.21).

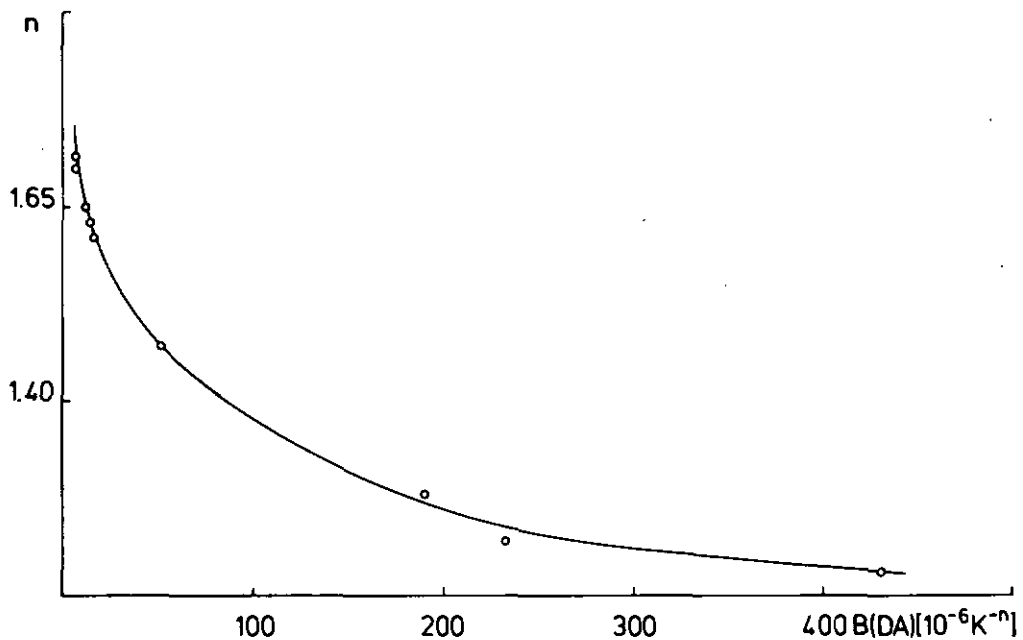


Fig. 3.21: Relation entre n et $B(DA)$

Comme le montre le tableau 3.7, n varie de 1,20, environ, à 2,00 pour divers charbons actifs. Pour les zéolithes, par contre, n varie de 3 à 6 [93].

Tableau 3.7: Comparaison des modèles D-R, D-R-S et D-A

Charbon	$W_0(N_2)$ [cm ³ /g]	W_0 [cm ³ /g]	B_0 [10 ⁻⁶ K ⁻²]	\bar{R}_{g0} [Å]	Δ [10 ⁻⁶ K ⁻²]	$W_0(DA)$ [cm ³ /g]	$B(DA)$ [10 ⁻⁶ K ⁻ⁿ]	$\bar{R}_g(DA)$ [Å]	n
U	0,46	0,43	0,92	7,5	0,21	0,51	12,5	27,8	1,65
CAL 12x40	0,44	0,44	0,99	7,8	0,26	0,52	14,9	30,4	1,63
F	0,65	0,64	1,03	8,0	0,29	0,86	51,3	56,4	1,47
F6 (85%)	0,90	0,90	0,98	7,8	0,35	1,00	190,1	108,5	1,28
AC-400*	-	0,42	0,73	6,7	0,21	0,91	431,1	163,5	1,18
AC-900*	-	0,43	0,72	6,7	0,28	0,57	232,1	120,0	1,22
AC-400 DA*	-	0,42	0,61	6,1	0,15	0,49	7,0	20,8	1,71
AC-900 DA*	-	0,41	0,70	6,6	0,14	0,49	6,9	20,7	1,70

* d'après des données de MAHAJAN et al. [107]

La comparaison des résultats obtenus par l'équation généralisée D-R-S et l'équation D-A (Tableau 3.7) permet de faire les constatations suivantes:

- W_0 (DRS) est très voisin de $W_0(N_2)$
- W_0 (DA) diffère quelque peu de $W_0(N_2)$
- B (DA) est très différent de B_0 (DRS) ou de $B(N_2)$
- \bar{R}_g (DA) est très différent de \bar{R}_{g0} (DRS)

Ainsi, l'équation généralisée D-R-S s'adapte parfaitement aux données correspondant aux faibles valeurs de y (adsorption d'azote à 77,4 K ou de benzène à température ambiante). Ce fait est important, car c'est ce domaine de la courbe $\ln W = f(y)$ qui détermine le volume limite d'adsorption W_0 et la constante B_0 .

D'autre part, au vu de ces résultats, on ne saurait attribuer une signification physique aux valeurs de B (DA), ce que l'on ne pouvait faire a priori. DUBININ [93] constate que B de l'équation (1.14) et son analogue pour $n = 3$ de l'équation (1.17) diffèrent de trois ordres de grandeur et ne sont, par conséquent, pas comparables.

Peut-être est-il possible de relier n à l'hétérogénéité du système des micropores? Les résultats obtenus ne semblent cependant pas aller dans ce sens, aucune corrélation claire ne pouvant être trouvée entre le degré d'activation et la variable n .

Les figures 3.22 à 3.24 montrent les mêmes résultats (charbon F) représentés par l'équation généralisée D-R-S (Fig. 3.22), l'équation D-A (Fig. 3.23) et l'équation D-R (Fig. 3.24).

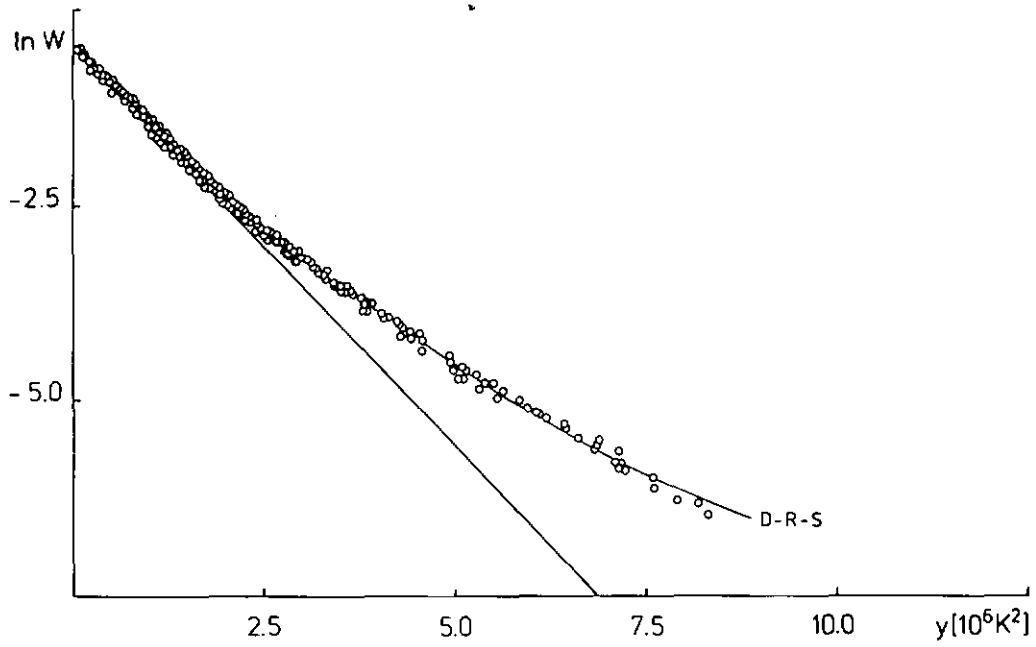


Fig. 3.22: Résultats expérimentaux et représentation D-R-S (charbon F)

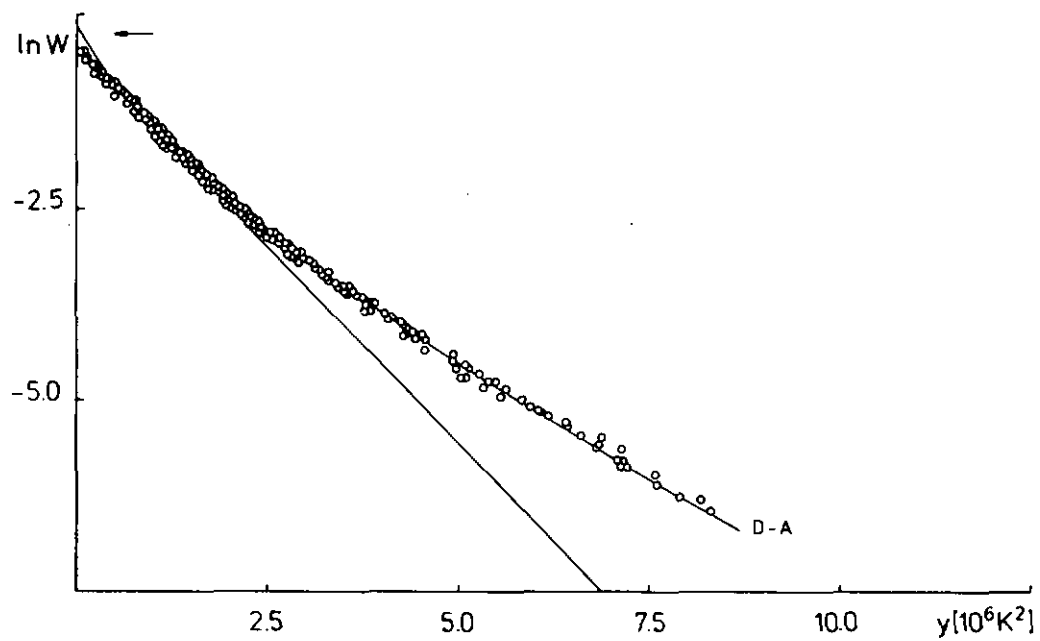


Fig. 3.23: Résultats expérimentaux et représentation D-A (charbon F)

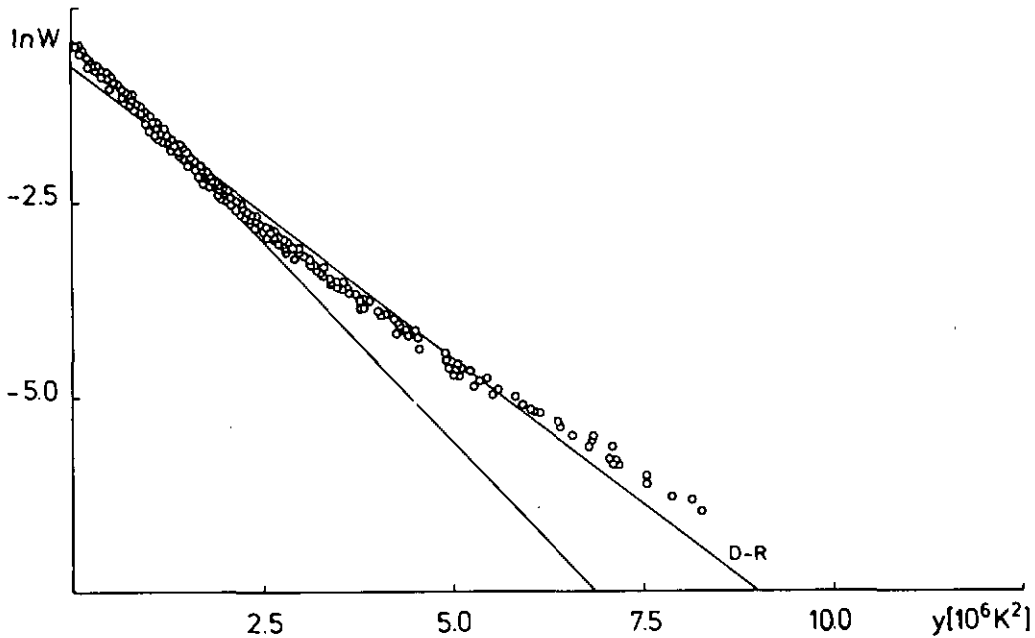


Fig. 3.24: Résultats expérimentaux et représentation D-R (charbon F)

Remarquons que DUBININ [93] a montré que la validité de la théorie du remplissage des micropores (TVFM), et implicitement de l'équation (1.17), était limitée à un degré de remplissage supérieur à 0,15 environ, en raison de la condition $\Delta S_{\text{ads}} < 0$. DOVASTON [19] considère que cette condition est consistante avec les postulats de la théorie du potentiel, mais qu'elle n'est pas valable de façon générale [136]. En ce qui concerne nos résultats, ceux-ci peuvent être représentés par l'équation D-A jusqu'à un très faible degré de remplissage.

Sous sa forme générale (n non entier), l'équation de DUBININ-ASTAKHOV semble surtout utile pour la prédiction de l'adsorption dans de nouvelles conditions (autre adsorbat ou nouvelle température), et peu profitable pour la caractérisation d'un solide microporeux.

A l'heure actuelle, DUBININ [192] utilise, dans le cas d'une forte courbure

lors de la représentation $\ln W = f(y)$, une équation de DUBININ-ASTAKHOV à deux termes :

$$W = W_{01} \exp[-(A/E_{01})^n] + W_{02} \exp[-(A/E_{02})^n] \quad (3.2)$$

Sur la base de comparaisons de chaleurs d'adsorption, DUBININ [192] opte pour une valeur entière de $n = 2$. Aussi retrouvons-nous l'équation d'IZOTOVA et DUBININ (D-I) (1.39),

$$W = W_{01} \exp[-(A/E_{01})^2] + W_{02} \exp[-(A/E_{02})^2] \quad (1.39)$$

Mais cette équation n'est cependant plus appliquée à une isotherme (N_2 ; 77,4 K par exemple), mais à l'ensemble des isothermes relatives à un adsorbant donné.

Le tableau 3.8 résume les résultats obtenus par DUBININ [192] sur la base de nos données expérimentales (charbon F).

Tableau 3.8: Comparaison entre l'équation D-R-S et l'équation D-I [192] pour le charbon F

	W_0 [cm ³ /g]	E_0 [kJ/mole]	B_0 [10 ⁻⁶ K ⁻²]	\bar{R}_{90} [Å]
Equation D-R-S	0,64	18,9	1,03	7,99
Equation D-I (1er système)	0,178	25,5	0,56	5,91
Equation D-I (2ème système)	0,462	17,7	1,17	8,52

Remarquons que la présence d'un double système n'a été confirmée par aucune autre technique (champ noir en microscopie électronique, par exemple) mais qu'une hétérogénéité marquée du système de micropores a été mise en évidence, ce qui est en parfait accord avec une valeur de Δ de $0,29 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-2}$ ou de 1,2 Å.

3.2.2. LE VOLUME MOLAIRE DE L'ADSORBAT: $V_m - V_m^*$

Lors de l'adsorption à une température inférieure ou égale au point d'ébullition, il est raisonnable de considérer que le volume molaire de l'adsorbé dans les pores est identique au volume molaire du liquide pur $V_m^{(1)}(T,p)$, ou qu'il en est très voisin. Il est également assez raisonnable de supposer que pour $T \geq T_c$, $V_m = b$, la constante de VAN DER WAALS [102]. Cependant, dans le domaine intermédiaire $T_{eb} < T < T_c$, V_m ne saurait être égal à $V_m^{(1)}(T,p)$, qui est 2 à 3 fois plus grand que b pour $T = T_c$ [136].

Nous avons testé la méthode de DUBININ et NIKOLAEV [101], qui consiste en une interpolation linéaire de la densité pour la phase adsorbée, entre ρ_{eb} (T_{eb}) et $\rho_c^* = PM/b(T_c)$. La grandeur $V_m^*(T)$ est alors donnée par

$$V_m^* = PM/\rho^* \quad (1.24)$$

où

$$\rho^* = \rho_{eb} - (\rho_{eb} - \rho_c^*) (T - T_{eb}) / (T_c - T_{eb}) \quad [81] \quad (1.25)$$

ou encore

$$\log \rho^* = \log \rho_{eb} - 0,434 \alpha (T - T_{eb}) \quad [93] \quad (1.26)$$

Le coefficient thermique d'adsorption limite α étant donné par

$$\alpha = \log (\rho_{eb} / \rho_c^*) / 0,434 (T_c - T_{eb}) \quad [93] \quad (1.29)$$

Sur la base de nos expériences, nous pouvons affirmer que la méthode de NIKOLAEV et DUBININ (D-N) [101] n'est valable que dans certains cas. A titre d'illustration, considérons les trois exemples suivants pour l'adsorption de N_2O , Xe et SF_6 par le charbon actif F:

- validité de la méthode D-N (N_2O , Fig. 3.25 et 3.26)
- validité partielle de la méthode D-N (Xe, Fig. 3.27 et 3.28)
- non-validité de la méthode D-N (SF_6 , Fig. 3.29 et 3.30)

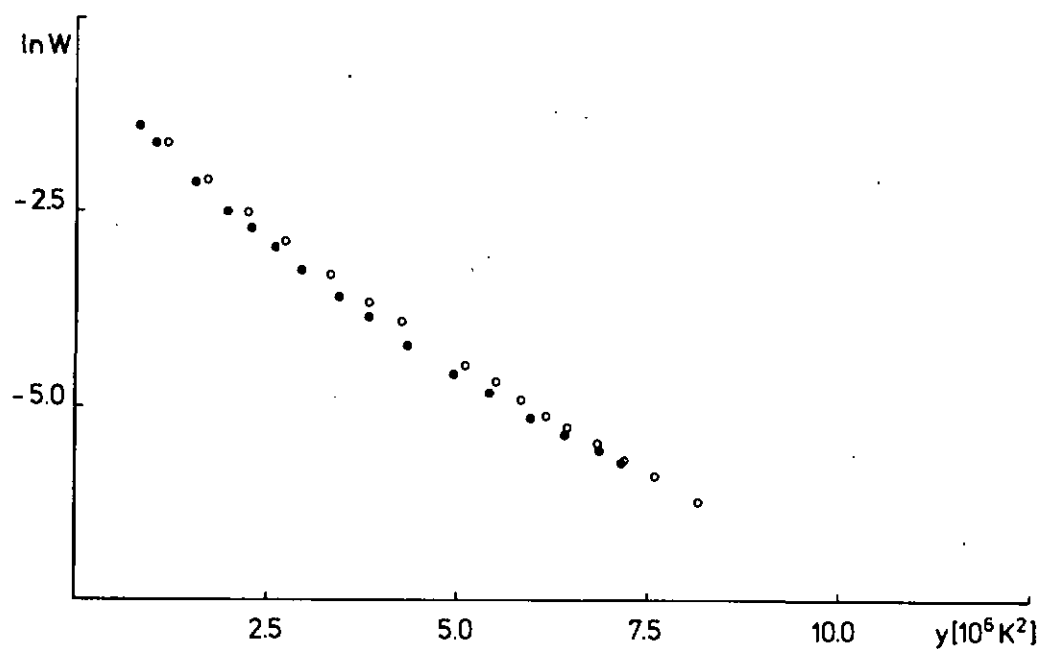


Fig. 3.25: Adsorption de N_2O par le charbon F; données brutes (273,15 K • et 293,15 K ◦)

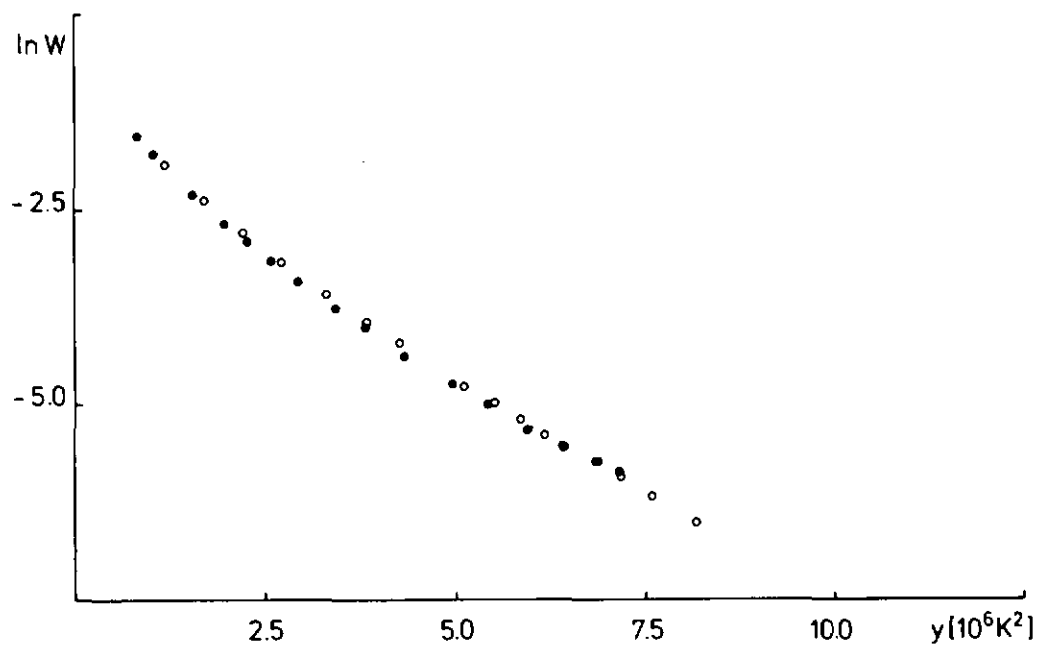


Fig. 3.26: Adsorption de N_2O par le charbon F; données corrigées selon D-N

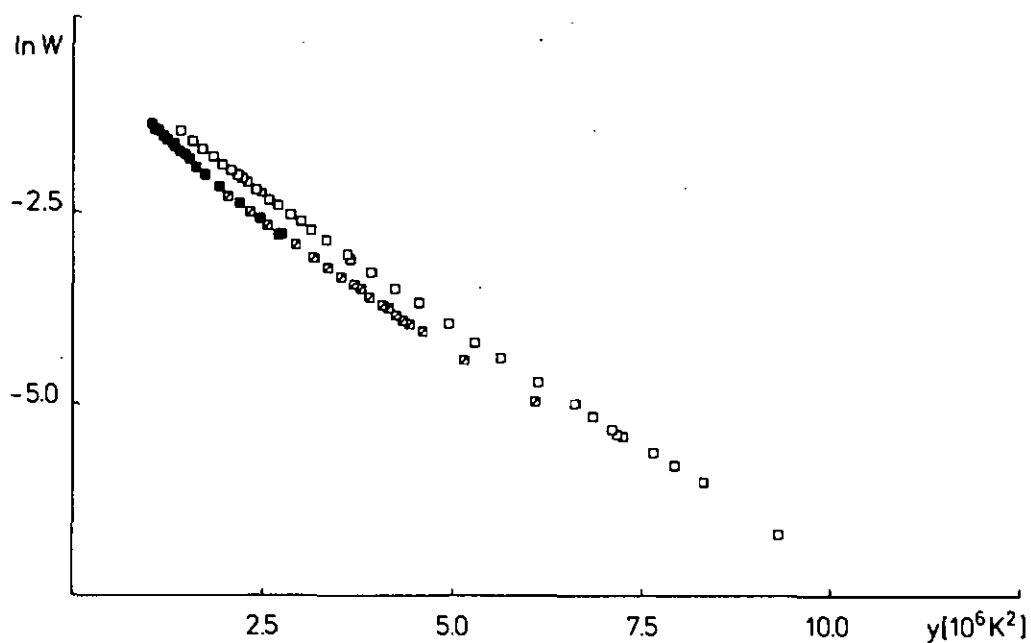


Fig. 3.27: Adsorption de Xe par le charbon F; données brutes
(226,5 K ■, 273,15 K □ et 323,6 K □)

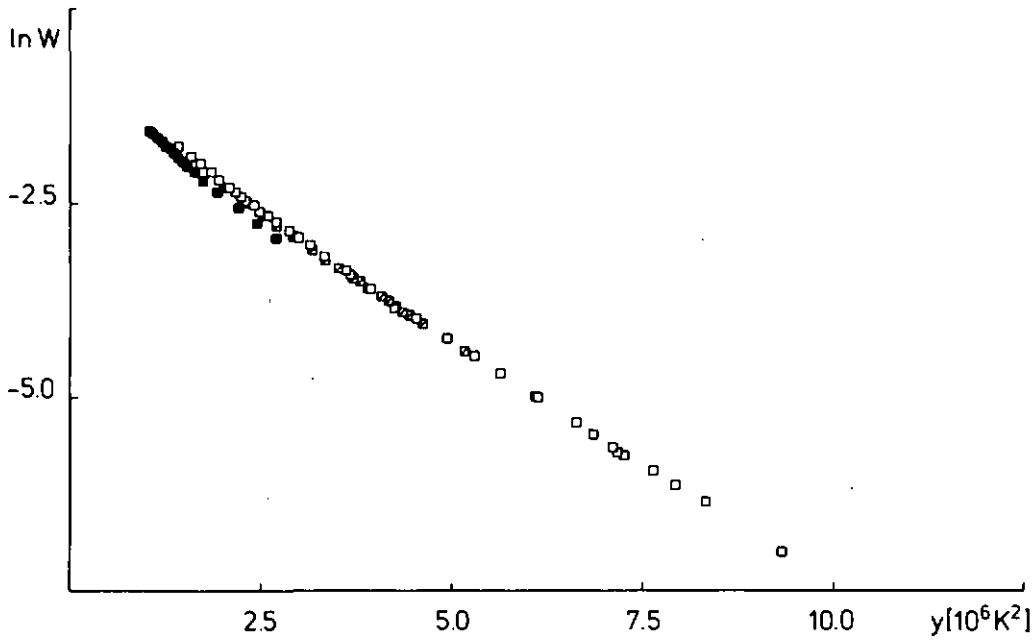


Fig. 3.28: Adsorption de Xe par le charbon F; données corrigées selon D-N

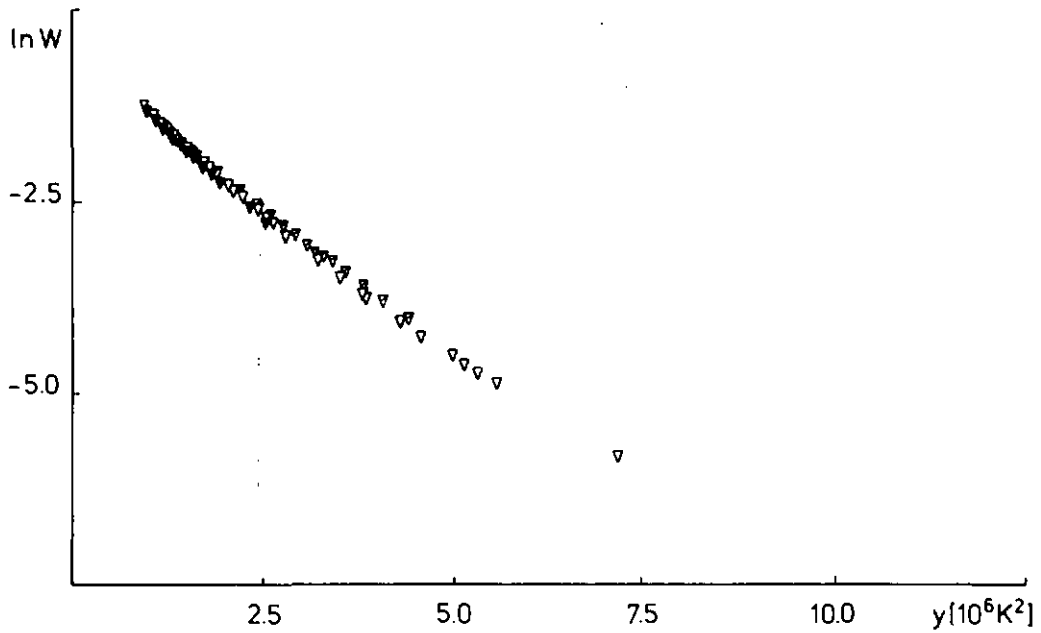


Fig. 3.29: Adsorption de SF_6 par le charbon F; données brutes
(255,1 K ▽, 273,15 K ▽ et 318,7 K ▽)

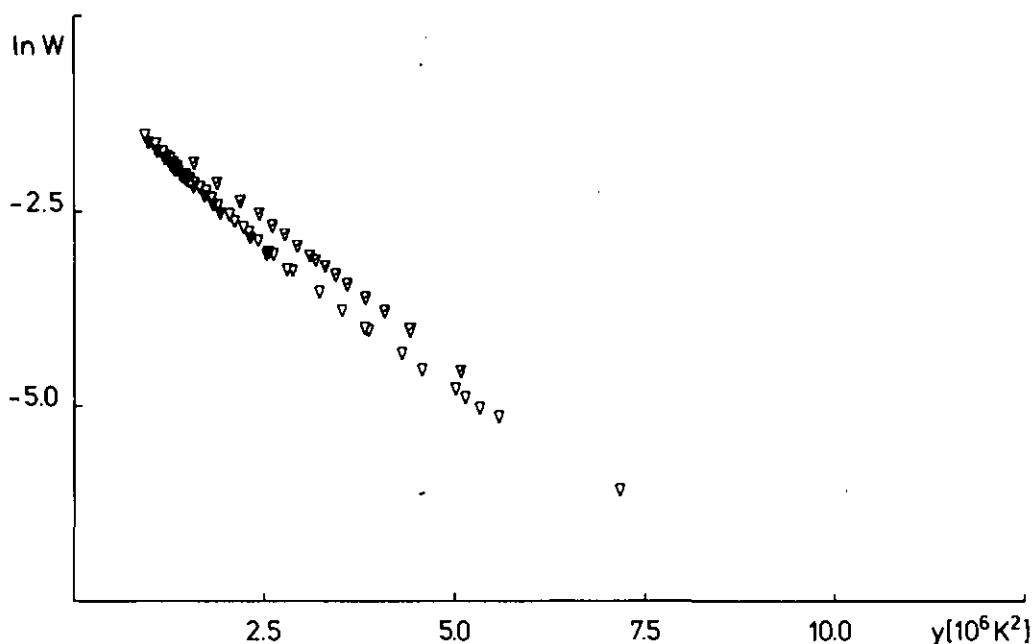


Fig. 3.30: Adsorption de SF_6 par le charbon F; données corrigées selon D-N

La méthode D-N se révélant être de peu d'utilité, nous l'avons abandonnée au profit d'une méthode géométrique.

La figure 3.31 montre les résultats obtenus pour l'adsorption de protoxyde d'azote par le charbon F6 (85%) à 243,15 et 293,15 K [136].

Si l'on utilise le volume molaire du liquide pur, deux courbes distinctes sont obtenues. Elles sont parallèles aux erreurs expérimentales près. Les données concernant la température supérieure chevauchent la courbe relative à la température inférieure si le volume molaire utilisé est légèrement différent de la valeur issue de l'interpolation de DUBININ et NIKOLAEV. V_m^{mi} utilisé est donc déterminé par simple translation verticale du graphique $\ln W = f(y)$ (Fig. 3.32).

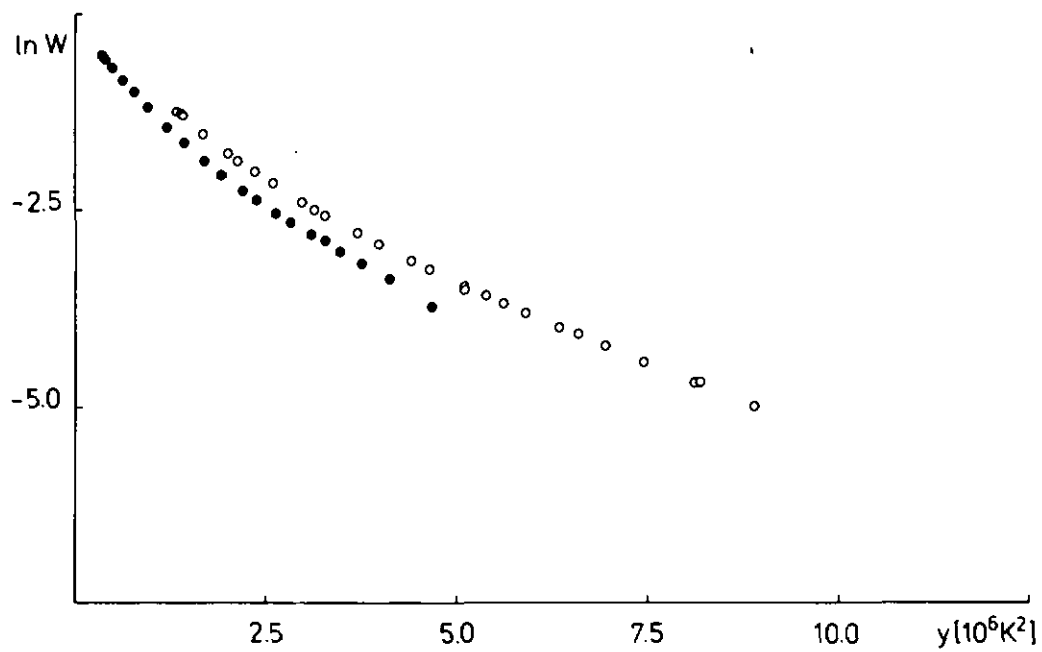


Fig. 3.31: Adsorption de N_2O par le charbon F6 (85%); données brutes

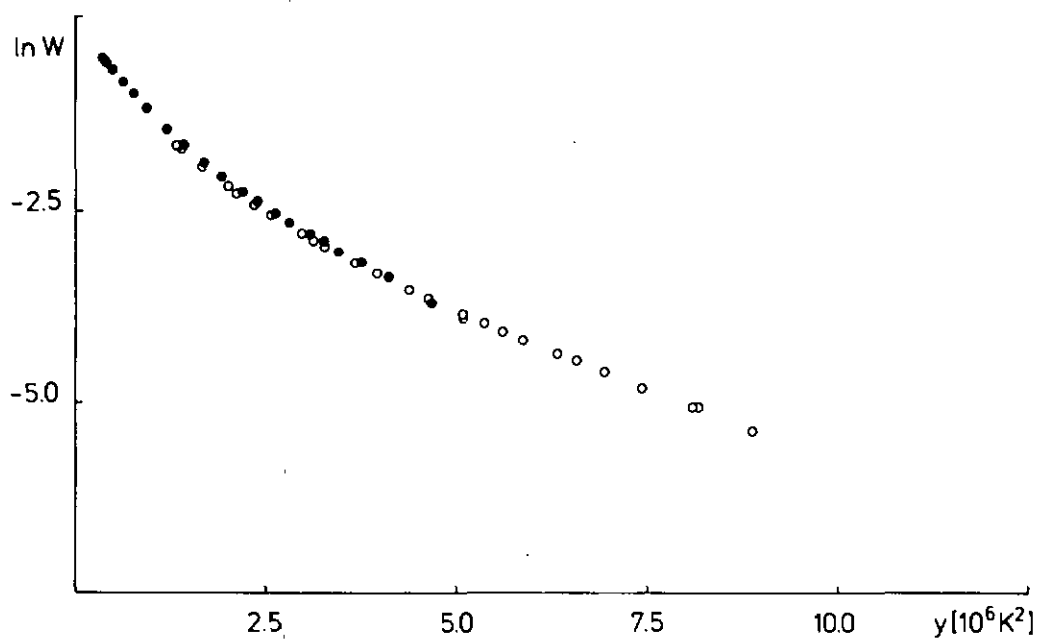


Fig. 3.32: Adsorption de N_2O par le charbon F6 (85%); données corrigées "géométriquement" (243,15 K \circ et 293,15 K \bullet)

Pour d'autres systèmes et d'autres températures, le volume molaire employé peut être supérieur ou inférieur de 10 à 15 pour cent à celui de la méthode D-N, ou davantage dans certains cas.

Ces constatations démontrent que la densité de la phase adsorbée peut être influencée par la géométrie des micropores, spécialement aux températures élevées.

La référence, c'est-à-dire les points fixes lors de la translation, est donnée par l'azote (77,4 K) ou par le benzène (température ambiante), dans le cas d'une grande série de résultats (charbon F, par exemple), puisque $V_m = V_m^{(1)}(T, p)$.

Nous appliquons notre méthode de façon générale, aux données expérimentales provenant aussi de l'adsorption à $T > T_c$. Les courbes des figures 3.7 à 3.10 ont été obtenues ainsi.

Le volume molaire utilisé est parfois le même pour divers adsorbants, comme par exemple dans le cas de l'adsorption d'hexafluorure de soufre par les charbons U, F et CAL 12x40 à 0°C. Dans d'autres circonstances, il peut être fort différent. L'adsorption de protoxyde d'azote à 0°C conduit à un volume molaire de 65,73 cm³/mole dans le cas du charbon U contre 51,19 cm³/mole pour le charbon F. Il s'agit d'un cas isolé.

Le tableau 3.9 permet de comparer le volume molaire utilisé, V_m^{mi} , avec le volume molaire normal du liquide, V_m , et le volume molaire de la méthode D-N, V_m^* , pour le xénon et l'hexafluorure de soufre à 0°C.

V_m^{mi} (Xe; 273,15 K) correspond à une moyenne portant sur trois valeurs comprises entre 40,08 et 42,29 cm³/mole, 80,73 et 80,80 cm³/mole pour V_m^{mi} (SF₆; 273,15 K).

Les résultats provenant d'isothermes d'adsorption d'azote (77,4 K) et d'hydrocarbures (C₆H₆, CCl₄, C₄H₁₀, C₂H₄Cl₂) n'ont pas été modifiés.

Tableau 3.9: La comparaison des volumes molaires V_m^{mi} , V_m et V_m^*

Adsorbat	T[K]	V_m^{mi} [cm ³ /mole]	V_m [cm ³ /mole]	V_m^* [cm ³ /mole]
Xe	273,15	40,89	66,08	48,64
SF ₆	273,15	80,75	93,87	71,30

3.3. IMPORTANCE ET INFLUENCE DE LA SURFACE EXTERNE

Comme les carbones microporeux peuvent également contenir des mésopores et des macropores, leur surface externe doit être déterminée pour corriger éventuellement les données d'adsorption initiales.

Nous avons, dans ce but, employé la technique de GREGG et LANGFORD [48], décrite au paragraphe 1.3.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 3.10.

La surface externe la plus grande (100 m²/g) correspond au charbon F6 (85%). Elle représente un peu moins de quatre pour cent de la surface totale. La plus forte proportion de surface externe, par rapport à la surface totale, est de 7,7% (charbon U).

Remarquons que la surface externe des tamis moléculaires (CARBOSIEVE B, T, MSC-V) est quasi nulle, en raison de leur origine (polymère) et d'un faible degré d'activation. On en conclut également que les micropores sont directement accessibles depuis la surface externe.

Tableau 3.10: Surface externe S_{ext} et surface interne (micropores) S_{mi} , équivalente à W_0

Charbon	$S_{\text{ext}} [\text{m}^2/\text{g}]$	$S_{\text{mi}} [\text{m}^2/\text{g}]$	$W_0 [\text{cm}^3/\text{g}]$
CARBOSIEVE B	< 1	1435	0,51
T	< 1	1125	0,40
MSC-V	1	590	0,21
F	36 [143]	1800	0,64
U	93 [143]	1210	0,43
F6 (85%)	100	2530	0,90

Les données relatives aux charbon F et U sont en bon accord avec la distribution générale de la porosité [156] obtenue au moyen des méthodes complémentaires que sont la porosimétrie à mercure, l'étude de la boucle d'hystérèse et les mesures d'adsorption (Fig. 3.33).

Sur la base des données de DUBININ et KADLEC [193] (méthode FT), nous avons calculé trois isothermes théoriques, l'une sans corrections (a), et les deux autres respectivement corrigées pour une surface externe de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ (b) et de $200 \text{ m}^2/\text{g}$ (c).

Les calculs ont été effectués pour l'adsorption d'azote à 77,4 K, avec $W_0 = 0,50 \text{ cm}^3/\text{g}$ et $B = 1,00 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-2}$ ($\bar{R}_g = 7,9 \text{ \AA}$), dans le cas de l'isotherme non corrigée.

Le tableau 3.11 donne les valeurs de W_0 , B et \bar{R}_g provenant des différentes isothermes calculées.

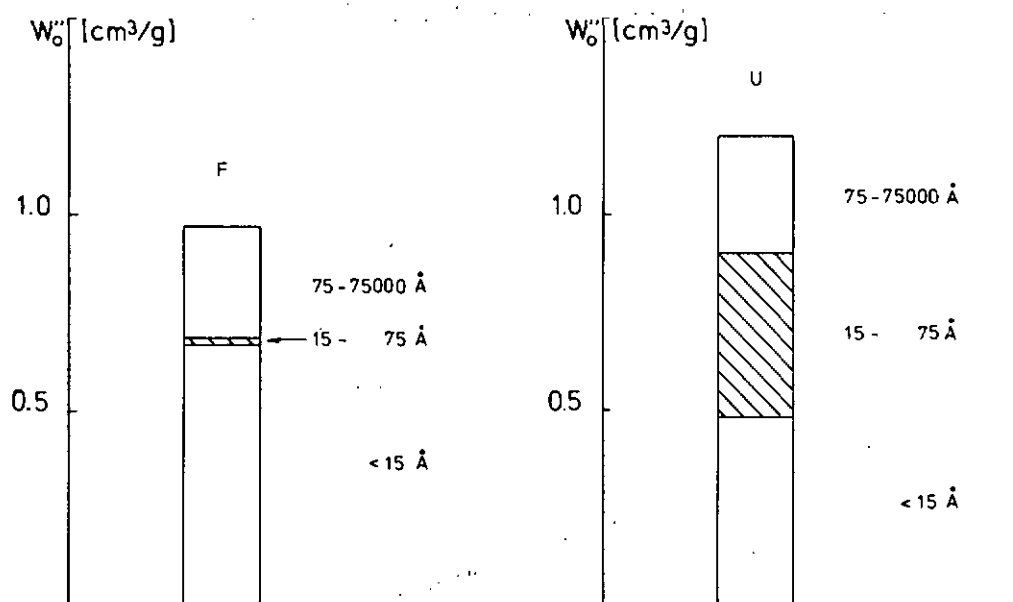


Fig. 3.33: La distribution générale de la porosité (charbons F et U) [156]

Tableau 3.11: Influence de la surface externe sur W_0 et B

$S_{\text{ext}} [\text{m}^2/\text{g}]$	$W_0 [\text{cm}^3/\text{g}]$	$B [10^{-6} \text{K}^{-2}]$	$\bar{R}_g [\text{Å}]$
-	0,50	1,00	7,9
100	0,54	1,09	8,2
200	0,58	1,17	8,5

Aux basses pressions relatives, l'adsorption par la surface externe ne devient significative, par rapport à l'adsorption dans les micropores, que si $S_{\text{ext}} \gtrsim 0,1-0,2 S_{\text{tot}}$. Aux valeurs de p/p_0 supérieures, l'adsorption a lieu à la surface externe, les micropores étant pratiquement remplis. Cette

circonstance apparaît clairement dans le "t-plot" de DE BOER [5, 6] et sa modification due à DUBININ et KADLEC (méthode FT) [193].

La représentation D-R classique correspondant aux trois cas est donnée par la figure 3.34.

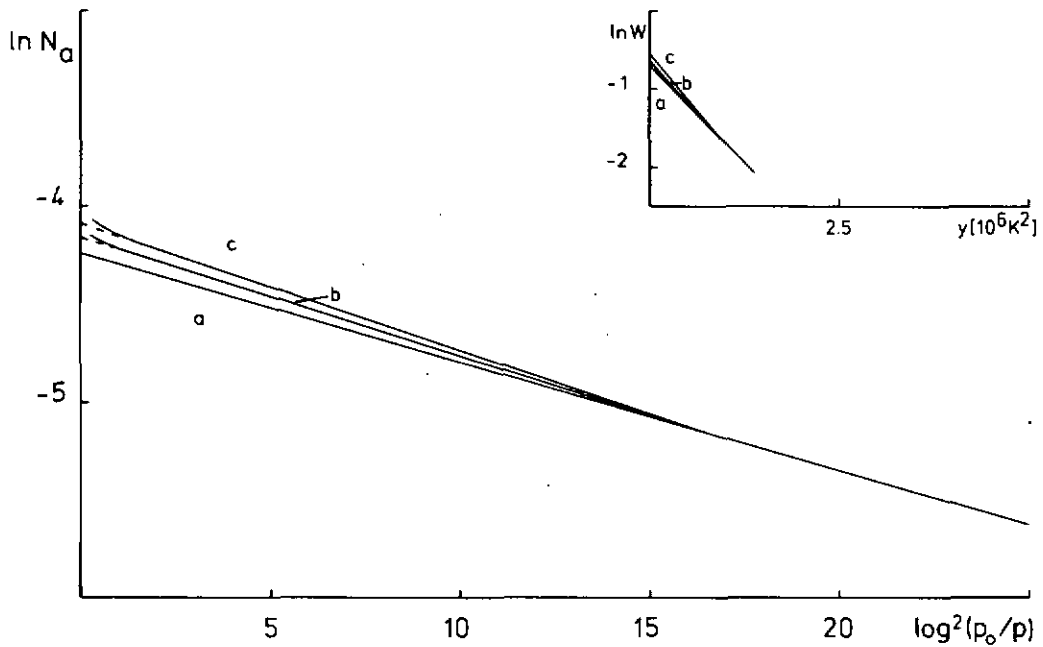


Fig. 3.34: Influence de la surface externe sur les représentations D-R et D-R-S

Notons d'autre part que des mesures d'adsorption d'azote à 77,4 K ont été effectuées sur des échantillons de charbon U de différentes granulométries. Les résultats obtenus sont identiques dans chaque cas.

3.4. CALCUL D'ERREUR

Afin d'illustrer la reproductibilité et la précision de nos mesures, nous avons fait un calcul d'erreur basé sur la méthode des moindres carrés, pour l'ensemble des données concernant le charbon T (115 mesures) et pour les valeurs provenant de l'adsorption de xénon par le charbon U à 0°C (47 mesures, 4 isothermes).

Les résultats obtenus pour le charbon T n'ont pas été corrigés ($V_m^{mi} = V_m$) et sont donnés sous leur forme brute dans le graphique de la figure 3.35.

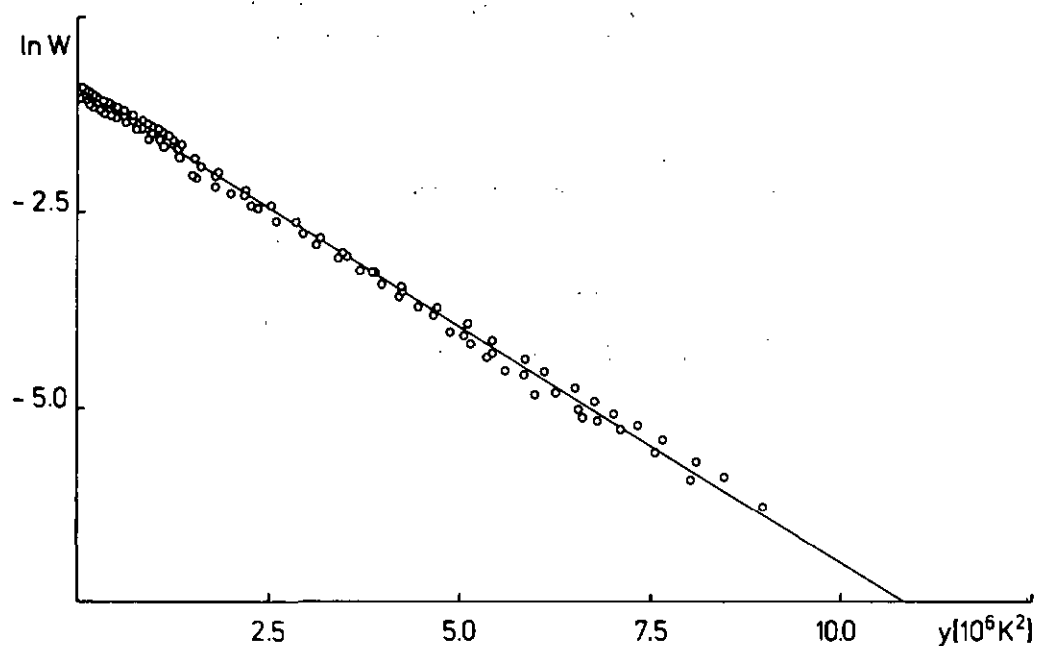


Fig. 3.35: Représentation D-R-S pour le charbon T

Dans les deux cas, les erreurs affectant W_0 , B et \bar{R}_g (Tableau 3.12), ainsi que le coefficient de corrélation (0,998), sont identiques.

Tableau 3.12: L'erreur commise sur W_0 , B et \bar{R}_g

Charbon	W_0 [cm ³ /g]	B [10 ⁻⁶ K ⁻²]	\bar{R}_g [Å]
T (global)	0,40 ± 0,01	0,61 ± 0,005	6,15 ± 0,02
U (Xe; 273,15 K)	0,51 ± 0,01	0,75 ± 0,005	6,76 ± 0,02

3.5. DETERMINATION DE LA DISTRIBUTION $W_0 = F(B)$ PAR LA METHODE SIMPLE

Nous appelons méthode simple la méthode basée sur l'emploi des couples de variables $B(y)$ et $W_0(y)$ individuels, provenant de chaque isotherme (paragraphes 1.2.6. et 3.1.2.). C'est une alternative à la méthode basée sur le traitement des couples $\ln(W)$ et y par ordinateur.

En guise d'exemple, considérons les données concernant le charbon F.

Les grandeurs $B(y)$ et $W_0(y)$ étant reliées par la relation (3.1)

$$W_0(y) = W_0 \exp\{-[B(y) - B_0]^2 / 2\Delta^2\} \quad (3.1)$$

la représentation graphique de $\ln W_0(y)$ en fonction de $[B(y) - B_0]^2$ (Fig. 3.36) permet l'évaluation de W_0 et de Δ .

W_0 est donné par l'ordonnée à l'origine ($\ln W_0$) et Δ par la pente ($-0,5/\Delta^2$).

Les résultats obtenus par cette méthode sont comparés à ceux obtenus par l'utilisation du sous-programme d'ordinateur de LANG et MULLER [187] dans le tableau 3.13.

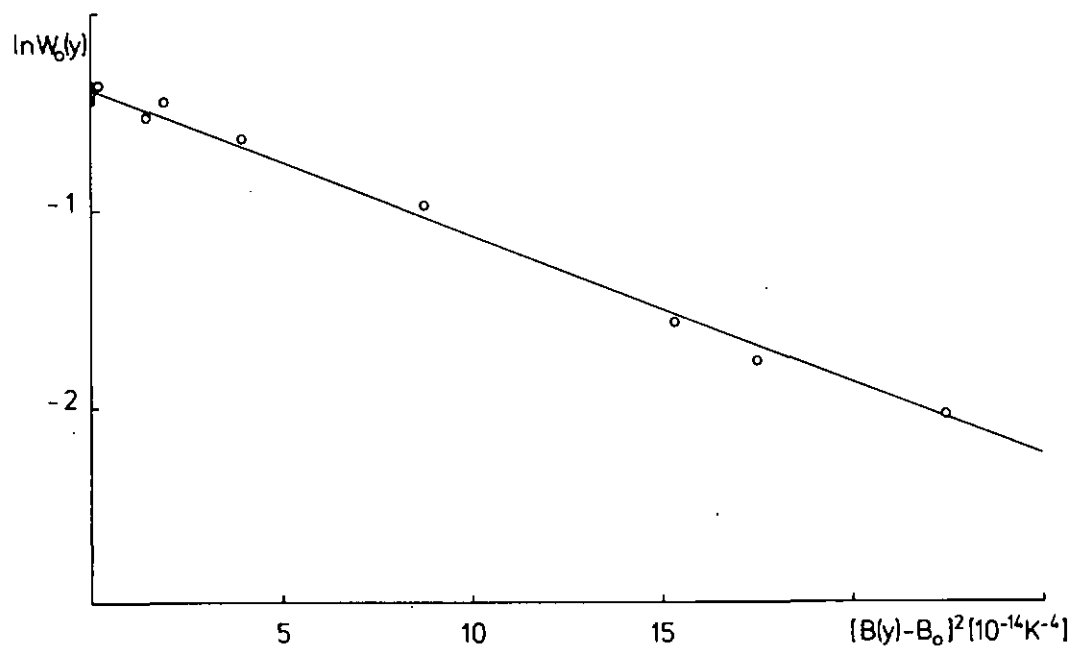


Fig. 3.36: Représentation graphique typique pour la détermination simplifiée de W_0 et Δ (charbon F)

Tableau 3.13: La comparaison des résultats obtenus par la méthode simple et par ordinateur (charbon F)

Méthode	W_0 [cm^3/g]	B_0 [10^{-6}K^{-2}]	Δ [10^{-6}K^{-2}]
simple	0,68	0,96	0,26
ordinateur	0,64	1,03	0,29

Les différences observées sont dues au fait que les valeurs utilisées, dans le cas de la méthode simple, sont non corrigées ($V_m^{mi} = V_m$) et que $B_0 = B$ (N_2 ; 77,4 K).

La courbe $W_0 = f(B)$ ainsi déterminée est donnée par la figure 3.37.

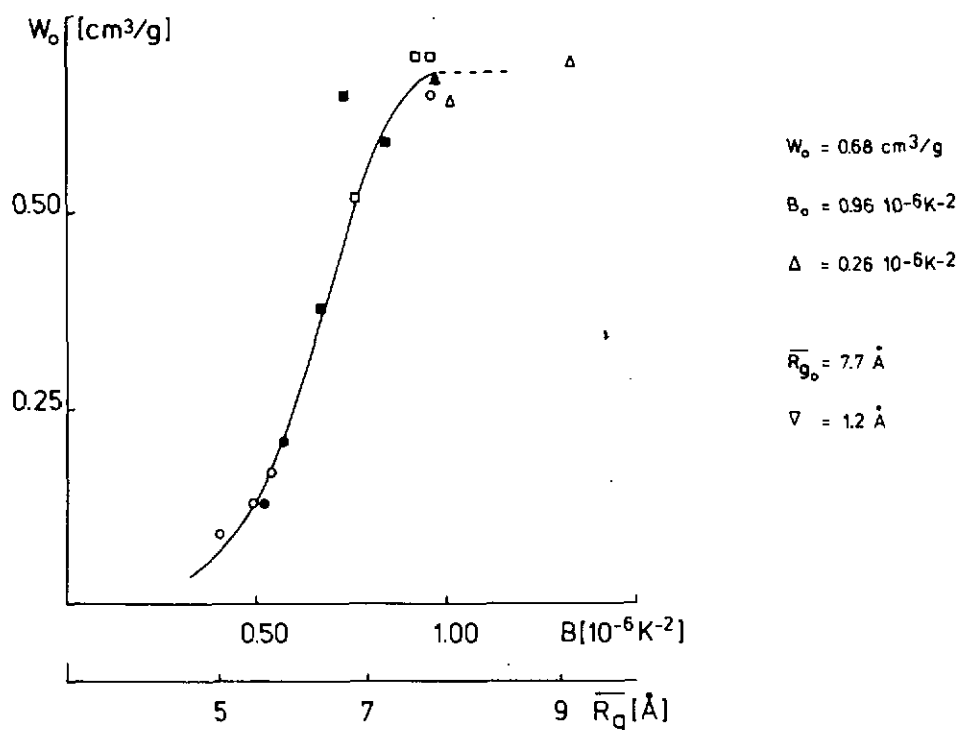


Fig. 3.37: La courbe $W_0 = f(B)$ calculée par la méthode simple

3.6. LE TAMIS MSC-V ET SON DOUBLE SYSTEME DE MICROPORES

La présence d'un double système de micropores dans le charbon MSC-V est suggérée par l'allure de la courbe $W_0 = f(B)$ (Fig. 3.5, paragraphe 3.1.1.) et confirmée par divers autres résultats.

Des micropores en forme de fentes de $6,5 - 7 \text{ \AA}$ ont été mis en évidence de manière indirecte par l'analyse des mesures chromatographiques [55].

Le volume de nonane préadsorbé lors du test de GREGG et LANGFORD [48] est de $0,13 \text{ cm}^3/\text{g}$ et le volume des micropores déterminé par des mesures d'adsorption de mélanges binaires d'hydrocarbures, de $0,14 \text{ cm}^3/\text{g}$ [194]. Si l'on admet que

de telles molécules ne pénètrent que dans le premier système de pores, cette valeur ($0,13 - 0,14 \text{ cm}^3/\text{g}$) peut être comparée à $W_0(\text{N}_2; 77,4 \text{ K}) = 0,20 \text{ cm}^3/\text{g}$, la différence pouvant être attribuée à la taille supérieure des molécules organiques.

La comparaison de la surface spécifique obtenue lors de l'adsorption d'azote à $77,4 \text{ K}$ (D-K-R et BET [195]), de xénon à 0°C (D-K-R) et de dioxyde de carbone à 25°C (D-K-R [107]) est également révélatrice. L'azote ($77,4 \text{ K}$) conduit à une faible surface ($500 \text{ m}^2/\text{g}$) alors que le xénon et le dioxyde de carbone (0 et 25°C) conduisent à une surface bien plus importante ($900 \text{ m}^2/\text{g}$) (Tableau 3.14).

Tableau 3.14: La surface spécifique du tamis MSC-V

Adsorbat	Equation	T[K]	$S_m [\text{m}^2/\text{g}]$
N_2	D-K-R	77,4	576
N_2 [195]	BET	77,4	445
Xe	D-K-R	273,15	902
CO_2 [107]	D-K-R	298,15	950

Le tamis moléculaire MSC-V est probablement produit au moyen de la méthode décrite par WALKER et al. [49], où un charbon actif de base est enveloppé d'une couche de polymère carbonisé. Par sa carbonisation, le polymère donne naissance à un système de pores externe relativement homogène, et qui joue le rôle de tamis. Le deuxième système ne peut alors être atteint que par des constriction nécessitant soit une certaine énergie d'activation, soit une petite taille moléculaire.

Le premier système de micropores du charbon MSC-V est caractérisé par un volume de $0,20 \text{ cm}^3/\text{g}$ et une largeur de $4,8 \text{ \AA}$ environ (valeur confirmée par

l'emploi de sondes moléculaires telles que le n-heptane, l'iso-hexane et l'iso-octane à $p/p_0 = 0,5$ et à température ambiante), le deuxième système par un volume de $0,10 \text{ cm}^3/\text{g}$ et une largeur de 7 \AA environ.

3.7. COURBES CARACTERISTIQUES

Les grandeurs W_0 , B_0 et Δ , calculées au moyen de l'équation généralisée D-R-S (1.45), nous permettent de reconstruire une courbe caractéristique $\epsilon = f(W)$ (1.8) idéale.

Dans le cas d'un tamis moléculaire (charbon T) et dans le cas d'un charbon activé présentant un large spectre de porosité (charbon F), l'allure de la courbe caractéristique est la même (Fig. 3.38 et 3.39).

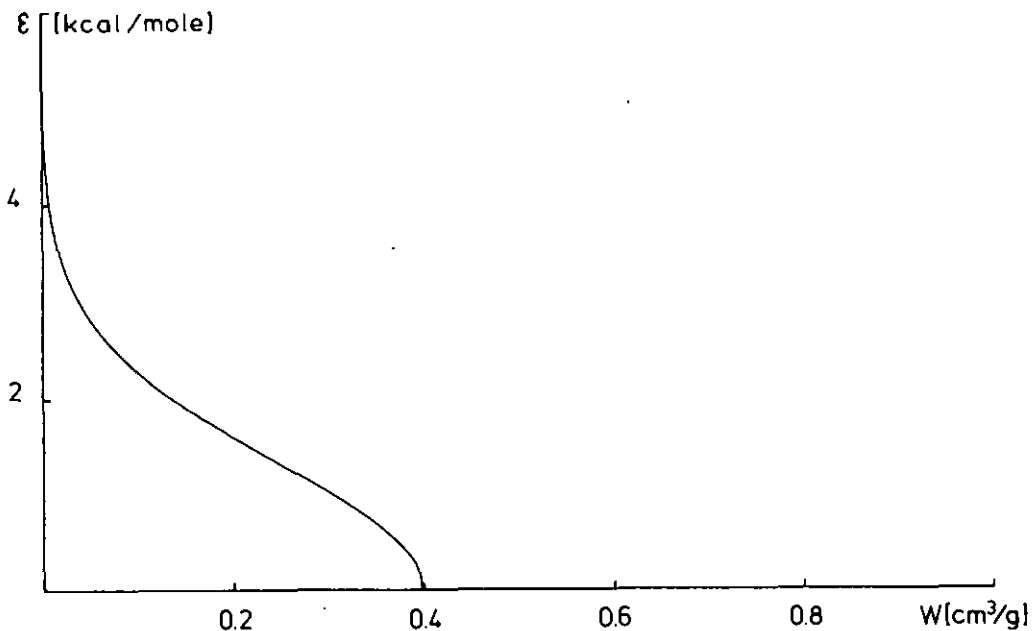


Fig. 3.38: Courbe caractéristique calculée du charbon T

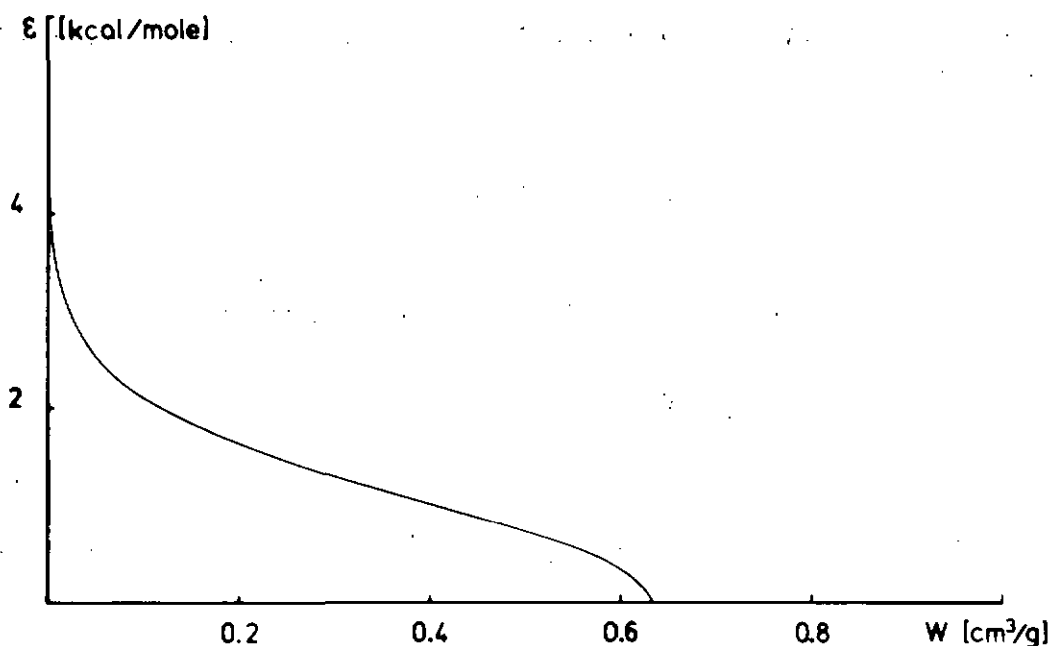


Fig. 3.39: Courbe caractéristique calculée du charbon F

Il n'est donc pas possible de prédire l'hétérogénéité du système de micropores d'un charbon actif à partir d'un examen rapide de la courbe caractéristique.

3.8. LA METHODE DE ROSS ET OLIVIER

La méthode de ROSS et OLIVIER [8, 9] permet de déterminer l'hétérogénéité de la surface d'un solide dans le cas de l'adsorption d'azote, par exemple.

Elle repose sur deux hypothèses:

- l'adsorbat se comporte comme un gaz de VAN DER WAALS à deux dimensions

- la surface du solide consiste en une série de zones énergétiquement différentes, régies par une distribution gaussienne centrée en U'_0 .

Il s'agit en fait de la combinaison d'une isotherme locale du type HILL-DE BOER [196]

$$p = \theta/(1-\theta) \exp\{[\theta/(1-\theta)] - 2\theta\alpha/\beta kT\} \quad (3.3)$$

avec une distribution gaussienne de l'énergie d'adsorption U_0 ,

$$\chi(U_0) = \exp[-\gamma(U_0 - U'_0)^2]/m \quad (3.4)$$

U_0 est définie comme étant la différence entre ϕ_0 et l'énergie de vibration de surface.

L'isotherme expérimentale est comparée graphiquement aux isothermes tabulées de ROSS et OLIVIER [8], dans le but de déterminer la valeur de l'énergie d'adsorption correspondant au maximum de la distribution U'_0 , ainsi que le paramètre γ , lié à r , la demi-largeur de la gaussienne à mi-hauteur

$$r[\text{kJ/mole}] = 1,99 (\gamma)^{-1/2} \quad (3.5)$$

Dans le cas du charbon U, ainsi que dans celui du carbone graphitisé STERLING FTG [197], nous obtenons pour l'azote à 77,4 K les résultats résumés dans le tableau 3.15.

La différence entre les deux carbones est nette: $U'_0(U) > U'_0(\text{S.FTG})$ et $\gamma(U) \ll \gamma(\text{S.FTG})$. Comme prévu, le charbon actif montre une hétérogénéité bien marquée, caractérisée par une énergie d'adsorption supérieure et un fort étalement de sa distribution; $r(U) \gg r(\text{S.FTG})$.

Tableau 3.15: Grandeurs caractéristiques de la distribution de ROSS et OLIVIER

Charbon	U'_0 [kJ/mole]	γ	r [kJ/mole]
U	11,06	1	1,99
STERLING FTG [197]	9,36	400	0,10

La surface spécifique obtenue par la méthode de ROSS et OLIVIER est de 12,56 m²/g pour le STERLING FTG, contre 12,58 m²/g par la méthode BET [197]. Pour le charbon U, l'accord n'est pas aussi bon, W_0 (ROSS et OLIVIER) = 0,51 cm³/g et W_0 (D-R) = 0,46 cm³/g.

Notons que la méthode de ROSS et OLIVIER est quelque peu aléatoire lorsqu'elle est appliquée aux charbons actifs, en raison de la nature même de l'équation de HILL-DE BOER, modèle pour une adsorption mobile avec interactions latérales.

Nos résultats ne sont donc qu'indicatifs, d'autant plus que les isothermes tabulées ne sont pas données pour $\gamma < 1$. Le rapport $2\alpha/RT\beta$ a d'autre part été calculé, et non pas déterminé à partir des données expérimentales.

Néanmoins, il est probable que des méthodes plus raffinées, telles que celles de MORRISSON et ROSS [11 - 13] ou de HOUSE et JAYCOCK [30], permettent, en principe du moins, d'obtenir des renseignements utiles sur la distribution des micropores grâce à l'interprétation de la distribution des énergies d'adsorption.

3.9. L'EQUATION BET MODIFIEE

L'équation BET classique (1.3) suppose une adsorption mono-énergétique pour

la première couche et ne tient pas compte des interactions latérales. L'adsorption peut être multimoléculaire avant la formation complète de la monocouche.

DELLYES[198] propose une équation BET modifiée permettant la mesure de la surface externe (nombre de couches adsorbées infini) et de la surface interne (nombre de couches limité et variable). Le volume adsorbé est alors donné par

$$V = \{cx/(1-x)[1+(c-1)x]\} [V_{\text{tot}} - \int_0^N x^n W(n) dn] \quad (3.6)$$

où $x = p/p_0$.

V_{tot} est le volume limite d'adsorption, $W(n)$, la fonction de distribution du nombre n de couches et N , la valeur maximale de n sur la surface interne.

Pour un corps présentant une surface externe et une surface interne (n constant), l'équation (3.6) devient

$$V = \{cx/(1-x)[1+(c-1)x]\} [V_{\text{ext}} + V_{\text{mi}} (1-x^n)] \quad (3.7)$$

où V_{ext} est le volume limite d'adsorption sur la surface externe et V_{mi} le volume limite sur la surface interne, si bien que

$$V_{\text{ext}} + V_{\text{mi}} = V_{\text{tot}} \quad (3.8)$$

Dans le cas d'un corps à surface exclusivement interne (n constant), la relation (3.7) se simplifie en

$$V = \{cx/(1-x)[1+(c-1)x]\} V_{\text{mi}} (1-x^n) \quad (3.9)$$

Nous avons employé les équations (3.7) et (3.9) pour les données expérimentales provenant de l'adsorption d'azote à 77,4 K par le mélange de charbons

F et B.

L'équation (3.9) conduit à $n = 1,39$ et à $V_{mi} = 0,38 \text{ cm}^3/\text{g}$, valeur identique à $W_0(0-R)$.

Par l'équation (3.7), nous trouvons un volume de micropores de $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$ et une surface externe de $14 \text{ m}^2/\text{g}$.

Nous n'avons pas utilisé la relation (3.6).

3.10. CHALEUR D'ADSORPTION ISOSTERIQUE

La représentation graphique de $(\log p)_{Na}$ en fonction de $1/T$ permet la détermination de la chaleur d'adsorption isostérique donnée par

$$(\partial \ln p / \partial T)_{Na} = - Q^{st} / RT^2 \quad (3.10)$$

Les résultats relatifs à nos mesures figurent dans le tableau 3.16. Q_0^{st} , la valeur limite de Q^{st} lorsque $\theta \rightarrow 0$, grandeur obtenue par chromatographie gaz-solide, y est également reportée. L'accord entre les deux méthodes est satisfaisant.

Tableau 3.16: Quelques valeurs expérimentales pour la chaleur d'adsorption isostérique

Charbon	Adsorbat	T [K]	θ	$-Q^{st}_r$ [kJ/mole]	$-Q^{st}_0$ (CGS) [kJ/mole]	T (CGS) [K]
U	C ₆ H ₆	273,2 - 323,0	0,60 - 0,83	51,98 - 50,23	-	-
U	N ₂	233,3 - 323,6	0,01 - 0,07	17,58 - 16,26	17,88	439,2 - 531,9
U	Xe	223,6 - 323,6	0,04 - 0,21	27,88 - 25,59	26,27	439,2 - 532,2
U	SF ₆	273,2 - 323,8	0,05 - 0,27	30,52 - 27,61	29,45	470,7 - 564,2
CAL 12x40	Xe	253,4 - 318,6	0,02 - 0,10	28,03 - 26,41	27,02 [143]	463,9 - 626,5
F	C ₆ H ₆	273,2 - 323,0	0,54 - 0,77	55,14 - 48,99	-	-
F	N ₂	249,0 - 318,7	0,01 - 0,12	17,76 - 16,55	15,64 [143]	323,2 - 473,6
F	Xe	226,5 - 273,2	0,02 - 0,21	29,98 - 24,46	-	-
F	SF ₆	255,1 - 318,7	0,03 - 0,29	32,36 - 29,36	-	-
MSC-V	N ₂	226,0 - 318,8	0,02 - 0,09	19,94 - 17,88	14,92	422,8 - 525,4
MSC-V	Xe	227,8 - 273,2	0,04 - 0,30	27,86 - 23,38	28,17	473,7 - 585,3

3.11. CONSTANTE DE HENRY

DUBININ [93] propose la relation

$$K_H = (N_{a0}/p_0) \exp\{(n-1) (E/nRT) (E/nRT)^{1/(n-1)}\} \quad (3.11)$$

pour le calcul de la constante de HENRY dans le domaine initial de l'isotherme d'adsorption (faible remplissage) lors de la présence d'un point d'inflexion (isotherme en forme de S ou isotherme linéaire).

Nous avons employé cette équation dans le but de comparer constante de HENRY calculée et constante de HENRY expérimentale (Tableau 3.17) dans le domaine $0 < p < 2,6 \cdot 10^{-4}$ -72 mmHg, suivant les cas.

Tableau 3.17: La constante de HENRY calculée comparée à la valeur expérimentale

Charbon	Adsorbat	T[K]	K_H calc. [mole/g mmHg]	K_H exp. [mole/g mmHg]
U	C_6H_6	273,15	$6,7 \cdot 10^2$	1,7
U	$C_2H_4Cl_2$	273,15	2,0	$2,8 \cdot 10^{-1}$
U	N_2	77,4	$1,3 \cdot 10^7$	2,7
U	Xe	273,15	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
F	N_2	77,4	$1,9 \cdot 10^6$	1,1
F	Xe	273,15	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$9,4 \cdot 10^{-5}$

Les résultats obtenus sont variables, la corrélation étant assez bonne dans certains cas (Xe; 273,15 K), moyenne ou mauvaise dans d'autres (C_6H_6 et $C_2H_4Cl_2$ à 273,15 K; N_2 à 77,4 K). Cet accord variable entre les deux séries de résultats est vraisemblablement dû aux approximations contenues dans la

relation (3.11). On peut en effet montrer que l'équation de DUBININ-RADUSH-KEVISH ne possède effectivement pas de domaine où la loi de HENRY existe.

Nous donnons, dans le tableau 3.18, d'autres valeurs expérimentales pour la constante de HENRY, à titre indicatif, le domaine linéaire de l'isotherme n'étant pas facile à déterminer en raison de l'échelle variable de pression considérée. Nous avons choisi arbitrairement la région se situant entre $p = 0$ et le premier point de l'isotherme.

Tableau 3.18: Constante de HENRY expérimentale

Charbon	Adsorbat	T[K]	K_H exp. [mole/g mmHg]
U	C_6H_6	273,15	1,7
U	C_6H_6	298,15	$2,6 \cdot 10^{-1}$
U	C_6H_6	323,0	$4,1 \cdot 10^{-1}$
U	CCl_4	273,15	$1,8 \cdot 10^{-1}$
U	$C_2H_4Cl_2$	273,15	$2,8 \cdot 10^{-1}$
U	C_4H_{10}	273,15	$3,4 \cdot 10^{-1}$
U	N_2	77,4	2,7
U	N_2	233,3	$3,1 \cdot 10^{-6}$
U	N_2	273,15	$7,3 \cdot 10^{-7}$
U	N_2	323,6	$2,7 \cdot 10^{-7}$
U	Xe	223,6	$1,5 \cdot 10^{-3}$
U	Xe	273,15	$1,3 \cdot 10^{-4}$
U	Xe	323,6	$1,2 \cdot 10^{-5}$
U	SF_6	273,15	$1,5 \cdot 10^{-4}$
U	SF_6	323,8	$2,4 \cdot 10^{-5}$

Charbon	Adsorbat	T[K]	K_H exp. [mole/g mmHg]
CAL 12x40	N ₂	77,4	1,4
CAL 12x40	N ₂	273,15	$5,4 \cdot 10^{-7}$
CAL 12x40	Xe	253,4	$6,1 \cdot 10^{-4}$
CAL 12x40	Xe	273,15	$1,4 \cdot 10^{-4}$
CAL 12x40	Xe	318,6	$1,2 \cdot 10^{-5}$
CAL 12x40	SF ₆	273,15	$1,7 \cdot 10^{-4}$
F	C ₆ H ₆	273,15	$8,6 \cdot 10^{-1}$
F	C ₄ H ₁₀	273,15	$3,4 \cdot 10^{-1}$
F	N ₂	77,4	1,1
F	N ₂	249,0	$5,8 \cdot 10^{-8}$
F	N ₂	273,15	$3,0 \cdot 10^{-6}$
F	N ₂	318,7	$6,0 \cdot 10^{-7}$
F	Xe	226,5	$9,0 \cdot 10^{-4}$
F	Xe	273,15	$9,4 \cdot 10^{-5}$
F	Xe	323,6	$1,6 \cdot 10^{-5}$
F	SF ₆	255,1	$4,9 \cdot 10^{-4}$
F	SF ₆	273,15	$1,6 \cdot 10^{-4}$
F	SF ₆	318,7	$4,0 \cdot 10^{-5}$
MSC-V	N ₂	77,4	3,3
MSC-V	N ₂	226,0	$1,5 \cdot 10^{-5}$
MSC-V	N ₂	241,8	$5,3 \cdot 10^{-8}$
MSC-V	N ₂	273,15	$5,3 \cdot 10^{-6}$
MSC-V	N ₂	318,8	$4,3 \cdot 10^{-8}$
MSC-V	Xe	227,8	$3,5 \cdot 10^{-3}$
MSC-V	Xe	273,15	$7,0 \cdot 10^{-5}$

3.12. CHARBONS ACTIVES F6 (85%) ET F6 (105 - 115%)

Dans le but de suivre l'évolution structurale d'un charbon au cours de son activation, nous nous sommes intéressés à une série de produits de même provenance ayant été activés à des degrés différents.

La répétition des mesures d'adsorption à quelques semaines/mois d'intervalle, sur de nouvelles prises d'échantillons, a fait apparaître des inconsistances encore inexpliquées. Les premières expériences d'adsorption se déroulèrent de manière analogue à celles des autres charbons étudiés dans ce travail.

Dans le cas du charbon F6 (105-115%), lors de la deuxième série de mesures, l'équilibre d'adsorption pour le protoxyde d'azote à 0°C est atteint lorsque la pression a passé par un minimum. A 293,15 K, la nouvelle isotherme d'adsorption est différente, présentant un défaut d'adsorption de 50% environ à $p/p_0 = 4 \cdot 10^{-5}$. Pour le xénon à 323,15 K, par contre, l'adsorption est légèrement plus forte.

Le charbon F6 (85%) présente un comportement presque analogue. La perte en poids lors du dégazage passe de 40 à 4-5%. A 0°C, le protoxyde d'azote est également moins adsorbé. Pour atteindre l'équilibre, la pression diminue tout d'abord rapidement, passe par un minimum, puis remonte très lentement jusqu'à la pression d'équilibre. Parallèlement, la quantité adsorbée augmente fortement puis baisse graduellement jusqu'à la quantité correspondant à l'équilibre.

Le comportement de ces deux charbons actifs est surprenant et nous ne saurions l'attribuer qu'à un processus de vieillissement, éventuellement à une modification structurale.

ADSORPTION DYNAMIQUE

3.13. LA LARGEUR DES MICROPORES

Nous avons effectué le calcul de la largeur des micropores L de quelques charbons étudiés par la méthode esquissée au paragraphe 1.4.4.

Les données expérimentales (V_{RN} et T) ont été traitées par ordinateur dans le but de déterminer ϕ_{OA} , le minimum du potentiel d'adsorption dans le cas des charbons actifs. Nous nous sommes servis de la relation proposée par EVERETT [60],

$$\ln(V_{RN}/T^{1/2}) = \ln[S_m Z_0 (2\pi k/27\phi_{OA})^{1/2}] + (\phi_{OA}/kT) + (0,8102 kT/\phi_{OA}) \\ + [1,1733(kT/\phi_{OA})^2] + \dots \quad [60] \quad (1.77)$$

Les valeurs correspondant à ϕ_{OG} (minimum du potentiel pour les carbones graphitisés), tirées de la littérature [199-202] (Tableau 3.19), permettent de calculer le rapport ϕ_{OA}/ϕ_{OG} .

Le modèle de STOECKLI [150] (Fig. 1.13) permet de déterminer le rapport L/Z_0 , et nous en déduisons la largeur L au moyen des données de BOUCHER et EVERETT pour Z_0 [60]. Ces valeurs sont données dans le tableau 3.19.

Les résultats obtenus pour L , la largeur des micropores, ainsi que pour la chaleur d'adsorption isostérique limite, Q_0^{st} , et le potentiel d'adsorption ϕ_{OA} , figurent dans le tableau 3.20.

Tableau 3.19: Les valeurs de Φ_{OG} et Z_0 empruntées à la littérature

Adsorbat	$-\Phi_{OG}$ [kJ/mole]	Z_0 [Å] [60]
CH ₄	12,33 [200]	3,10
Ar	9,56 [202]	2,92
Kr	11,97 [201]	3,00
N ₂	9,85 [202]	3,04
Xe	15,90 [199]	3,18

Notons que le modèle de STOECKLI [150] permet deux solutions. Aussi, les valeurs de L du tableau 3.20 sont quelque peu idéalisées, la partie gauche de la courbe (Fig. 1.13) ayant été utilisée pour les charbons MSC-V et CARBOSIEVE B (tamis moléculaires), et la partie droite pour le charbon U (charbon actif hétérogène). Néanmoins, il est intéressant de comparer \bar{L} (valeur moyenne) avec \bar{R}_{go} obtenu par l'équation généralisée D-R-S (1.45) (Tableau 3.21).

Il semble exister une certaine corrélation entre ces deux grandeurs, bien qu'elles ne correspondent pas exactement à la même dimension des micropores.

Dans le cas où la partie droite de la courbe est seule prise en considération, l'on remarque que \bar{L} croît avec δ_0 , comme montré par STOECKLI [189].

Les valeurs de L obtenues correspondent aux micropores dans lesquels le potentiel d'adsorption est le plus fort, et qui ne sont pas, a priori, ceux du maximum de la distribution. Elles représentent sans doute une moyenne et ne laissent pas apparaître l'hétérogénéité du système des micropores.

Tableau 3.20: Quelques valeurs expérimentales pour Q_0^{st} , ϕ_{0A} et la largeur des micropores

Charbon	Adsorbat	T[K]	f[cm ³ /min]	$-Q_0^{st}$ [kJ/mole]	$-\phi_{0A}$ [kJ/mole]	L[Å]
U	Ar	439,2-531,9	5,00	17,53	15,32	6,89
U	N ₂	439,2-531,9	5,00	17,88	15,65	7,20
U	Xe	439,2-532,2	5,00	26,27	23,99	7,76
MSC-V	CH ₄	422,8-525,3	5,00	20,22	18,01	5,75
MSC-V	Ar	422,8-525,3	5,00	14,68	12,63	5,36
MSC-V	N ₂	422,8-525,3	5,00	14,92	12,85	5,56
MSC-V	Xe	473,7-585,3	5,00	28,17	25,68	5,98
CARBOSIEVE B	CH ₄	416,2-685,2	6,19	22,55	20,07	5,83
CARBOSIEVE B	Ar	353,1-685,2	6,19	17,63	15,42	5,48
CARBOSIEVE B	Kr	416,2-685,2	6,19	22,35	19,87	5,66
CARBOSIEVE B	N ₂	353,1-685,2	6,19	18,16	15,94	5,72
CARBOSIEVE B	Xe	501,6-685,2	6,19	30,61	27,85	6,04

Tableau 3.21: Comparaison entre la largeur moyenne \bar{L} et le rayon de giration moyen \bar{R}_{go}

Charbon	T(Dyn.) [K]	\bar{L} [Å]	T(Stat.) [K]	\bar{R}_{go} [Å]
U	439,2-532,2	7,3	77,4-474,95	7,5
CAL 12x40	372,6-626,5 [143]	7,6 [143]	77,4-318,6	7,8
F	323,2-473,6 [143]	7,7 [143]	77,4-323,6	8,0
MSC-V	422,8-585,3	5,7	77,4-273,15	5,6
CARBOSIEVE B	353,1-685,2	5,7	77,4-323,05	5,9

Remarquons que les valeurs expérimentales de ϕ_{OA} ne dépassent jamais la valeur de $2\phi_{OG}$, en accord avec le modèle de pores en forme de fentes. On en déduit que ce modèle est plus plausible que celui de pores en forme de cylindres (GURFEIN [153]), pour lequel le rapport (ϕ_{OA}/ϕ_{OG}) peut atteindre la valeur 3.

3.14. CHALEUR D'ADSORPTION ISOSTERIQUE LIMITE ET ISOTHERME D'ADSORPTION

Nous avons employé le même programme d'ordinateur que celui prévu pour le potentiel d'adsorption, dû à H. STOECKLI-EVANS, pour effectuer le calcul de la chaleur d'adsorption isostérique limite (paragraphe 1.4.3.).

Une partie des résultats est déjà donnée dans les tableaux 3.16 (paragraphe 3.10.) et 3.20 (paragraphe 3.13.). Le tableau 3.22 englobe l'ensemble des résultats pour tous les systèmes considérés.

Tableau 3.22: Chaleur d'adsorption isostérique limite et conditions expérimentales

Charbon	Adsorbat	T[K]	f[cm ³ /min]	-Q ₀ st [kJ/mole]
U	Ar	439,2-531,9	5,00	17,53
U	N ₂	439,2-531,9	5,00	17,88
U	Xe	439,2-532,2	5,00	26,27
U	SF ₆	470,7-564,2	5,00	29,45
MSC-V	CH ₄	422,8-525,3	5,00	20,22
MSC-V	C ₂ H ₆	473,7-585,3	5,00	32,45
MSC-V	Ar	422,8-525,3	5,00	14,68
MSC-V	N ₂	422,8-525,3	5,00	14,92
MSC-V	Xe	473,7-585,3	5,00	28,17
MSC-V	SF ₆	422,8-525,3	5,00	19,54
CARBOSIEVE B	CH ₄	416,2-685,2	6,19	22,55
CARBOSIEVE B	Ar	353,1-685,2	6,19	17,63
CARBOSIEVE B	Kr	416,2-685,2	6,19	22,35
CARBOSIEVE B	N ₂	353,1-685,2	6,19	18,16
CARBOSIEVE B	Xe	501,6-685,2	6,19	30,61

L'isotherme d'adsorption (paragraphe 1.4.2.) a également été calculée dans quelques cas, sur la base de données chromatographiques. Les grandeurs W_0 , B et \bar{R}_g , tirées de ces mesures, figurent dans le tableau 3.23. Elles concernent le charbon U.

Tableau 3.23: Grandeurs D-R obtenues par chromatographie gaz-solide
(charbon U)

Adsorbat	T[K]	f[cm ³ /min]	W ₀ [cm ³ /g]	B[10 ⁻⁶ K ⁻²]	\bar{R}_g [Å]
C ₆ H ₆	533	5,00	0,40	0,65	6,4
C ₆ H ₆	578	5,11	0,29	0,64	6,3
N ₂	319	5,00	0,04	0,33	4,5

D I F F U S I O N D E S R A Y O N S X A U X G R A N D S

A N G L E S

3.15. DIFFRACTOGRAMMES DE POUDRE

Dans le but de déterminer L_a , le diamètre moyen de la nappe graphitique, L_c , la hauteur de l'empilement et $\rho(r)$, la fonction de distribution radiale correspondant aux charbons étudiés par adsorption gaz-solide, nous avons effectué des mesures au moyen d'un diffractomètre de poudres. Malheureusement, la méthode de correction et de normalisation (ERGUN et al. [161, 171], paragraphe 1.5.3.), sur laquelle nous basions toutes nos interprétations, ne nous a pas permis d'arriver aux résultats escomptés, en raison d'inconsistances dans la méthode proposée par ces auteurs.

Le diffractogramme d'un charbon peut néanmoins être considéré comme une caractéristique spécifique. Les figures 3.40 à 3.46 (CuK α) et 3.47 à 3.48 (MoK α) en sont des exemples.

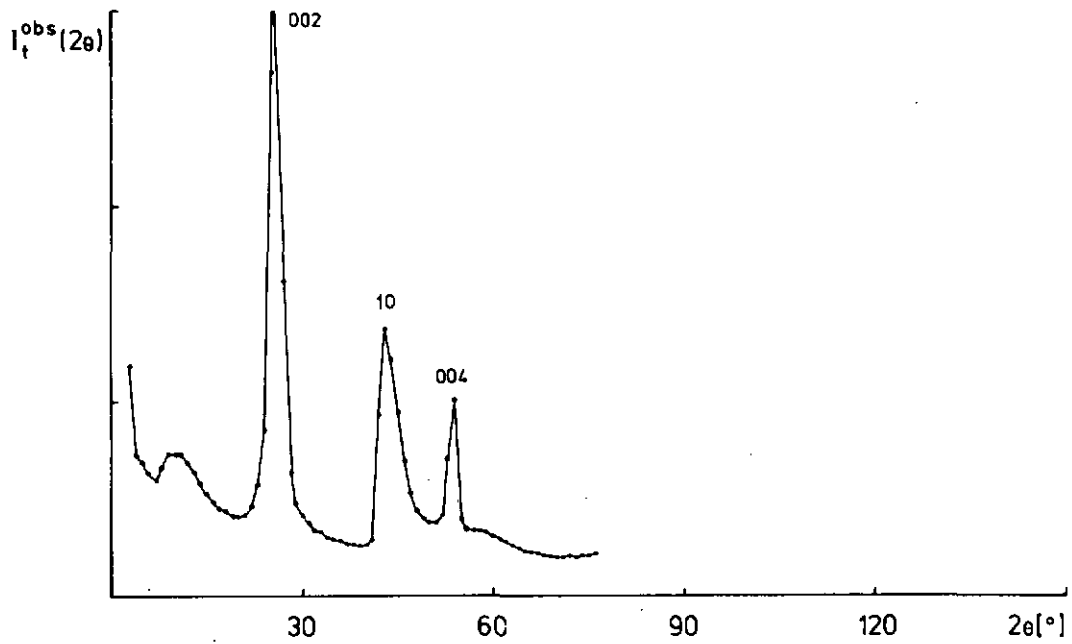


Fig. 3.40: Diffractogramme de poudre du noir de carbone graphitisé
STERLING FTG

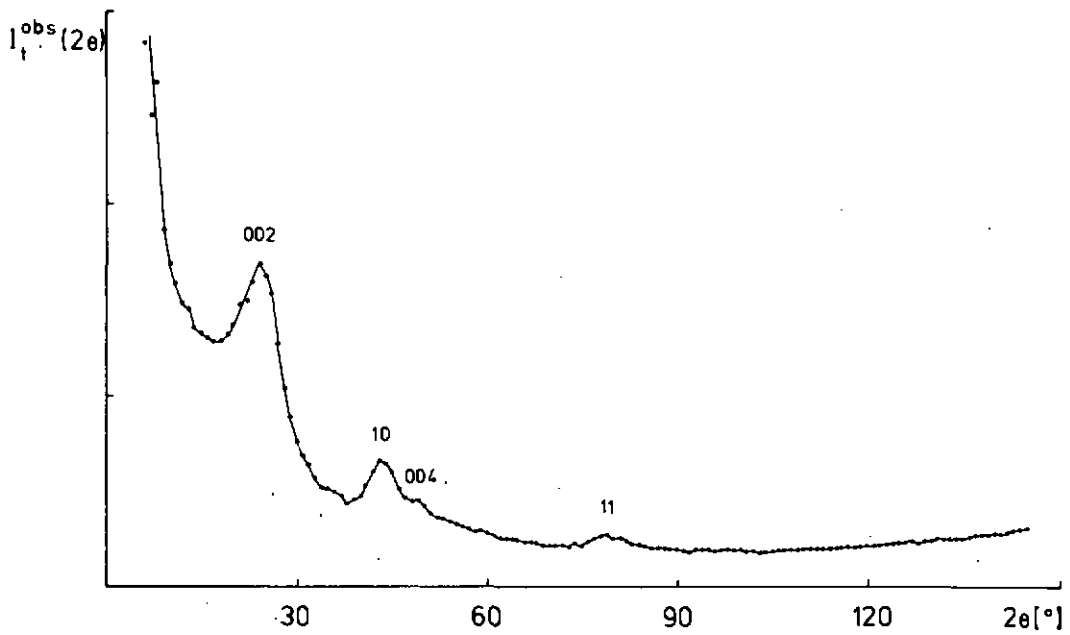


Fig. 3.41: Diffractogramme du charbon U

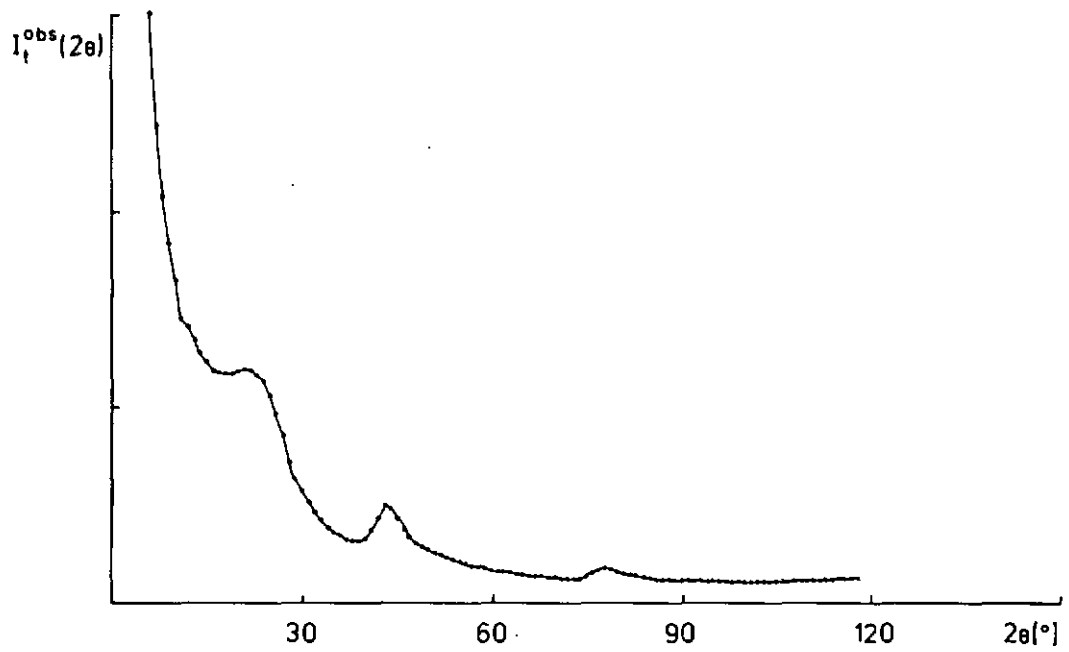


Fig. 3.42: Diffractogramme du charbon F

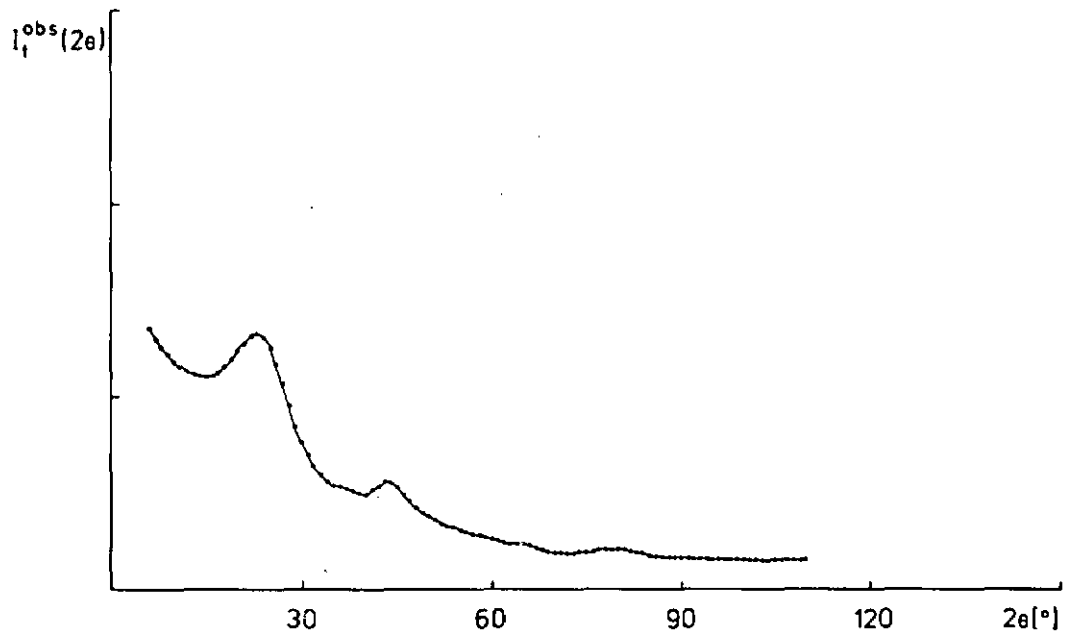


Fig. 3.43: Diffractogramme du charbon T

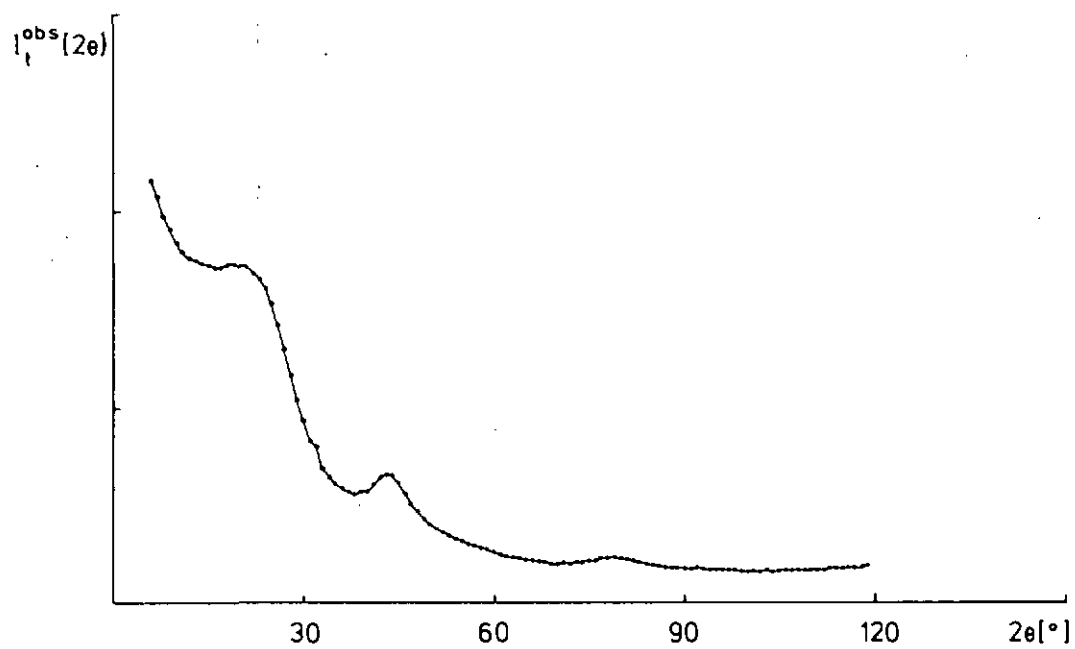


Fig. 3.44: Diffractogramme du charbon CARBOSIEVE B

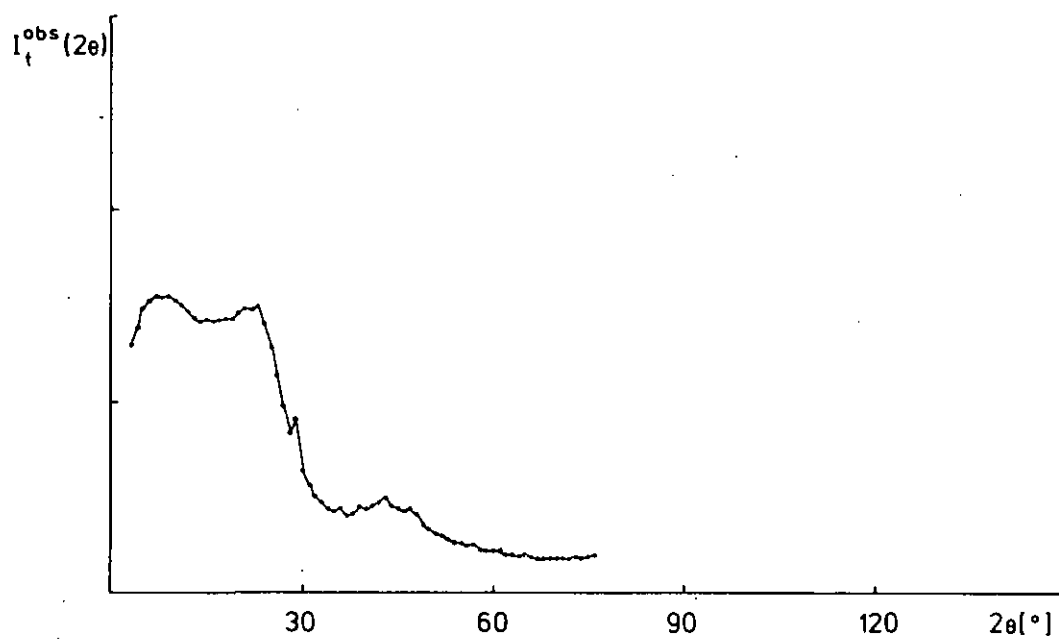


Fig. 3.45: Diffractogramme du charbon B0 non traité

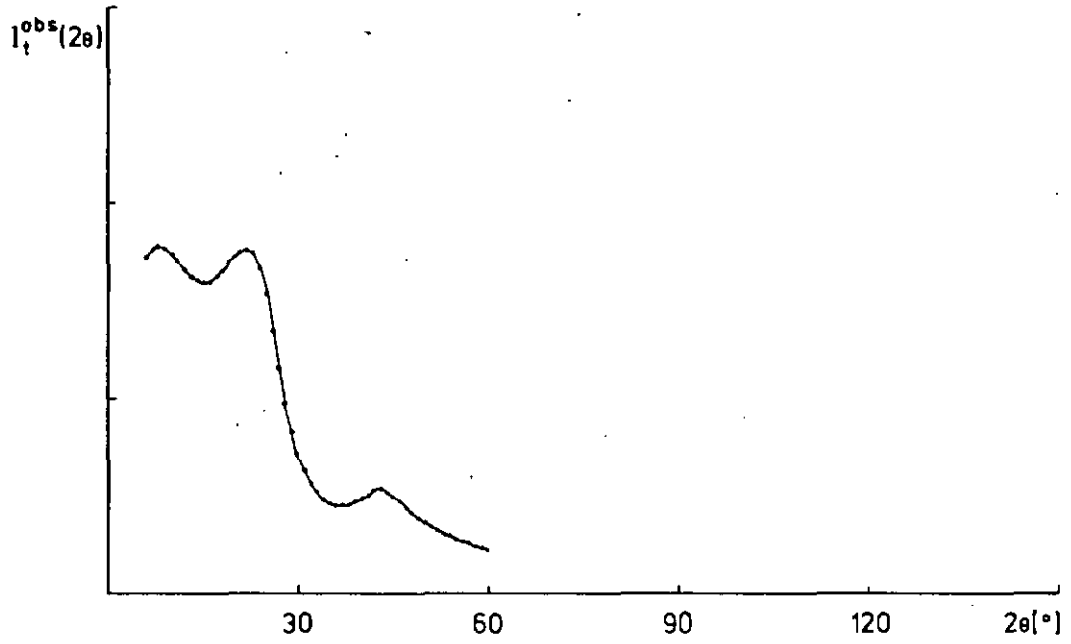


Fig. 3.46: Diffractogramme du charbon B0 traité

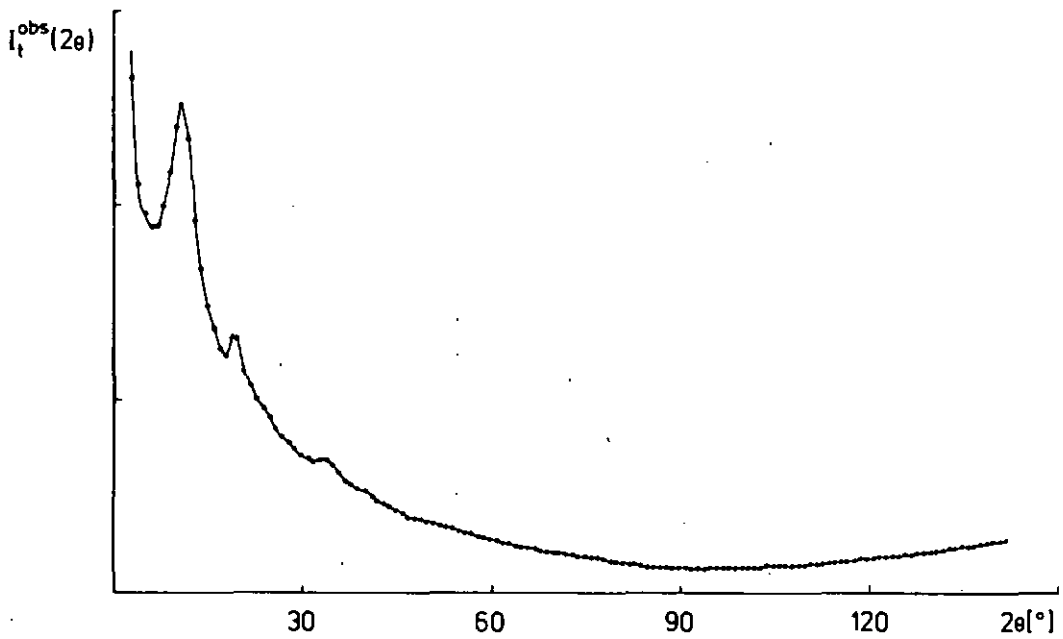


Fig. 3.47: Diffractogramme du charbon U (MoK α)

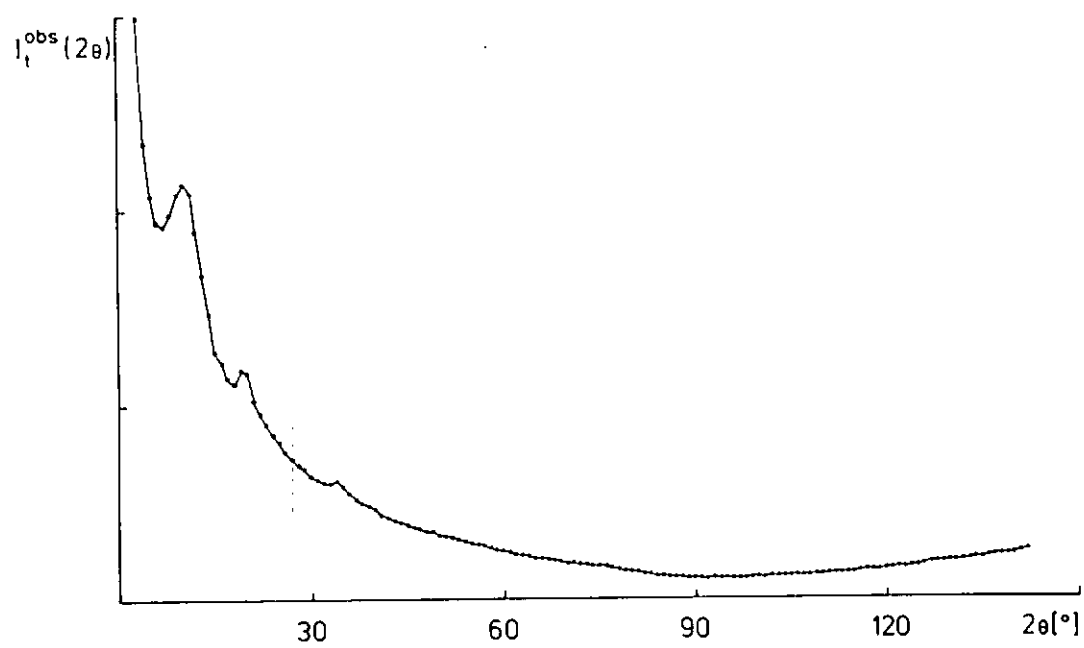


Fig. 3.48: Diffractogramme du charbon F (MoK α)

CONCLUSIONS

CONCLUSIONS

Les travaux effectués dans le cadre de cette thèse montrent qu'une extension du domaine des mesures expérimentales de l'adsorption gaz-solide permet de mettre en évidence la présence ou l'absence d'hétérogénéité chez les carbones microporeux. Dans le cas des systèmes de micropores homogènes (carbones du type tamis moléculaire), l'équation de DUBININ-RADUSHKEVICH reste valable dans tout le domaine expérimental considéré, alors que la présence de systèmes hétérogènes conduit à une déviation systématique aux faibles taux de remplissage des micropores. Pour de tels carbones, représentés par des matériaux de moyenne et de forte activation, l'équation de DUBININ reste cependant une très bonne approximation. Elle conduit au volume total des micropores, W_0 , et livre une indication semi-quantitative sur leur dimension moyenne par la valeur de la constante B. Le degré d'hétérogénéité du système, par contre, est reflété par le paramètre Δ de l'équation généralisée proposée par STOECKLI.

Par rapport à la formulation de la théorie du remplissage des micropores basée sur l'équation de DUBININ et ASTAKHOV, le traitement suivi dans notre travail présente l'avantage, nous semble-t-il, de faire appel à un nouveau paramètre, Δ , présentant une signification physique claire.

La présente approche est aussi en accord avec les résultats de la diffusion X aux petits angles, qui suggèrent la présence d'un spectre de dimensions de micropores pour les mêmes carbones (déviations de la relation de GUINIER).

Cette comparaison mérite d'être poursuivie par des travaux futurs.

Finalement, les travaux de chromatographie gaz-solide, effectués à des températures relativement élevées, suggèrent l'existence de micropores en forme de fentes entre les feuillets aromatiques présents dans les charbons actifs. Cette hypothèse, suggérée par les calculs d'énergies d'adsorption de molécules simples, est confirmée par les techniques de la microscopie électronique à haute résolution.

ANNEXES

ANNEXES

4.1. SYSTEMES TRAITES

4.1.1. ADSORPTION STATIQUE

Tableau 4.1: Systèmes de type statique

Charbon	Adsorbat	T[K]	Charbon	Adsorbat	T[K]
U	C_6H_6	273,15	U	N_2O	273,15
U	C_6H_6	298,15	U	N_2O	293,15
U	C_6H_6	323,0	U	SF_6	273,15
U	C_6H_6	390,15	U	SF_6	323,8
U	C_6H_6	474,95	CAL 12x40	N_2	77,4
U	CCl_4	273,15	CAL 12x40	N_2	273,15
U	CCl_4	474,5	CAL 12x40	Xe	253,4
U	$C_2H_4Cl_2$	273,15	CAL 12x40	Xe	273,15
U	C_4H_{10}	273,15	CAL 12x40	Xe	318,6
U	N_2	77,4	CAL 12x40	SF_6	273,15
U	N_2	233,3	F	C_6H_6	273,15
U	N_2	273,15	F	C_6H_6	323,0
U	N_2	323,6	F	C_4H_{10}	273,15
U	Xe	223,6	F	N_2	77,4
U	Xe	273,15	F	N_2	249,0
U	Xe	323,6	F	N_2	273,15

Charbon	Adsorbat	T[K]	Charbon	Adsorbat	T[K]
F	N ₂	318,7	MSC-V	Xe	227,8
F	Xe	226,5	MSC-V	Xe	273,15
F	Xe	273,15	T	C ₆ H ₆	273,15
F	Xe	323,6	T	C ₆ H ₆	323,0
F	N ₂ O	273,15	T	CCl ₄	273,15
F	N ₂ O	293,15	T	CCl ₄	323,25
F	SF ₆	255,1	T	N ₂	77,4
F	SF ₆	273,15	T	N ₂	273,15
F	SF ₆	318,7	T	Ne	77,4
F6 (85%)	N ₂	77,4	T	Xe	323,25
F6 (85%)	Xe	323,15	T	N ₂ O	293,15
F6 (85%)	N ₂ O	243,15	T	SF ₆	323,2
F6 (85%)	N ₂ O	273,15	CARBOSIEVE B	C ₅ H ₁₂	293,15
F6 (85%)	N ₂ O	293,15	CARBOSIEVE B	N ₂	77,4
F6 (85%)	SF ₆	323,15	CARBOSIEVE B	Xe	323,05
F6 (105-115%)	N ₂	77,4	CARBOSIEVE B	N ₂ O	293,15
F6 (105-115%)	Xe	323,15	CARBOSIEVE B	SF ₆	323,05
F6 (105-115%)	N ₂ O	273,15	B0	C ₆ H ₆	273,15
F6 (105-115%)	N ₂ O	293,15	B0	N ₂	77,4
F6 (105-115%)	SF ₆	323,15	B0	N ₂	263,3
MSC-V	N ₂	77,4	B0	N ₂	273,15
MSC-V	N ₂	226,0	B0	N ₂	298,7
MSC-V	N ₂	241,8	B0	SF ₆	273,15
MSC-V	N ₂	273,15	MEL F+U	N ₂	77,4
MSC-V	N ₂	318,8	MEL F+U	N ₂	273,15

Charbon	Adsorbat	T[K]	Charbon	Adsorbat	T[K]
MEL F+U	Xe	323,05	MEL F+U	SF ₆	323,15
MEL F+U	N ₂ O	293,65	MEL F+B	N ₂	77,4

4.1.2. ADSORPTION DYNAMIQUE

Tableau 4.2: Mesures de type dynamique

Charbon	Adsorbat	T(isotherme) [K]	T(chaleur) [K]
U	C ₆ H ₆	533, 578	-
U	Ar	-	439,2-531,9
U	N ₂	316, 319	439,2-531,9
U	Xe	320	439,2-532,2
U	SF ₆	-	470,7-564,2
MSC-V	CH ₄	-	422,8-525,3
MSC-V	C ₂ H ₆	-	473,7-585,3
MSC-V	Ar	-	422,8-525,3
MSC-V	N ₂	-	422,8-525,3
MSC-V	Xe	-	473,7-585,3
MSC-V	SF ₆	-	422,8-525,3
CARBOSIEVE B	CH ₄	-	416,2-685,2
CARBOSIEVE B	Ar	-	353,1-685,2
CARBOSIEVE B	Kr	-	416,2-685,2
CARBOSIEVE B	N ₂	-	353,1-685,2
CARBOSIEVE B	Xe	-	501,6-685,2

4.1.3. RAYONS X

Tableau 4.3: Etudes aux rayons X

Charbon	Source	$2\theta [^\circ]$
U	CuK α	5,05-145,75
U	MoK α	2,10-142,35
F	CuK α	5,05-118,80
F	MoK α	2,25-142,50
T	CuK α	5,10-111,25
CARBOSIEVE B	CuK α	5,25-120,45
B0 non traité	CuK α	2,25- 77,20
B0 traité	CuK α	5,15- 76,20
STERLING FTG	CuK α	2,00- 77,20

4.2. CHARBONS ETUDIÉS

Tableau 4.4: Charbons étudiés

Charbon	Provenance	Caractère	$W_o [cm^3/g]$	$R_g [Å]$
U	minérale	hétérogène	0,43	6,5-8,5
CAL 12x40	minérale	hétérogène	0,44	6,7-8,9
F	végétale	hétérogène	0,64	6,8-9,2
F6 (85%)	végétale	hétérogène	~0,90	~6,2-9,4
F6 (105-115%)	végétale	hétérogène	~0,67	~8,0 [±] ∇

Charbon	Provenance	Caractère	W_0 [cm ³ /g]	R_g [Å]
MSC-V	polymère	tamis (double)	~0,20;0,10	~4,8;>6,0
T	polymère	tamis	0,40	6,1
CARBOSIEVE B	polymère	tamis	0,51	5,9
BO	végétale	tamis	~0,17	~5,2
MEL F+U	mélange	hétérogène	0,55	6,6-8,8
MEL F+B	mélange	hétérogène	~0,38	~7,1 [±] ∇
STERLING FTG [197]	hydrocarbures	graphite	$S_m = 12,58 \text{ m}^2/\text{g}$	-

MEL F+U = mélange F (67%- W_0) + U (33%- W_0)

MEL F+B = Mélange F (50%- W_0) + B (50%- W_0)

U = U-02

F = F-01

STERLING FTG = N 880 graphitisé [203]

4.3. PROGRAMME D'ORDINATEUR (D-R-S ET D-A)

Les calculs sur ordinateur relatifs à l'équation généralisée D-R-S et à l'équation de DUBININ-ASTAKHOV (D-A) ont été effectués par U. HUBER, que nous remercions vivement.

4.4. CONSTANTES PHYSIQUES

Les constantes physiques utilisées ont été tirées de tables ou calculées à partir de données provenant de la littérature [8, 116-123] (tableau 4.5).

Tableau 4.5: Constantes physiques des adsorbats utilisés

Adsorbat	PM	T[K]	p_0 [mmHg]	V_m [cm ³ /mole]	β
C ₆ H ₆	78,11	273,15	25,95	86,79	1,00
C ₆ H ₆	78,11	298,15	94,45	89,41	1,00
C ₆ H ₆	78,11	323,0	269	92,26	1,00
C ₆ H ₆	78,11	390,15	2213	101,13	1,00
C ₆ H ₆	78,11	474,95	11385	118,82	1,00
C ₆ H ₆	78,11	533,15	25350	146,61	1,00
C ₆ H ₆	78,11	578,0	39062(p_0^*)	115,4 (b)	1,00
CCl ₄	153,82	273,15	33,4	94,22	1,05
CCl ₄	153,82	323,25	308	100,20	1,05
CCl ₄	153,82	474,5	11248	129,86	1,05
C ₂ H ₄ Cl ₂	98,96	273,15	20,6	77,16	0,92
C ₄ H ₁₀	58,12	273,15	775,5	96,71	0,90
C ₅ H ₁₂	72,15	293,15	1097	117,61	0,96
N ₂	28,01	77,4	760	34,67	0,33
N ₂	28,01	226,0	81715(p_0^*)	39,13 (b)	0,33
N ₂	28,01	233,3	87079(p_0^*)	39,13 (b)	0,33
N ₂	28,01	241,8	93540(p_0^*)	39,13 (b)	0,33

Adsorbat	PM	T[K]	p_0 [mmHg]	V_m [cm ³ /mole]	β
N ₂	28,01	249,0	99193(p_0^*)	39,13 (b)	0,33
N ₂	28,01	263,3	110914(p_0^*)	39,13 (b)	0,33
N ₂	28,01	273,15	119368(p_0^*)	39,13 (b)	0,33
N ₂	28,01	298,7	142743(p_0^*)	39,13 (b)	0,33
N ₂	28,01	315,5	159251(p_0^*)	39,13 (b)	0,33
N ₂	28,01	318,7	162498(p_0^*)	39,13 (b)	0,33
N ₂	28,01	318,8	162600(p_0^*)	39,13 (b)	0,33
N ₂	28,01	319,0	162804(p_0^*)	39,13 (b)	0,33
N ₂	28,01	323,6	167533(p_0^*)	39,13 (b)	0,33
Ne	20,18	77,4	61988(p_0^*)	17,09 (b)	0,12
Xe	131,30	223,6	8783	50,31	0,50
Xe	131,30	226,5	9581	50,89	0,50
Xe	131,30	227,8	9967	51,09	0,50
Xe	131,30	253,4	19774	57,46	0,50
Xe	131,30	273,15	31004	66,08	0,50
Xe	131,30	318,6	53295(p_0^*)	51,05 (b)	0,50
Xe	131,30	319,5	53596(p_0^*)	51,05 (b)	0,50
Xe	131,30	323,05	54794(p_0^*)	51,05 (b)	0,50
Xe	131,30	323,15	54828(p_0^*)	51,05 (b)	0,50
Xe	131,30	323,25	54862(p_0^*)	51,05 (b)	0,50
Xe	131,30	323,6	54981(p_0^*)	51,05 (b)	0,50
N ₂ O	44,01	243,15	9913	42,56	0,46
N ₂ O	44,01	273,15	23467	48,69	0,46
N ₂ O	44,01	293,15	38228	56,14	0,46

Adsorbat	PM	T[K]	p_0 [mmHg]	V_m [cm ³ /mole]	β
N ₂ O	44,01	293,65	38399	56,41	0,46
SF ₆	146,05	255,1	5443	87,65	0,56
SF ₆	146,05	273,15	9312	93,87	0,56
SF ₆	146,05	318,7	28994	85,68 (b)	0,56
SF ₆	146,05	323,05	29791(p_0^*)	85,68 (b)	0,56
SF ₆	146,05	323,15	29809(p_0^*)	85,68 (b)	0,56
SF ₆	146,05	323,2	29819(p_0^*)	85,68 (b)	0,56
SF ₆	146,05	323,8	29929(p_0^*)	85,68 (b)	0,56

ρ (charbon) utilisée: 2,17 g/cm³

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S.J. GREGG et K.S.W. SING, Surface and Colloid Science, Specialist Report, John Wiley, New York (1976) vol. 9
- [2] M.M. DUBININ, J. Colloid Interface Sci. 23, 487 (1967)
- [3] S. BRUNAUER, L.S. DEMING, W.S. DEMING et E. TELLER, J.Amer.Chem.Soc., 62, 1723 (1940)
- [4] D. DOLLIMORE, P. SPOONER et A. TURNER, Surf.Tech. 4, 121 (1976)
- [5] B.C. LIPPENS, R.G. LINSEN et J.H. DE BOER, J.Catal. 3, 32 (1964)
- [6] M. TERNAN, J.Colloid Interface Sci. 45, 270 (1973)
- [7] H.F. STOECKLI, "Adsorption Physique à l'Interface Gaz-Solide", Neuchâtel (1976)
- [8] S. ROSS et J.P. OLIVIER, "On Physical Adsorption", Interscience Publishers, New York (1964)
- [9] S.J. GREGG et K.S.W. SING, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, London (1967)
- [10] V. PONEC, Z. KNOR, S. CERNY, "Adsorption on Solids", Butterworths, London (1974)
- [11] I.D. MORRISSON et S. ROSS, Surface Sci. 39, 21 (1973)
- [12] S. ROSS et I.D. MORRISSON, Surface Sci. 52, 103 (1975)
- [13] I.D. MORRISSON et S. ROSS, Surface Sci. 62, 331 (1977)

- [14] G.F. CEROFOLINI, Surface Sci. 24, 391 (1971)
- [15] G.F. CEROFOLINI, J.Low Temp.Phys. 6, 473 (1972)
- [16] G.F. CEROFOLINI, Thin Solid Films 23, 129 (1974)
- [17] S. SOKOLOWSKI, M. JARONIEC et G.F. CEROFOLINI, Surface Sci. 47, 429 (1975)
- [18] G.F. CEROFOLINI, Surface Sci. 51, 333 (1975)
- [19] G.F. CEROFOLINI, Surface Sci. 52, 195 (1975)
- [20] G.F. CEROFOLINI, J.Low Temp.Phys. 23, 687 (1976)
- [21] W. RUDZINSKI et M. JARONIEC, Surface Sci. 42, 552 (1974)
- [22] W. RUDZINSKI, M. JARONIEC et S. SOKOLOWSKI, Phys.Letters 48 A, 171 (1974)
- [23] M. JARONIEC, Surface Sci. 50, 553 (1975)
- [24] M. JARONIEC et W. RUDZINSKI, Thin Solid Films 37, L43 (1976)
- [25] M. JARONIEC, S. SOKOLOWSKI et A. WAKSMUNDZKI, Roczn.Chemii 50, 779 (1976)
- [26] S. SOKOLOWSKI, M. JARONIEC et A. WAKSMUNDZKI, Roczn.Chemii 50, 1149 (1976)
- [27] M. JARONIEC et S. SOKOLOWSKI, Colloid Polym.Sci. 255, 374 (1977)
- [28] W.A. STEELE, J.Phys.Chem. 67, 2016 (1963)

- [29] W.A. STEELE, "The Interaction of Gases with Solid Surfaces", Pergamon Press, Oxford (1974)
- [30] W.A. HOUSE et M.J. JAYCOCK, J.Chem.Soc.Farad.Trans. I 73, 942 (1977)
- [31] R. SIPS, J.Chem.Physics 16, 490 (1943)
- [32] R. SIPS, J.Chem.Physics 18, 1024 (1950)
- [33] M.J. SPAARNAY, Surface Sci. 9, 100 (1968)
- [34] L.B. HARRIS, Surface Sci. 10, 128 (1968)
- [35] L.B. HARRIS, Surface Sci. 13, 377 (1969)
- [36] L.B. HARRIS, Surface Sci. 15, 182 (1969)
- [37] D.N. MISRA, Surface Sci. 18, 367 (1969)
- [38] B. KINDL, R.A. PACHOWSKY, B.A. SPENCER et B.W. WOJCIECHOWSKI, J.Chem. Soc.Farad.Trans. I 69, 1162 (1973)
- [39] B.W. WOJCIECHOWSKI et B. KINDL, J.Chem.Soc.Farad.Trans. I 69, 1926 (1973)
- [40] J. TOTH, Eng.Proc.Int.Conf.Colloid Surf.Sci.1, 41 (1975)
- [41] C.C. HSU, W. RUDZINSKI et B.W. WOJCIECHOKWSKI, Phys.Letters 54 A, 365 (1975)
- [42] U. LANDMAN et E.W. MONTROLL, J.Chem.Physics 64, 1762 (1976)
- [43] N.I. IONESCU, Surface Sci. 61, 294 (1976)
- [44] L.M. DORMANT et A.W. ADAMSON, Surface Sci. 62, 337 (1977)

- [45] W. RUDZINSKI, L. LAJTAR et A. PATRYKIEJEW, *Surface Sci.* 67, 195 (1977)
- [46] K.O. BYUNG et K.K. SHOON, *J.Chem.Physics* 67, 3416 (1977)
- [47] M. JARONIEC, *Z.Phys.Chem.* 258, 247 (1977)
- [48] J.S. GREGG et J.F. LANGFORD, *Trans.Farad.Soc.* 65, 1394 (1969)
- [49] P.L. WALKER Jr., L.G. AUSTIN et S.P. NANDI, "Chemistry and Physics of Carbon", Marcel Dekker, New York (1966) vol. 2
- [50] L.B. ADAMS, E.A. BOUCHER et D.H. EVERETT, *Carbon* 8, 761 (1970)
- [51] H. MARSH et H.G. CAMPBELL, *Carbon* 9, 489 (1971)
- [52] E. FITZER et J. KALKA, *Carbon* 10, 173 (1972)
- [53] A.N. AINSCOUGH, D. DOLLIMORE et G.R. HEAL, *Carbon* 11, 189 (1973)
- [54] H.F. STOECKLI, *Helv.Chim.Acta* 57, 2192 (1974)
- [55] A. PERRET et H.F. STOECKLI, *Helv.Chim.Acta* 58, 2318 (1975)
- [56] D.H. EVERETT et J.C. POWL, *J.Chem.Soc.Farad.Trans. I*, 619 (1976)
- [57] W.A. STEELE et G.D. HALSEY, *J.Chem.Physics* 22, 979 (1954)
- [58] J.A. BARKER et D.H. EVERETT, *Trans.Farad.Soc.* 58, 1608 (1962)
- [59] R.S. HANSEN, J.A. MURPHY et T.C. MCGEE, *Trans.Farad.Soc.* 60, 597 (1964)
- [60] E.A. BOUCHER et D.H. EVERETT, *Trans.Farad.Soc.* 67, 272D (1971)
- [61] A. WAKSMUNDZKI, S. SOKOLOWSKI et W. RUDZINSKI, *Z.Phys.Chem.* 257, 833 (1976)

- [62] K.S.W. SING, Chem.Ind., 829 (1967)
- [63] K.S.W. SING, Chem.Ind., 1520 (1968)
- [64] K.S.W. SING, Surface Area Determination, Proc.Int.Symp. 1969, Butterworths, London (1970)
- [65] R.S. MIKHAIL, S. BRUNAUER et E.E. BODOR, J.Colloid Interface Sci. 26, 45 (1968)
- [66] M. BUCHNER, E. ROBENS et R.S. MIKHAIL, Prog.Vac.Microbalance Tech. 3, 324 (1975)
- [67] R.S. MIKHAIL et S. BRUNAUER, J.Colloid Interface Sci. 52, 626 (1975)
- [68] S. BRUNAUER, Pure Appl.Chem. 48, 401 (1976)
- [69] M.M. DUBININ, J.Colloid Interface Sci. 46, 351 (1974)
- [70] E.L. EVANS, J.L. JENKINS et J.M. THOMAS, Carbon 10, 637 (1972)
- [71] A. OBERLIN et G. TERRIERE, C.R.Acad.Sci.Paris C 275, 649 (1972)
- [72] J.L. KAE, Carbon 13, 55 (1975)
- [73] J.L. KAE, Carbon 13, 246 (1975)
- [74] D.J. JOHNSON, I. TOMIZUKA et O. WATANABE, Carbon 13, 321 (1975)
- [75] A. OBERLIN, M. OBERLIN et M. MAUBOIS, Phil.Mag. 32, B33 (1975)
- [76] A. OBERLIN, G. TERRIERE et J.L. BOULMIER, Tanso 80, 29 (1975)
- [77] A. OBERLIN et G. TERRIERE, Carbon 13, 367 (1975)

- [78] E. BARRET, L. JOYNER et P. HALENDA, *J.Amer.Chem.Soc.* 73, 3155 (1951)
- [79] A. GUYER Jr., B. BOEHLEN et A. GUYER, *Helv.Chim.Acta* 42, 2103 (1959)
- [80] M. BRUN, A. LALLEMAND, J.F. QUINSON et C. EYRAUD, *Termochim.Acta* 21, 59 (1977)
- [81] M. SMISEK et S. CERNY, "Active Carbon", Elsevier, Amsterdam (1970)
- [82] M. POLANYI, *Verh.Deut.Phys.Ges.* 16, 1012 (1914)
- [83] M. POLANYI, *Verh.Deut.Phys.Ges.* 18, 55 (1916)
- [84] F. GOLDMANN et M. POLANYI, *Z.Phys.Chem. A* 132, 321 (1928)
- [85] M. POLANYI, *Trans.Farad.Soc.* 28, 316 (1932)
- [86] M.M. DUBININ et K. CHMUTOV, *Voy.Akad.Khim.Zashch.*, Moscou (1939)
- [87] E.D. ZAVERINA et M.M. DUBININ, *Zh.Fiz.Khim.* 13, 151 (1939)
- [88] M.M. DUBININ et D.P. TIMOFEEV, *Dokl.Akad.Nauk.SSSR* 54, 705 (1946)
- [89] M.M. DUBININ et D.P. TIMOFEEV, *Zh.Fiz.Khim.* 22, 133 (1948)
- [90] M.M. DUBININ et L.V. RADUSHKEVICH, *Dokl.Akad.Nauk.SSSR* 55, 331 (1947)
- [91] M.M. DUBININ et E.D. ZAVERINA, *Zh.Fiz.Khim.* 23, 469 (1949)
- [92] M.M. DUBININ et E.D. ZAVERINA, *Zh.Fiz.Khim.* 23, 993 (1949)
- [93] M.M. DUBININ, "Progress in Surface and Membrane Science", Academic Press, London (1975) vol. 9
- [94] M.M. DUBININ, *Quart.Rev.* 9, 101 (1955)

- [95] D.P. TIMOFEEV, Zh.Fiz.Khim. 48, 1625 (1974)
- [96] H.F. STOECKLI, Chimia 28, 727 (1974)
- [97] H.F. STOECKLI et J.P. HOURIET, Carbon 14, 253 (1976)
- [98] M.M. DUBININ, "Chemistry and Physics of Carbon", Marcel Dekker, New York (1966) vol. 2
- [99] M.M. DUBININ et V.A. ASTAKHOV, Izv.Akad.Nauk.SSSR, Ser.Khim. 1, 5 (1971)
- [100] M.M. DUBININ et V.A. ASTAKHOV, Izv.Akad.Nauk.SSSR, Ser.Khim. 1, 11 (1971)
- [101] K.M. NIKOLAEV et M.M. DUBININ, Izv.Akad.Nauk.SSSR, Otd.Khim.Nauk., 1165 (1958)
- [102] L. BERENYI, Z.Phys.Chem. 94, 628 (1920)
- [103] M.M. DUBININ, O. KADLEC et A. ZUKAL, Coll.Czech.Chem.Comm. 31, 406 (1966)
- [104] H. MARSH et B. RAND, J.Colloid Interface Sci. 33, 101 (1970)
- [105] E.M. FREEMAN, T. SIEMIENIEWSKA, H. MARSH et B. RAND, Carbon 8, 7 (1970)
- [106] B. RAND, J.Colloid Interface Sci. 56, 337 (1976)
- [107] O.P. MAHAJAN, M. MORISHITA et P.L. WALKER Jr., Carbon 8, 167 (1970)
- [108] R. TSUNODA, Bull.Chem.Soc.Japan 50, 2058 (1977)
- [109] J.J. KIPLING et R.B. WILSON, Trans.Farad.Soc. 56, 557 (1960)
- [110] H.F. STOECKLI, Chimia 28, 645 (1974)

- [111] M. POLANYI, Z.Electrochem. 26, 370 (1920)
- [112] M.M. DUBININ et D.P. TIMOFEEV, Dokl.Akad.Nauk.SSSR, Ser.Khim. 55, 137 (1947)
- [113] M.M. DUBININ et E.D. ZAVERINA, Zh.Fiz.Khim. 72, 319 (1950)
- [114] M.M. DUBININ, Chem.Rev. 60, 235 (1960)
- [115] P.J. REUCROFT, W.H. SIMPSON et L.A. JONAS, J.Phys.Chem. 75, 3526 (1971)
- [116] BEILSTEINS Handbuch der Organischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin, 4. Auflage
- [117] S. SUGDEN, J.Chem.Soc.Farad.Trans. 125, 1181 (1924)
- [118] International Critical Tables, McGraw-Hill, New York (1930)
- [119] F.C. WHITMORE et G.H. FLEMING, J.Amer.Chem.Soc. 55, 3803 (1933)
- [120] D.R. STULL, Ind.Eng.Chem. 39, 517 (1947)
- [121] W. BRANDT, J.Chem.Physics 24, 501 (1956)
- [122] LANDOLT-BORSTEIN, "Zahlenwerte und Funktionen", Springer-Verlag, Berlin, 6. Auflage
- [123] Handbook of Chemistry and Physics, CRS Press, Cleveland (1974-1975), 55th edition
- [124] M.M. DUBININ et E.D. ZAVERINA, Zh.Fiz.Khim. 23, 1129 (1949)
- [125] M.M. DUBININ, G.M. PLAVNIK et E.D. ZAVERINA, Carbon 2, 261 (1964)
- [126] T.I. IZOTOVA et M.M. DUBININ, Zh.Fiz.Khim. 39, 2796 (1965)

- [127] G.M. PLAVNIK et M.M. DUBININ, *Izv.Akad.Nauk.SSSR, Ser.Khim.* 628 (1966)
- [128] M.M. DUBININ et G.M. PLAVNIK, *Carbon* 6, 183 (1968)
- [129] B. PARLITZ, K. SCHNABEL, A.I. SARAHOV, G.M. PLAVNIK et M.M. DUBININ, *Z.Anorg.Chem.* 389, 43 (1972)
- [130] A. GUINIER et G. FOURNET, "Small-Angle Scattering of X-rays", John Wiley, New York (1955)
- [131] W.W. BEEMANN, P. KAESBERG, J.W. ANDEREGG et M.B. WEBB, "Handbuch der Physik", Springer-Verlag, Berlin (1957) vol. 32
- [132] A.G. MALMON, *Acta Cryst.* 10, 639 (1957)
- [133] A. GUINIER, "Théorie et Technique de la Radiocristallographie", Dunod, Paris (1964)
- [134] *International Tables for X-ray Crystallography*, The Kynoch Press, Birmingham (1968) vol. 3
- [135] H.F. STOECKLI, *J.Colloid Interface Sci.* 59, 184 (1977)
- [136] U. HUBER, H.F. STOECKLI et J.P. HOURIET, *J.Colloid Interface Sci.*, en soumission
- [137] M. ABRAMOVITZ et I.A. STEGUN, "Handbook of Mathematical Functions", Dover, New York (1965)
- [138] W. MAGNUS, F. OBERHETTINGER et R.P. SONI, "Formulas and Theorems for the Special Functions of Mathematical Physics", Springer-Verlag, Heidelberg (1966)
- [139] M.G. KAGANER, *Dokl.Akad.Nauk.SSSR, Ser.Khim.* 251 (1957)

- [140] C.J. TRANTER, "Integral Transforms in Mathematical Physics", Chapman et Hall, London (1971)
- [141] B.P. BERING, V.V. SERPINSKII et S.I. SURINOVA, Dokl.Akad.Nauk.SSSR 153, 129 (1963)
- [142] B.P. BERING, V.V. SERPINSKII et S.I. SURINOVA, Izv.Akad.Nauk.SSSR, Ser.Khim. 5, 769 (1965)
- [143] A. PERRET, Thèse, Neuchâtel (1977)
- [144] M.R. ROSENE et M. MANES, J.Phys.Chem. 80, 953 (1976)
- [145] M.R. ROSENE et M. MANES, J.Phys.Chem. 81, 1646 (1977)
- [146] M.R. ROSENE et M. MANES, J.Phys.Chem. 81, 1651 (1977)
- [147] A.V. KISELEV et Y.I. YASHIN, "La Chromatographie Gaz-Solide", Masson, Paris (1969)
- [148] A.T. JAMES et A.J. MARTIN, Biochem.J. 50, 679 (1952)
- [149] J.E. LENNARD-JONES, Proc.Royal Soc. A 106, 463 (1924)
- [150] H.F. STOECKLI, Helv.Chim.Acta 57, 2195 (1974)
- [151] D.H. EVERETT, Trans.Farad.Soc. 46, 453 (1950)
- [152] W.A. STEELE et G.D. HALSEY, J.Phys.Chem. 59, 57 (1955)
- [153] N.S. GURFEIN, D.P. DOBYCHIN et L.S. KOPLIENKO, Z.Fiz.Khim. 44, 741 (1970)
- [154] A.D. CROWELL et R.B. STEELE, J.Chem.Physics 34, 1347 (1961)

- [155] J.R. DACEY et D.J. THOMAS, *Trans. Farad. Soc.* 50, 740 (1954)
- [156] H.F. STOECKLI et U. HUBER, *Agents and Actions* 7, 411 (1977)
- [157] W. MECKLENBURG, *Z. Elektrochem.* 31, 488 (1925)
- [158] R.E. TREYBAL, "Mass Transfer Operations", McGraw Hill, New York (1955)
- [159] H.F. STOECKLI, "Mécanique ondulatoire", en préparation
- [160] R.E. FRANKLIN, *Acta Cryst.* 3, 107 (1950)
- [161] S. ERGUN, "Chemistry and Physics of Carbon", Marcel Dekker, New York (1968) vol. 3
- [162] B.E. WARREN, *Phys. Rev.* 59, 693 (1941)
- [163] J. BISCOE et B.E. WARREN, *J. Appl. Phys.* 13, 364 (1942)
- [164] W. RULAND, "Chemistry and Physics of Carbon", Marcel Dekker, New York (1968) vol. 4
- [165] J.C. BOKROS, "Chemistry and Physics of Carbon", Marcel Dekker, New York (1969) vol. 5
- [166] B.E. WARREN et P. BODENSTEIN, *Acta Cryst.* 18, 282 (1965)
- [167] B.E. WARREN et P. BODENSTEIN, *Acta Cryst.* 20, 602 (1966)
- [168] R.R. SCHEEL et R.A. FRIEDEL, Bureau of Mines, report 7883 (1974)
- [169] S. ERGUN, *Carbon* 14, 139 (1976)
- [170] F. ROUSSEAUX et D. TCHOUBAR, *Carbon* 15, 55 (1977)

- [171] S. ERGUN, J. BAYER et W. VAN BUREN, J.Appl.Physics 38, 3540 (1967)
- [172] S. ERGUN, Phys.Rev. B 1, 3371 (1970)
- [173] International Tables for X-ray Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham (1967) vol. 2
- [174] B. DEBYE et A.M. BUECHE, J.Appl.Physics 20, 518 (1949)
- [175] P. DEBYE, H.R. ANDERSON et H. BRUMBERGER, J.Appl.Physics 28, 679 (1957)
- [176] G.D. WIGNALL et C.J. PINGS, Carbon 12, 51 (1974)
- [177] R. HOSEMANN et S. BAGCHI, "Direct Analysis of Diffraction by Matter", Amsterdam (1962)
- [178] Y.A. KUZIN, E.N. SYROMOLOTOV, G.M. PLAVNIK et M.M. DUBININ, Dokl. Akad.Nauk.SSSR 182, 1114 (1968)
- [179] A. JANOSI et H.F. STOECKLI, en préparation
- [180] P.B. HIRSCH, "Electron Microscopy of Thin Crystals", Butterworths, London (1971)
- [181] H.R. WENK, "Electron Microscopy in Mineralogy", Springer-Verlag, Heidelberg (1976)
- [182] H.F. STOECKLI et R. PRESSL-WENGER, Bull.Soc.Neuch.Sci.Nat. 101, 139 (1978)
- [183] J.W. McBAIN et A.M. BAKR, J.Amer.Chem.Soc. 48, 690 (1926)
- [184] D. MOREL, Thèse en cours, Neuchâtel
- [185] J. SAHORES, Coll. sur l'Analyse par Spectrographie et Diffraction X, Madrid (1962)

- [186] S.V. MOORE et D.L. TRIMM, Carbon 15, 177 (1977)
- [187] J. LANG et R. MULLER, Computer Phys.Comm. 2, 79 (1971)
- [188] J.E. METCALFE III, M. KAWAHATA et P.L. WALKER Jr., FUEL 42, 233 (1963)
- [189] H.F. STOECKLI, J.P. HOURIET, A. PERRET et U. HUBER, Swiss-British Symposium on the Characterization of Porous Solids, Neuchâtel (1978)
- [190] J.R. FRYER, Swiss-British Symposium on the Characterization of Porous Solids, Neuchâtel (1978)
- [191] N.G. DOVASTON, B. McENANEY et C.J. WEEDON, Carbon 10, 277 (1972)
- [192] M.M. DUBININ, Swiss-British Symposium on the Characterization of Porous Solids, Neuchâtel (1978)
- [193] M.M. DUBININ et O. KADLEC, Carbon 13, 263 (1975)
- [194] Y. TAKEUCHI et E. FURUYA, J.Chem.Eng.Japan 10, 268 (1977)
- [195] S. OZAWA, S. KUSUMI et Y. OGINO, J.Colloid Interface Sci. 56, 83 (1976)
- [196] J.H. DE BOER, "The Dynamical Character of Adsorption", Oxford University Press, Oxford (1953)
- [197] G. VUILLE, Travail de diplôme, Neuchâtel (1974)
- [198] R. DELLYES, J.Chim.Phys. 60, 1008 (1963)
- [199] J.R. SAMS, G. CONSTABARIS et G.D. HALSEY, J.Phys.Chem. 64, 1689 (1960)
- [200] G. CONSTABARIS, J.R. SAMS et G.D. HALSEY, J.Phys.Chem. 65, 367 (1961)

[201] T. EDMONDS, Thèse, Bristol (1964)

[202] H.E. THOMAS, Thèse, Bristol (1969)

[203] J.B. DONNET et A. VOET, "Carbon Black", Marcel Dekker, New York (1976)

A Generalization of the Dubinin–Radushkevich Equation for the Filling of Heterogeneous Micropore Systems in Strongly Activated Carbons

UELI HUBER

GRD Laboratorium, 3752 Wimmis, Switzerland

AND

FRITZ STOECKLI¹ AND JEAN-PHILIPPE HOURIET

Institut de Chimie, Av de Bellevaux 51, 2000 Neuchâtel, Switzerland

Received February 27, 1977; accepted May 30, 1978

A generalization of the Dubinin–Radushkevich equation, recently proposed by Stoeckli as an alternative to the Dubinin–Astakhov equation, is discussed theoretically and is tested with new experimental data. The extended equation applies to the filling of heterogeneous micropore systems in strongly activated carbons. It is based on the assumption that the original D–R equation only applies to relatively homogeneous systems of micropores, if adsorption is considered over a large range of temperature and pressure. This is suggested by adsorption experiments on carbons with marked molecular-sieve properties. Heterogeneity is dealt with by introducing weighted contributions from the various systems, all following the D–R equation, but with different structural parameters. A Gaussian distribution of the micropore volumes with respect to constant B leads to a satisfactory general isotherm, with an extended range of applicability. This isotherm is also compared with the generalization of Dubinin and Astakhov.

INTRODUCTION

Adsorption by microporous solids in general, and by active carbons in particular, is described by the theory of volume filling of micropores (TVFM), elaborated in successive stages by Dubinin and his co-workers (1–3). The fundamental relations are the Dubinin–Radushkevich and the Dubinin–Astakhov equations [1] and [2]. The latter reflects the present formulation of the theory, and it includes the D–R isotherm as a special case. The D–R and D–A equations have been discussed by Marsh and Rand (4) and by Rand (5).

For temperatures smaller than T_c , the D–R equation is

$$W = W_0 \exp[-B(T/\beta)^2 \log^2(p_0/p)], \quad [1]$$

¹ Author to whom communications should be sent.

where W represents the volume of the liquid-like adsorbate present in the micropores at temperature T and at relative pressure p/p_0 , and W_0 is the total volume of the micropores. B and β are two specific constants, depending, respectively, on the nature of the solid and on the adsorptive. The equation of Dubinin and Astakhov (3), on the other hand, is

$$W = W_0 \exp[-(A/E)^n], \quad [2]$$

where $A = RT \ln(p_0/p)$ and E is a characteristic free energy, depending on the adsorbate–adsorbent system under investigation. E contains implicitly the quantities B and β of Eq. [1]. The new variable, with respect to Eq. [1], is the exponent n . In the case of adsorption by carbonaceous materials, n is usually smaller than 2 and it decreases with increasing degree of activa-

tion. Typical values for strongly activated carbons are found in the range 1.20 to 1.80 (5). In the case of zeolites, on the other hand, n can vary from 3 to 6 (2).

Different authors (4–8) have pointed out that the original D–R equation has a variable range of validity, which seems to depend on the degree of burn-off. It now appears clear that, under similar experimental conditions, carbons with molecular-sieve properties follow much closer the D–R equation than carbons with high degrees of burn-off. The deviation from linearity in a $\log W$ vs $\log^2(p_0/p)$ plot increases with activation and corresponds to type *B* in the classification of Rand (5). At an earlier stage, Izotova and Dubinin (9) showed that the absence of linearity could be explained in terms of a sum of two equations, corresponding to the contributions of two different types of micropores, in agreement with X-ray measurements (10).

Adsorption experiments carried out in this laboratory with a number of simple molecules adsorbed by strongly activated carbons, suggest that the D–A Equation [2] cannot linearize satisfactorily the entire set of data, if a large range of temperature and pressure is considered. Moreover, no clear correlation can be found between the variation in the degree of activation and the variable n . Similar conclusions are also reached from the data published by Mahajan *et al.* (7), where the departure from linearity in the D–R plot already begins near $\log^2(p_0/p) = 10$ for the adsorption of CO_2 . At the same time, the work of different authors (4, 5, 7) and our own investigations show that under similar experimental conditions, the less activated carbons and carbons with molecular-sieve properties follow much closer the D–R equation [1].

It has been pointed out by Dubinin (2), that the validity of TVFM, and implicitly of Eq. [2], is limited to degrees of micropore filling higher than 0.15 approximately. This limit is suggested by the condition that the

entropy of adsorption should be negative. This has also been discussed by Dovaston *et al.* (11), who point out that the condition that $\Delta S < 0$ is consistent with the postulates of the potential theory, but not generally valid. In practice it is also found that our experimental data can be fitted to the D–A equation as far as $\theta = 0.01$ and less. The limitations of TVFM, suggested by theoretical considerations should therefore not be an absolute obstacle to new attempts for the description of adsorption by activated carbons, as in the present case.

Since the D–A Eq. [2] cannot describe the entire range of experimental data in the case of strongly activated carbons, alternative descriptions are needed. One such possibility, recently proposed by Stoeckli (12), is developed below. It is based on the assumption that adsorption by heterogeneous carbons can be represented by a sum of contributions of the D–R type for the various classes of micropores. It is therefore a refinement of the earlier approach of Izotova and Dubinin (9), and it is still based on the general principles of the theory (1).

EXPERIMENTAL RESULTS

The experimental procedure has already been described elsewhere (6). Further data, used in the present work, has been collected for different active carbons, including two carbons of polymer origin, which display molecular-sieve properties. One of them (Carbosieve, from Supelco Inc., USA) is available commercially and is used in GSC separations. All measurements were carried out with spring balances and transducer gauges covering a pressure range from 10^{-4} to 10^3 mm Hg. In the present work, we considered only temperatures smaller than critical, for the various gases used as adsorbates.

Since microporous carbons may also contain meso- and macropores, their external surface area must also be deter-

mined in order to correct the initial adsorption data, if needed. This area can be assessed either by using the method of Dubinin and Kadlec (13), based on the t -plot, or by using the method of Gregg and Langford (14). In the latter technique, used here, one compares the adsorption of nitrogen at 77 K before and after preadsorption of n -nonane at room temperature. If one assumes total accessibility of the micropores to nonane, the second nitrogen isotherm corresponds virtually to the adsorption on the external surface (meso- and macropores). This method has also been used by Marsh and Campbell (15), but no details are given by the other authors (4-5, 7, 8) for their active carbons. In the case of Mahajan *et al.* (7), it appears that the external surface area of the molecular-sieve carbons CMS-A and -B is only 20 m²/g, against total equivalent surface areas of 860 to 950 m²/g. The former value corresponds to the uptake of n -butane, which is practically excluded from the micropore system. The correction to the total isotherm is therefore small, and it may be concluded that the extended linearity of the D-R plot observed for the adsorption of CO₂ at 25°C is real and specific. In the case of our samples of series U and F (Table I), the method of Gregg and Langford (14) shows unambiguously that the external surface is small. It does not exceed 5% of the equivalent micropore area. This feature must be ascribed to the origin and to the specific conditions of activation of our samples, since the external surface area is more important in the examples described by Dubinin and Kadlec (13) and by Marsh and Campbell (15).

After correcting for the external surface, if needed, the volume W of the adsorbate in the micropores has to be calculated from the amount adsorbed, usually expressed in moles per gram. According to Dubinin and Nikolaev (2, 16), the molar volume of the adsorbate in the pores can be obtained from a linear interpolation of

TABLE I

Comparison of Results for Various Active Carbons

Carbon	Origin	Eq. [7]			Eq. [2] n
		$W_0/$ cm ³ g ⁻¹	$B_0/$ 10 ⁻⁴	$\Delta/$ 10 ⁻⁴	
U-02	Mineral	0.43	0.92	0.21	1.65
F-02	Vegetable	0.64	1.03	0.29	1.47
F-85	Vegetable	0.75	0.98	0.35	1.28
T	Polymer	0.40	0.61	—	2.0
Carbosieve	Polymer	0.51	0.57	—	2.0
AC-400 (7)	Mineral	0.42	0.73	0.21	1.18
AC-900 (7)	Mineral	0.43	0.72	0.28	1.22
AC-400 (7) de-ashed	Mineral	0.42	0.61	0.15	1.71
AC-900 (7) de-ashed	Mineral	0.41	0.70	0.14	1.70

the densities between T_c and a relatively low temperature such as the triple point or the normal boiling point. It is also assumed that at T_c , the limiting value of the molar volume is Van der Waal's constant b . This arbitrary choice for the volume of the adsorbate has to be compared with the values derived from the orthobaric densities of the pure liquid, which increase more rapidly as the temperature approaches T_c . In this case, the limiting value is V_c , which is 2 to 3 times larger than b . It is reasonable to assume that in a micropore the adsorbate may exist with a density higher than in the liquid state, at higher temperatures, as confirmed by the work of Dubinin (1-2). However, deviations from the exact relationship postulated by Nikolaev and Dubinin (16) cannot be ruled out a priori.

Figure 1 shows the results for the adsorption of N₂O by a strongly activated carbon of vegetable origin (F-85), at 243 and 293 K. The heterogeneous character of this material is suggested by the strong curvature in the plot of $\ln W$ versus the quantity $y = (T/\beta)^2 \log^2(p_0/p)$. If one uses the molar volumes of the pure liquid, two distinct curves are obtained. It is found that they are parallel within experimental error, and the results for the higher temperature overlap completely with the curve for the lower

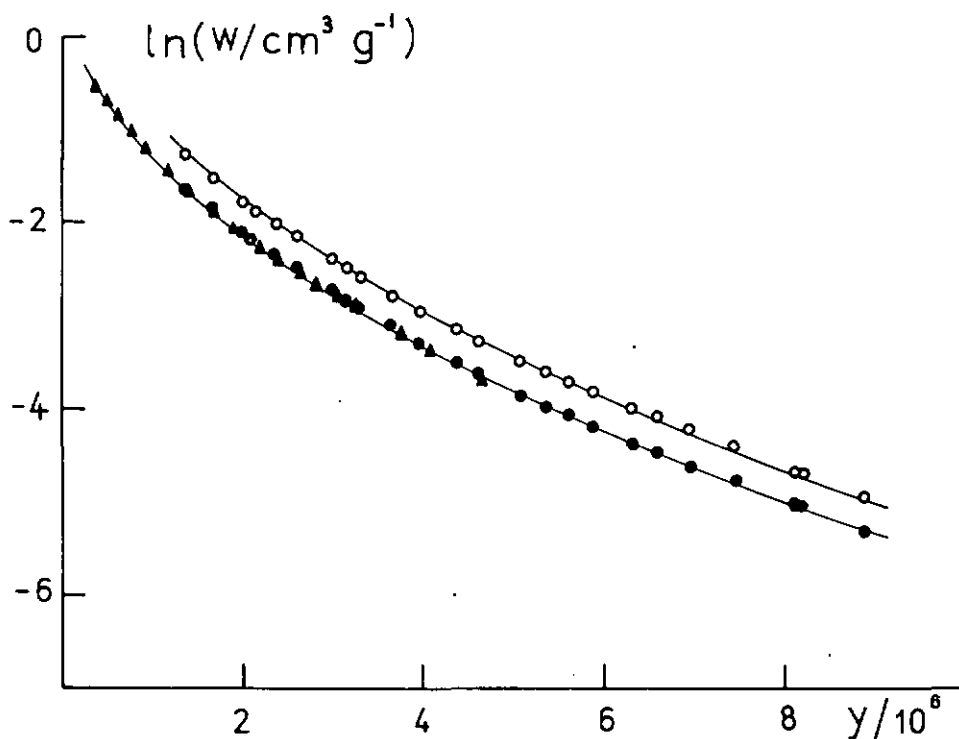


FIG. 1. The adsorption of N_2O by carbon F-85 at 243 K (\blacktriangle) and 293 K, using either the orthobaric density of the pure liquid (\circ) or a slightly modified value from the Dubinin-Nikolaev interpolation method (\bullet). The quantity $y = (T/\beta)^2 \log^2 (p_0/p)$.

temperature if one uses a molar volume which is slightly different from the value obtained by the interpolation method of Dubinin and Nikolaev. For other systems and temperatures, it is also found that the best fits to the low temperature results occur for values of the molar volume which are usually 10 to 15% higher than the predictions from the interpolation method. In some cases, they can also be smaller. This suggests that the density of the adsorbed state may be influenced by the geometry of the micropores, especially at higher temperatures. This problem has not been met by the other authors (4-5, 7, 8), who studied adsorption at one temperature only, for a given system.

As illustrated by the examples of Figs. 2 and 3, a single characteristic curve is obtained for each solid, when $\ln W$ is plotted against the quantity $y = (T/\beta)^2 \log^2 (p_0/p)$,

for various simple gases adsorbed at different temperatures. The only adjustable parameter, as discussed above, is the volume of the adsorbates at relatively high temperatures. The distinctive feature, in the case of strongly activated carbons, is the characteristic curvature in the logarithmic plot. This property is directly related to the parameters of the generalized D-R equation discussed in the following section. Figure 3 shows the adsorption of various simple gases by a typical molecular-sieve carbon, with pores in the region of 6-7 Å. The experimental conditions are the same as in the case of carbon F-02, but there is no deviation from the classical D-R equation [1]. Similar examples are also given by Marsh and Rand (4, 5) and by Mahajan *et al.* (7), and it may be concluded that the linearity of the plot in the case of molecular-sieves is a specific property.

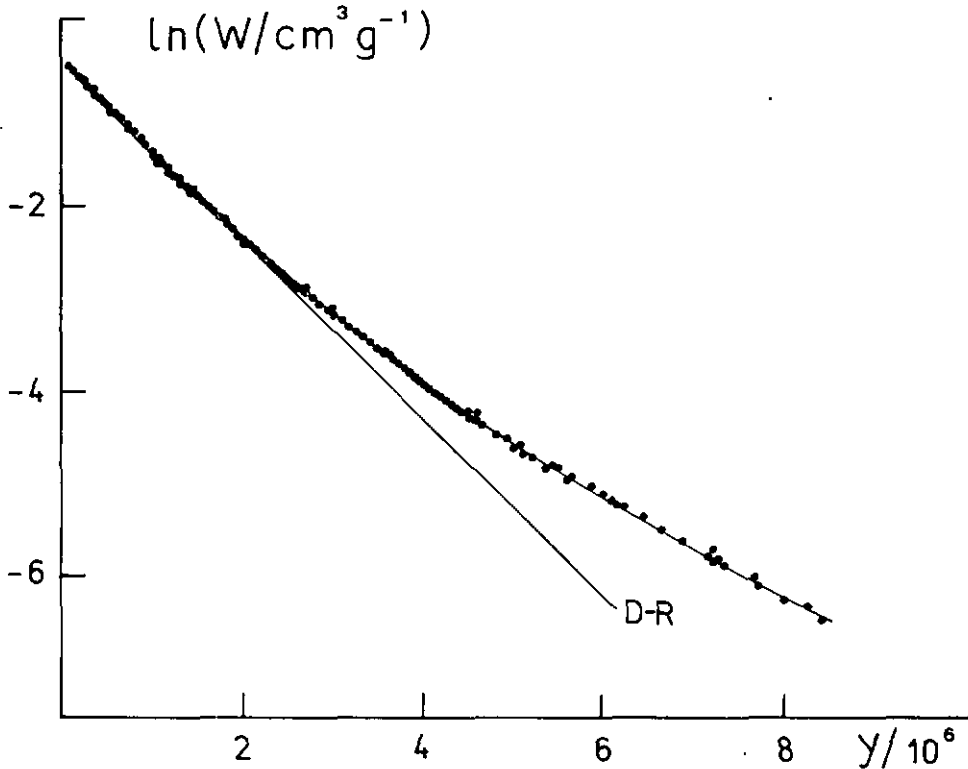


FIG. 2. The adsorption of N₂ (77 K), Xe (226, 273, and 293 K), N₂O (273 and 293 K), SF₆ (255, 273 and 318 K), C₆H₆ (273 and 323 K) and *n*-butane (273 K) by carbon F-02. For the sake of clarity, not all points are shown in the region $y < 4 \times 10^6$.

THE EXTENDED EQUATION

If we postulate that Eq. [1] applies strictly to homogeneous systems of micropores, adsorption by a heterogeneous collection of micropores should be expressed in the form of a sum of contributions,

$$W = \sum W_{0j} \exp[-B_j(T/\beta)^2 \log^2(p_0/p)], \quad [3]$$

where W_{0j} and B_j correspond to a given class of micropores. If one excepts discrete and widely different contributions, as in the assumption of Izotova and Dubinin (9), one may postulate, for mathematical convenience, a continuous distribution $f(B)$ for the volumes W_{0j} . The sum is then replaced by the integral

$$W = \int_0^\infty f(B) \exp[-B \cdot y] dB. \quad [4]$$

The variable $y = (T/\beta)^2 \log^2(p_0/p)$ already contains the adsorptive-dependent shifting factor β (affinity coefficient), and therefore simplifies the overall graphical representation. The total volume of the micropores in the solid is given by the normalization condition

$$W_0 = \int_0^\infty f(B) dB. \quad [5]$$

From a mathematical point of view, the general expression [4] is an integral of the Laplace type, with the D-R equation [1] as the core equation. Various functions can be used for $f(B)$, the simplest being the normalized Gaussian,

$$f(B) = [W_0/\Delta(2\pi)^{1/2}] \times \exp[-(B - B_0)^2/2\Delta^2]. \quad [6]$$

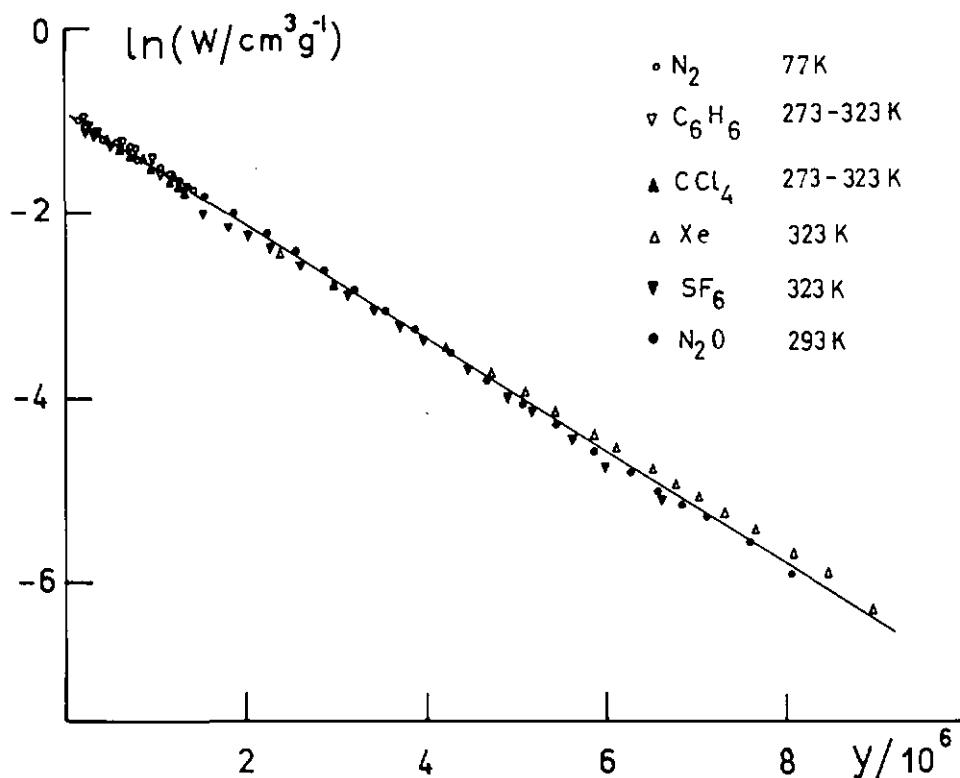


FIG. 3. The adsorption of various simple gases by the polymer-based carbon T. This solid shows molecular-sieve properties and has pores in the range of 6–7 Å.

With [6], the integral transform [3] leads to the Gaussian-based general equation for the filling of micropores

$$W(y) = W_0 \exp[-B_0 \cdot y] \times \exp[y^2 \Delta^2 / 2] \cdot [1 - \operatorname{erf}(x)] / 2, \quad [7]$$

where $x = (y - B_0 / \Delta^2) \Delta / (2)^{1/2}$, and $\operatorname{erf}(x)$ is the tabulated error function (17).

Tables of Laplace transforms (18), and direct computations of the type described below, show that the three-parameter Gaussian [6] is a very good approximation for various distributions. This distribution is also sufficient at present, in view of the experimental errors, to describe heterogeneity in terms of a spread around an average value B_0 of the structural parameter B .

Like the Dubinin-Astakhov equation [2], the proposed expression [7] contains three

parameters. However, since B is known to be related to average pore dimensions (2, 6, 9, 10), it follows that a clear physical meaning can be ascribed to Eq. [7]. In the case of the D-A equation, on the other hand, the exact physical meaning of the variable exponent n is not evident, although it varies with the degree of activation and the volume of the micropores (see Table I).

The experimental data for adsorption by various carbons investigated in our laboratories and elsewhere (7), were fitted to Eq. [7] by means of an appropriate computer subroutine due to Lang and Müller (19). The results are given in Table I, with the corresponding values of parameter n for the best fit to the D-A equation [2]. It is also found that Eq. [7] provides a better fit for the experimental data of strongly activated carbons, than Eq. [2], where systematic deviations appear when $y > 4-5 \times 10^6$.

This is also in agreement with the finding that a mutual approximation for Eqs. [2] and [7] is only possible over a limited range of values of y (approximately 4×10^6). This implies, indirectly, that there exists a slight difference between the underlying physical models. However, it must be kept in mind that the discrepancies occur for $y > 4-5 \times 10^6$, which corresponds to a low degree of micropore filling and where TVFM does not necessarily apply (2).

The analysis of Eq. [7] also shows that the curvature in the logarithmic plot depends on Δ and increases with it. Let us consider the tangent to the curve at a point of coordinates $\ln W$ and y . According to Eq. [7], the slope is

$$d \ln W(y)/dy = -B_0 + y\Delta^2 \\ -\Delta(2/\pi)^{1/2} \exp[-x^2]/\operatorname{erfc}(X) = -B(y), [8]$$

and the corresponding intercept on the $\ln W$ axis, $W_0(y)$ is given by

$$\ln W_0(y) = \ln W(y) + y \cdot B(y). [9]$$

The quantities $B(y)$ and $W_0(y)$ are only apparent D-R parameters in the case of heterogeneous carbons, and they correspond to a narrow range of data. They would, for example, be obtained from classical D-R plots of $\ln W$ vs $\log^2(p_0/p)$ with adsorption data at one temperature only and for relative pressures covering approximately two orders of magnitude.

If the curvature of the generalized representation is pronounced, as in Figs. 1 and 2, a change in temperature will lead to new values of W_0 and B for the same system. This is precisely the feature which has been observed earlier (6), when the adsorption of simple gases by strongly activated carbons was measured over a large range of temperatures. By combining Eqs. [7], [8], and [9], it can be shown that the apparent distribution of the D-R parameter $W_0(y)$ vs $B(y)$ found earlier (6) is directly related to $f(B)$ of Eq. [4]. This shows clearly that it is preferable to consider $\ln W$ as a function of

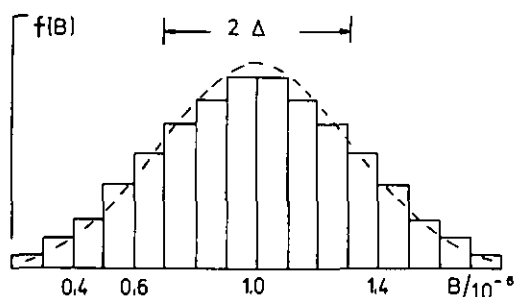


FIG. 4. Gaussian distribution function $f(B)$ with $B_0 = 1.0 \times 10^{-6}$ and a spread $\Delta = 0.30 \times 10^{-6}$. It corresponds closely to the case of carbon F-02. The segments were used in the computer simulations described in the text.

y , rather than of $\log^2(p_0/p)$ alone. It is also found that the heterogeneity of the material will be mostly unnoticed, if adsorption is limited to conditions corresponding to small values of y , such as the normal boiling point of the adsorptive (N_2 at 78 K or benzene near room temperature, for example). This type of experiment is limited to values of $y < 2-3 \times 10^6$, where the curvature is not obvious.

The generalized Eq. [7] has also been tested by computer simulations, and compared with the D-A equation [2]. The main reason was to assess the validity of Eq. [7] with respect to various approximations for $f(B)$, since transforms are not very sensitive to modifications in the function to be transformed. The simulations were started by generating isotherms of type [7], in which typical values of B_0 and Δ were used (1.0×10^{-6} and 0.15 to 0.30×10^{-6} , respectively). The total micropore volume was $W_0 = 0.60$ and $\beta = 1$. The calculations, carried out in the range of $y \leq 10^7$, formally corresponded to the adsorption of benzene by a strongly activated carbon, over a large range of temperature and pressure. In a second step, similar isotherms were calculated by using finite sums of type [3], based on discrete contributions from the original Gaussian distributions $f(B)$. Figure 4 shows the case of the Gaussian with $\Delta = 0.30 \times 10^{-6}$, divided into 16 steps. The compari-

son of the two types of isotherms shows that there is no significant difference between them, so that Eq. [7] could in fact also represent discrete contributions of different micropore systems.

The effect of truncation in the discrete sums [3] was also investigated, by fitting the new isotherms to the analytical expression [7]. Physically, this corresponds to the approximation of the truncated distribution to a new Gaussian distribution. The results of the various tests can be summarized as follows:

a. Truncation from the left (suppression of the smaller values of B in Fig. 4) reduces W_0 and Δ , as expected, and shifts B_0 towards higher values.

b. Truncation from the right has the same effect on W_0 and Δ as before, but B_0 is shifted towards smaller values.

c. In both cases, there is a good agreement between the isotherms calculated from the truncated sums, and their best fit to a Gaussian approximation through Eq. [7].

The last point reflects a certain lack of sensitivity in the Laplace transform, and fully justifies the use of a Gaussian curve to approximate the true distribution $f(B)$, which may be nonsymmetrical. A further limitation in the calculation of the real distribution $f(B)$ is the experimental error in the real adsorption data, which further reduces the sensitivity of the method.

Observation (a) has interesting implications, and it corresponds to the case of restricted adsorption of certain molecules with respect to others. In the case of static adsorption, molecular-sieve effects will produce changes in the apparent distribution function $f(B)$, since the accessibility of the pore system changes. This effect has clearly been observed in this laboratory, in the case of microporous Cr_2O_3 . The adsorption of nitrogen at 77 K ($W_0 = 4.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$, $B = 1.8 \times 10^{-6}$) and of neopentane at 273 K ($W_0 = 1.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$, $B = 2.6 \times 10^{-6}$) indicate the presence of a range of microporosity, of which only the upper part is ac-

cessible to the larger molecules of neopentane.

A similar shift is also observed in the case of adsorption isotherms derived from dynamic GSC measurements (20), when compared with the results from static measurements. For strongly activated carbons, the differences between the static and dynamic values of W_0 and B for the D-R equation [1] can be as high as 20%.

Finally, the various adsorption isotherms generated by computer were compared with the D-A equation [2]. It was found that the mutual approximation was limited to a range of $y < 4-5 \times 10^6$. The best agreement was found for the case of isotherms generated either from rectangular distributions $f(B)$, or from two spaced contributions of the Dirac delta type. The latter is evidently a double-pore system, poorly approximated by a Gaussian, and closer to the case of zeolites. However, it must be stressed, that the differences between Eq. [7] and the D-A equation [2] only become significant at small degrees of micropore filling.

CONCLUSIONS

The present work shows that in the case of adsorption by strongly activated and heterogeneous carbons, deviations from the classical Dubinin-Radushkevich equation [1] can be described in a satisfactory way by the alternative generalization proposed by Stoeckli (12). Like the equation of Dubinin and Astakhov [2], the new expression [7] has three parameters, to which a clear physical meaning can be ascribed.

REFERENCES

1. Dubinin, M. M., *J. Colloid Interface Sci.* **23**, 487 (1967); "Chemistry and Physics of Carbon" (E. D. Walker, Jr., Ed.), Vol. 2, pp. 51-120. Dekker, New York, 1966.
2. Dubinin, M. M., "Progress in Membrane and Surface Science" (D. A. Cadenhead, Ed.), Vol. 9, pp. 1-70. Academic Press, New York, 1975.

3. Dubinin, M. M., and Astakhov, V. A., *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1971**, 5.
4. Marsh, H., and Rand, B., *J. Colloid Interface Sci.* **33**, 101 (1970).
5. Rand, B., *J. Colloid Interface Sci.* **56**, 337 (1976).
6. Stoeckli, H. F., and Houriet, J. P., *Carbon* **14**, 253 (1976).
7. Mahajan, O. P., Morishita, M., and Walker, P. L., Jr., *Carbon* **8**, 167 (1970).
8. Tsunoda, R., *Bull. Chem. Soc. Japan* **50**, 2058 (1977).
9. Izotova, T. I., and Dubinin, M. M., *Zh. Fiz. Khim.* **39**, 2796 (1965).
10. Dubinin, M. M., and Plavnik, G. M., *Carbon* **6**, 183 (1968).
11. Dovaston, N. G., McEnaney, B., and Weedon, C. J., *Carbon* **10**, 277 (1972).
12. Stoeckli, H. F., *J. Colloid Interface Sci.* **59**, 184 (1977).
13. Dubinin, M. M., and Kadlec, O., *Carbon* **13**, 263 (1975).
14. Gregg, J. S., and Langford, J. F., *Trans. Faraday Soc.* **65**, 1394 (1969).
15. Marsh, H., and Campbell, H. G., *Carbon* **9**, 489 (1971).
16. Nikolaev, K. M., and Dubinin, M. M., *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* **1958**, 1165.
17. Abramowitz, M., and Stegun, I. A., "Handbook of Mathematical Functions." Dover, New York, 1965.
18. Magnus, W., Oberhettinger, F., and Soni, R. P., "Formulas and Theorems for the Special Functions of Mathematical Physics." Springer Verlag, Heidelberg, 1966.
19. Lang, J., and Müller, R., *Computer Phys. Commun.* **2**, 79 (1971).
20. Kiselev, A. V., and Yashin, Y. Y., "La Chromatographie Gaz-Solide", Masson, Paris, 1969.

THE DUBININ THEORY OF MICROPORE FILLING AND THE ADSORPTION OF SIMPLE MOLECULES BY ACTIVE CARBONS OVER A LARGE RANGE OF TEMPERATURE

H. F. STOECKLI and J. PH. HOURIET
Institut de Chimie de l'Université, CH-2002 Neuchâtel, Switzerland

(Received 7 January 1976)

Abstract—It is shown that the values of the structural constant B and of the micropore volume W_0 can change considerably for certain active carbons, when the adsorption of simple gases is measured over a large range of temperature. The changes are probably related to ultramicroporosity, present in heterogeneous carbons, and to activated diffusion into typical micropores, through constrictions. It is suggested that the quantity B is not necessarily a constant for a given solid, as assumed previously.

1. INTRODUCTION

Physical adsorption of gases by microporous solids can be described by the equation of Dubinin and Radushkevich, in its original form [1]

$$W = W_0 \exp [-B(T/\beta)^2 \log^2 p_0/p], \quad (1)$$

where W is the volume of the liquid-like adsorbate filling the pores at temperature T and a relative pressure p/p_0 , and W_0 represents the volume of the micropores. B and β are two quantities which will be dealt with below. For temperatures higher than critical, adsorption is described by the modified equation of Nikolaev and Dubinin [2]

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

W_0 is now equal to $N_0 b$, where N_0 is the number of moles of adsorbate, and b its Van der Waals constant.

The theory of micropore filling has been analyzed critically by Marsb and Rand [3] and by Freeman *et al.* [4], amongst others. It is also reviewed periodically by Dubinin himself [5], in the light of new developments. Adsorption by microporous solids such as active carbons and zeolites, can also be described by the approaches of Kiselev [6] and Brunauer (MP method) [7]. The latter is derived from the so-called t -plot method of de Boer [8], and it refers to super-micropores rather than typical micropores (5–8 Å). The differences between the MP method and the theory of Dubinin have been analyzed [9].

Equations (1) and (2) contain two specific parameters, the structural constant B , depending on the solid, and the affinity (or similarity) coefficient β , which is a shifting factor depending on the nature of the adsorbed gas. The analysis of experimental data by a log-log² plot leads to the quantities W_0 and B/β^2 , from the intercept and the slope of the graph. It is important to note that B and β cannot be obtained separately and therefore further assumptions have to be made. From the assumption that B depended only on the solid, Dubinin *et al.* showed that the similarity coefficients β had ratios close or equal to

the ratios of the Sugden increments (parachores) of the adsorbates [1, 5]. Other molecular properties can also be used with some success, instead of the parachores. Benzene was chosen as a reference, and consequently β (C_6H_6) = 1. Since the parachore itself can be expressed in terms of temperature-invariant parameters [10], one may assume that β should be temperature-independent, to a first approximation at least. Coherent results were obtained by the Soviet school, for the adsorption of simple and mostly non-polar substances on various carbons [1, 5]. Although the survey includes relatively large molecules [11], discrepancies are found when the theory is applied to a wider range of molecules, including polar ones. As shown by Reucroft *et al.* [12], the agreement seems to be better, if molar refractions are used instead of parachores. On the other hand, with the total molar polarizabilities, which include the dipole moment, the agreement is poorer. As shown below, it is also found that the quantity B/β^2 is not constant, when the adsorption of a given gas on a given solid is considered over a large range of temperatures.

These different observations raise fundamental questions about the physical meaning of the parameters B and β , in order to understand the basis and the limits of the Dubinin theory. In the present work, we deal with the structural constant B , through the study of the adsorption of simple and non-polar molecules. Polar molecules were not considered, because it is likely that dipole moments are not accounted for in a proper way in the calculation of β from the parachores.

A possible relation between B and the dimensions of micropores has already been suggested by Dubinin twenty years ago [5], since B increases with the degree of activation [13]. The structural constant also seems to be related to the average inertia (or gyration) radius \bar{R}_g of the micropores, by

$$\bar{R}_g \text{ (in } \text{Å)} = (62B 10^6)^{1/2} \quad (3)$$

as suggested by Stoeckli [14]. This empirical relation is

based on results obtained by Dubinin *et al.* from adsorption measurement[15] and the small-angle scattering of X-rays[16–18]. These carbons had a relatively low volumic porosity, and therefore the scattering could be ascribed to the pores (the diluted phase). The quantity \bar{R}_g , derived from the Guinier plot, was identified with the mean effective pore-radius[17] but this statement was disclaimed later[18], since the gyration radius depends on the size and on the shape of the micropores[19, 20]. It is possible, however, that \bar{R}_g may be close to the average value of the pore-width, depending on the geometry of the micropores. This is the case for the molecular-sieve carbon M-5, described below, where the value of \bar{R}_g calculated from eqn (3) is equal to the pore-width obtained from independent molecular-sieve experiments. For a slot-like micropore, for example, having the shape of a flat disk[20], a diameter of 21 Å and a height of 7 Å correspond to $\bar{R}_g = 7.6$ Å. The ideal picture of slot-like micropores, resulting from the stacking of crystallites measuring on average $20\text{--}25 \times 7$ Å[16] is also compatible with the widths of 6–8 Å derived for this model from adsorption potentials[21]. This view is also supported by various molecular-sieve experiments, suggesting that flat molecules are better adsorbed than globular ones[22].

A correlation between the quantity B/β^2 of eqns (1)–(2) and pore-sizes is also suggested by the recent work of Cerofolini[23], in the field of the homotactic-patch approach to adsorption. The isotherm of Dubinin, Radushkevich and Kaganer[1, 24]

$$N_a = N_0 \exp[-B'(RT \ln p_0/p)^2], \quad (4)$$

where

$$B' = B/(R2.30\beta)^2,$$

describes certain cases of adsorption by non-porous surfaces, and it was shown to result from the combination of a local Langmuir isotherm with a distribution of the adsorption energies

$$\chi(\epsilon) = 2B'(\epsilon - \epsilon_0) \exp[-B'(\epsilon - \epsilon_0)^2]. \quad (5)$$

These findings could, theoretically at least, be transposed with their underlying assumptions to the case of adsorption by microporous solids, considered as heterogeneous solids. However, the exact relation between B/β^2 and the average pore-size reflected in eqn (5) is complicated, as it depends on the model chosen for the micropores and on the exact definition of the adsorption energy ϵ .

2. EXPERIMENTAL

Two samples of strongly activated carbons, U-02 (mineral origin) and F-01 (coconut shell), with total micropore volumes between 0.5 and 0.7 cm³/g, and one molecular-sieve carbon (M-5) were investigated as supplied. The adsorption of simple gases was measured in the range of 78–475°K, and for pressure between 10⁻³ and 500 torr. The experiments were carried out in a standard gravimetric apparatus of the McBain type[1], with samples of 0.3–3 g, depending on the temperature. Most isotherms were repeated at least once, and the attainment

of true adsorption equilibria was checked at regular intervals, by following it over longer periods (1–3 days).

The solids were originally outgassed under 10⁻³ torr at least, for 25–40 hr at 300°C and for 1–2 hr near 420°C. Between experiments, the time of outgassing varied according to the different adsorbates used.

Less extensive measurements were also carried out with other samples, similar to U-02 and F-01. The results lead to the same conclusions as described below.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Typical results, but corresponding to the less favourable experimental situations, are shown in Fig. 1, in the form of a log-log² plot. The values of B/β^2 and W_0 are obtained from the graph by the method of least squares. In the present case, the error on W_0 is approximately $\pm(0.01\text{--}0.02)$ cm³/g. For each isotherm, the structural constant B is calculated from the quantity B/β^2 by using the experimental values of β given in the literature[1, 5]. Figures 2–4 show that various values of W_0 and B are found, even for a given system, and they generally decrease as the temperature increases. The theoretical inertia radii \bar{R}_g corresponding to the different values of B through eqn (3), can also be read from the figures.

In their earlier experiments leading to eqn (2), Nikolaev and Dubinin[2] found that the adsorption of N₂ and Xe between –95 and 50°C gave practically the same values for W_0 and B , as benzene at 20°C. However, it was pointed out that at very low degrees of filling ($W/W_0 \leq 0.06$), smaller values were found, which were ascribed to ultramicroporosity (pores of less than 5 Å, approximately). The present results must therefore reflect

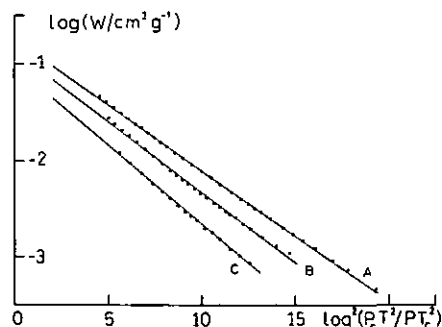


Fig. 1. Dubinin-Radushkevich plot for the adsorption of nitrogen on sample F, at 249, 273 and 318°K (A, B, C).

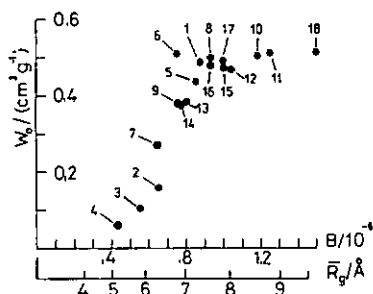


Fig. 2. Adsorption on sample U: N₂ at 78, 233, 273 and 323°K (1–4); Xe at 224, 273 and 323°K (5–7); SF₆ at 273 and 323°K (8–9); benzene at 273, 298, 323, 390 and 475°K (10–14); neopentane at 273 and 323°K (15–16); n-butane and CCl₄ at 273°K (17–18)

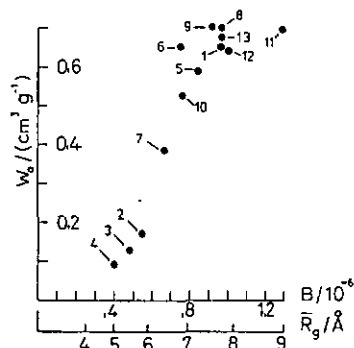


Fig. 3. Adsorption on sample F: N₂ at 78, 249, 273 and 318°K (1–4); Xe at 226, 273 and 323°K (5–7); SF₆ at 255, 273 and 318°K (8–10); benzene at 273 and 323°K (11–12); *n*-butane at 273°K (13).

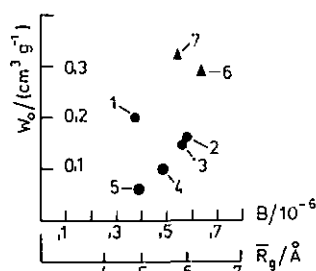


Fig. 4. Adsorption on molecular sieve M-5: N₂ at 78, 226, 242, 273 and 318°K (1–5); Xe at 228 and 273°K (6–7).

structural differences between the types of carbons used, if one postulates that the affinity coefficient β is constant, instead of B . As pointed out above, it is implicitly assumed that the structural constant is invariant for a given solid, and discrepancies are expressed in terms of differences between experimental and theoretical values of β [12]. The hypothesis of a constant affinity coefficient β and a variable structural factor B , is also in agreement with the observed variation of the quantity B/β^2 for a given system.

According to eqn (3), the smaller values of W_0 and B correspond to the filling of small micropores, which do not seem to be present to a great extent in the samples used by Nikolaev and Dubinin [2, 16, 17, 25]. The present situation may also be compared with the one described by Izotova and Dubinin [1, 15], leading to the discovery of two systems of micropores, later confirmed by X-ray scattering [17]. Each system was found to correspond to a set of W_0 and B values, derived from different ranges of relative pressures of the same adsorbate (benzene). The typical micropores (5–8 Å) were filled before the supermicropores (11–15 Å), which corresponded to a gradual departure from the linear section of the log-log² plot at higher pressures. In the present case, for the filling of ultra-micropores at high temperatures, a similar behaviour is not excluded, but the pressures corresponding to the filling of typical micropores could not be reached experimentally.

The curves representing W_0 as function of \bar{R}_g may be interpreted as distributions of the average pore-sizes in the solids, as seen by the test molecules at various temperatures. This also suggests that eqns (1) and (2) are

only locally valid, and therefore a more general expression has to be found for the description of adsorption by microporous solids.

The adsorption of nitrogen and xenon by the molecular-sieve M-5, at different temperatures, also reveals activated penetration into a second system of micropores (Fig. 4). Nitrogen adsorption at 78°K leads to a micropore volume of 0.20 cm³/g and to $\bar{R}_g = 5$ Å, from eqn (3). This value is equal to the average pore-width found by independent molecular-sieve experiments. The adsorption of Xe at 228 and 273°K leads to $W_0 = 0.29$ –0.32 cm³/g, and an average pore-size (\bar{R}_g) of 6 Å. Since xenon leads to slightly smaller values than nitrogen in the case of samples U and F, we may conclude that there exists a second pore system in M-5, which can only be reached at higher temperatures, by an activated process. It has a volume of about 0.12 cm³/g and pores which are greater than 6 Å on average, since the xenon values include both systems. The existence of slit-shaped micropores in the region of 6.5–7 Å, in M-5, is also suggested by GSC measurements and adsorption potential calculations of Perret and Stoekli [21]. Although little is known about this sample, it is possible that it was manufactured as described by Walker *et al.* [26], by coating an activated carbon with a thermosetting polymer. After carbonization, the polymer leaves a system of relatively homogeneous pores on the outside, which plays the role of a gate. In the present case, the second system can only be reached through constrictions which require a certain activation energy [26].

4. CONCLUSIONS

The foregoing discussion shows that the theory of Dubinin for the filling of micropores can lead to information about the microporosity of very heterogeneous carbons, if one postulates that the structural factor B is not constant for a given solid. The results should be compatible with methods such as molecular-sieve experiments [22, 26] and the scattering of X-rays at small angles [1, 16–19, 27], from which more results would be welcome.

The present investigation also reveals that great care has to be taken in the prediction of adsorption isotherms by the Dubinin–Radushkevich equation, when certain types of carbons are used. This is clearly illustrated in the present work by the range of B/β^2 values found for the adsorption of benzene, the usual reference adsorbate, between 0 and 200°C. In the case of heterogeneous carbons, reliable prediction should be expected only from molecules having similar sizes and shapes, and adsorbed at similar temperatures.

REFERENCES

1. M. Smizek and S. Cerny, *Active Carbon*. Elsevier, Amsterdam (1970).
2. K. M. Nikolaev and M. M. Dubinin, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* 1165 (1958).
3. H. Marsh and B. Rand, *J. Coll. Interface Sci.* 33, 101 (1970).
4. E. M. Freeman, T. Simieniewska, H. Marsh and B. Rand, *Carbon* 8, 7 (1970).
5. M. M. Dubinin, *Quart. Rev.* 9, 101 (1955); *Ibid. In Chemistry and Physics of Carbon* (Edited by P. L. Walker, Jr.), Vol. 2,

- pp. 51-120. Marcel Dekker, New York (1966); *Ibid.*, *J. Coll. Interface Sci.* **23**, 487 (1967); *Ibid.* in *Progress in Surface and Membrane Science* (Edited by D. A. Cadenhead), Vol. 9, pp. 1-70. Academic Press, New York (1975).
6. N. N. Avgul, A. G. Bezus, E. S. Dobrova and A. V. Kiselev, *J. Coll. Interface Sci.* **42**, 486 (1973).
 7. S. R. Mikhail, S. Brunauer and E. E. Bodor, *J. Coll. Interface Sci.* **26**, 45 (1968).
 8. B. C. Lippens and J. H. de Boer, *J. Catal.* **4**, 319 (1965); B. G. Linsen, *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*. Academic Press, New York (1970).
 9. M. M. Dubinin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **996** (1974); *Ibid.*, *J. Coll. Interface Sci.* **46**, 351 (1974).
 10. A. I. Burstein, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **205**, 615 (1972).
 11. M. M. Dubinin, K. M. Nikolaev, N. C. Poliakov and N. Seregina, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1871** (1971).
 12. J. P. Reucroft, W. H. Simpson and L. A. Jonas, *J. Phys. Chem.* **75**, 3526 (1971).
 13. M. M. Dubinin and E. D. Zaverina, *Zh. Fiz. Khim.* **23**, 1129 (1949).
 14. H. F. Stoeckli, *Chimia* **28**, 727 (1974).
 15. T. I. Izotova and M. M. Dubinin, *Zh. Fiz. Khim.* **39**, 2796 (1965).
 16. M. M. Dubinin, G. M. Plavnik and E. D. Zaverina, *Carbon* **2**, 261 (1964); G. M. Plavnik and M. M. Dubinin, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **628** (1966).
 17. M. M. Dubinin and G. M. Plavnik, *Carbon* **6**, 183 (1968).
 18. B. Parltz, K. Schnabel, A. I. Sarakhov, G. M. Plavnik and M. M. Dubinin, *Z. anorg. all. Chemie* **389**, 43 (1972).
 19. A. Guinier and G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-rays*. John Wiley, New York (1955); W. W. Beemann, P. Kaesberg, J. W. Anderegg and M. B. Webb, *Handbuch der Physik*, Vol. **32**, pp. 321-442. Springer-Verlag, Berlin (1957); A. Guinier, *Théorie et Technique de la Radiocristallographie*. Dunod, Paris (1964).
 20. *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. **III**, pp. 324-329. The Kynoch Press, Birmingham (1968). A. G. Malmou, *Acta Cryst.* **10**, 639 (1957).
 21. H. F. Stoeckli, *Helv.* **57**, 2195 (1974); E. A. Perret and H. F. Stoeckli, *Ibid.* **58**, 2318 (1975); D. H. Everett and J. C. Powl, *J. C. S. Faraday Trans.* **1976**, 619.
 22. J. R. Dacey and D. G. Thomas, *Trans. Farad. Soc.* **50**, 740 (1954); J. E. Metcalfe, M. Kawahata and P. L. Walker, Jr., *Fuel* **42**, 233 (1963); E. Fitzer and J. Kalka, *Carbon* **10**, 173 (1972).
 23. G. F. Cerofolini, *Surface Sci.* **24**, 391 (1971); *Ibid.*, *Thin Solid Films* **23**, 129 (1974).
 24. M. G. Kaganer, *Zh. Fiz. Khim.* **33**, 2202 (1959).
 25. M. M. Dubinin and E. G. Zhukovskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **535** (1958).
 26. P. L. Walker, Jr., L. G. Austin and S. P. Nandi. In *Chemistry and Physics of Carbon* (Edited by P. L. Walker, Jr.), Vol. **2**, pp. 257-371. Marcel Dekker, New York (1966).
 27. A. Yu. Kusin, E. N. Syromolotov, G. M. Plavnik and M. M. Dubinin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **182**, 1114 (1968).