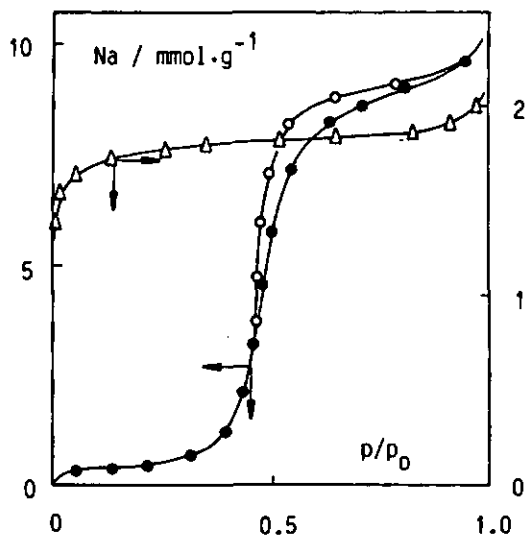


ÉTUDE DES CHARBONS ACTIFS PAR LA CALORIMÉTRIE D'IMMERSION ET LES CINÉTIQUES D'ADSORPTION GAZ - SOLIDE



THÈSE PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES PAR

FRANCIS KRÄHENBÜHL

INGÉNIEUR CHIMISTE DIPLÔMÉ
DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
POUR L'OBTENTION DU GRADE
DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

*Etude des charbons actifs par la calorimétrie
d'immersion et les cinétiques d'adsorption
gaz-solide*

de M on sieur *Francis Krähenbühl*

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL FACULTÉ DES SCIENCES

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

*MM. les professeurs F. Stoeckli, W. Form,
J.-B. Donnet (Mulhouse) et H.P. Boehm
(Munich)*

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le *21 décembre 1983*

Le doyen:

H. Beck
H. Beck

"Le monde n'est pas absurde et l'esprit n'est point inapte à le comprendre. Tout au contraire, il se pourrait que l'esprit humain ait déjà compris le monde, mais ne le sache pas encore..."

L. Pauwels

À Michèle, ma femme

Le présent travail a été dirigé par M. le Professeur H.F. STOECKLI, au département de Chimie Physique de l'Université de Neuchâtel. Je le remercie très sincèrement de m'avoir accueilli dans son laboratoire, pour sa disponibilité permanente à répondre à mes nombreuses questions, et pour les précieux conseils qu'il m'a donnés durant ces années.

Mes remerciements s'adressent également à MM. les Professeurs W. FORM, du département de Métallurgie Structurale de notre Université, J.B. DONNET, du CNRS de Mulhouse (France), et H.P. BOEHM, de l'Institut de Chimie Inorganique de l'Université de Munich (RFA), pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail et de participer au jury.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à M. le Dr. D. Morel, chef de travaux du département de Chimie Physique, pour m'avoir formé à ce précieux outil de travail qu'est l'ordinateur, et pour son étroite collaboration à certains travaux décrits ici.

Ma gratitude va également à mes collaborateurs, Mme Dr. H. Stoeckli-Evans, M. P.-Y. Vuilleumier et M. T. Carne pour les échanges de vues intéressants que j'ai eus avec eux.

Je remercie aussi tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont aidé ou apporté leur soutien dans la réalisation de ce travail.

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

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	5
PARTIE THEORIQUE	7
1. L'INTERACTION GAZ-SOLIDE	9
1.1. Introduction	9
1.2. Les forces intermoléculaires	11
1.3. La chaleur d'adsorption isostérique	14
1.4. L'équation du BET	16
2. ADSORPTION PAR LES SOLIDES MICROPOREUX	17
2.1. La théorie du potentiel de POLANYI	17
2.2. L'équation de DUBININ-ASTAKHDV	19
2.3. L'équation de DUBININ-RADUSHKEVICH	21
2.4. Détermination de la valeur de n	23
2.5. Généralisation de l'équation DR	24
2.6. Signification physique de B	26
2.7. Cas de l'adsorption de vapeur d'eau	32
3. LA CALORIMETRIE D'IMMERSION	40
3.1. Immersion de solides microporeux dans des liquides organiques	41
3.2. Immersion après pré-adsorption	44
3.3. Immersion dans l'eau	45
4. MESURE DE LA SURFACE EXTERNE D'UN CHARBON ACTIF	48
4.1. La méthode de GREGG-LANGFORD	49
4.2. Courbes-t, $-\alpha_s$ et t/F	49

4.3. Décomposition de l'isotherme totale	52
4.4. Décomposition de l'enthalpie d'immersion mesurée	54
4.5. Distribution de mésoporosité	56
5. LES CINÉTIQUES D'ADSORPTION GAZ-SOLIDE	59
5.1. Les lois de diffusion de FICK	60
5.2. Diffusion et potentiel chimique	63
5.3. Adsorption de vapeurs organiques en présence d'azote	66
PARTIE EXPERIMENTALE	71
6. DESCRIPTION TECHNIQUE	73
6.1. Adsorption statique	73
6.2. Cinétiques d'adsorption	75
6.3. Calorimétrie d'immersion	75
6.4. Calibrations du calorimètre	78
6.5. Pré-adsorption à un taux de remplissage connu	80
6.6. Détermination des coefficients d'expansion thermique	81
6.7. Oxydation et réduction des charbons actifs	83
RESULTATS ET DISCUSSIONS	85
7. IMMERSION DANS DES LIQUIDES ORGANIQUES	87
7.1. Grandeurs structurales des solides	87
7.2. Constantes physiques des adsorbats	88
7.3. Vérification de la relation proposée	91
7.4. Cas des zéolithes	96
7.5. Application : mesure de la surface externe d'un charbon actif	99

7.5.1. Décomposition de l'isotherme totale	99
7.5.2. Décomposition de l'enthalpie d'immersion	104
7.6. Autre application : changement de structure microporeuse	107
8. IMMERSION DANS L'EAU	108
8.1. Oxygène de surface	108
8.2. Lien entre l'enthalpie d'immersion et les sites primaires	115
8.3. Sources d'erreurs dans la détermination de ΔH_i	120
9. CINÉTIQUES D'ADSORPTION GAZ-SOLIDE	121
9.1. Adsorption de vapeurs organiques pures	121
9.2. Détermination de l'hétérogénéité des micropores selon AHARONI et SUZIN	126
9.3. Cinétiques d'adsorption en présence d'azote	128
9.4. La cinétique d'adsorption d'eau sur les charbons actifs	137
9.5. Conclusion	139
CONCLUSIONS	141
ANNEXE I : caractéristiques des solides utilisés	147
ANNEXE II : constantes physiques des adsorbats	148
ANNEXE III : liste des symboles	149
BIBLIOGRAPHIE	153

INTRODUCTION

Le département de Chimie-Physique de l'Université de Neuchâtel, dirigé par M. le professeur H.F. STOECKLI, trouve dans l'étude des phénomènes d'adsorption son principal champ d'activités. Outre le présent travail, cinq thèses ont déjà vu le jour dans ce laboratoire depuis 1973, une autre est en cours.

Citons les travaux de PERRET (1977) et HDURIET (1978), qui ont conduit leurs recherches dans l'étude des charbons microporeux à l'aide des méthodes de l'adsorption statique, dynamique, et des rayons X, et ceux de SOLLBERGER et MOREL (1980), qui ont dirigé leurs efforts dans l'étude de l'adsorption sur une face du soufre orthorhombique. JEANNERET (1973) avait, pour sa part, mis l'accent sur l'interaction gaz - polymères halogénés.

L'étude des charbons actifs à l'aide de deux techniques nouvelles dans notre département, la calorimétrie d'immersion et les cinétiques d'adsorption gaz-solide, ont été l'objet principal de notre travail.

Ce dernier repose principalement sur la relation fondamentale de la théorie du remplissage des micropores, soit la relation de DUBININ-ASTAKHOV. Nous montrons comment, à partir de la théorie de DUBININ, nous dérivons une relation permettant de calculer les enthalpies d'immersion des charbons actifs dans différents liquides. Il apparaît que l'enthalpie d'immersion spécifique est une fonction de l'énergie caractéristique E de l'équation de DUBININ-ASTAKHOV. La loi proposée est vérifiée par des expériences calorimétriques portant sur un grand nombre de systèmes, puis en comparant les valeurs expérimentales aux valeurs calculées par la nouvelle relation, sur la base de données obtenues à partir d'expériences d'adsorption gaz-solide.

D'autre part, l'adsorption d'eau par les charbons actifs n'étant pas décrite par la relation de DUBININ-ASTAKHOV, mais par celle de DUBININ-SERPINSKY, reliant la forme de l'isotherme à la quantité d'oxygène contenue à la surface du solide, nous nous sommes efforcés d'établir un lien entre le nombre de sites préférentiels de surface et l'enthalpie d'immersion dans l'eau. Dans ce cas également, de nombreux systèmes sont décrits, qui confirment nos hypothèses.

Enfin, dernier aspect traité dans ce travail, une étude systématique des cinétiques d'adsorption de trois vapeurs sur deux solides a permis de mettre en évidence la corrélation entre les constantes de vitesse de systèmes voisins.

Les charbons actifs que nous avons utilisés sont d'origines diverses : minérale, végétale ou synthétique, mais tous ont en commun le fait que le matériau de départ a subi une carbonisation et une activation, engendrant une structure fortement poreuse, de laquelle résulte le grand pouvoir d'adsorption de ces solides.

La conception de la variété des pores des adsorbants est basée sur la différence dans les mécanismes d'adsorption qui y ont lieu et dans les phénomènes de condensation capillaire qui y prennent place. Les pores sont de trois types, selon leur rayon r : les macropores ($r > 300 \text{ \AA}$), les mésopores ou pores de transition ($r = 15-200 \text{ \AA}$) et les micropores ($r < 15 \text{ \AA}$). La condensation capillaire n'apparaît pas dans les micropores, dans lesquels l'adsorption et la désorption sont réversibles. C'est ce phénomène que décrit la théorie de DUBININ, sur laquelle repose une grande partie de notre travail.

PARTIE THEORIQUE

1. L'INTERACTION GAZ-SOLIDE

1.1. Introduction

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La quantité de gaz retenue par un échantillon donné dépend de la masse m de l'adsorbat, de la température T , de la pression p de la vapeur, et de la nature du gaz et du solide

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

Pour un système particulier à une température définie, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression

$$N_a = f(p)_{T, \text{gaz}, \text{solide}} \quad (1.1)$$

La majorité des isothermes résultant de l'adsorption physique peuvent être groupées en cinq classes initialement proposées par BRUNAUER, DEMING, DEMING et TELLER [1], généralement appelée classification de BRUNAUER. Ces courbes sont représentées à la figure 1.1. .

Comme on le verra plus loin, les isothermes de types IV et V possèdent une boucle d'hystérèse, la branche inférieure correspondant à l'adsorption, et la branche supérieure à la désorption du gaz de la surface. L'isotherme en escaliers, désignée par le type VI, est relativement rare, et présente un intérêt théorique, c'est pourquoi on l'ajoute souvent aux cinq groupes habituellement rencontrés.

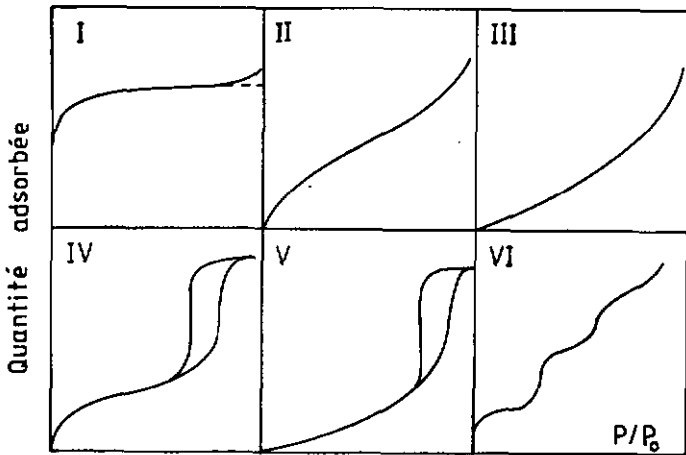


Fig. 1.1. Les différents types d'isothermes.

L'isotherme de type I est caractéristique d'un adsorbant microporeux, ou d'une adsorption chimique. Elle fournit une très bonne estimation du volume total de micropores du solide. Une isotherme de type II indique que le solide est non-poreux, alors qu'un type IV est caractéristique d'un solide mésoporeux. De ces deux types, il est généralement possible de calculer la surface spécifique du solide. Des isothermes de types III et V reflètent un système dans lequel les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbant sont plus faibles que les interactions adsorbant-adsorbant.

A toutes ces isothermes correspondent différents modèles théoriques, qui tiennent compte du caractère mobile ou immobile du film adsorbé, de son état bidimensionnel et des interactions latérales.

Cependant, la mesure d'une isotherme statique n'est pas la seule technique utilisable pour mettre en évidence le caractère de la surface du solide et de son interaction avec l'adsorbant. Nous pouvons citer notamment la

chromatographie gaz-solide, dont le traitement présente certaines analogies avec l'équation d'état du viriel ; les rayons X et la microscopie électronique à balayage et à transmission, avec lesquelles on peut reconnaître et dimensionner les empilements graphitiques dans différents charbons ; la porosimétrie à mercure qui couvre le domaine des macropores ; la RMN et les enthalpies d'immersion pour l'étude des interactions des molécules avec la surface d'un solide.

1.2. Les forces intermoléculaires

L'adsorption est le fait des forces d'attraction entre les molécules du gaz et les atomes ou les ions composant le solide. Elles incluent les forces de dispersion, qui sont attractives, et les forces de répulsion à courte distance. A cela viendront s'ajouter des forces électrostatiques si le solide ou le gaz sont de nature polaire.

Les forces de dispersion doivent leur nom au lien étroit existant entre leur origine et la dispersion optique. Caractérisées à l'origine par LONDON [2,3], elles résultent de la fluctuation rapide de la densité électronique de chaque atome, qui induit un moment électrique dans un proche voisin, et provoque l'attraction entre les deux atomes. Par la théorie de la mécanique quantique des perturbations, en négligeant les interactions dipôle-quadrupôle et quadrupôle-quadrupôle, on obtient [4,5] :

$$U_d(r) = - Cr^{-6}$$

où r est la distance interatomique et C une constante associée à l'interaction

dipôle-dipôle. D'autre part, une expression pour les forces répulsives à courte distance peut également être dérivée de considérations de mécanique quantique [5] :

$$U_R(r) = Br^{-m}$$

où B est une constante empirique et m en général égal à 12. L'énergie potentielle totale entre les deux atomes devient

$$U(r) = -Cr^{-6} + Br^{-12} \quad (1.2)$$

relation généralement désignée sous le nom de potentiel LENNARD-JONES [6], ou potentiel "6-12", et dont la forme de la représentation en fonction de r est indiquée par la figure 1.2. . Notons que la relation (1.2) peut également s'écrire sous la forme

$$U(r) = \epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (1.3)$$

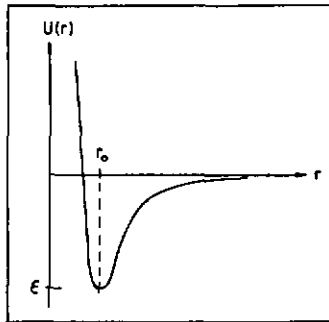


Fig. 1.2. Potentiel de paire intermoléculaire U(r).

Un certain nombre de relations ont été formulées pour le calcul du paramètre C à partir des propriétés moléculaires des atomes en présence. Mentionnons notamment les relations de KIRKWOOD et MULLER [7,8], de LONDON [2], et de SLATER et KIRKWOOD [9]. Toutes font intervenir les polarisabilités des atomes et, respectivement, les susceptibilités magnétiques, les fréquences caractéristiques liées à la dispersion optique, et le nombre d'électrons participant à l'interaction.

Pour obtenir les potentiels d'adsorption Φ , les énergies de répulsion et de dispersion étant additives, l'énergie totale pour un nombre élevé de molécules peut s'exprimer comme la somme des interactions de paires, pour toutes les distances r_i . Pour une telle sommation sur des solides plans, il est possible de remplacer la somme par une intégrale [4], en admettant une densité uniforme de ρ atomes par unité de volume. Dans le cas du potentiel "6-12", on obtient [5] :

$$\phi(z) = -(\rho\pi/3)(C/2z^3 - B/15z^9) \quad (1.4)$$

et le minimum est

$$\phi_0 = \phi(z_0) = -(\rho\pi C/9z_0^3) \quad (1.5)$$

Remarquons encore que z_0 est relié à r_0 par la relation (1.6) pour un solide continu

$$z_0 = 0.765 r_0 \quad (1.6)$$

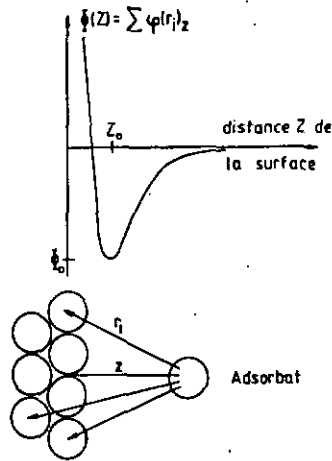


Fig. 1.3. Potentiel d'adsorption $\phi(z)$.

1.3. La chaleur d'adsorption isostérique

Lorsque la phase adsorbée est en équilibre avec la phase gazeuse, nous pouvons écrire

$$\mu_a = \mu_g \quad (1.7)$$

ou
$$d\mu_a = d\mu_g$$

où μ est le potentiel chimique du gaz. Des considérations purement thermodynamiques [10] conduisent à la relation (1.8), semblable à celle de Clausius-Clapeyron :

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_{N_a} = \frac{q}{RT^2} \quad (1.8)$$

La chaleur isostérique d'adsorption q^{st} est une grandeur positive. En intégrant cette équation, il est possible de calculer q^{st} à l'aide d'isothermes d'adsorption expérimentales réalisées à deux ou plusieurs températures. En effet, pour deux températures, la valeur de q^{st} est donnée par

$$q^{st} = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} (\ln p_2 - \ln p_1)_{Na} \quad (1.9)$$

où p_1 et p_2 sont les pressions d'équilibre aux températures T_1 et T_2 , pour une quantité adsorbée Na fixe (isostère).

Si l'isotherme a été mesurée à plusieurs températures, alors

$$(\ln p)_{Na} = - \frac{q^{st}}{RT} + \text{const} \quad (1.10)$$

qui représente une isostère d'adsorption, soit la relation entre p et T pour une quantité adsorbée Na donnée. Une représentation de $\ln(p)$ en fonction de $1/T$ fournit immédiatement la valeur de q^{st} . Notons encore que la substitution de p par p/p_0 dans les relations (1.9) et (1.10) conduit à la chaleur nette d'adsorption, $q^{st} - q^L$, où q^L est la chaleur molaire de condensation.

Il est clair que la valeur de q^{st} varie avec la quantité adsorbée, en raison des effets combinés de l'hétérogénéité énergétique de la surface de l'adsorbant et des interactions des molécules d'adsorbant avec le film de la phase adsorbée. La forme de la courbe $q^{st}(Na)$ donne d'importants renseignements sur l'état énergétique de la surface.

1.4. L'équation du BET

L'adsorption physique sur les solides non-poreux conduit, dans la majorité des cas, à une isotherme de type II. L'adsorption commence alors par la création d'une monocouche statistique à la surface du solide. Une relation simple relie la surface spécifique S_m à la quantité adsorbée à la monocouche N_{a_m}

$$S_m = A_m N_{AV} N_{a_m} \quad (1.11)$$

dans laquelle A_m est la surface spécifique d'une molécule adsorbée, et N_{AV} le nombre d'Avogadro.

Le modèle théorique décrivant le mieux l'isotherme de type II est celui de BRUNAUER, EMMETT et TELLER [11] basé sur un modèle cinétique du processus d'adsorption

$$\frac{p}{N_a(p_0 - p)} = \frac{1}{N_{a_m} c} + \frac{c-1}{N_{a_m} c} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (1.12)$$

dans lequel le paramètre c est donné par

$$c = \exp[(q_1 - q_L)/RT] \quad (1.13)$$

où $q_1 - q_L$ est la chaleur nette d'adsorption.

Mathématiquement, l'équation du BET est linéarisable en représentant le membre de gauche en fonction de p/p_0 , ce qui permet de calculer la quantité adsorbée à la monocouche statistique, donc la surface spécifique du solide.

Un des inconvénients de ce modèle est l'hypothèse d'une surface sur laquelle les sites d'adsorption sont énergétiquement identiques, raison pour laquelle

l'équation n'est pas linéarisable aux basses pressions.

Autre désavantage : le modèle se restreint aux forces entre l'adsorbant et l'adsorbat, et néglige les interactions latérales entre molécules voisines. Ces dernières deviennent toujours plus importantes au fur et à mesure que la monocouche se complète, ce qui explique la non-linéarité de la représentation aux pressions relatives supérieures à 0.5 .

2. ADSORPTION PAR LES SOLIDES MICROPOREUX

2.1. La théorie du potentiel de POLANYI

Les bases de la théorie de l'adsorption des gaz et des vapeurs par les solides microporeux sont les théories du potentiel d'adsorption de POLANYI [12,13]. Ce dernier définit un potentiel d'adsorption thermodynamique ϵ comme étant le travail nécessaire pour faire passer une molécule de la phase gazeuse à un point considéré de la surface, c'est-à-dire un travail différentiel d'adsorption molaire. Pour une surface plane et homogène, tous les points se trouvant à la même distance de celle-ci forment un plan équipotentiel. Le potentiel diminue avec l'éloignement et finalement s'annule. Le volume W compris entre un plan équipotentiel et la surface correspond au volume dans lequel a lieu l'adsorption, le volume d'adsorption limite W_0 correspondant au plan équipotentiel nul. Chaque plan équipotentiel est caractérisé par une valeur propre de ϵ .

Selon POLANYI [12],

$$\mathcal{E} = RT \ln(p_2/p_1) \quad (2.1)$$

qui est en fait une énergie libre $-\Delta G$. En considérant que la phase adsorbée est dans l'état liquide, on est en présence d'un équilibre entre un liquide et sa vapeur saturante, soit

$$A = RT \ln(p_0/p) = -\Delta G \quad (2.2)$$

Le calcul de W se réduit à

$$W = Na \cdot PM/\rho = Na \cdot V_m \quad (2.3)$$

où PM est le poids moléculaire de l'adsorbat, ρ et V_m sa densité et son volume molaire à l'état liquide et à la température T .

La proposition principale de la théorie de POLANYI réside dans l'invariance de \mathcal{E} avec T , à W fixe

$$(\partial \mathcal{E} / \partial T)_W = (\partial \Delta G / \partial T)_W = (\partial A / \partial T)_W = 0 \quad (2.4)$$

et sa validité a été largement confirmée par la suite, notamment par OUBININ et ses collaborateurs [14-17]. Ces derniers ont ajouté, sur la base d'un grand nombre d'expériences, un deuxième postulat à celui de POLANYI, qui lui est complémentaire : pour deux adsorbats différents, le rapport des valeurs de \mathcal{E} est constant pour des volumes adsorbés identiques,

$$(\mathcal{E}_A / \mathcal{E}_B)_W = \beta \quad (2.5)$$

Ce rapport, appelé coefficient d'affinité, ne dépend que de l'adsorbat, et est indépendant de la température. Le benzène a été arbitrairement choisi comme substance de référence, et son coefficient d'affinité posé égal à l'unité.

2.2. L'équation de DUBININ-ASTAKHOV

Comme nous l'avons vu ci-dessus, la théorie du remplissage du volume des micropores (TVFM) contient la notion d'adsorption limite a_s , correspondant au remplissage de tout l'espace d'adsorption W_0 par les molécules d'adsorbat. La dépendance de a_s avec la température est, sur un large intervalle de température,

$$\alpha = - \frac{1}{a_s} \cdot \frac{da_s}{dT} \quad (2.6)$$

où α est le coefficient thermique d'adsorption limite. Il peut en général être assimilé au coefficient d'expansion thermique du liquide (cf. également page 89), comme l'indiquent BERING, DUBININ et SERPINSKY [3D].

La valeur de a_s étant calculable de manière précise, il est possible de remplacer la quantité adsorbée a par le paramètre sans dimension θ qui exprime le degré de remplissage des micropores. Par définition

$$\theta = a/a_s . \quad (2.7)$$

L'expression du degré de remplissage θ en fonction de la grandeur thermodynamique A définie plus haut (2.2) devient [18,19] :

$$\theta = f(A/E, n) \quad (2.8)$$

où E est l'énergie libre caractéristique d'adsorption. Nous reviendrons sur sa signification physique au paragraphe 2.4. . Le deuxième paramètre, n, reste constant dans l'expression analytique de (2.8). La courbe caractéristique définie comme la variation de A avec le taux de remplissage, prend la forme suivante,

$$A = E\varphi(\theta, n) \quad (2.9)$$

Si la fonction φ et la constante n restent identiques pour des vapeurs différentes,

$$(A/A_0)_\theta = (E/E_0)_\theta = \beta \quad (2.10)$$

La conséquence de (2.5) et (2.10) est donc l'invariance de la courbe caractéristique avec la température. Cette dernière a été vérifiée par adsorption de benzène sur un charbon actif par DUBININ et POLSTYANOV [20]. L'utilisation par DUBININ et ASTAKHOV [21-23] de la fonction de distribution de WEIBULL [24] donne finalement

$$\theta = \exp[-(A/E)^n] \quad (2.11)$$

où n est un entier inférieur à 4-6 environ (rien n'exclut a priori des valeurs de n non entières, telles qu'elles ont été observées pour des charbons très hétérogènes).

Alternativement,

$$A = E[\ln(1/\theta)]^{1/n} \quad (2.12)$$

En introduisant dans la relation (2.11) les équations (2.7) et (2.10), il vient

$$a = a_0 \exp[-(A/E)^n] \quad (2.13)$$

En termes de volumes,

$$\underline{W = W_0 \exp[-(A/E)^n]} \quad (2.14)$$

C'est cette dernière équation qui est connue sous le nom d'équation de DUBININ-ASTAKHOV (1970). Elle est linéaire sous la forme

$$\ln W = \ln W_0 - (A/E)^n \quad (2.15)$$

La relation (2.14) est utilisée pour l'étude de l'adsorption dans les solides microporeux, principalement lorsque $n \neq 2$, ce dernier cas étant en principe celui des charbons actifs, que nous développons ci-dessous.

2.3. L'équation de DUBININ-RADUSHKEVICH

Une analyse de données numériques expérimentales de l'adsorption de vapeurs diverses sur des charbons actifs de structures différentes a montré que, pour la plupart d'entre eux, n est égal à 2. [25,26]. DUBININ et RADUSHKEVICH

ont proposé (1947) une relation décrivant l'adsorption des vapeurs sur les charbons actifs,

$$W = W_0 \exp [-B(T/B)^2 \log^2(p_0/p)] \quad (2.16)$$

Cette relation est directement reliée à l'équation de DUBININ-ASTAKHOV par

$$E_0 = 0.01915/\sqrt{B} = 2.303 \cdot 10^{-3} R/\sqrt{B} \quad (2.17)$$

Comme on le verra plus loin (cf. chap. 2.6.), B et E_0 sont reliés à une dimension moyenne des micropores. En ce qui concerne la vapeur de référence (le benzène), l'énergie caractéristique est appelée E_0 , et nous avons pour une autre vapeur,

$$E = \beta E_0 \quad (2.18)$$

En d'autres termes, et par convention, $\beta = 1$ pour le benzène.

La valeur du coefficient d'affinité (ou de similarité) β peut être calculée empiriquement à l'aide des propriétés moléculaires et des constantes physiques des adsorbats. Les relations les plus utilisées sont le rapport des volumes molaires [27]

$$B = V_m/V_m(C_6H_6)$$

et le rapport des parachores [28]

$$\beta = P/P(C_6H_6) \quad \text{où } P = PM\gamma^{1/4}/\rho \quad (2.19)$$

2.4. Détermination de la valeur de n

Le paramètre n de l'équation de DUBININ-ASTAKHOV décrit en fait l'hétérogénéité énergétique de la surface de l'adsorbant [29] et est, comme nous l'avons mentionné plus haut, inférieur à 4-6 environ. Pour la plupart des systèmes rencontrés en pratique, n est connu et ne doit par conséquent plus être déterminé. Cependant, lorsqu'on est en présence d'un type nouveau d'adsorbant (comme pour certains zéolithes décrits plus loin), la valeur optimale de n doit être recherchée.

En principe, pour une isotherme de type 1, il est relativement aisé de déterminer approximativement la valeur de W_0 sans passer par la représentation OR, en multipliant la quantité adsorbée limite ("palier") par le volume molaire du liquide,

$$W_0 = N a_0 \cdot V_m$$

La précision obtenue par ce procédé est suffisante pour une bonne détermination de la valeur de n , celle-ci étant habituellement arrondie à l'entier le plus proche. Ensuite, une simple transformation mathématique de (2.14) conduit à

$$\ln \ln(W_0/W) = n \ln(A) - n \ln(E) \quad (2.20)$$

Une représentation du membre de gauche en fonction de $\ln(A)$ permet d'obtenir n ainsi que E

L'application de cette méthode aux adsorptions de CCl_4 et de CH_2Cl_2 sur le charbon N-125 a permis de vérifier le fait que l'adsorption sur les charbons actifs correspond souvent à $n=2$, et par conséquent à l'équation DR (voir figures 2.1. a et b).

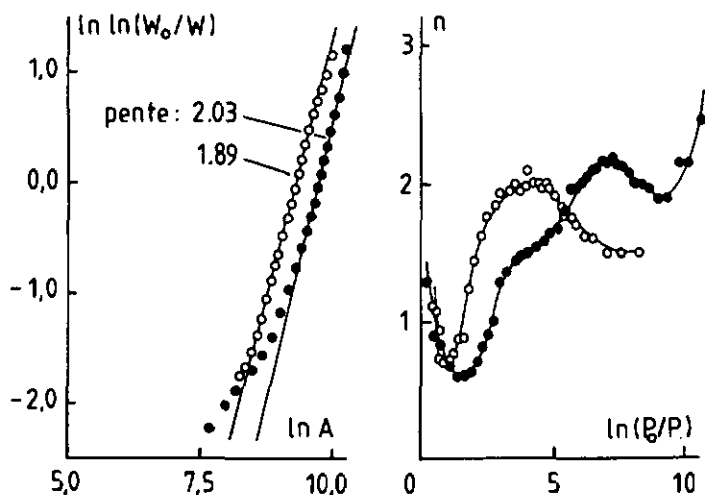


Fig. 2.1. a) Représentation permettant de calculer la valeur de n moyenne, pour CH_2Cl_2 (o) et CCl_4 (●) sur N-125.
b) Variation de n avec le logarithme naturel de l'inverse de la pression relative.

2.5. Généralisation de l'équation DR

La généralisation de l'équation DR et ses applications, proposée par STOECKLI et ses collaborateurs [31-36] étend le champ d'application de la version originale au remplissage de systèmes de micropores hétérogènes dans des charbons fortement activés. L'isotherme totale est la somme des contributions

des groupes de pores individuels, chaque groupe étant caractérisé par son propre W_0 et B_j , et obéissant à l'équation DR. L'isotherme totale devient

$$W = \sum_j W_{0,j} \exp [-B_j (T/B)^2 \log^2 (p_0/p)] \quad (2.21)$$

Pour une distribution continue, la sommation doit être remplacée par une intégrale, et en supposant une distribution gaussienne $f(B)$ des valeurs de B , STOECKLI arrive à l'expression générale

$$W(y) = W_0 \exp [-B_0 y] \exp [y^2 \Delta^2 / 2] \{1 - \operatorname{erf}(x)\} / 2 \quad (2.22)$$

$$\text{où } y = (T/B)^2 \log^2 (p_0/p)$$

$$x = (y - B_0 / \Delta^2) \Delta / \sqrt{2}$$

$\operatorname{erf}(x)$ = fonction d'erreur, tabulée [37].

L'analyse des résultats obtenus pour différents gaz (N_2 , Xe, SF_6 , N_2O , C_6H_6) entre 77 et 450 K, en utilisant (2.22), a conduit à des valeurs similaires de Δ pour un solide donné. Par rapport à l'équation de DUBININ-ASTAKHOV, l'équation générale ci-dessus présente les caractéristiques suivantes :

- 1) Elle est basée sur l'équation DR d'origine, elle en préserve donc la validité générale. D'autre part, l'équation DA implique des distributions variables du potentiel d'adsorption A , rendant une interprétation physique plus difficile.
- 2) Par l'intermédiaire de B et de la fonction de distribution $f(B)$, l'isotherme prend une signification physique directe, Δ étant une mesure de l'hétérogénéité du système de micropores. Un solide microporeux peut ainsi être décrit par les trois grandeurs physiques W_0 , B et Δ .

2.6. Signification physique de B

En 1949, DUBININ et ZAVERINA [25] ont signalé que la constante structurale B de l'équation DR augmentait avec le degré d'activation d'un matériau donné. Actuellement, il n'y a plus de doute quant à l'existence d'une relation entre cette constante et la dimension moyenne des micropores. Deux relations ont été proposées par STOECKLI [38] et DUBININ [39], indépendamment d'abord, puis en collaboration [40].

Une représentation graphique de B en fonction de \overline{R}_g^2 , le carré du rayon de gyration moyen des micropores, obtenu par la diffusion X aux petits angles, suggère à STOECKLI la relation empirique

$$\overline{R}_g = (62 B 10^6)^{1/2} \quad (2.23)$$

(Rappelons que le rayon de gyration peut être défini comme la distance par rapport à l'axe de rotation à laquelle la masse d'un corps peut être concentrée sans changer son moment d'inertie ; le produit de la masse totale par le carré du rayon de gyration donne le moment d'inertie.)

Pour sa part, DUBININ montre que le produit de \overline{R}_g par l'énergie caractéristique E_0 est constant

$$\overline{R}_g \cdot E_0 = (14.8 \pm 0.6) \text{ nmkJ/mol} \quad (2.24)$$

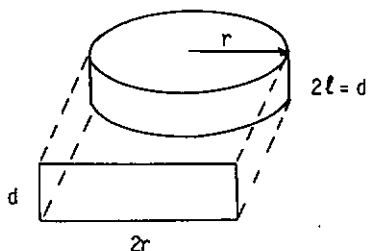
En fait, ces deux approches sont équivalentes, puisque E_0 est proportionnel à B par la relation (2.17).

DUBININ et STOECKLI [40] ont proposé la relation alternative empirique suivante, valable pour un certain nombre de charbons actifs

$$x = K / E_0 \quad \text{où } K / \text{nmkJ mol}^{-1} \quad (2.25)$$

x étant une dimension caractéristique du micropore, soit la demi-largeur pour les pores en forme de fente. Cette relation donne une dimension moyenne des micropores dans le charbon actif, pour lequel l'équation de DUBININ-ASTAKHOV avec $n=2$ s'applique sur le domaine expérimental d'adsorption de benzène $10^{-6} < p/p_0 < 0,1$.

De manière générale, le rayon de gyration R_g ne correspond pas exactement à la dimension caractéristique x , mais il en est une fonction. Cependant, en postulant en première approximation, comme le fait DUBININ [41], que R_g est directement proportionnel à x , il en découle la relation (2.25). Ceci peut être développé dans l'hypothèse de pores en forme de disques



r = rayon de base

l = demi-largeur

d = largeur

$m = r/l$ = facteur d'asymétrie

Le rayon de gyration est défini comme suit, pour ce cas particulier

$$\begin{aligned} R_g &= \sqrt{\frac{r^2}{2} + \frac{l^2}{3}} = \sqrt{\frac{l^2 m^2}{2} + \frac{l^2}{3}} \\ &= l \sqrt{\frac{m^2}{2} + \frac{1}{3}} \end{aligned} \quad (2.26)$$

En combinant (2.24) et (2.26), on obtient

$$l = (14.8 \pm 0.6) / E_0(0.5 \text{ m}^2 + 0.33)^{\frac{1}{2}} \quad (2.27)$$

ou encore

$$d = (29.6 \pm 1.2) / E_0(0.5 \text{ m}^2 + 0.33)^{\frac{1}{2}} \quad (2.28)$$

Pour le cas où m vaut 2,5, nous avons par exemple

$$l = (7.9 \pm 0.4) / E_0 \quad (2.29)$$

ou $d = (15.9 \pm 0.7) / E_0 \quad (2.30)$

Sur la base d'observations expérimentales, DUBININ et STOECKLI [40] proposent la relation provisoire entre K et E_0

$$K = (13.028 - 1.53 \cdot 10^{-5} E_0^{3.5}) \text{ nm kJ mol}^{-1} \quad (2.31)$$

En accord avec cette relation, des énergies caractéristiques E_0 comprises entre 14 et 22 kJ/mol correspondent à des valeurs de K de 12.5 à 12.9 nmkJ/mol. Pour la majorité des charbons actifs industriels, E_0 est inférieur à 22 kJ/mol ($B > 0.75 \cdot 10^{-6}$), ce qui signifie que K est constant, et DUBININ le pose égal à 13 nmkJ/mol.

Une mise en évidence de l'augmentation de B avec le diamètre des pores peut également être fournie par la variation des énergies d'adsorption de gaz simples obtenues par des expériences de chromatographie gaz-solide. Une étude comparative, par STOECKLI et MOREL [42], des énergies d'adsorption

limites dans les charbons microporeux et sur des noirs de carbone graphitisés montre que leurs différences sont proportionnelles à la quantité βE_0 qui apparaît dans la théorie de DUBININ,

$$\bar{E}_{mi} - E_g = (0.85 \pm 0.07) \beta E_0 \quad (2.32)$$

La quantité \bar{E}_{mi} représente l'énergie d'adsorption à faible taux de remplissage des micropores, E_g étant l'énergie d'adsorption sur la surface d'un noir de carbone graphitisé. Leurs valeurs respectives sont obtenues par GSC à relativement haute température [43], où l'adsorption est mobile.

Il apparaît que le produit βE_0 représente un excès moyen d'énergie d'adsorption dans les micropores par rapport à la surface graphitique ouverte. Cette dernière, comme le montrent certains modèles théoriques [44,45], est une limite pour des micropores larges (largeur environ 3-4 fois supérieure au diamètre de l'adsorbant). Ces modèles ont également été appliqués au rapport \bar{E}_{mi}/E_g , pour établir que le rayon ou la largeur moyenne des pores de charbons actifs typiques est de 0.6-0.8 nm [44-46]. L'équation (2.32) implique que βE_0 doit être une fonction inverse de la largeur moyenne (ou du rayon) des pores, en accord avec (2.24) et (2.30).

Pour un potentiel d'adsorption gaz-solide de type (3:9), l'expression analytique du rapport \bar{E}_{mi}/E_g a la forme

$$\bar{E}_{mi}/E_g = 1 + \frac{(3/2)}{(L/Z_0 - 1)^3} - \frac{(1/2)}{(L/Z_0 - 1)^9} \quad (2.33)$$

où L est la distance entre les atomes de parois opposées, et Z_0 correspond à la distance du potentiel gaz-solide minimum [43,44]. La largeur de pore

accessible à des molécules simples est, comme montré dans [43], approximativement 0.14 nm plus petite que le L obtenu dans le cas du potentiel (3:9). Les valeurs obtenues par LAVANCHY [47] à l'aide de l'équation (2.33) montrent, pour trois solides, un produit $E_0 L$ moyen de 15.9 nmkJ/mol.

Des travaux actuellement en cours dans ce laboratoire permettent de relier l'énergie caractéristique E_0 à la largeur $L=2x$ des micropores sous la forme $x=K/E_0$. En effet, par la mesure directe de l'adsorption d'hélium (Dr. MDREL, [113]), il est possible de déterminer la surface effective des parois des micropores, S_g . Dans l'hypothèse de pores en forme de fentes, S_g doit être égal à $2W_0/L$, soit W_0/x . On en tire une valeur approchée de x .

D'autre part, pour les charbons présentant des propriétés de tamis moléculaires (5-7 Å, essentiellement), x s'obtient directement par l'emploi de sondes moléculaires. Dans les deux cas, la connaissance de x et de E_0 permet d'obtenir la grandeur $K=x \cdot E_0$, reliant x à $1/E_0$:

$$K \text{ [nmkJ/mol]} \sim \begin{cases} 12.5 \text{ pour } E_0 < 22-23 \text{ kJ/mol} \\ 8.5 \text{ pour } E_0 > 23-24 \text{ kJ/mol} \end{cases}$$

Notre choix de solides comprend aussi la montmorillonite [49], pour laquelle l'espacement des plans est mesurable par rayons-X [50]. La constance de K jusqu'à $2x=D.7$ nm est en accord avec l'idée d'une structure régulière des pores, alors qu'au-delà, les pores résultent d'un espacement variable entre des "nappes" aromatiques. La grandeur K n'est donc pas reliée à E_0 par une fonction continue du type (2.30), comme proposé par DUBININ, mais prend deux valeurs distinctes selon le domaine considéré. Le cas de quelques solides est illustré par le tableau 2.1. et la figure 2.2. de la page suivante.

Tableau 2.1. Constante K pour différents solides.

	Solide	x / nm	$E_0 / \text{kJ/mol}$	$K / \text{nmkJ/mol}$
1	MSC-5 DUBININ	0.25	35.6	8.9
2	AG-2	0.70	18.1	12.7
3	KAU	0.72	17.6	12.7
4	C1	0.97	13.3	12.9
5	C2	1.38	9.4	13.0
6	Carbosieve	0.35	24.7	8.6
7	MSC-5	0.32	27.1	8.6
8	U-02	0.62	20.0	12.5
9	Ca-montmor. (1)	0.27	34.5	9.3
10	Ca-montmor. (2)	1.00	14.0	14.0
11	CEP-400	0.56	21.8	12.3

Les solides 1 à 5 ont été étudiés par DUBININ.

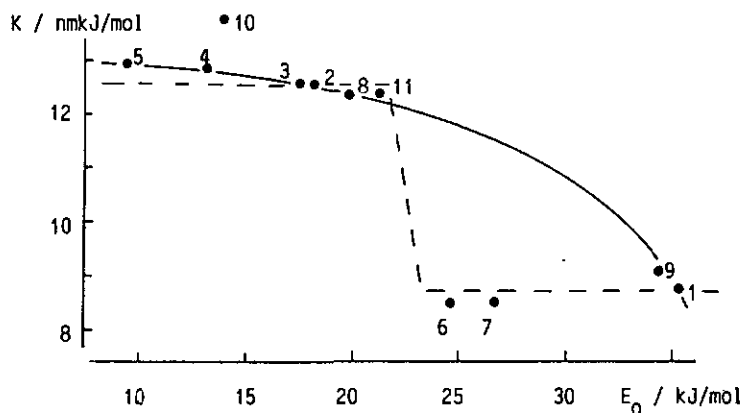


Fig. 2.2. Représentation graphique des valeurs du tableau 2.1., variation selon la relation (2.30) (—), variation observée sur la base des résultats expérimentaux (---).

2.7. Cas de l'adsorption de vapeur d'eau

La forme de l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau par le charbon actif diffère de façon très nette de celle d'adsorption de vapeurs organiques. Le type V est en général observé pour l'eau, alors que les vapeurs organiques, comme nous l'avons vu plus haut, correspondent au type I. Jusqu'à des pressions relatives de 0.4-0.5, la vapeur d'eau est adsorbée en faible quantité par le charbon actif, alors que la vapeur organique a déjà complètement rempli le volume de micropores accessible (cf. figure 2.3.). A une pression relative de 0.5-0.6, une variation rapide de la quantité adsorbée s'observe tant sur la branche d'adsorption que sur celle de désorption, qui forme une boucle d'hystérèse typique à l'adsorption de vapeur d'eau.

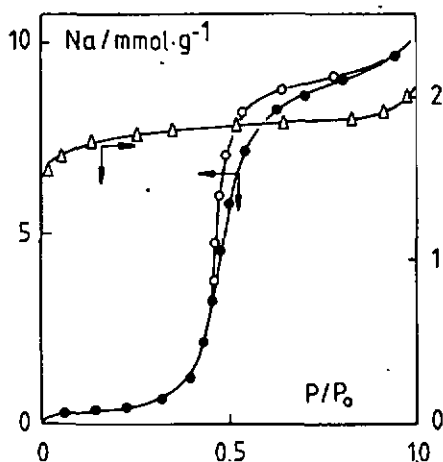


Fig. 2.3. Isothermes d'adsorption comparées de benzène (Δ) et d'eau (o, ●) sur le charbon MSC-5.

Comme indiqué plus haut, pour les isothermes de types III et V, l'énergie d'interaction de l'eau avec un solide non-poreux est particulièrement faible. En raison de la forte tendance qu'ont les molécules d'eau à former des liaisons-hydrogène, l'isotherme d'adsorption d'eau est très sensible au degré de polarité de la surface de l'adsorbant.

Il est bien connu qu'une surface carbonée propre est essentiellement hydrophobe, en raison d'énergies de dispersion faibles. Cependant, les propriétés de surface et les caractéristiques de surface des charbons actifs peuvent être modifiées par l'introduction de groupes fonctionnels hétérogènes à leur surface [51]. Les plus importants de ces groupes fonctionnels sont des complexes carbone-oxygène qui déterminent la capacité d'adsorption d'eau des charbons actifs aux pressions intermédiaires. L'effet se fait également remarquer à des pressions relatives faibles [52] et, pour une quantité croissante d'oxydes de surface, déplace l'isotherme à des pressions plus faibles pour des quantités adsorbées identiques. Mentionnons à ce sujet le travail exploratoire de McBAIN et al. en 1933 [53], qui comparent les différents types d'isothermes d'adsorption d'eau répertoriées à l'époque, et le travail de HEALEY [54] au sujet de la détection des hétérogénéités hydrophiles sur des surfaces carbonées. PIERCE et al. [55] ont montré que l'isotherme d'adsorption d'eau sur Graphon change de façon notable après exposition à la vapeur d'eau à 80°C. La différence a été attribuée à l'interaction de l'eau avec le solide, produisant un complexe de surface carbone-oxygène qui adsorbe plus facilement l'eau que la surface carbonée propre. Ils ont également observé que si l'isotherme sur un échantillon non traité est réversible, l'échantillon traité présente une boucle d'hystérèse bien marquée. La boucle d'hystérèse est par conséquent liée à la liaison hydrogène plutôt qu'à un système de mésopores.

DUBININ, ZAVERINA et SERPINSKY [56] postulent que l'oxygène joue le rôle de centre actif sur lequel l'adsorption d'eau a lieu par l'intermédiaire de liaisons-hydrogène, sous forme de "clusters" isolés. Ces clusters augmentent ensuite de volume, et l'adsorption se poursuit sur les molécules d'eau adsorbées, toujours par liaisons-hydrogène. Finalement, à des pressions relatives élevées, l'adsorption conduit à des couches continues sur les solides non-poreux, et relie les parois des pores dans le cas des charbons poreux.

Originellement, les auteurs proposèrent la relation suivante, décrivant quantitativement le phénomène d'adsorption d'eau,

$$a = a_0 c h / (1 - c h) \quad (2.34)$$

où a est la quantité adsorbée à la pression relative h ($=p/p_0$), a_0 le nombre de sites d'adsorption primaires, et c le rapport des constantes d'adsorption et de désorption. Ces dernières (k_2 et k_1 respectivement) sont déterminées par la condition d'équilibre dynamique,

$$k_2(a_0 + a) = k_1 a \quad (2.35)$$

Le membre de gauche représente la probabilité d'adsorption, proportionnelle au nombre de sites d'adsorption primaires et secondaires ($a_0 + a$), et à la pression relative d'équilibre h . La probabilité de désorption (membre de droite), est proportionnelle à la quantité adsorbée a . L'équation de l'isotherme d'adsorption peut être linéarisée sous la forme

$$h/a = 1/a_0 c - h/a_0 \quad (2.36)$$

Cette relation, applicable principalement aux solides non-poreux [57], présente l'avantage de décrire l'isotherme d'adsorption d'eau uniquement en termes d'interactions du type liaison-hydrogène. D'autre part, elle fournit de très bonnes informations sur le nombre de sites primaires de surface.

Plus récemment (1980), DUBININ et SERPINSKY [58] ont proposé la relation suivante pour l'adsorption d'eau par les charbons microporeux,

$$\underline{h = a / [c(a_0 + a)(1 - ka)]} \quad (2.37)$$

Cette équation relie trois paramètres, a_0 , c et k , qui peuvent être calculés sur la base d'une isotherme d'adsorption unique. L'équation (2.37) devient, par simple transformation mathématique,

$$a/h = A_1 + A_2 a - A_3 a^2 \quad (2.38)$$

où

$$A_1 = c a_0$$
$$A_2 = c(1 - a_0 k)$$
$$A_3 = c k$$

Pour obtenir une équation linéaire, DUBININ et SERPINSKY introduisent la fonction

$$Z = (a/h - a_1/h_1)/(a - a_1) \quad (2.39)$$

où le couple $(a_1; h_1)$ est un point singulier de l'isotherme (en général pris à $h_1=1.0$ [59]). Puis, en combinant cette dernière avec (2.38) les auteurs arrivent à l'équation suivante,

$$Z = (A_2 - A_3 a_1) - A_3 a = Z_0 - A_3 a \quad (2.40)$$

La pente et l'ordonnée à l'origine d'une représentation de Z en fonction de a donnent Z_0 et A_3 , puis par combinaison, les autres paramètres A_1 , A_2 , c , a_0 et k . L'application de cette méthode de calcul aux charbons MSC-5 et U-02 est illustrée par la figure 2.4.

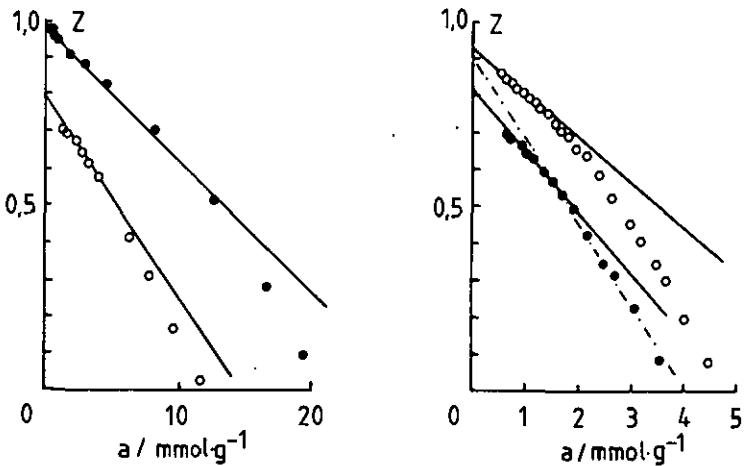


Fig. 2.4. Calcul de a_0 et c selon la méthode de DUBININ et SERPINSKY pour les charbons MSC-5 initial et réduit (gauche, ● et ○, respectivement), et U-02 initial et oxydé (droite, ● et ○).

Nous constatons, sur la base de la figure ci-dessus, qu'il est difficile de trouver une droite unique, avec pour conséquence une adaptation paramétrique dépendante des points choisis, suivie de valeurs de a_0 et c sujettes à d'importantes variations. La figure de droite, représentant le traitement de DUBININ et SERPINSKY pour l'isotherme d'adsorption sur le charbon U-02, illustre bien ce fait. Sur l'échantillon initial, non oxydé, la droite en

trait plein est celle que nous avons utilisée pour faire nos calculs, la droite en traitillé est celle obtenue par M. DUBININ [59], sur la base des couples (a;h) que nous lui avons fournis.

Pour remédier à cet Inconvénient, nous avons opté pour la méthode de calcul alternative ci-dessous [60]. Partant de la relation (2.38), nous posons $y=a/h$. Nous obtenons ainsi une équation de la forme

$$y = -A_3 a^2 + A_2 a + A_1 \quad (2.41)$$

dont la solution s'obtient en posant et en résolvant le système d'équations

$$y_1 = A_1 n + A_2 \sum a_i - A_3 \sum a_i^2 \quad (2.42)$$

$$a_i y_1 = A_1 \sum a_i + A_2 \sum a_i^2 - A_3 \sum a_i^3 \quad (2.42)'$$

$$a_i^2 y_1 = A_1 \sum a_i^2 + A_2 \sum a_i^3 - A_3 \sum a_i^4 \quad (2.42)''$$

dans lequel n est le nombre de couples (a_i;y_i) utilisés pour faire la régression linéaire multiple. Ensuite, connaissant A₁, A₂ et A₃, on peut en tirer

$$a_0 = [-A_2 + (A_2^2 + 4 A_3 A_1)^{1/2}] / 2 A_3 \quad (2.43)$$

$$k = A_3 a_0 / A_1 \quad (2.43)'$$

$$c = A_1 / a_0 \quad (2.43)''$$

Un tel calcul est long, c'est pourquoi nous avons développé un programme d'ordinateur permettant de calculer a₀, c et k. Nous comparons, dans le tableau 2.2. de la page suivante, les valeurs obtenues par les deux méthodes.

Tableau 2.2. Comparaison des valeurs de a_0 , c et k pour les charbons MSC-5 et U-02. (1) méthode de DUBININ et SERPINSKY, (2) régression linéaire multiple.

		MSC-5	MSC-5 réd.	U-02	U-02 ox.
$a_0 / \text{mmol g}^{-1}$	(1)	0.73 (0.27)	0.36	0.19	2.46
	(2)	0.73	0.37	0.35	2.01
c	(1)	2.47 (3.15)	2.07	1.95	2.29
	(2)	2.35	2.02	1.79	2.49
k	10^{-2} (1)	6.44 (6.80)	5.55	1.85	2.30
	(2)	26.3	14.7	13.5	19.4

Les valeurs entre parenthèses pour le charbon MSC-5 sont celles calculées par M. DUBININ [59], et la différence avec nos propres calculs reflète le problème du choix de la meilleure droite. Notons également que la différence entre les valeurs de k obtenues par les deux méthodes de calcul n'est que le reflet d'un problème de commodité de calcul : la première méthode nécessite l'utilisation des quantités adsorbées en mmol/g, alors que pour la régression linéaire multiple, nous introduisons les valeurs de a en mol/g.

La comparaison des isothermes expérimentales et des isothermes obtenues par calcul en retour à l'aide des paramètres a_0 , c et k , figure à la page suivante (figure 2.5.). Nous constatons que l'adaptation paramétrique selon la deuxième méthode donne un meilleur accord jusqu'à un taux de remplissage des micropores de plus de 60%, contre 20% seulement selon le cheminement proposé par DUBININ et SERPINSKY. Ceci vient de l'utilisation, dans cette dernière voie, du point singulier $(a_i; h_i)$, arbitrairement choisi pour $h=1.0$.

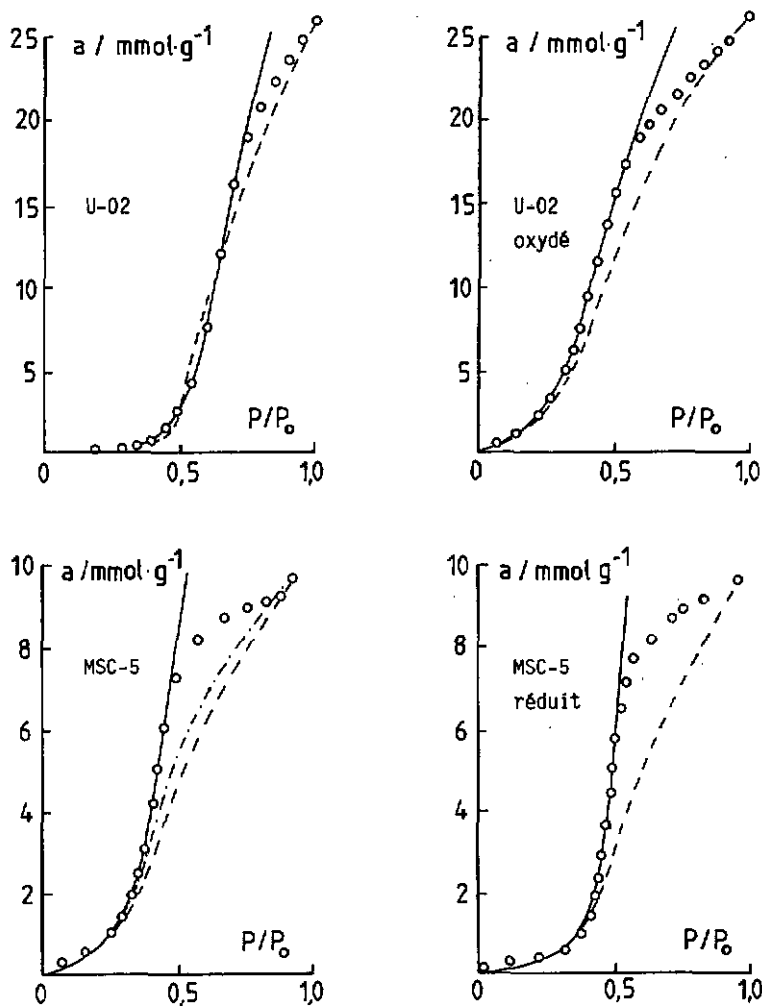


Fig. 2.5. Comparaison des isothermes expérimentales et des isothermes calculées en retour à l'aide des valeurs de a_0 , c et k pour quatre solides caractéristiques. (----) nos calculs par la méthode de DUBININ, (-.-.-) calculs de M. DUBININ, (—) régression linéaire multiple.

L'introduction, dans cette méthode de calcul, d'un point singulier proche du point d'inflexion, donne un aussi bon accord que la régression linéaire multiple, et des valeurs de a_0 et c qui en sont très voisines (mais toujours très dépendantes du choix de la droite $Z = Z_0 + A_3 a_1$). Le point d'inflexion a les coordonnées suivantes

$$a = A_2/3A_3 = (1 - a_0 k)/3k \quad (2.44)$$

$$h = \frac{3A_2}{9A_1 A_3 + 2A_2^2} = \frac{3(1 - a_0 k)}{c[9a_0 k + 2(1 - a_0 k)^2]} \quad (2.45)$$

Relevons enfin que le domaine habituellement choisi dans notre méthode de calcul couvre dans tous les cas le domaine $0.1 < \theta < 0.6$, avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0.999 (de 8 à 29 couples de valeurs selon les échantillons).

3. LA CALORIMETRIE D'IMMERSION

La quantité de chaleur dégagée en immergeant dans un liquide une poudre dégagée est directement proportionnelle à la surface du solide. La chaleur d'immersion est une bonne méthode pour déterminer rapidement la surface d'un solide, à condition de connaître préalablement la quantité de chaleur dégagée par unité de surface de ce même solide. La proportionnalité directe reliant la surface et l'enthalpie d'immersion est applicable principalement aux solides ne possédant qu'une surface ouverte, tels que le graphite ou les noirs de carbone graphitisés. En ce qui concerne les charbons actifs, ou plus généralement les solides microporeux, plusieurs facteurs interviennent

dans le dégagement de chaleur, comme la structure et le volume des micropores, ou la présence éventuelle d'une surface externe (més- et macropores).

3.1. Immersion de solides microporeux dans des liquides organiques

On peut montrer [61-64] que dans le cas de solides microporeux sans surface externe, l'enthalpie d'immersion ΔH_i est reliée à la chaleur isostérique d'adsorption q^{st} par l'expression

$$-\Delta H_i(T) = \int_0^1 q^{st}(T; \theta) d\theta - \Delta H_{vap}(T) \quad (3.1)$$

où θ est le degré de remplissage des micropores, W/W_0 . Le signe négatif vient du fait que q^{st} est défini par convention comme une quantité positive, alors que la grandeur calorimétrique ΔH_i est négative.

Il a été montré par DUBININ [18] que la chaleur d'adsorption nette q^{net} définie par

$$q^{net} = q^{st} - \Delta H_{vap} \quad (3.2)$$

s'obtenait à partir de l'équation DA (2.11) ou DR (2.16). Dans le cas général (n variable),

$$q^{net} = E [(\ln a_0/a)^{1/n} + (\alpha T/n)(\ln a_0/a)^{(1/n)-1}] \quad (3.3)$$

où α est le coefficient d'expansion thermique de l'adsorbat. Pour le cas des charbons actifs, avec $n=2$, nous obtenons, avec (2.7) et (2.18)

$$q^{\text{net}} = \beta E_0 [(\ln 1/\theta)^{1/2} + (\alpha T/2)(\ln 1/\theta)^{-1/2}] \quad (3.4)$$

Avec (3.2), la relation (3.1) devient

$$-\Delta H_i = \int_0^1 q^{\text{net}} d\theta \quad (3.5)$$

La combinaison de (3.2), (3.4) et (3.5) conduit à

$$\begin{aligned} -\Delta H_i &= \beta E_0 \int_0^1 [(\ln 1/\theta)^{1/2} + \frac{\alpha T}{2} (\ln 1/\theta)^{-1/2}] d\theta \\ &= \beta E_0 \int_0^1 (\ln 1/\theta)^{1/2} d\theta + \frac{\alpha T \beta E_0}{2} \int_0^1 (\ln 1/\theta)^{-1/2} d\theta \end{aligned} \quad (3.6)$$

La solution d'intégrales de ce type est la fonction gamma $\Gamma(x)$ [65,66] :

$$\int_0^1 (\ln 1/x)^p dx = \Gamma(p+1) \quad (3.7)$$

$$\Gamma(p+1) = \begin{cases} \text{pour } p = 1/2 : \Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2 & (3.8) \\ \text{pour } p = -1/2 : \Gamma(1/2) = \sqrt{\pi} & (3.8)' \end{cases}$$

La solution de (3.6) est , selon les unités choisies pour l'enthalpie d'immersion,

$$\underline{-\Delta H_i = \beta E_0 \sqrt{\pi} (1+\alpha T)/2} \quad \text{J/mol} \quad (3.9)$$

$$-\Delta H_i = \beta E_0 \sqrt{\pi} (1+\alpha T)/2V_m \quad \text{J/cm}^3 \text{ mi} \quad (3.9)'$$

$$\underline{-\Delta H_i = \beta E_0 W_0 \sqrt{\pi} (1+\alpha T)/2V_m} \quad \text{J/g solide} \quad (3.9)''$$

Une représentation graphique de $-\Delta H_i$ (J/cm^3) corrigé pour la contribution de la surface externe du solide, en fonction de E_0 (J/mol) pour l'immersion de plusieurs charbons dans un même liquide donne une droite, comme le montre la figure 3.1. ci-dessous :

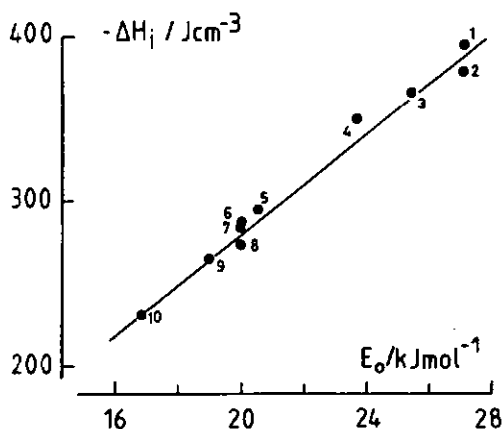


Fig. 3.1. Enthalpies d'immersion de 10 charbons microporeux dans le benzène en fonction de l'énergie caractéristique E_0 (voir réf. [67] et tableau 7.5.).

Il est également possible de calculer l'enthalpie d'immersion de solides pour lesquels $n \neq 2$ dans l'équation DA (zéolithes par exemple), en suivant un raisonnement semblable. Comme nous le verrons au chapitre 4, les enthalpies d'immersion, par l'intermédiaire des relations (3.9), peuvent être une méthode très efficace dans la détermination des surfaces externes de charbons microporeux.

3.2. Immersion après pré-adsorption

Lorsqu'on immerge un solide sur lequel est déjà pré-adsorbée une quantité connue de vapeur, la relation (3.6) doit être modifiée et devient

$$-\Delta H_1 = \int_{\theta}^1 q^{\text{net}} d\theta = \beta E_0 \frac{W_0}{V_m} \left[Y_1(\theta) + \frac{\alpha T}{2} Y_2(\theta) \right] \quad (3.10)$$

$$\text{où } Y_1(\theta) = \int_{\theta}^1 (\ln 1/\theta)^{1/2} d\theta \quad \text{et} \quad Y_2 = \int_{\theta}^1 (\ln 1/\theta)^{-1/2} d\theta \quad (3.11)$$

Ces deux fonctions $Y_1(\theta)$ et $Y_2(\theta)$ sont des intégrales indéfinies, mais leur valeur pour tout θ peut être trouvée aisément par intégration graphique.

Dans le cas où une surface externe est présente, S_{ext} , il faut tenir compte du fait que son recouvrement débute à des pressions relatives faibles, et introduire une correction dans la relation (3.10), qui devient

$$-\Delta H_i = \beta E_0 \frac{W_0}{V_m} \left[Y_1(\theta) + \frac{\alpha T}{2} Y_2(\theta) \right] + \Delta H_{i \text{ ext}} (1 - \theta_{\text{ext}}) S_{\text{ext}} \quad (3.12)$$

où $\Delta H_{i \text{ ext}}$ est l'enthalpie d'immersion standard d'une surface ouverte (J/m^2) et θ_{ext} le taux de recouvrement de la surface externe à la pression relative utilisée pour la pré-adsorption (calculable pour le benzène à partir des valeurs de la référence [68]).

Nos résultats expérimentaux d'immersion après pré-adsorption n'ont pas été en accord avec les valeurs attendues, calculées par les relations ci-dessus; seuls les très faibles taux de recouvrement (plus faibles que 0.1) donnent des résultats concordants. Pour l'heure, aucune explication n'a pu être fournie concernant ces divergences, mais des travaux seront repris dans ce sens.

3.3. Immersion dans l'eau

Comme nous l'avons vu plus haut, l'adsorption d'eau fournit d'importants renseignements sur l'état d'oxydation de la surface d'un charbon. Cependant, les isothermes d'adsorption demandent beaucoup de temps, et leur interprétation n'est pas toujours aisée. C'est la raison pour laquelle la mesure des enthalpies d'immersion dans l'eau peut être une aide précieuse dans l'étude des aspects chimiques de la surface.

La littérature dans ce domaine est très abondante, et de nombreuses hypothèses ont été formulées sur les causes du dégagement de chaleur lors de l'immersion dans l'eau, ou sur l'arrangement des molécules à la surface du solide [69]. En ce qui concerne l'origine du dégagement de chaleur, nous avons vu, dans l'étude des isothermes d'adsorption, que cette dernière s'adsorbe sous forme de "clusters" autour des atomes d'oxygène dispersés sur la surface. La libération d'énergie a deux origines [70,71] :

- (1) la formation des agglomérats par liaisons-hydrogène sur les a_0 sites d'adsorption primaires,
- (2) la dispersion des molécules d'eau sur la surface carbonée propre (énergies d'interaction de type dispersif entre l'eau et le carbone).

Les contributions énergétiques de ces deux modes ne sont pas du même ordre de grandeur, puisqu'ils sont de natures différentes. Pour le vérifier, nous avons soumis deux charbons à des traitements différents, l'un (MSC-5) à une réduction sous H_2 à $650^\circ C$, l'autre (U-02) à une oxydation de sa surface par un sel de Ce^{4+} en milieu acide, et les avons étudiés avant et après traitement par adsorption statique et calorimétrie d'immersion. Les résultats sont résumés dans le tableau 3.1. et les figures 3.2. a) et b).

Les charbons n'ont subi que des modifications de nature chimique à leur surface, et non de structure des micropores (vérification a été faite par adsorption et immersion de benzène). Par conséquent, le rapport entre la différence du nombre de sites primaires (Δa_0) et la différence d'enthalpies d'immersions [$\Delta(\Delta H_i)$] donne la chaleur de formation des "clusters". Nous trouvons 25.4 kJ/mol pour le charbon MSC-5 et 24.5 kJ/mol pour U-02. La contribution de l'énergie de dispersion à l'enthalpie d'immersion est de 0.6 kJ/mol d'eau non fixée sur un centre primaire. La relation entre le nombre de sites primaires encore présents après dégazage à 400-420°C et l'enthalpie d'immersion dans l'eau s'écrit

$$\Delta H_i \text{ (J/g)} = -25.0 \text{ (J/mmol)} a_0 - 0.6 \text{ (J/mmol)} (a_s - a_0) \quad (3.13)$$

a_s et a_0 étant exprimés en mmol/g. Connaissant a_s , il est possible de calculer a_0 par une seule mesure d'enthalpie d'immersion dans l'eau :

$$a_0 = \frac{-\Delta H_i \text{ (J/g)} - 0.6 \text{ (J/mmol)} a_s}{24.4 \text{ (J/mmol)}} \quad (3.14)$$

L'accord entre a_0 calculé à partir de l'enthalpie d'immersion et celui tiré de l'isotherme d'adsorption statique est satisfaisant (voir tableau 8.2. et référence [72]).

Nous avons remarqué que les enthalpies d'immersion dans l'eau sont particulièrement sensibles à la pureté chimique du charbon actif. En effet, la présence de sels minéraux déposés à la surface du solide influence de façon notable la chaleur dégagée, d'une quantité qui n'est pas forcément égale à la chaleur de dissolution du solide déposé. Pour cette raison, nous n'avons considéré que des charbons purs pour la vérification de la relation (3.13).

Tableau 3.1. Résultats de l'adsorption statique et de la calorimétrie d'immersion sur deux charbons, avant et après traitements.

a_s = quantité adsorbée limite.

	a_s mmol/g	a_0	$-\Delta H_i$ J/g	Δa_0 mmol/g	$\Delta(\Delta H_i)$ J/g
MSC-5	9.5	0.735	23.3	0.361	8.9
MSC-5 réd.	9.5	0.374	14.4		
U-02	26.1	0.354	27.9	1.656	42.1
U-02 ox.	26.3	2.010	70.0		

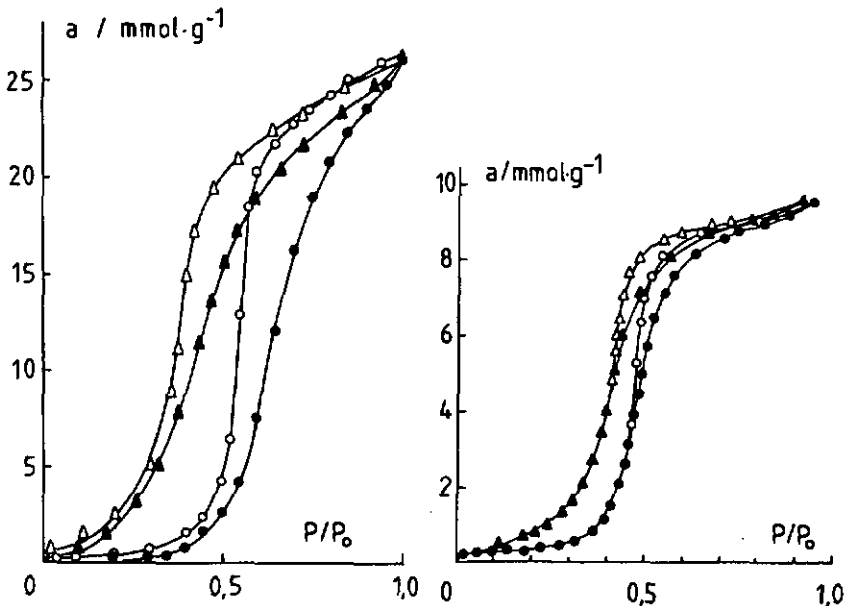


Fig. 3.2. Isothermes d'adsorption et de désorption d'eau sur

a) U-02 avant (●,○) et après (▲,△) oxydation

b) MSC-5 avant (▲,△) et après (●,○) réduction.

4. MESURE DE LA SURFACE EXTERNE D'UN CHARBON ACTIF

Très fréquemment, à la microporosité des charbons actifs est associée une surface externe appréciable, sous forme de mésopores, macropores et surface ouverte. L'importance de la connaissance de ces deux types de surfaces est évidente, car les phénomènes d'adsorption qui y ont lieu sont différents, particulièrement du point de vue énergétique. Les isothermes d'adsorption subissent des modifications en présence d'une surface externe, comme le montre la figure 4.1. :

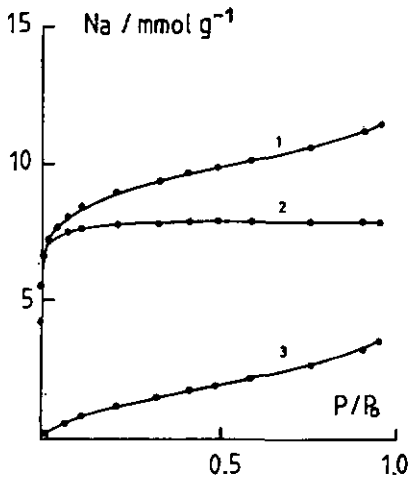


Fig. 4.1. Isothermes d'adsorption d'azote sur un solide microporeux contenant une surface externe : (1) isotherme globale, (2) isotherme dans les micropores, (3) recouvrement de la surface externe.

L'isotherme (1) correspond à l'adsorption d'azote sur un charbon actif microporeux (FA) possédant $112 \text{ m}^2/\text{g}$ de surface externe. L'isotherme (2)

représente l'adsorption dans les micropores uniquement, alors que l'isotherme (3) est celle du recouvrement de la surface externe du même solide. Elle correspond à la différence des deux premières.

Il existe un certain nombre de méthodes permettant de mettre en évidence et de mesurer la surface externe d'un charbon actif microporeux, que nous décrivons brièvement ci-dessous.

4.1. La méthode de GREGG-LANGFORD

Il s'agit certainement de la méthode la plus directe pour mesurer la surface externe d'un charbon microporeux. Elle consiste à remplir les micropores, tout en laissant libres les mésopores, les macropores et la surface ouverte. GREGG et LANGFORD [73] proposent l'utilisation de n-nonane comme pré-adsorbat, en raison de la difficulté des n-alcanes à longue chaîne à quitter les pores par pompage à température ambiante. La suite du travail consiste simplement à adsorber de l'azote à 77 K sur le solide, la surface externe se calculant par traitement BET de l'isotherme ainsi obtenue. Une forte diminution de la valeur de la constante c , par rapport à l'isotherme globale, est une conséquence directe de la disparition du volume des micropores.

4.2. Courbes $-t$, $-\alpha_s$ et t/F

La comparaison de séries d'isothermes d'adsorption d'azote sur différents solides non-poreux a montré qu'en première approximation les différentes

isothermes étaient superposables par ajustement de l'axe des quantités adsorbées. SCHULL [74], LIPPENS, LINSEN et DE BOER [75] ont proposé l'utilisation de l'épaisseur statistique adsorbée comme unité normalisée,

$$t = (N_a/N_{a_m}) \cdot \sigma \quad (4.1)$$

où σ est l'épaisseur d'une couche monomoléculaire ($=3.54 \text{ \AA}$).

L'épaisseur statistique t est également calculable en connaissant la pression relative, à partir de l'équation de HALSEY [76] pour l'azote

$$t = \sigma [5/\ln(p_0/p)]^{1/3} \quad (4.2)$$

Dans le cas où l'adsorbat est le benzène, la relation (4.2) devient [77] :

$$t = \sigma \cdot 1.208 [\ln(p_0/p)]^{-2/3} \quad (4.3)$$

avec $\sigma = 3.69 \text{ \AA}$

Il est suffisant, comme le propose SING [78], de remplacer N_{a_m} comme facteur de normalisation par N_{a_s} , la quantité adsorbée à une pression relative fixe $(p/p_0)_s$, en pratique prise à $(p/p_0) = 0.4$. La quantité adsorbée normalisée $N_a/N_{a_{0.4}}$ ($=\alpha_s$), obtenue par une isotherme sur un échantillon de référence, est représentée en fonction de p/p_0 , pour obtenir une courbe- α_s standard, plutôt qu'une courbe- t . L'avantage principal de la courbe- α_s réside dans son applicabilité à d'autres gaz ou vapeurs que l'azote.

Si la surface du solide présente des propriétés standards, la représentation de la quantité adsorbée N_a en fonction de t (resp. α_s) correspondant à l'isotherme sur le solide de référence non-poreux, donne une droite. La pente de cette représentation est proportionnelle à la surface externe du solide, alors que son ordonnée à l'origine donne la contribution des micropores. Si des mésopores sont présents dans le solide, la courbe- t présente des déviations aux pressions relatives élevées, dues à la condensation capillaire [79]. Dans ce cas, l'isotherme présente une courbe d'hystérèse, à partir de laquelle il est possible de calculer la surface des mésopores, comme décrit plus loin.

DUBININ et KADLEC [80] proposent une méthode similaire spécifiquement adaptée aux charbons actifs microporeux possédant des mésopores. Les auteurs distinguent, dans le volume total adsorbé V , les volumes adsorbés dans les micropores V_1 et dans les mésopores V_2 ,

$$V = V_1 + V_2 \quad (4.4)$$

Si t est l'épaisseur statistique moyenne de la couche adsorbée dans les mésopores, on a

$$V = V_1 + S_{me} t \quad (4.5)$$

En accord avec (2.14), nous pouvons écrire

$$F = V_1/W_0 = \exp[-(A/E)^2] \quad (4.6)$$

où F est le degré de remplissage du volume des micropores.

En divisant les deux membres de la relation (4.5) par F , on obtient

$$(V/F) = W_0 + S_{me}(t/F) \quad (4.7)$$

Une représentation de (V/F) en fonction de (t/F) donne une droite dont les paramètres sont le volume des micropores W_0 et la surface des mésopores S_{me} .

4.3. Décomposition de l'isotherme totale

Comme nous l'avons vu plus haut (chap. 1.4.), l'équation du BET n'est applicable qu'à l'adsorption sur des solides présentant une surface énergétiquement uniforme, et néglige les interactions latérales. Or, dans un solide microporeux ayant une surface externe relativement importante, aucune de ces deux conditions n'est satisfaite. Les sites sont, du point de vue énergétique, très différents suivant que la molécule d'adsorbat se trouve dans les pores ou sur la surface externe. Il en est de même en ce qui concerne les interactions latérales entre molécules d'adsorbat. Pour ces raisons, la surface BET mesurée sur un tel solide est peu fiable et entachée d'une erreur importante. Comme nous le verrons plus loin, la surface BET est environ 0.8-0.9 fois la somme de la surface équivalente des micropores et de la surface externe (voir chapitre 7.5.1.).

Pour pallier à cet inconvénient, nous proposons de décomposer l'isotherme d'adsorption expérimentale en deux isothermes distinctes : l'isotherme du remplissage des micropores, et l'isotherme du recouvrement de la surface externe. Le remplissage des micropores est décrit par l'équation de DUBININ-RADUSHKEVICH (2.16), ce qui permet d'obtenir le volume des micropores W_0 et

l'énergie caractéristique E_0 . A partir de ces deux grandeurs, nous calculons la quantité théorique adsorbée dans les micropores, pour toute pression relative p/p_0 par la relation

$$Na_{DR} = \frac{W_0}{V_m} \exp \left[- \left(\frac{RT \ln (p_0/p)}{\beta E_0} \right)^2 \right] \quad (4.8)$$

où V_m est le volume molaire de l'adsorbat liquide. Chaque quantité adsorbée calculée Na_{DR} est ensuite soustraite de la quantité adsorbée totale expérimentale correspondante. Le résultat de cette opération donne la quantité adsorbée sur la surface externe à la pression relative considérée,

$$Na_{ext} = Na_{exp} - Na_{DR} \quad (4.9)$$

L'application du traitement BET aux couples $(Na_{ext}; p/p_0)$ donne la surface externe et la valeur de la constante c correspondante. La figure 4.2. montre la représentation BET de l'isotherme (3) de la figure 4.1. La faible valeur de la constante c est une caractéristique de ce traitement, par opposition à des valeurs élevées lors du traitement de l'isotherme globale.

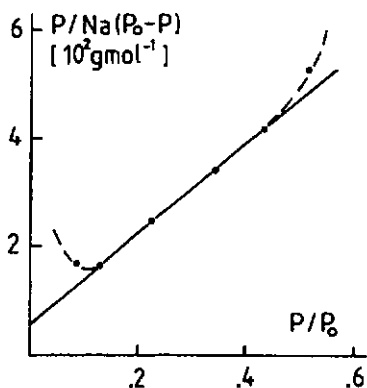


Fig. 4.2.

Représentation BET de l'isotherme d'adsorption d'azote sur la surface externe d'un charbon actif.

Les déviations observées pour des pressions relatives inférieures à 0.15 et supérieures à 0.40 s'expliquent de la manière suivante :

- (1) pour les faibles pressions relatives, la différence entre $N_{a_{exp}}$ et $N_{a_{DR}}$ est très faible (voire négative), conduisant à des rapports $p/N_a(p_0-p)$ élevés,
- (2) aux pressions relatives supérieures à 0.40, la formation de multicou-
ches apparaît, avec augmentation des interactions latérales.

4.4. Décomposition de l'enthalpie d'immersion mesurée

Le principe de cette méthode est identique à la décomposition des isothermes. En effet, la chaleur dégagée est la somme des contributions du remplissage des micropores et du recouvrement de la surface externe. Nous avons montré (chapitre 3.1.) qu'il est possible, en connaissant les propriétés physiques d'un solide microporeux (W_0 et E_0), de calculer l'enthalpie d'immersion dans les micropores par la relation

$$-\Delta H_{1 \text{ ml}} \text{ (J/g)} = \frac{\beta E_0 W_0 \sqrt{\pi}}{2V_m} (1 + \alpha \cdot T) \quad (3.9)''$$

Si l'enthalpie expérimentale mesurée présente un grand excès par rapport à l'enthalpie calculée, cet excès peut avoir deux origines :

- (1) la présence d'impuretés déposées dans le solide, qui se dissolvent lors de l'immersion, libérant ainsi une certaine quantité d'énergie,
- (2) la présence d'une surface externe participant, proportionnellement à son aire, au dégagement de chaleur.

Les enthalpies d'immersion de surfaces ouvertes dans un grand nombre de liquides sont bien connues, rendant possible le calcul de la surface externe par différence entre l'enthalpie expérimentale et l'enthalpie mesurée. Dans le tableau 4.1., nous mentionnons les enthalpies d'immersion standards de solides n'ayant qu'une surface ouverte.

Tableau 4.1. Enthalpies d'immersion standards de solides ne présentant qu'une surface ouverte, à une température de 30°C.

Liquide	Solide	$-\Delta H_i$ mJ/m ²	Réf.
Benzène	Vulcan 3	110	[82]
	Graphite	114 *	[83]
	Graphon	112	[82,84]
CCl ₄	Graphite	115 *	[64,83]
n-Heptane	Vulcan 3	111	[82]
	Graphon	123 *	[82,85]
n-Hexadécane	Vulcan 3	140	[82]
	Noir de carbone	148 *	[86]

* valeurs utilisées dans nos calculs

Pour calculer l'aire non contenue dans les micropores, il suffit donc de soustraire la contribution des micropores calculée par (3.9)^a de l'enthalpie expérimentale, puis de diviser le résultat par l'enthalpie standard (Joules par m² de surface ouverte) :

$$S_{\text{ext}} (\text{m}^2/\text{g}) = \frac{\Delta H_i \text{ exp} (\text{J/g}) - \Delta H_i \text{ mi} (\text{J/g})}{\Delta H_i \text{ stand.} (\text{J/m}^2)} \quad (4.10)$$

4.5. Distribution de mésoporosité

Lorsqu'un adsorbant est mésoporeux, la condensation capillaire apparaît avec un ménisque à forte courbure dans chaque pore de transition, quand une pression relative appropriée est atteinte. La conséquence est l'apparition d'une courbe d'hystérèse lors de la désorption, conduisant à une isotherme de type IV, et due à l'abaissement de la pression de vapeur du liquide. La gaz, adsorbé à la pression p_a , ne sera désorbé qu'à la pression p_d plus faible.

Partant des conditions d'équilibres mécanique et physicochimique, on peut montrer que [10,81]

$$\ln(p_d/p_0) = - \frac{2\gamma V}{RT} \cdot \frac{1}{r_k} \cos \phi \quad (4.11)$$

où p_0 est la pression de saturation, r_k le rayon de Kelvin ou rayon de courbure moyen de la surface du liquide condensé, γ la tension superficielle de l'adsorbant et V son volume molaire à la température T . L'angle de contact ϕ est généralement pris égal à 0° , ce qui peut être une source d'erreur.

L'équation (4.11) est appelée "équation de Kelvin" ; on suppose que le volume molaire du liquide est indépendant de la pression, donc que le liquide est incompressible. Dans le cas de l'azote à 77 K, la relation (4.11) peut être utilisée pour le calcul de r_k dans le domaine de pressions relatives supérieures à 0.40 sous la forme

$$r_k = 4.14 / \ln(p_0/p) \quad (4.12)$$

où $V = 34.66 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $\gamma = 8.85 \text{ dyne/cm}$ et $\phi = 0^\circ$.

La relation entre le rayon effectif du pore r_p et le rayon de Kelvin r_k est donnée par

$$r_p = r_k + t \quad (4.13)$$

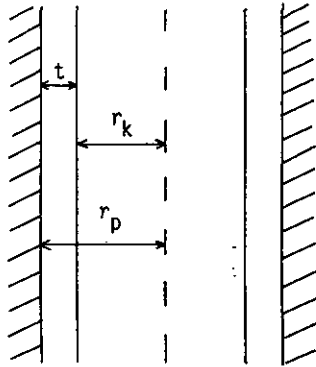


Fig. 4.3. Coupe longitudinale d'un pore, où t est l'épaisseur du film adsorbé, r_k le rayon de Kelvin, et r_p le rayon effectif .

La branche de désorption peut être exprimée sous la forme d'un volume en fonction de r_k . Une diminution de pression relative $\Delta(p/p_0)$ entraîne une diminution du rayon de Kelvin d'une quantité Δr_k , le rayon de Kelvin moyen étant \bar{r}_k . Le changement de volume ΔV_a associé à cette diminution de rayon est

$$\Delta V_a(\bar{r}_k) = \Delta V_k + \Delta V_t \quad (4.14)$$

où ΔV_k et ΔV_t sont respectivement le volume désorbé des pores de rayon

interne \bar{r}_k et la contribution à la désorption de la surface libre. On obtient le volume réel des pores $\Delta V_p(\bar{r}_p)$ par les relations

$$\Delta V_p = \Delta V_k (\bar{r}_p / \bar{r}_k)^2 \quad (4.15)$$

pour les pores cylindriques, et, pour les pores en fentes :

$$\Delta V_p = \Delta V_k (\bar{L}_p / \bar{L}_k) \quad (4.16)$$

La courbe de distribution de porosité est une représentation de $\Delta V_p / \Delta r_p$ (respectivement $\Delta V_p / \Delta L_p$) en fonction de \bar{r}_p (\bar{L}_p), comme le montre la figure 4.4. . La surface des parois ΔS_p , correspondant à la diminution de volume ΔV_p , est directement proportionnelle à $\Delta V_p / \bar{r}_p$, le facteur de proportionnalité étant dépendant du choix des unités [10]. La surface des mésopores est, par conséquent, la somme des incréments ΔS_p de la branche de désorption.

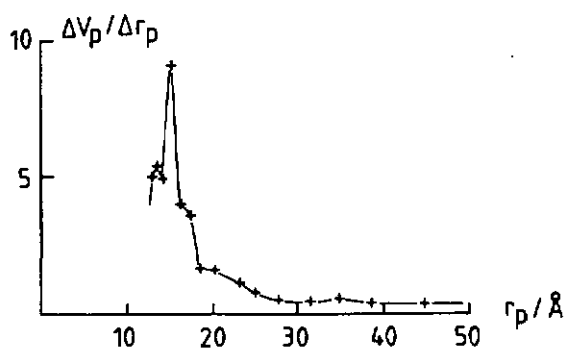


Fig. 4.4. Courbe de distribution des mésopores par l'isotherme d'adsorption d'azote sur le charbon actif U-02 à 77 K.

Dans le tableau 4.2., nous comparons les différentes valeurs de la surface externe obtenues sur le charbon actif N-125 à l'aide des méthodes que nous avons décrites ci-dessus.

Tableau 4.2. Comparaison de la surface externe du charbon actif N-125, obtenue par différentes méthodes.

Méthode de calcul	Liquide ou vapeur	$S_{ext} / m^2/g$
Courbe-t	N_2	128
Courbe-t/F	C_6H_6	175
Distribution des mésopores	N_2	145
Décomposition des isothermes	$C_6H_6 + N_2$	155
	$n-C_9H_{20} + N_2$	141
Décomposition des enthalpies	C_6H_6	144
d'immersion	CCl_4	153
	$n-C_7H_{16}$	194
	$n-C_{16}H_{34}$	176

5. LES CINÉTIQUES D'ADSORPTION GAZ-SOLIDE

Pour différentes raisons, il est utile de connaître la cinétique globale d'adsorption d'un gaz sur un solide, et de caractériser les coefficients phénoménologiques du transport de l'adsorbat dans les particules microporeuses.

La première théorie sur les vitesses de physisorption dans les milieux poreux est due à McBAIN [87]. En étudiant l'adsorption d'hydrogène sur un

charbon, cet auteur émit l'hypothèse du transport de l'adsorbat par un procédé de diffusion de la phase gazeuse. Plus tard, DAMKOEHLER [88] et WICKE [89] reconnurent que la diffusion à travers les micropores était l'étape déterminante dans l'adsorption physique. DAMKOEHLER a noté qu'en plus de la diffusion le long des "capillaires du grain", une diffusion de surface devait également se produire. Ainsi, le coefficient de diffusion dépend de plusieurs facteurs, et doit être plus grand que le coefficient obtenu en absence de diffusion de surface.

De nombreuses théories ont été émises sur la diffusion dans les solides, mais nous nous limiterons, ci-dessous, à décrire le modèle utilisé dans ce travail.

5.1. Les lois de diffusion de FICK

Il est naturel d'admettre que J , le flux d'un gaz diffusant à travers un plan, est proportionnel au gradient de concentration, par analogie avec la loi de FOURIER pour l'écoulement de la chaleur, ou la loi d'OHM pour l'écoulement de l'électricité. On écrit donc

$$J = - D \frac{dc}{dx} , \quad (5.1)$$

le flux se produisant dans le sens inverse du gradient. La constante D , appelée coefficient de diffusion, a les dimensions d'une longueur au carré (surface) divisée par un temps, généralement des cm^2/s . Cette expression porte le nom de première loi de FICK.

Cette équation permet de calculer D dans le cas d'un régime permanent, c'est-à-dire lorsque le gradient dc/dx est constant dans le temps. Cette situation ne correspond que rarement à une réalité physique, pour laquelle il est plus fréquent d'observer que le gradient diminue au cours du temps, jusqu'à être nul à l'équilibre.

D'autre part, l'équation de conservation de la matière peut s'écrire sous la forme

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial j}{\partial x} \quad (5.2)$$

qui, combinée avec l'équation (5.1), conduit à

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (5.3)$$

ou encore, si le coefficient de diffusion D est indépendant de x,

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t} \right) = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \quad (5.4)$$

Les équations (5.3) et (5.4) décrivent la diffusion en régime non-permanent. Elles représentent la deuxième loi de FICK. En général, D est une fonction de la concentration de l'espèce diffusante, notamment pour la diffusion de gaz ou de liquides dans des milieux poreux tels que zéolithes, par exemple [90]. Il est alors possible d'écrire [91]

$$D = D_0 [1 + f(c)] \quad (5.5)$$

où D_0 est la valeur du coefficient de diffusion lorsque c tend vers zéro.

Tout le problème réside donc dans la détermination de la fonction $f(c)$, et de D_0 . De nombreuses relations ont été proposées [91-93], souvent de la forme

$$D = D_0 (1 + a c^X) \quad (5.6)$$

$$D = D_0 (1 + a e^{bc}) \quad (5.7)$$

Cependant, le choix d'une loi précise parmi d'autres est dicté par des considérations mathématiques liées à la meilleure adaptation d'un modèle théorique à un cas expérimental. L'équation la plus fréquemment utilisée pour décrire la cinétique d'adsorption est l'équation d'ELOVICH [94-97], basée sur le fait que la vitesse d'adsorption est déterminée par la fraction de sites inoccupés au temps t . Cela se traduit sous la forme

$$d\theta/dt = k(1 - \theta)^n \quad (5.8)$$

où k est la constante de vitesse et n le nombre de sites occupés par chaque molécule d'adsorbat.

RITCHIE [97] a montré que des cinétiques de deuxième ordre pouvaient être appliquées à certains résultats expérimentaux qui avaient préalablement satisfait à l'équation d'ELOVICH. L'équation qu'il propose est

$$Na_\infty / [Na_\infty - Na(t)] = at + 1 \quad (5.9)$$

où a est une constante. Une représentation graphique du membre de gauche en fonction de t doit être linéaire, dans le cas où ce modèle est applicable.

Cependant, comme le montre la figure 5.1., cette situation n'est pas satisfait pour nos systèmes.

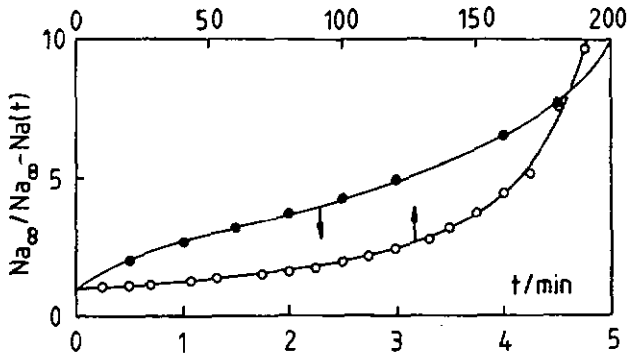


Fig. 5.1. Représentation de RITCHIE pour le système CCl_4 sur F-02 à 298 K. (●) vapeur pure, (○) vapeur en présence d'azote dans un rapport de pressions 1:1.

5.2. Diffusion et potentiel chimique

En considérant l'adsorption comme un processus de transport de matière, on se place dans un contexte plus général, qui n'implique pas le choix initial d'une étape limitante dans la cinétique. L'hypothèse d'équilibre dans la phase adsorbée finale est la seule qui est avancée, sans qu'elle soit restrictive.

La condition d'équilibre final est donnée, comme nous l'avons déjà vu plus haut (chap. 1.3), par l'égalité des potentiels chimiques de l'adsorbé dans les phases gazeuse et adsorbée,

$$\mu^{(g)}(T;p) = \mu^{(a)}(T;p;\theta) \quad (5.10)$$

Avant que l'équilibre ne soit atteint, il existe un gradient de potentiel chimique entre les deux phases. Les potentiels sont, formellement,

$$\mu^{(g)} = RT \ln(p_e) \quad (5.11)$$

$$\mu^{(a)} = RT \ln(p^*) \quad (5.11)'$$

où p_e est la pression d'adsorbat dans le volume de mesure, maintenue constante durant toute la cinétique, et p^* est la pression "locale" de la phase adsorbée, c'est-à-dire la pression théorique du gaz, tirée de l'isotherme d'adsorption, correspondant à la quantité $Na(t)$ adsorbée actuellement au temps t considéré. Pour l'adsorption des vapeurs organiques par les charbons actifs, cette pression, fonction du temps, se calcule par la relation

$$p^*(t) = p_0 \exp \left[- \frac{2.303 \cdot \beta}{\sqrt{\beta} T} \ln^{1/2}(Na_\infty / Na(t)) \right] \quad (5.12)$$

Il s'agit de l'équation de DUBININ-RADUSHKEVICH (2.16) inversée.

Au temps t , la différence de potentiel chimique entre la phase adsorbée et la phase gazeuse vaut

$$\Delta\mu(t) = RT \ln\left(\frac{p^*(t)}{p_e}\right) \quad (5.13)$$

Cette différence tend vers zéro lorsque p^* tend vers p_e , au temps $t = \infty$. Le potentiel chimique et le coefficient de diffusion peuvent être reliés par l'intermédiaire de la mobilité des molécules. En effet, selon RADDENBERG [98]

et BARRER [99], nous pouvons écrire

$$J = - \lambda c \frac{d\mu}{dx} \quad (5.14)$$

Combinée à (5.1) et (5.11), la relation ci-dessus devient

$$D = \lambda c \frac{d\mu}{dc} \quad (5.15)$$

$$D = \lambda RT(d \ln p / d \ln c) \quad (5.16)$$

Dans ce travail, nous étudions la cinétique d'adsorption (respectivement de désorption) par les charbons actifs, en termes de potentiels chimiques, sous la forme

$$\left(\frac{dNa}{dt} \right) = f(\Delta\mu) \quad (5.17)$$

et comme nous le verrons plus loin (chapitre 9.1.), cette approche suggère une relation du type

$$\underline{\left(\frac{dNa}{dt} \right) = k(\Delta\mu)^m} \quad (5.18)$$

où m est une constante spécifique, dépendante de l'adsorbat.

Comme nous le verrons plus loin (chapitre 9.), cette approche présente le grand avantage de s'appliquer tant aux cinétiques d'adsorption de vapeurs organiques qu'à la vapeur d'eau. La figure 5.2 montre l'exemple des cinétiques d'adsorption de tétrachlorure de carbone sur le charbon F-02 à différentes températures, système pour lequel la valeur de l'exposant m a été

fixée à 1.5 . Ainsi que le montre la figure, le modèle que nous appliquons donne une représentation linéaire pour le domaine de température considéré. Ceci est également valable pour les cinétiques de désorption.

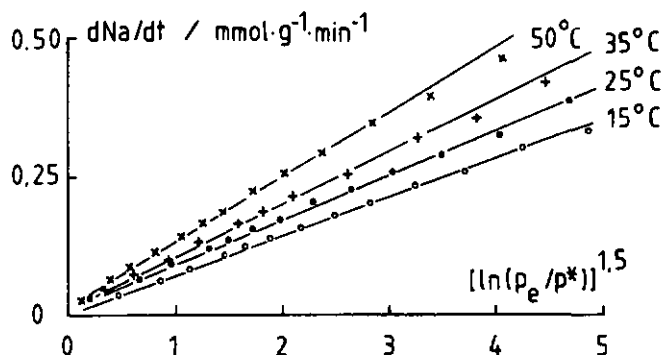


Fig. 5.2. Représentation graphique du modèle (5.18) pour les cinétiques d'adsorption de CCl_4 sur le charbon F-02 à différentes températures. Dans ce cas, m vaut 1.5 .

5.3. Adsorption de vapeurs organiques en présence d'azote

De nombreux essais de cinétiques en présence d'azote ont montré que la relation (5.18) n'était pas applicable à ces nouvelles conditions. Nous avons essayé d'établir un parallélisme entre les relations de l'adsorption dynamique, proposées par HUBER [100] et PERRET [48], et la situation statique.

Dans sa méthode de simulation numérique pour l'adsorption de vapeurs organiques par des charbons actifs en régime dynamique, HUBER propose la relation

$$(\Delta n / \Delta t)_x = k_c [c(x,t) - c^*(x,t)] \quad (5.19)$$

dans laquelle n est la quantité adsorbée au temps t , k_c le coefficient global de transfert de masse, c la concentration de l'adsorbat dans la phase gazeuse, c^* la concentration d'adsorbat correspondant à l'état d'équilibre, et x la profondeur du lit de charbon actif.

La concentration c^* est recalculée au moyen de l'équation de OUBININ - RADUSHKEVICH, en utilisant (5.12), tandis que c s'obtient par

$$c = p V P M / 62400 T \quad (5.20)$$

Notre modèle se rapproche par conséquent du modèle de "barrière de surface" (Surface Barrier Model), décrit par KORESH et SOFFER [101] pour les tamis moléculaires. On postule que la contribution des pores autres que les micropores au volume total est négligeable. De cette manière, le transport de matière a essentiellement lieu par les micropores. A l'intérieur des pores, on suppose que le déplacement est rapide, l'adsorbant étant en équilibre avec la pression p^* donnée par l'isotherme d'adsorption (5.12). Dans ce cas, l'équation de la cinétique d'adsorption est donnée par

$$\frac{dNa}{dt} = k \left(\frac{p_e - p^*}{p_e} \right)^q = k \left(1 - \frac{p^*}{p_e} \right)^q \quad (5.21)$$

où q est une constante.

Les pressions sont celles des vapeurs organiques dans le mélange, la pression partielle de l'azote n'influençant que la constante de vitesse k , et non le déroulement de l'adsorption lui-même. Si l'on représentait la vitesse d'adsorption (dNa/dt) en fonction de la différence de pressions ($p_e - p^*$), on constaterait que la fonction obtenue serait dépendante de p_e . Mais il ne

faut pas perdre de vue le fait que l'adsorbat est dilué dans de l'azote et, comme nous le montrons au chapitre 9., seul le rapport des pressions partielles influence la cinétique. C'est la raison pour laquelle la différence $(p_e - p^*)$ a été divisée par la pression du gaz p_e , afin de normer nos mesures, et d'éliminer l'influence de la pression d'équilibre sur la constante de vitesse k . Ainsi, le terme $(1 - p^*/p_e)$ est toujours compris entre 1 (au début de la cinétique) et 0 (lorsque le système tend vers l'équilibre). Les valeurs de k deviennent directement comparables, indépendamment de la pression de gaz choisie. La figure 5.1. illustre le remplissage des pores du charbon actif F-02 par du dichlorométhane à 25°C, en présence de quantités variables d'azote.

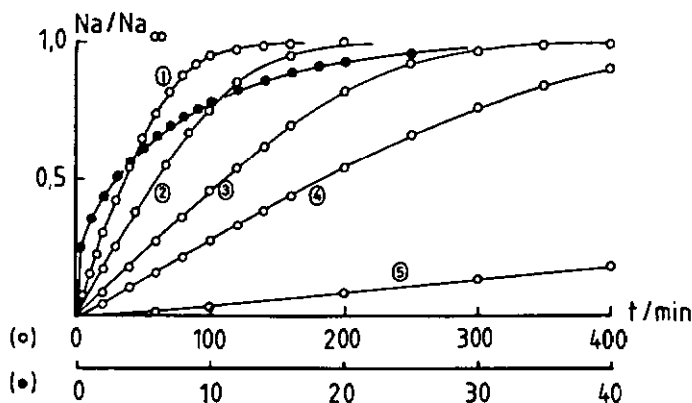


Fig. 5.3. Représentation du taux de remplissage des pores en fonction du temps pour le système $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{N}_2$ / F-02 à 298 K. (•) vapeur pure, (o) présence d'azote en quantités croissantes ① - ⑤.

La figure 5.4 est une illustration de ces mêmes cinétiques selon le modèle (5.21). Notons que pour toutes les mesures effectuées sous pression partielle d'azote, l'exposant q était égal à 1.5, et n'est par conséquent nullement dépendant du système. Les constantes de vitesse k pour 6 systèmes (3 vapeurs organiques sur 2 solides) sont discutées et comparées au chapitre 9. .

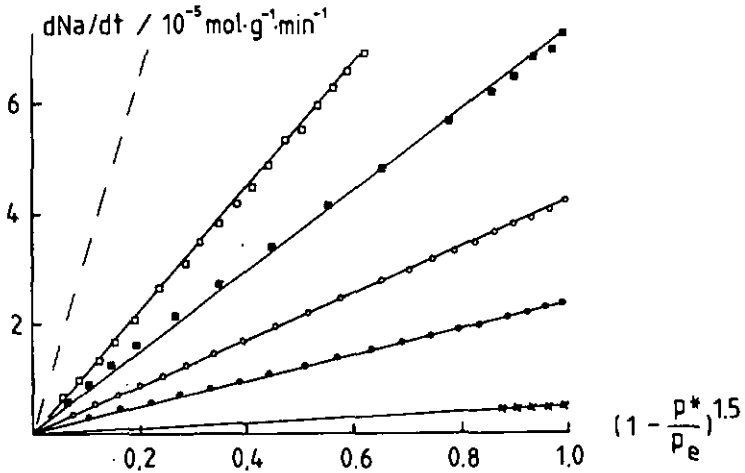


Fig. 5.4. Transformées selon le modèle (5.21) des cinétiques de la figure 5.3., les rapports des pressions partielles $p_{N_2}/p_{CH_2Cl_2}$ sont

- (----) 0.00
- (□) 0.25
- (■) 0.50
- (○) 1.00
- (●) 2.00
- (x) 9.00

PARTIE EXPERIMENTALE

6. DESCRIPTION TECHNIQUE

6.1. Adsorption statique

L'appareil destiné à l'adsorption statique selon la méthode gravimétrique est du type McBAIN représenté à la figure 6.1.

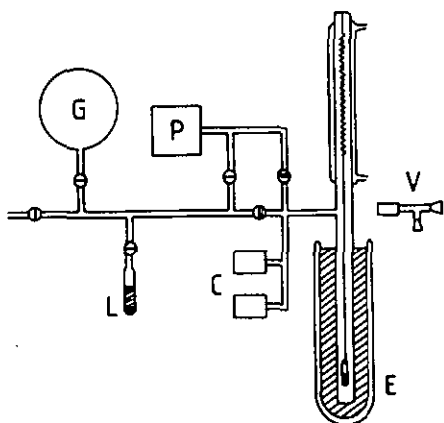


Fig. 6.1. Représentation schématique de l'appareil d'adsorption gravimétrique gaz-solide.

L'échantillon (E), placé dans une nacelle en quartz, est suspendu à un ressort de quartz thermostatisé. Le solide est ensuite dégazé sous un vide de 10^{-4} - 10^{-6} mmHg obtenu à l'aide d'une pompe turbomoléculaire PFEIFFER TPH 100 (ou d'une pompe à diffusion d'huile EDWARDS E01) placée en série avec une pompe rotative EDWARDS EDM-2 (P).

La pression est mesurée par deux capteurs capacitifs (C) BAROCEL 570 A (10^{-2} -10 et 1-1000 mmHg), reliés à un analyseur analogique OATAMETRICS 1173

complété par un voltmètre digital SOLARTRON 7D45. Les équilibres de pression sont suivis sur un enregistreur potentiométrique SERVOTRACE SEFRAM. Afin d'éviter des variations de température des capteurs capacitifs, ceux-ci sont fixés sur une plaque de cuivre thermostatisée à $37 \pm 0.05^{\circ}\text{C}$. Ainsi, la pression peut être lue avec une précision voisine de 0.5%.

La thermostatisation de l'échantillon est assurée par un bain d'azote liquide (77 K), ou à l'aide d'un thermostat de pont LAUDA GP-D8/17 à circulation d'eau (15-50°C, avec une stabilité de $\pm 0.03^{\circ}\text{C}$). L'allongement des ressorts d0 à la masse adsorbée est suivi au moyen d'une lunette micrométrique LEITZ.

Les gaz (G) et les liquides (L) utilisés sont des provenances suivantes :

- azote : CARBAGAS d'une pureté supérieure à 99.99%
- benzène : MERCK puriss p.a., pureté supérieure à 99%
- les autres liquides sont produits par FLUKA, et sont de qualité puriss, soit d'une pureté supérieure à 99%
- l'eau a été désionisée et distillée dans un appareillage en verre.

L'introduction de la vapeur dans le volume de mesure se fait à l'aide d'une vanne de précision L'AIR LIQUIDE RXA-3, l'étanchéité des différentes sections étant assurée par des vannes L'AIR LIQUIDE X12 ou des robinets à vide en Pyrex SPRINGHAM lubrifiés avec de la graisse APIEZON N.

La quantité adsorbée se calcule par la relation

$$N_a(p,T) = \frac{A_{div} + A_r(p/p_0)}{m_{Cr PM}} \quad (6.1)$$

où Δ div est l'allongement du ressort lu dans la lunette (en divisions), A_r la correction due à la poussée d'Archimède à la pression de saturation p_0 (div), m la masse de solide dégazé (g), C_r la constante de rappel du ressort (div/g) et PM le poids moléculaire de l'adsorbat.

6.2. Cinétiques d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption ont été effectuées sur un appareil de conception générale identique à celui décrit ci-dessus, mais dont le système de pesée est constitué par une microbalance METTLER ME 21 (sensibilité 10^{-7} g) dont la partie mécanique est thermostatée à 35°C .

Une mesure typique débute par le dégazage du charbon à 400°C sous haut vide durant 24h. Cette opération terminée, le volume de mesure est thermostaté à la température de l'expérience, puis le gaz est introduit rapidement jusqu'à la pression choisie. Nous maintenons cette dernière constante, à l'aide d'une vanne de précision, durant toute la durée de l'expérience. La masse adsorbée est relevée en fonction du temps à une fréquence d'une mesure toutes les 30 s au début, jusqu'à une toutes les 5 min à la fin de la cinétique, ce qui représente environ 50 mesures par cinétique.

6.3. Calorimétrie d'immersion

Le calorimètre dans lequel nous avons mesuré les enthalpies d'immersion est du type CALVET, et a été construit dans ce laboratoire par le Dr. PERRET. Il mesure le flux thermique s'écoulant entre le système étudié et sa masse

isotherme. Une coupe du calorimètre et de la tige intérieure est représentée à la figure 6.2.

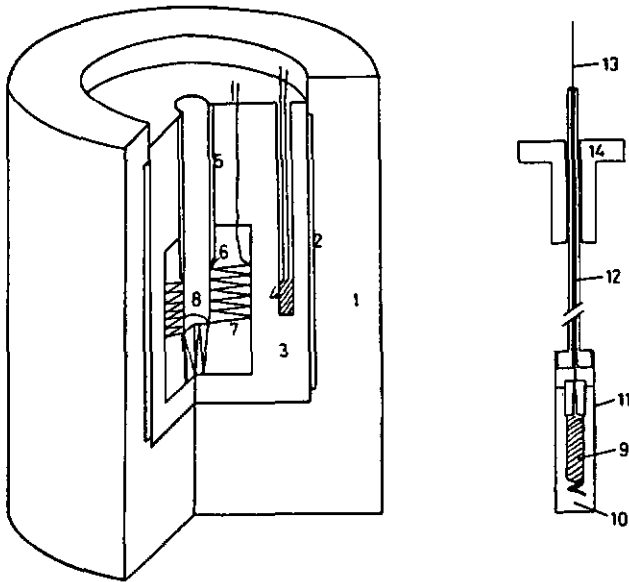


Fig. 6.2. Schéma du calorimètre CALVET utilisé pour la mesure des enthalpies d'immersion.

Le corps du calorimètre (3), entouré d'un corps de chauffe de 80 Ohms (2) et d'une enceinte isolante (1), est constitué par une masse de 5 kg de poudre de cuivre. Une résistance de platine mesure la température de l'ensemble (4). La partie flux-métrique est formée de 200 thermocouples cuivre-constantan (7) répartis par moitié sur les parois de la masse isotherme et sur l'endroit de mesure. La f.e.m. engendrée par une différence de température entre l'extérieur et l'intérieur est directement proportionnelle à la quantité de chaleur dégagée au centre du calorimètre (8). Un tube de verre (5) et un joint

métal-verre (6) assurent le passage entre le centre et l'extérieur.

La tige contenant le solide, scellé sous vide dans une ampoule de verre (9), et le liquide (10), est constituée d'une cellule en laiton de 8 cm³ (11) et d'un tube en acier inoxydable terminé par un pas de vis (12). La tige intérieure (13) sur laquelle est fixé le solide est également en acier inoxydable. L'isolation vers l'extérieur de cette partie est assurée par un bouchon en téflon (14).

La calibration du calorimètre a été faite électriquement au moyen d'une résistance de 100 Ohms placée à l'endroit où se trouve normalement le solide (9). La réponse des thermocouples est d'environ 4.3 mV/°C, et la limite de sensibilité de 90 mJ environ.

Les enthalpies qu'on mesure sont obtenues par intégration du signal donné par les thermocouples. Deux circuits sont nécessaires au bon fonctionnement du calorimètre :

- le premier est celui de régulation de la température. La stabilité thermique est obtenue au moyen d'un régulateur électronique à sortie discontinue BBC GTR 210, commandé par une résistance de platine Pt 100.
- Le deuxième circuit sert à amplifier le signal des thermocouples par l'intermédiaire d'un micromètre PHILIPS PM 2436 qui, grâce à une sortie analogique de 5 V, nous permet d'enregistrer graphiquement la variation du flux thermique sur un traceur SERVOTRACE SEFRAM. Un exemple typique de thermogramme est représenté à la figure 6.3.

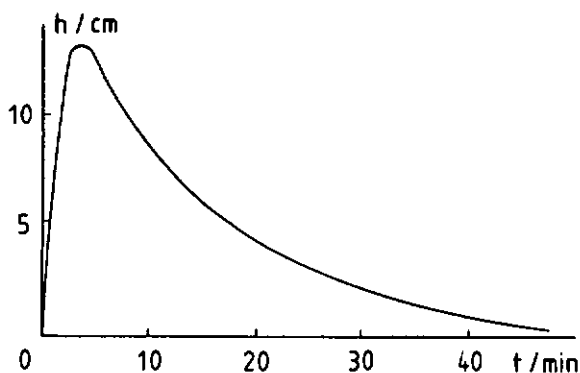


Fig. 6.3. Thermogramme caractéristique résultant de la mesure d'une enthalpie d'immersion à 34°C.

Le calcul de l'énergie dégagée se fait par

$$-\Delta H_i = S_{pic} / m f_c \quad (6.2)$$

où f_c est le facteur de calibration du calorimètre (cm^2/J).

6.4. Calibrations du calorimètre

Toute série de mesures calorimétriques doit être précédée d'une calibration du calorimètre. Ceci peut se faire de deux manières : électriquement au moyen d'une résistance chauffante immergée dans un liquide, ou par immersion de solides de référence parfaitement connus et décrits dans la littérature. Nous avons utilisé ces deux méthodes, afin d'étalonner au mieux notre appareil.

En premier lieu, nous avons immergé la résistance électrique de 100 Ohms dans deux liquides organiques, benzène et ter-butyl-benzène, et dans l'eau, et placé le tout dans le calorimètre. Après avoir fourni à la cellule une certaine quantité d'énergie, et après intégration des thermogrammes obtenus, nous avons trouvé les facteurs de proportionnalité entre la chaleur dégagée et la surface du pic résumés dans le tableau 6.1.

Tableau 6.1. Calibrations électriques du calorimètre à 34°C.

Liquide	Nombre de mesures	Facteur de proportionnalité / cm^2/J
C_6H_6	25	6.35 ± 0.08
t-BB	12	6.33 ± 0.07
H_2O	22	6.23 ± 0.08

Nous avons choisi de mesurer la surface des thermogrammes délimitée par la courbe enregistrée et l'axe des abscisses, par la méthode dite des trapèzes, en opérant centimètre par centimètre (millimètre par millimètre dans la région du maximum), ce qui représente environ 80-100 points par courbe.

Nous avons ensuite immergé des solides dont le dégagement de chaleur dans certains liquides était bien connu, afin de vérifier l'exactitude des calibrations électriques. Nous avons obtenu les résultats résumés dans le tableau 6.2. de la page suivante.

Comme nous pouvons le constater, l'accord entre nos propres mesures et les valeurs citées dans la littérature est bon.

Tableau 6.2. Immersions de solides de référence à 34°C.

Solide	Liquide	$-\Delta H_i \text{ exp}$	$-\Delta H_i \text{ litt}$
		J/g	
Cabosil M5	C_6H_6	21.7	21.0 [108,109]
Vulcan-3	C_6H_6	7.7	7.8 [82]
U-02	C_6H_6	116.6	117.3 [36]

6.5. Pré-adsorption à un taux de remplissage connu

La pré-adsorption s'effectue dans un appareil de type volumétrique semblable à celui de la figure 6.4.

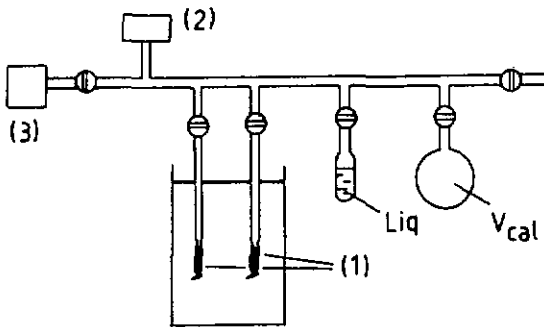


Fig. 6.4. Appareil volumétrique utilisé pour la pré-adsorption à une température choisie.

La pression de gaz p pour laquelle le taux de remplissage vaut θ peut être calculée à partir de la relation

$$p = p_0 \exp \left[- \frac{2.303 \theta}{\sqrt{B} T} \ln^{1/2}(1/\theta) \right] \quad (6.3)$$

Les ampoules d'immersion sont scellées à l'appareil (1), puis le solide est dégazé sous vide à 400°C . Nous établissons ensuite la pression calculée au-dessus de l'échantillon thermostatisé dans un bain d'eau, puis scellons l'ampoule après équilibre. La lecture de la pression se fait à l'aide d'un capteur capacitif BAROCEL 590 (2) relié à un voltmètre digital SOLARTRON 7045. Le groupe de pompage est composé d'une pompe rotative EOWAROS ES 50 et d'une pompe à diffusion d'huile EOWAROS E01. L'immersion a lieu selon le schéma décrit plus haut.

6.6. Détermination des coefficients d'expansion thermique

Les coefficients d'expansion thermique entrant dans la relation (3.9) du calcul des enthalpies d'immersion ne sont pas tabulés pour tous les liquides que nous avons utilisés. C'est pourquoi nous avons eu recours à la méthode décrite ici pour leur détermination. Dans le but d'introduire dans (3.9) le coefficient d'expansion thermique de la phase adsorbée elle-même, au lieu de celui du liquide, ce principe de mesure a également été utilisé en présence de charbon.

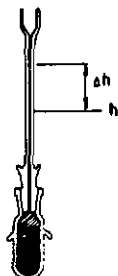


Fig. 6.5. Pycnomètre utilisé pour la détermination des coefficients d'expansion thermique.

Le picnomètre (représenté à la figure 6.5.) est composé d'un réservoir de 5 ml et d'un capillaire rodé de 10 cm de longueur, maintenus ensemble par deux ressorts métalliques. La détermination du diamètre du capillaire se fait en y introduisant une quantité de mercure connue par pesée, dont nous mesurons la longueur. Après avoir rempli le picnomètre de liquide, nous le plongeons dans un bain thermostatique d'eau stabilisé au 1/1000 de degré. Cette stabilité est obtenue grâce à un relais électrique JULABO TST II, commandé par un thermomètre à contact (échelle de 0 à 50°C), enclenchant un corps de chauffe de 40 W seulement. La réfrigération est assurée par un serpentin de cuivre (2 spires de 5 cm de diamètre) dans lequel coule un très faible débit d'eau froide (5 ml/min). La lecture de la température se fait sur un thermomètre de BECKMANN ayant une échelle de 5°C graduée tous les 1/100 de degré, à l'aide d'un cathétomètre.

A chaque augmentation, ou diminution, de température correspond une différence de hauteur Δh du liquide dans le capillaire, mesurée à l'aide d'un cathétomètre. Le coefficient d'expansion thermique du liquide se calcule par la relation

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\Delta V}{\Delta T} \right) \quad (6.4)$$

et a les dimensions de l'inverse d'une température (deg^{-1}). Pour le liquide adsorbé, la relation devient

$$\Delta V = \alpha_{\text{liq}} V_{\text{liq}}^0 \Delta T + \alpha_{\text{ads}} V_{\text{ads}} \Delta T$$

$$\alpha_{\text{ads}} = \left(\frac{\Delta V}{\Delta T} - \alpha_{\text{liq}} V_{\text{liq}}^0 \right) / V_{\text{ads}} \quad (6.5)$$

6.7. Oxydation et réduction des charbons actifs

Pour l'étude des isothermes et des enthalpies d'immersion dans l'eau, il est nécessaire d'avoir des charbons actifs ayant des contenus différents en oxydes de surface. Dans ce but, les solides de départ peuvent être traités de façon à augmenter ou à diminuer leur teneur en oxygène.

La méthode d'oxydation choisie est celle décrite par PURI [102] pour les graphites. Nous plaçons 2,5 g de charbon actif dégazé dans une solution 0,1 N de sulfate cérique dans H_2SO_4 2N, et laissons sous agitation mécanique durant 48 heures. Ensuite, nous filtrons et lavons à l'eau (3-5 l, par portions de 500 ml) jusqu'à ce que les eaux de lavage soient exemptes de sulfate (vérification avec une solution d'acétate de plomb). Le solide est ensuite séché durant 2 heures sous air à $130^{\circ}C$ dans une étuve.

Cette manière de procéder étant très efficace et n'altérant nullement la structure du solide, elle a été préférée à l'oxydation à l'eau oxygénée ou à l'acide nitrique concentré.

Les réductions des groupes de surface ont été effectuées dans un appareil semblable à celui qui est représenté à la figure 6.4. . Le solide doit être préalablement dégazé sous vide, puis nous introduisons à température ambiante 1 atm d'hydrogène dans l'appareil. Nous portons la température à $650^{\circ}C$ et laissons sous ces conditions durant 8 heures. Nous remplaçons ensuite l'hydrogène par de l'azote, et le solide peut être soumis aux études structurales et calorimétriques.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

7. IMMERSION DANS DES LIQUIDES ORGANIQUES

La relation dont nous voulons vérifier la validité est la suivante pour les charbons actifs,

$$-\Delta H_1 \text{ (J/g)} = \frac{\beta \cdot E_0 W_0 \sqrt{\pi}}{2V_m} (1 + \alpha T) \quad (3.9)''$$

Les différents paramètres entrant dans cette relation caractérisent complètement le système adsorbat-adsorbant. W_0 et E_0 sont respectivement le volume de micropores (cm^3/g) et l'énergie caractéristique (J/mol) du solide. Le liquide est défini par les trois grandeurs physiques suivantes : son coefficient d'affinité β , son volume molaire V_m à la température T , et son coefficient d'expansion thermique α .

7.1. Grandeurs structurales des solides

Les charbons actifs sont caractérisés principalement par les deux grandeurs physiques W_0 et E_0 (respectivement B de l'équation DR). Chacun des solides que nous avons utilisés a été préalablement étudié par adsorption statique, à l'aide d'un ou de plusieurs adsorbats. Les paramètres que nous avons obtenus sont résumés dans l'annexe I de la page 147.

Comme nous l'avons déjà signalé plus haut, l'enthalpie d'immersion mesurée est la somme des contributions des micropores et de la surface non-microporeuse. La relation (3.9)'' ne donnant que la chaleur dégagée dans les micropores, la vérification de cette loi se fera en soustrayant à l'enthalpie

expérimentale mesurée la contribution énergétique de la surface non-microporeuse, qui vaut $S_{ext} h_i$. Les valeurs de h_i , l'enthalpie d'immersion d'un mètre carré de surface ouverte, sont celles mentionnées au chapitre 4.4. Les surfaces externes des différents solides figurent dans le tableau de l'annexe I.

7.2. Constantes physiques des adsorbats

Il est nécessaire de connaître un certain nombre de paramètres de l'adsorbat pour la mesure des isothermes d'adsorption ainsi que pour la calorimétrie d'immersion. Nous les résumons dans l'annexe II de la page 148. Ces constantes ont été tirées de la littérature [48, 103-107] et, dans certains cas, mesurées par nos soins.

En ce qui concerne le coefficient d'expansion thermique, nous avons essayé de déterminer celui de la phase adsorbée elle-même, selon la méthode décrite plus haut (chapitre 6.6.). Dans les calculs nous avons négligé les coefficients d'expansion du verre ($3.2 \cdot 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$) et du charbon ($0.6 \cdot 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$).

La relation permettant de calculer le coefficient d'expansion thermique de la phase adsorbée est

$$\alpha_{ads} = \left(\frac{\Delta V}{\Delta T} - \alpha_{liq} V_{liq}^0 \right) / V_{ads} \quad (6.4)$$

où α_{liq} est le coefficient d'expansion du liquide pur, V_{liq}^0 le volume de liquide non adsorbé, V_{ads} le volume adsorbé dans les micropores ($= W_0 m$).

Après avoir effectué quelques mesures d'expansion de liquides purs afin d'optimiser les conditions expérimentales et de vérifier la précision de la méthode, nous avons obtenu les coefficients d'expansion thermique de liquides adsorbés résumés dans le tableau 7.4. .

Tableau 7.4. Coefficients d'expansion thermique de divers liquides dans l'état adsorbé, à 20°C (10^{-3} deg⁻¹).

Liquide	α_{liq}	α_{ads} sur		
		U-02	F-02	N-125
C ₆ H ₆	1.240	0.855	0.898	0.882
CCl ₄	1.220	0.952	0.916	1.009
CH ₃ OH	1.168	-	-	0.970
H ₂ O	0.207	0.735	0.620	0.579

Nous constatons que les trois adsorbats organiques subissent une diminution relativement importante (15 à 30 %) de leur coefficient d'expansion thermique par rapport au liquide. En conséquence, le volume molaire doit, lui aussi, subir une modification sensible par rapport au liquide pur, aux températures assez éloignées de la température de fusion. Cependant, il ne nous a pas été possible, jusqu'à présent, de mesurer cette différence avec une précision suffisante. L'examen de la relation (3.9)" montre que de faibles variations dans V_m et α se compensent. Nous avons par conséquent décidé d'utiliser les constantes physiques des liquides purs pour le calcul des enthalpies d'immersion.

Le cas de l'eau est également très particulier, et il nous paraît intéressant de le mentionner ici, bien que les relations (3.9) ne s'appliquent pas à ce liquide. Comme le montre le tableau 7.4., l'eau adsorbée subit un phénomène

inverse de celui des liquides organiques : à 20°C, par exemple, le coefficient d'expansion thermique α_{ads} est le triple de celui du liquide pur. Son comportement entre 0 et 20°C est illustré par la figure 7.1. . Le principal enseignement que nous tirons de ces mesures est que la densité de l'eau adsorbée diminue régulièrement avec la température. Le maximum de densité à 4°C, observé pour l'eau pure, ne semble pas se produire dans l'état adsorbé.

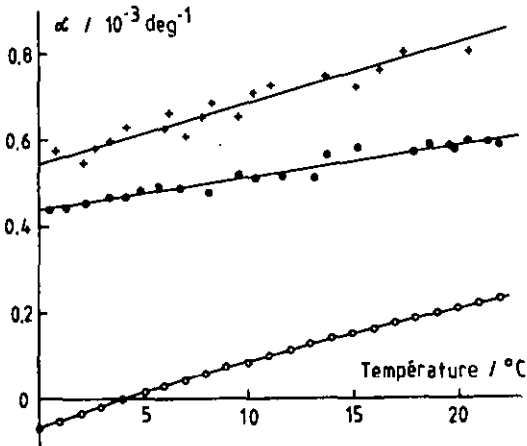


Fig. 7.1. Variation du coefficient d'expansion thermique de l'eau adsorbée sur divers charbons actifs, entre 0 et 20°C,

(o) eau pure

(●) eau adsorbée sur N-125

(+) eau adsorbée sur Carbosieve

7.3. Vérification de la relation proposée

Différentes expressions ont été proposées pour relier directement l'enthalpie d'immersion à la surface d'un solide. Si ce dernier ne présente pas de microporosité, une proportionnalité directe peut être appliquée, à condition de connaître la chaleur dégagée par unité de surface de même type énergétique. Cependant, dans le cas des charbons actifs, ce principe n'est pas valable, en raison de la grande variété des énergies caractéristiques E_0 des charbons microporeux (15-30 kJ/mol). De plus, la présence d'une surface externe, énergétiquement différente, contribue également au dégagement de chaleur.

La relation théorique (3.9) dit que

L'enthalpie d'immersion de charbons microporeux différents dans un même liquide est directement proportionnelle à leur énergie caractéristique.

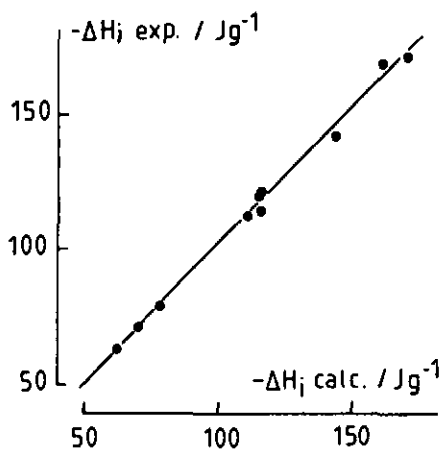
Pour illustrer et vérifier ce fait, un des buts de ce travail, nous avons immergé 10 charbons dans du benzène, et comparé le dégagement de chaleur qui en est résulté, à l'enthalpie d'immersion calculée selon la relation (3.9)". Les résultats que nous avons obtenus sont résumés dans le tableau 7.5. et sont représentés graphiquement à la figure 7.2.

Comme on peut le voir, la validité de la relation (3.9) est clairement démontrée pour l'immersion dans le benzène. En effet, la représentation des enthalpies d'immersion expérimentales, corrigées pour la contribution de la surface externe, en fonction des enthalpies calculées, conduit à une pente de 1,015. L'écart entre les deux séries de valeurs est donc de 1.5% .

Tableau 7.5. Enthalpies d'immersion expérimentales corrigées et calculées pour divers charbons dans le benzène (T=307 K).

Solide	$-\Delta H_i \text{ exp} / \text{J/g}$		$-\Delta H_i \text{ calc} / \text{J/g}$
	mesurée	corrigée	
MSC-5	62.9	62.9	62.3
MSC-5 réduit	70.7	70.7	69.6
Carbosieve	171.3	171.3	170.6
U-02 initial	126.9	114.1	116.2
U-02 suractivé	124.9	112.1	111.1
U-02 lavé HCl	132.8	120.0	116.2
U-02 élargi	133.2	121.4	116.2
F-02	172.9	168.8	161.8
N-125	160.2	142.3	143.8
FA	91.6	79.1	77.9

Fig. 7.2. Représentation graphique des valeurs du tableau 7.5.



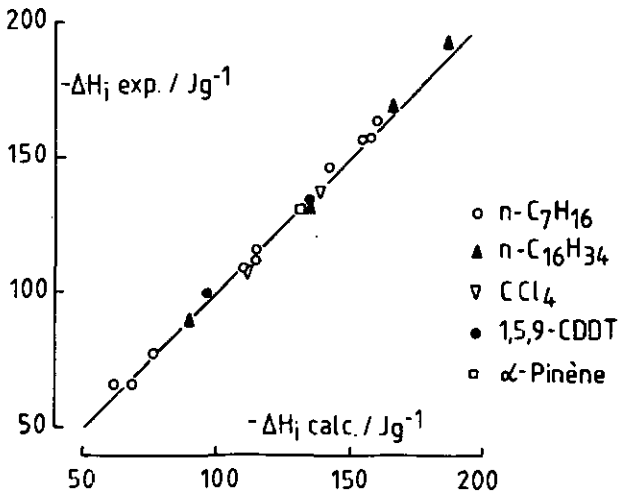
La validité de la relation que nous proposons a également été vérifiée pour de nombreux autres liquides, pour lesquels nous mentionnons simplement la pente de la représentation graphique 7.3. :

Tableau 7.6. Autres liquides utilisés pour la vérification de la validité de la relation (3.9)".

Liquide	nbre de solides	pente
n-C ₇ H ₁₆	10	1.007
n-C ₁₆ H ₃₄	4	1.004
CCl ₄	2	0.982
1,5,9-CDDT *	2	1.018
α-pinène	1	1.005

*CDDT = cyclododécatriène

Fig. 7.3. Comparaison des enthalpies expérimentales corrigées et des enthalpies calculées pour différents liquides.



Lorsqu'un charbon présente des propriétés de tamis vis-à-vis d'une molécule donnée, la proportionnalité entre ΔH_i et E_0 n'est plus suivie. En effet, nous avons constaté, à de nombreuses reprises, que le liquide ne remplissait pas complètement le volume de micropores du solide. La comparaison des enthalpies calculées et mesurées permet de déceler immédiatement l'effet de tamis, comme l'illustrent les résultats du tableau 7.7. :

Tableau 7.7. Effet tamis observé pour l'immersion du charbon MSC-5.

Liquide	$-\Delta H_i$ / J/g		exp/calc
	exp.	calc.	
CCl_4	2.6	60.0	0.04
DMMP *	1.7	56.2	0.03
1,5,9-CODT	2.9	51.8	0.06
n-C ₁₆ H ₃₄	25.4	72.0	0.35
cyclo-C ₆ H ₁₂	6.2	53.0	0.12
C ₆ H ₆	62.9	62.3	1.01

* DMMP = diméthylméthylphosphonate

Le cas du charbon MSC-5 est particulièrement révélateur et ne laisse aucun doute sur ses propriétés de tamis moléculaire. Les molécules de benzène remplissent complètement le volume disponible, alors que les molécules plus volumineuses n'entrent que très faiblement dans la structure poreuse. Un tel phénomène observé par la mesure des enthalpies d'immersion a déjà été décrit par BARTON et al. [110] pour un charbon préparé par pyrolyse de SARAN A. Les auteurs immergent le solide dans des liquides contenant un nombre croissant de groupes méthyles, et constatent une rapide diminution de l'enthalpie d'immersion en fonction du volume molaire du liquide. Il nous semble plus judicieux de représenter la variation de ΔH_i en fonction du diamètre de

projection de la molécule, mais ce dernier est très difficilement calculable. Le cas du n-hexadécane est un exemple intéressant : il a le volume molaire le plus élevé des liquides mentionnés dans le tableau 7.7., mais il remplit néanmoins 35% du volume des micropores, alors que CCl_4 , dont le volume molaire est trois fois plus faible, n'en remplit que le 4%. Se servir de volumes molaires n'est donc valable que pour des composés ayant des structures semblables, comme c'est le cas dans l'expérience de BARTON.

La comparaison de ΔH_i calculé et ΔH_i expérimental devient particulièrement importante lorsque l'effet de tamis est moins prononcé. Dans ce cas, on peut estimer, avec une bonne précision, le volume effectivement accessible à l'adsorbât considéré. En tenant compte de la correction pour la surface externe, on obtient finalement les volumes W'_0 du tableau 7.8. :

Tableau 7.8. Effet de tamis faiblement marqué.

Solide	$W_0(\text{N}_2)$ cm^3/g	Liquide	$-\Delta H_i / \text{J/g}$		exp/calc	W'_0 cm^3/g
			exp	calc		
N-125	0.64	2,5-NBD *	146.6	202.2	0.73	0.46
		DMMP	138.8	202.6	0.69	0.44
Carbosieve	0.51	CCl_4	131.3	164.6	0.80	0.41
		2,5-NBD	162.7	239.8	0.68	0.35
F-02	0.64	2,5-NBD	152.8	227.5	0.67	0.43

* NBD = norbornadiène ou bicyclo[2,2,1]-hepta-2,5-diène

Dans de tels cas, si nous ne disposons pas d'une bonne évaluation, seule l'isotherme complète pourrait mettre en évidence ces phénomènes d'exclusion partielle.

7.4. Cas des zéolithes

Nous avons vu (chapitre 3.1.) que la relation (3.9) est valable pour l'immersion de charbons actifs, pour lesquels $n=2$ dans l'équation de OUBININ-ASTAKHOV. Cependant, sur la base des relations (3.3) et (3.5)', il est possible de tirer une relation permettant de calculer l'enthalpie d'immersion pour d'autres valeurs de n ,

$$-\Delta H_i \text{ (J/g)} = \frac{B E_o W_o}{V_m} \int_0^1 [(\ln 1/\theta)^{1/n} + (\frac{\alpha T}{n})(\ln 1/\theta)^{(1/n)-1}] d\theta \quad (7.1)$$

A l'aide des valeurs tabulées de la fonction gamma [103], et de la relation

$$\Gamma(1/j) = j \Gamma(\frac{j+1}{j}) \quad (7.2)$$

on obtient l'équation générale ci-dessous, valable pour tout n , entier ou non :

$$-\Delta H_i \text{ (J/g)} = \frac{B E_o W_o}{V_m} (1 + \alpha T) \Gamma(\frac{n+1}{n}) \quad (7.3)$$

La relation (3.9)" correspond au cas où $n=2$ pour lequel $\Gamma(3/2)$ vaut $\sqrt{\pi}/2$.

Pour n variant de 1 à 6, on obtient

n	$\Gamma(n+1/n)$	n	$\Gamma(n+1/n)$
1	1.0000	4	0.9064
2	0.8862	5	0.9182
3	0.8930	6	0.9277

Nous avons choisi de tester la relation générale (7.3) en immergeant des zéolithes, pour lesquels n varie de 3 à 5 [23]. Dans un premier temps, il s'agissait de déterminer par adsorption statique la valeur de ce paramètre et des grandeurs E_0 et W_0 de l'équation DA.

Pour le calcul de n , nous avons utilisé la méthode décrite au chapitre 2.4., une représentation de $\ln \ln(W_0/W)$ en fonction de $\ln RT \ln(p_0/p)$, de pente égale à n . Il est également intéressant d'observer la variation de n avec la pression relative. Dans le cas des charbons actifs, on pouvait noter un "palier" (figure 2.1.b) à une valeur proche de 2 que l'on devait, en principe, retrouver à une valeur différente de n pour les zéolithes. Or la figure 7.4. révèle un comportement différent dont il n'est pas possible de tirer une valeur moyenne de n .

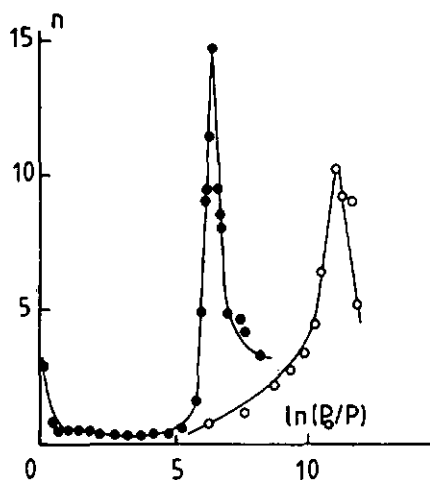


Fig. 7.4. Variation de n en fonction de $\ln(p_0/p)$ pour
(●) $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ sur UC-5A à 20°C
(○) C_6H_6 sur UC-13X à 20°C .

Le phénomène est identique dans le cas de l'adsorption de benzène sur Na-X (figures 7.5. a et b), qui permet également de constater que la représentation de DUBININ-ASTAKHOV pour $n=3$ n'est absolument pas linéaire.

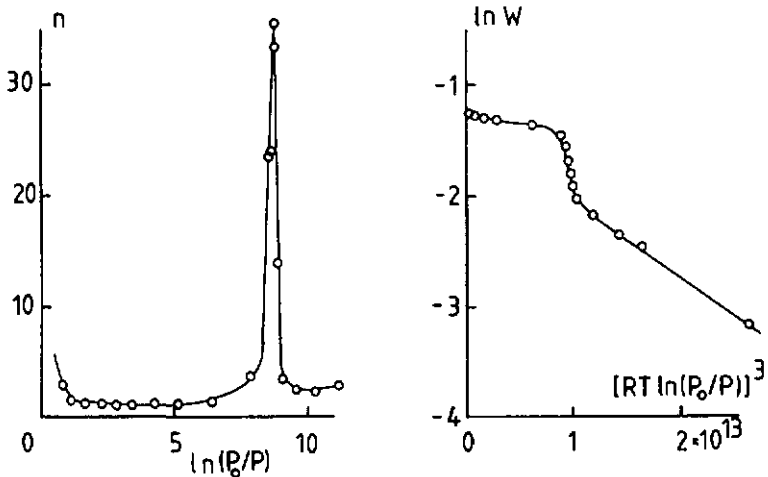


Fig. 7.5. Adsorption de benzène sur le zéolithe Na-X à 293 K,

a) variation de n en fonction de $\ln(p_0/p)$

b) représentation DA pour $n=3$.

La relation (2.20) dit

$$\ln \ln(W_0/W) = n \ln A - n \ln \beta E_0 \quad (2.20)$$

rendant possible l'obtention de βE_0 , nécessaire pour calculer l'enthalpie d'immersion, à l'ordonnée à l'origine des représentations graphiques de $\ln \ln(W_0/W)$ en fonction de $\ln A$. Il est surprenant de constater que βE_0 est constant dans le domaine où la variation de n passe par un maximum, aux faibles pressions. Au-delà, βE_0 augmente pour atteindre des valeurs de plus de 10^3 kJ/mol aux pressions élevées.

Pour les raisons décrites ci-dessus, il n'a pas été possible de calculer les enthalpies d'immersion de nos échantillons avec toute la précision voulue. Ces solides sont de provenance industrielle, et l'analyse de nos résultats d'adsorption statique montre que la relation de OUBININ-ASTAKHOV ne semble pas applicable à ces échantillons, et a fortiori la relation (7.3). Nous résumons malgré tout les mesures calorimétriques que nous avons faites dans divers liquides, et les enthalpies d'immersion calculées en utilisant $n = 2$.

Solide	Liquide	$-\Delta H_1$ / J/g	
		exp	calc
Na-X	C_6H_6	151.8	193.3
UC-5A	$n-C_6H_{14}$	47.4	85.2
	$n-C_7H_{16}$	67.9	68.5
	CH_2Cl_2	110.2	114.9
UC-13X	C_6H_6	104.9	110.0
	$n-C_6H_{14}$	72.4	98.2
	CH_2Cl_2	154.5	162.6

Tableau 7.9. Enthalpies d'immersion des zéolithes dans divers liquides.

7.5. Application : mesure de la surface externe d'un charbon actif

7.5.1. Décomposition de l'isotherme totale

Les charbons actifs sont caractérisés par leur volume de micropores, ainsi que par leur surface non-microporeuse qui peut atteindre $200 \text{ m}^2/\text{g}$. Cette surface correspond pratiquement aux parois des méso- et macropores. Nous l'appellerons la surface externe, par opposition à la surface géométrique des micropores. On la détermine traditionnellement par les différentes

techniques que nous avons décrites plus haut :

- la comparaison des isothermes d'adsorption avec des isothermes obtenues sur des solides non-poreux (courbes-t et $-\alpha_s$),
- la méthode directe de GREGG-LANGFORD,
- la méthode du "t/F" de DUBININ et KADLEC,
- le calcul de la distribution des mésopores, basée sur la désorption.

Nous avons développé deux nouvelles méthodes, permettant d'obtenir la surface externe S_{ext} [111].

La première dérive directement de l'isotherme d'adsorption de n'importe quelle vapeur ou gaz sur le solide : on y effectue une représentation BET de l'isotherme résiduelle représentant la différence entre l'isotherme expérimentale (totale) et la contribution provenant strictement des micropores. Cette dernière est exprimée par l'isotherme de DUBININ-RADUSHKEVICH.

La deuxième méthode est basée sur la comparaison des enthalpies d'immersion mesurée et calculée. La différence correspond, en principe, à la surface externe.

L'avantage principal du premier procédé sur les méthodes traditionnelles réside dans son applicabilité à tous les adsorbats, à la seule condition (mais non restrictive) de connaître leur surface moléculaire. D'autre part, aucune hypothèse n'est faite a priori, comme c'est le cas pour les courbes-t et t/F, au sujet de la valeur du paramètre c de l'équation du BET. En effet, une analyse des valeurs de t tabulées par DUBININ et KADLEC [80] montre que $c = 88$ pour l'isotherme de référence à l'azote, et 35 pour celle au benzène. Or la décomposition des isothermes conduit à une faible valeur de c dans les 2 cas.

Afin de déterminer l'influence de c sur les surfaces obtenues, nous avons calculé les quantités adsorbées, par la relation du 8ET, pour des pressions identiques, en utilisant $c=88$ et $c=20$ (cette dernière valeur est une valeur maximale obtenue par la décomposition des isothermes). Nous avons constaté que, dans le domaine de pressions relatives $0.05 - 0.35$, c'est-à-dire le domaine de validité de l'équation du 8ET,

$$Na(c=88) = 0.88 Na(c=20) \quad (7.4)$$

Cela signifie que les surfaces externes mesurées par les méthodes des courbes- t et $-t/F$ sont, en fait, environ 13% plus petites que leur valeur réelle.

D'autre part, appliquées à des solides microporeux, ces méthodes peuvent conduire à des courbes- t sans domaine de linéarité. C'est le cas pour l'adsorption de N_2 sur U-02, sur lequel a préalablement été adsorbé du benzène de manière à augmenter la proportion de surface externe face à celle des micropores. L'expérience montre que, dans ce cas, la meilleure approximation consiste à tracer la tangente à la courbe- t passant par Na_0 ou W_0 sur l'ordonnée.

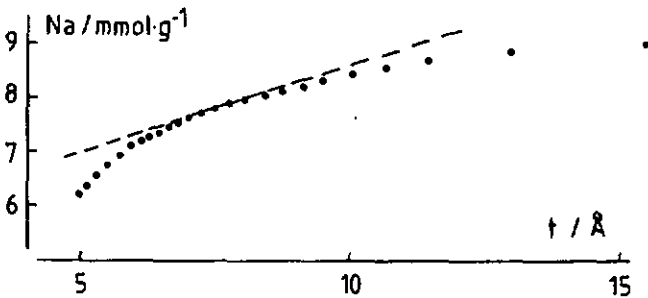


Fig. 7.6. Courbe- t de l'isotherme d'adsorption de N_2 sur U-02 après pré-adsorption de C_6H_6 et refroidissement à 77 K.

Comme le montre la figure 7.7. ci-dessous, nous constatons que, même pour ces systèmes, la représentation BET de l'isotherme résiduelle sur la surface externe permet de calculer aisément l'aire non-microporeuse.

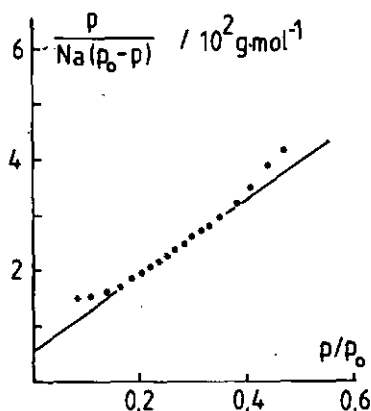


Fig. 7.7. Représentation BET de l'adsorption de N_2 à 77 K sur la surface externe du charbon U-02.

Il est également incorrect de calculer la surface externe d'un solide microporeux en soustrayant, à la surface BET totale, la surface des micropores.

Par nos calculs, nous avons constaté dans de nombreux cas que la surface calculée par traitement BET de l'isotherme expérimentale est plus faible (10-20%) que la somme des surfaces microporeuse et non-microporeuse. Ces observations portent notamment sur les charbons actifs, des ciments [112], des calcites [113] et des montmorillonites [49].

Nous avons également examiné le cas d'une isotherme d'adsorption théorique obtenue sur la base de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ de micropores et d'une surface externe variable. Pour la partie microporeuse, nous avons utilisé les constantes

suivantes dans l'équation DR : $E_o = 20$ kJ/mol, $T = 76.9$ K, $\beta = 0.334$ (N_2). La valeur de c sur la surface externe a été fixée à 20. Les paramètres obtenus par le calcul en retour sont résumés dans le tableau 7.10. .

Tableau 7.10. Paramètres obtenus par calcul en retour sur les isothermes théoriques.

S_{ext}	0	10	20	50	100	150	200	500
S_{mi}	100	102	104	102	104	101	101	104
E_o	20.0	19.8	19.7	19.8	19.6	19.9	19.9	19.8
S_{ext}	-	9	18	49	98	150	199	498
c_{ext}	-	14	13	18.2	17.9	19.7	19.6	19.7
S_{BET}	-	94	99	120	163	208	257	554
diff. %	-	14.9	17.6	20.3	18.6	16.8	14.3	7.6

La figure 7.8. montre la variation de la différence entre la surface effective et la surface BET, en fonction du rapport S_{ext}/S_{mi} . L'erreur commise sur la surface totale passe par un maximum lorsque la surface non-microporeuse représente environ 1/2 de la surface totale.

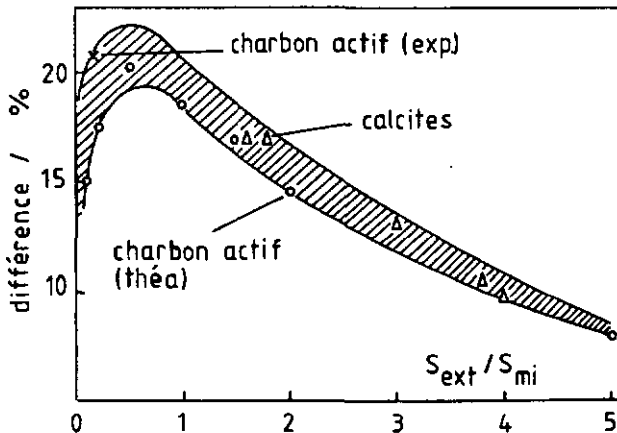


Fig. 7.8.

Isothermes
théoriques :
différence entre
 S_{tot} et S_{BET}

7.5.2. Décomposition de l'enthalpie d'immersion

Le principe de la décomposition de l'enthalpie d'immersion expérimentale est identique à la méthode décrite ci-dessus. En effet, la valeur expérimentale est la somme des contributions des micropores et de la surface externe.

L'énergie provenant des micropores peut être calculée à l'aide de la relation (3.9)", et soustraite à l'enthalpie mesurée. La différence, divisée par la chaleur d'immersion standard h_i d'une unité de surface ouverte de même nature chimique, donne la surface non-microporeuse S_{ext} ,

$$\Delta H_{i \text{ ext}} = \Delta H_{i \text{ mi}} + h_i S_{ext} \quad (7.5)$$

Cette méthode est avant tout complémentaire aux méthodes traditionnelles pour la détermination de la surface externe. Elle repose sur l'interaction solide-liquide, alors que les méthodes habituelles sont basées sur les interactions solide-gaz. C'est principalement en cela que réside son intérêt, et également en sa rapidité, comparée à l'adsorption solide-gaz, pour laquelle les équilibres de poids et de pression sont souvent très longs.

Les principaux inconvénients de cette méthode sont :

- (1) la précision sur S_{ext} , voisine de $\pm 10\%$ dans notre cas. Elle est due au fait que l'interaction entre le liquide et la surface externe ne représente qu'une faible contribution de l'enthalpie d'immersion totale. Les mesures des enthalpies d'immersion se font avec une précision voisine de $\pm 2\%$. Si la surface externe représente 20% de la surface totale, l'erreur sur sa détermination sera de $\pm 10\%$.
- (2) L'apparition d'un effet de tamis, discuté plus haut, qui empêche ou rend difficile le calcul de la contribution énergétique des micropores.

Cet inconvénient peut être éliminé par le choix de liquides dont les molécules pénètrent facilement dans la majorité des micropores.

- (3) La présence d'impuretés dans les solides, solubles dans le liquide choisi, et entraînant une enthalpie de dissolution. L'utilisation d'un liquide polaire et d'un autre non-polaire doit permettre la mise en évidence d'un tel phénomène.

Le tableau 7.11. ci-dessous résume toutes les valeurs de surfaces externes obtenues sur 5 charbons microporeux par les méthodes décrites ci-dessus.

Tableau 7.11. Surfaces externes obtenues par différentes méthodes d'analyse des isothermes d'adsorption, et par calorimétrie d'immersion.

<u>Charbon N-125</u>		
Adsorbant	méthode	$S_{ext} / m^2/g$
n-C ₇ H ₁₆	Immersion	194
n-C ₁₆ H ₃₄	Immersion	176
C ₆ H ₆	Immersion	144
	Immersion après pré-ads. ($\theta=0.1$)	154
	Courbe-t/F de DUBININ et KADLEC	175
N ₂	Distribution de mésoporosité	145
	Courbe-t selon HALSEY	128
N ₂ /C ₆ H ₆	Décomposition de l'isotherme	155
N ₂ /C ₉ H ₂₀	Décomposition de l'isotherme	141
	Moyenne	157 ± 20
<u>Charbon CBA</u>		
N ₂	Distribution de mésoporosité	53
	Courbe-t/F de DUBININ et KADLEC	60
n-C ₇ H ₁₆	Immersion	57
	Moyenne	57 ± 3

<u>Charbon FA</u>		
Adsorbat	méthode	$S_{ext} / m^2/g$
C_6H_6	Immersion	123
	Décomposition de l'isotherme	118
	Courbe-t selon HALSEY	106
	Courbe-t/F de DUBININ et KADLEC	111
N_2	Décomposition de l'isotherme	114
	Courbe-t selon HALSEY	109
	Courbe-t/F de DUBININ et KADLEC	105
$n-C_7H_{16}$	Immersion	112
$n-C_{16}H_{34}$	Immersion	106
	Moyenne	112 ± 6
<u>Charbon U-02</u>		
C_6H_6	Immersion	88
$n-C_7H_{16}$	Immersion	115
$n-C_{16}H_{34}$	Immersion	82
N_2	Courbe-t/F de DUBININ et KADLEC	115
N_2/C_9H_{20}	GREGG-LANGFORD	93
N_2/C_6H_6	Décomposition de l'isotherme	131
	Distribution de mésoporosité	96
	Courbe-t selon HALSEY	115
	Courbe-t/F de DUBININ et KADLEC	108
	Moyenne	105 ± 16
<u>Charbon U-02 suractivé</u>		
C_6H_6	Immersion	156
$n-C_7H_{16}$	Immersion	137
	Moyenne	147 ± 10

7.6. Autre application : changements de structure microporeuse

Comme le mentionnent STOECKLI et al. [36], des changements dans la structure microporeuse d'un charbon actif peuvent être provoqués par l'adsorption de grandes molécules, comme par exemple le ter-butyl-benzène (t-BB) ou le diméthylméthylphosphonate (DMMP). Ces modifications affectent le volume des micropores W_0 et l'énergie caractéristique E_0 . Comme nous allons le voir ci-dessous, les enthalpies d'immersion permettent de déceler ce genre de modifications.

Le solide que nous avons utilisé est le charbon actif U-02. Il a été mis en présence de vapeurs de t-BB et de DMMP dans des dessiccateurs, pendant plusieurs semaines. Nous avons ensuite analysé les deux échantillons, par adsorption gaz-solide et par calorimétrie d'immersion, et obtenu les résultats suivants :

Tableau 7.12. Résultats des isothermes d'adsorption statique sur des solides dont la structure a été modifiée par de grosses molécules.

Solide	W_0 / cm^3/g	E_0 / kJ/mol
U-02 Initial	0.43	20.0
U-02 traité au DMMP	0.47	17.5
U-02 traité au t-BB	0.50	17.1

En comparant les enthalpies d'immersion calculées et mesurées, on remarque (tableau 7.13.) d'une part que la concordance est excellente. D'autre part, le rapport des enthalpies d'immersion du solide de départ et des solides traités est identique au rapport des énergies caractéristiques E_0 des solides.

Tableau 7.13. Enthalpies d'immersion à 307 K du charbon U-02 initial et des solides traités par t-BB et DMMP, corrigées pour $S_{\text{ext}}=105 \text{ m}^2/\text{g}$.

Solide	$-\Delta H_i(\text{DMMP}) / \text{J}/\text{cm}^3$		$-\Delta H_i(\text{t-BB}) / \text{J}/\text{cm}^3$	
	exp	calc	exp	calc
U-02 initial	241.4	244.0	266.3	264.2
U-02 traité DMMP	208.3	213.4	231.9	231.1
U-02 traité t-BB	209.4	208.6	226.8	225.8
ΔH_i	initial/t-BB	1.16		1.15
	initial/DMMP	1.15		1.17
ϵ_0	initial/t-BB		1.17	
	initial/DMMP		1.17	

La connaissance du volume des micropores est suffisante pour calculer l'énergie caractéristique d'un solide par calorimétrie d'immersion, ou pour mettre en évidence le phénomène décrit ici.

B. IMMERSION DANS L'EAU

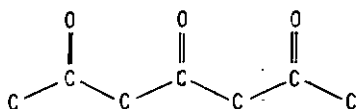
8.1. Oxygène du surface

Les hétérogénéités qui se manifestent sous forme de centres actifs d'adsorption peuvent être d'origine chimique (comme les hydroxyles ou les divers ions qui peuvent être chimisorbés à la surface) ou structurale (comme les arêtes, les marches, les dislocations d'une face cristalline).

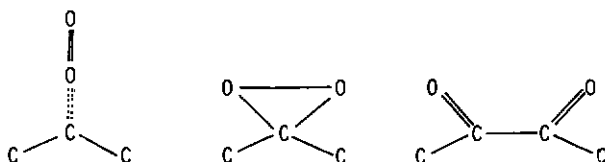
Dans le premier cas, qui nous intéresse, on choisit des adsorbats entrant

facilement en interaction avec les centres actifs. Ce sont surtout des adsorbats polaires, susceptibles de donner lieu à des liaisons-hydrogène avec les hydroxyles de la surface étudiée. L'eau est particulièrement adéquate pour ce genre d'étude, et les mesures calorimétriques peuvent se faire au voisinage de la température ambiante (34°C).

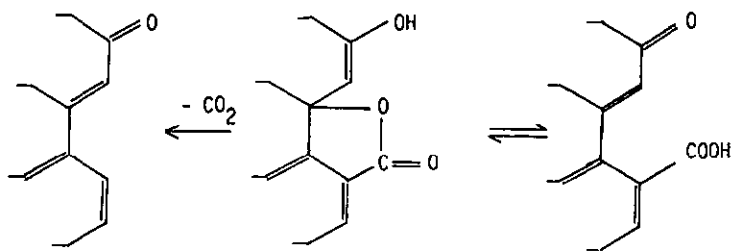
De nombreuses hypothèses ont été formulées à propos de la structure des complexes carbone-oxygène de surface. LANGMUIR [114], par exemple, supposait que chaque atome d'oxygène était lié chimiquement à un atome de carbone de surface :



BLENCH et GARNER [115] et GARNER [116] suggèrent les trois structures complexes suivantes pour expliquer les différentes formes de libération thermique d'oxygène (respectivement départ de O₂, CO₂, et CO) :



Pour leur part, PURI, SINGH et MURARI [117] supposent que la fixation et le départ de CO₂ sur la surface peut se faire par l'intermédiaire d'un groupe lactonique :



En plus de toutes ces formes, l'oxygène peut également se trouver à la surface dans des groupes hydroxyles et carboxyles, entre autres [51].

Sous toutes ces formes, l'oxygène joue le rôle de site primaire dans l'étape initiale d'adsorption d'eau. Les premières molécules d'eau adsorbées agissent ensuite comme centres secondaires d'adsorption, par l'intermédiaire de liaisons-hydrogène. Les forces de dispersion entre l'eau et la surface du carbone sont faibles. Pour cette raison, l'eau est peu adsorbée aux pressions relatives faibles. Les forces intermoléculaires sont prédominantes, alors que l'inverse se produit dans le cas des vapeurs organiques [118]. Les modes d'adsorption étant différents, il n'est pas surprenant que la forme de l'isotherme le soit également.

L'adsorption de l'eau est bien décrite par les théories de DUBININ, ZAVERINA et SERPINSKY [56] pour les carbons non poreux, et de DUBININ et SERPINSKY [58] pour les charbons actifs. Les méthodes de calcul du nombre de sites primaires, a_0 , ont été développées plus haut (chapitre 2.7.), nous n'y reviendrons donc pas.

Il faut cependant relever qu'en plus du nombre de sites primaires de surface, l'isotherme d'adsorption d'eau offre la possibilité de calculer la surface

géométrique du solide. Partant du principe que les forces de dispersion sur une surface carbonée sont faibles, l'adsorption sur les parois des micropores en forme de fentes s'effectue selon le même mécanisme que sur la surface carbonée ouverte. En accord avec cette hypothèse de similitude, DUBININ [S7] postule qu'à une pression relative h donnée, le rapport des quantités adsorbées sur un charbon actif, a_h , et sur un noir de carbone non-poreux, a_c , doit être égal au rapport des surfaces géométriques des deux solides. Mathématiquement, les isothermes doivent être affines :

$$\begin{aligned}\frac{a_h}{a_c} &= \frac{S_h}{S_c} \\ S_h &= \frac{S_c}{a_c} a_h \\ S_h &= k_c \cdot a_h\end{aligned}\tag{8.1}$$

L'analyse montre que pour des pressions relatives $h=0.6$ et 0.65 , la constante k_c vaut 63.2 et $59.5 \text{ m}^2/\text{mmol}$. Pour trouver la surface géométrique d'un charbon actif, il suffit donc de multiplier la quantité adsorbée à une pression relative de 0.6 par 63.2 .

La théorie de DUBININ est basée sur la comparaison des quantités adsorbées sur un noir de carbone et un charbon actif. Les résultats obtenus par cette approche semblent en bon accord avec d'autres méthodes de mesure des surfaces géométriques (rayons X et relation (8.2.) ci-dessous notamment).

Nos résultats et leur comparaison avec d'autres techniques (tableau 8.1.) montrent que l'hypothèse relative à $a_{0.6}$ n'est valable que pour les charbons pour lesquels le rapport $a_0/a_{0.6}$ ne dépasse pas 4-5%. Au-delà, comme le

montre la figure 8.1., qui illustre le cas du charbon N-125 oxydé au Ce^{4+} , l'isotherme d'adsorption de l'eau se déplace vers la gauche. La grandeur $a_{D,6}$ est modifiée, bien que les propriétés structurales du carbone restent les mêmes. Dans l'exemple particulier, $a_{D,6}$ est multiplié par trois.

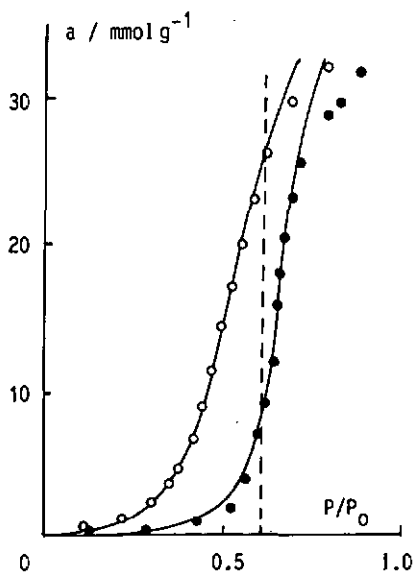


Fig. 8.1. Isothermes d'adsorption d'eau à 20°C sur N-125 initial (●) et oxydé avec Ce^{4+} (o). Les isothermes obtenues par calcul en retour sont en trait plein.

La surface géométrique peut être comparée à celle obtenue par le rapport du volume des micropores et de la dimension des pores x , définie dans la relation (2.25) [57] :

$$S_g = (W_o / x) 10^3 \text{ m}^2/\text{g} \quad (8.2)$$

Tableau 8.1. Oxygène de surface et surfaces géométriques de différents solides selon diverses méthodes.

Solide	a_0		$a_{0.6}$	$a_0/a_{0.6}$ %	c	W_0/x	$S_{0.6}$		Rayons X [119]	S_{He}
	a_0	a_s					m^2/g	m^2/g		
U-02	0.35	26.1	7.7	4.6	1.79	688	484	684	620	
U-02 oxydé	2.01	26.3	18.9	26.1*	2.49	688	1195	-	-	
F-02	1.49	32.6	16.5	9.0	1.62	950	1044	752	-	
N-125	0.49	31.5	7.8	6.3	1.66	834	494	-	715	
N-125 oxydé	1.72	33.5	25.0	22.1*	2.12	834	1580	-	-	
Carbosieve	0.15	20.5	16.3	0.9	2.00	1060	1033	1393	1020	
MSC-5	0.74	9.5	8.4	8.8	2.35	403	530	-	505	
MSC-5 réduit	0.37	9.5	8.0	4.6	2.02	450	506	-	-	
AY-45 [59]	0.88	35.0	17.7	5.0	1.80	1237	1120	-	-	

* valeurs recalculées à partir de $a_{0.6}$ du solide initial

a_0 = nombre de sites primaires

W_0/x = surface géométrique obtenue par (8.2)

a_s = quantité adsorbée limite

$S_{0.6}$ = surface géométrique obtenue par $a_{0.6}$

$a_{0.6}$ = quantité adsorbée à $p/p_0=0.6$

S_{He} = surface géométrique obtenue par adsorption

c = constante de l'éq. DUBININ-SERPINSKY

d'hélium à différentes températures.

Nous avons également étudié 2 noirs de carbone graphités, différemment oxydés en surface, par adsorption d'eau à 20°C : Vulcan-3G et Vulcan-3G ox. (prêtés par M. le professeur OONNET, CNRS Mulhouse, France, que nous remercions). Les isothermes, représentées à la figure 8.2., montrent qu'à une pression relative de 0.6 seule une faible partie de la surface totale des solides est recouverte (à la monocouche, $a=1.15$ mmol/g), respectivement 1.9 et 4.4%. Cet exemple montre que pour la surface ouverte la monocouche d'eau n'est réalisée qu'à des pressions relatives élevées, même si le mécanisme est analogue au cas des micropores.

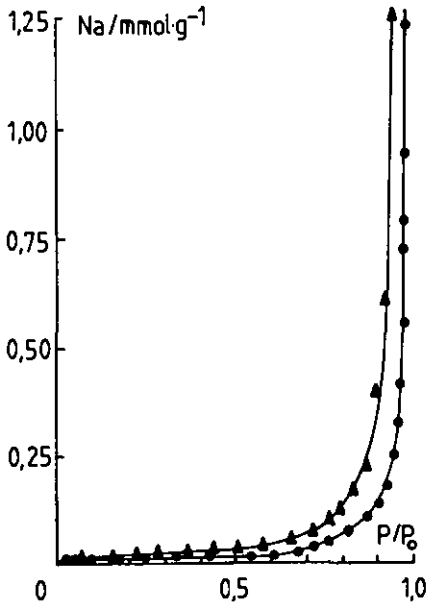


Fig. 8.2. Isothermes d'adsorption d'eau à 20°C sur Vulcan-3G et Vulcan-3G oxydé (resp. ● et ▲). Les isothermes calculées en retour sont représentées en trait plein.

8.2. Lien entre l'enthalpie d'immersion et les sites primaires

Après avoir considéré l'influence des sites primaires sur la forme des isothermes d'adsorption d'eau, il est raisonnable de chercher une relation entre l'enthalpie d'immersion dans l'eau et la concentration d'oxygène à la surface du charbon actif.

Pour commencer cette étude, nous avons formulé deux hypothèses :

- (1) après dégazage à 400°C , il ne subsiste qu'un seul type de sites sur la surface du solide, qui se désorbent à une température plus élevée sous forme de CO. Les sites-CO₂ sont tous désorbés après traitement à 400°C , en accord avec PURI [51].
- (2) Tous les oxygènes restants après dégazage (sites-CO) sont énergétiquement identiques.

Sur la base de ces deux hypothèses, il ne subsiste que deux domaines d'adsorption énergétiquement différents pour l'interaction avec l'eau :

- les sites d'adsorption primaires, avec une énergie spécifique H_0
- la surface carbonée, avec une énergie de dispersion H_{disp} .

Les enthalpies d'immersion d'adsorbants différents ont conduit aux résultats résumés dans le tableau 8.2.

L'enthalpie libérée lors de l'immersion étant une contribution des sites primaires et des énergies de dispersion sur la surface, on peut écrire, pour l'enthalpie d'immersion globale, la relation (8.3), dans laquelle a_s est la quantité adsorbée limite à $p/p_0 = 1.0$:

Tableau 8.2. Enthalpies d'immersion dans l'eau et nombre de sites primaires pour divers charbons actifs.

Solide	a_0 (isoth) mmol/g	$-\Delta H_i$ J/g	a_0 (recalc) mmol/g
1 U-02	0.354	27.9	0.51
2 U-02 oxydé	2.010	70.0	2.27
3 F-02	1.487	47.0	1.15
4 N-125	0.490	31.6	0.57
5 Carbosieve	0.150	14.7	0.10
6 MSC-5	0.735	23.3	0.74
7 MSC-5 réduit	0.374	14.4	0.36
8 RBNS-177	0.310	25.4	0.47
9 PURI [120]	0.580	17.1	0.54
10 AY-1 [59]	1.343	40.4	1.11

$$-\Delta H_i \text{ (J/g)} = H_0 \text{ (J/mmol)} a_0 \text{ (mmol/g)} + H_{\text{disp}} \text{ (J/mmol)} (a_s - a_0) \quad (8.3)$$

Le calcul des grandeurs H_0 et H_{disp} a été effectué par deux voies différentes :

- (1) en modifiant, sur un même charbon, le nombre de sites primaires, et en mesurant la différence d'enthalpie d'immersion qui en résulte. Ce cas a été traité plus haut (chapitre 3.3.), nous avons trouvé les valeurs

$$H_0 = 25.0 \text{ J/mmol H}_2\text{O}$$

$$H_{\text{disp}} = 0.6 \text{ J/mmol H}_2\text{O}$$

- (2) par représentation graphique de la relation (8.3) sous sa forme linéarisée :

$$\frac{-\Delta H_i}{(a_s - a_0)} = H_0 \frac{a_0}{(a_s - a_0)} + H_{\text{disp}} \quad (8.4)$$

Une représentation graphique du membre de gauche en fonction de la quantité $a_0/(a_s - a_0)$ donne, comme l'illustre la figure 8.3.,

$$H_0 = 23.8 \text{ J/mmol H}_2\text{O}$$

$$H_{\text{disp}} = 0.6 \text{ J/mmol H}_2\text{O}$$

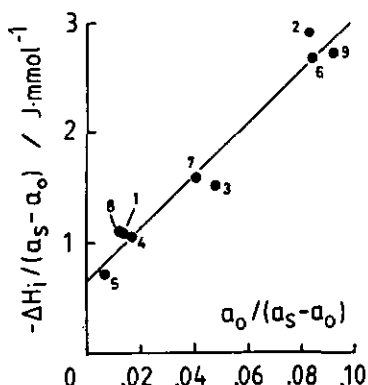


Fig. 8.3. Linéarisation de la relation (8.3) pour le calcul de H_0 et H_{disp} (charbons 1-9).

Nous avons comparé nos résultats provenant de la calorimétrie d'immersion et des centres a_0 avec les résultats d'autres méthodes.

Une étude de BARTON et HARRISON [70] montre que l'enthalpie d'immersion du graphite dans l'eau décroît linéairement avec le contenu total en oxygène de surface avec une pente de 24.8 J/mmol H₂O. Dans une autre étude, BARTON, EVANS et HARRISON [71] observent une diminution de ΔH_1 en fonction de la quantité d'eau pré-adsorbée. Le gradient est de 23.8 J/mmol H₂O dans les faibles taux de recouvrement (sites primaires), et de 1.7 J/mmol H₂O pour les interactions de dispersion sur la surface carbonée. Récemment (1982),

BARTON, OACEY et EVANS [121] ont obtenu une valeur pour l'enthalpie d'hydratation des oxydes de surface égale à 26.3 J/mmol H₂O. Le tableau 8.3. résume les différentes valeurs de H₀ et H_{disp} :

Référence	H ₀ / J/mmol	H _{disp} / J/mmol
Ce travail (1)	25.0	0.6
	(2) 23.8	0.6
[70]	24.8	-
[71]	23.8	1.7
[121]	26.3	-

Pour le calcul en retour du nombre de sites primaires, à partir d'une seule enthalpie d'immersion et de la relation (8.5), nous utilisons H₀ = 24.7 et H_{disp} = 0.6 J/mmol H₂O. On obtient formellement

$$a_0 = \frac{-\Delta H_i - H_{disp} a_s}{H_0 - H_{disp}} \quad (8.5)$$

Nous avons pu vérifier indépendamment cette relation, sur la base des résultats de PURI et al. [120] du tableau 8.2. . Le dégazage entre 900 et 1200°C avait montré que le charbon contenait encore 10.2 mg d'oxygène par g de solide, désorbé sous la forme de CO. Cela correspond à 0.64 mmol d'oxygène atomique par g, en bon accord avec la valeur de a₀ = 0.54 mmol/g calculée sur la base de l'enthalpie d'immersion ΔH_i = -17.1 J/g donnée par PURI. L'analyse de l'isotherme d'adsorption d'eau donnée par cet auteur nous conduit à a₀ = 0.58 mmol/g. Les différents résultats sont donc en très bon accord et suggèrent, de plus, qu'un atome d'oxygène correspond bien à un site d'adsorption primaire.

La figure 8.4. montre la bonne correspondance entre les valeurs de a_0 expérimentales et recalculées par la relation (8.5) sur la base des enthalpies d'immersion (pente = 0.992) :

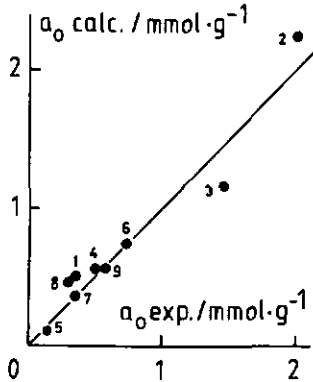


Fig. 8.4. Comparaison entre les valeurs de a_0 expérimentales et recalculées par la relation (8.5).

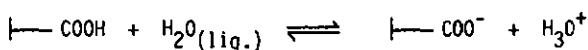
Les relations (8.3) à (8.5) sont basées sur l'étude des centres du type "CO". Une étude est actuellement en cours, dans le but d'inclure dans la relation (8.3) les sites "CO₂". Cette étude est réalisée en oxydant un charbon, puis en le dégazant à différentes températures. Pour chacune, on détermine, à la température ambiante, l'enthalpie d'immersion et l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau. On en tire le nombre total de sites hydrophiles, qui décroît avec la température de dégazage, et correspond, en principe, aux sites "CO" lorsque T = 400-420°C. L'analyse des enthalpies d'immersion devrait se faire selon une relation plus générale, tenant compte des deux types de sites,

$$\underline{-\Delta H_i = a_o^{CO} H_o + a_o^{CO_2} H_{CO_2} + (a_s - a_o^{CO} - a_o^{CO_2}) H_{disp}} \quad (8.6)$$

Une étude préliminaire a permis de trouver une valeur de l'enthalpie d'hydratation des "sites-CO₂" voisine de

$$H_{CO_2} = 58-70 \text{ J/mmol } H_2O$$

ce qui correspond, selon HAGIWARA et al. [128], à une réaction de dissociation-hydratation entre les molécules d'eau et l'hydrogène actif du groupe carboxylique de surface :



8.3. Sources d'erreurs sur la détermination de ΔH_i

A partir des valeurs obtenues par les calibrations électriques, nous avons constaté que la reproductibilité des mesures était de $\pm 1\%$. Plus de 50 mesures ont été effectuées dans différents liquides, afin de calculer le facteur de proportionnalité entre la surface du pic du thermogramme et l'énergie dégagée. Les écarts n'ont jamais dépassé le pourcent.

Pour calculer la quantité de chaleur dégagée lors d'une expérience, nous avons mesuré la surface délimitée par la courbe enregistrée et l'axe des abscisses par la méthode dite des trapèzes. Cette opération représente environ 80-100 points par courbe. Des déterminations successives sur le même thermogramme conduisent à une erreur de $\pm 1\%$ sur la surface.

L'erreur sur la masse de solide introduite dans l'ampoule ne dépasse pas 0.1% ($2 \cdot 10^{-4}$ g. pour une masse totale de 0.2 à 0.5 g), et est négligeable.

Nous avons tenté de mesurer la contribution du bris de l'ampoule, par des essais à vide dans différents liquides. Aucune déviation de la ligne de base n'a été observée. La pointe de l'ampoule étant très fragile, il n'est pas surprenant que l'énergie dégagée soit très faible. Il est probable que le bris de l'ampoule et l'évaporation d'une petite quantité de liquide dans la cellule se compensent.

D'autres facteurs d'erreurs possibles sont la reproductibilité de l'échantillon microporeux et la pureté des liquides. Nous nous sommes efforcés de les réduire par l'utilisation de lots uniques pour tous les produits (adsorbants et liquides).

En tenant compte de toutes ces sources d'erreurs, nous estimons que la chaleur d'immersion par gramme de solide peut être connue à 3% près.

9. CINETIQUES D'ADSORPTION GAZ-SOLIDE

9.1. Adsorption de vapeurs organiques pures

Comme nous l'avons déjà signalé au chapitre 5.2., nous nous proposons également d'étudier les cinétiques d'adsorption gaz-solide en termes de potentiel chimique,

$$\left(\frac{dNa(t)}{dt} \right) = k_T (\Delta\mu)^m = k_T' \left(\ln \frac{p_e}{p^*} \right)^m \quad (5.18)$$

où $k_T = k_T' / (RT)^m$

Cette relation originale est suggérée par des observations expérimentales de différents systèmes adsorbat-adsorbant. La grandeur $p^*=p^*(t)$ est définie comme la pression locale de la phase adsorbée, c'est-à-dire la pression d'équilibre correspondant à une quantité adsorbée $Na(t)$. On calcule $p^*(t)$ par l'équation de DUBININ-RADUSHKEVICH inversée (5.12)

$$p^*(t) = p_0 \exp \left[-\frac{2.303B}{\sqrt{B} T} \ln^{\frac{1}{2}}(Na_{\infty}/Na(t)) \right] \quad (5.12)$$

p_0 est la pression de saturation du gaz à la température T , et Na_{∞} représente l'adsorption limite à $t = \infty$. La constante structurale B et le coefficient d'affinité β sont déterminés préalablement par une isotherme d'adsorption statique sur le solide considéré. Dans toutes nos expériences de cinétiques d'adsorption, la pression du gaz p_e est maintenue constante durant toute la durée de l'expérience.

Nous avons débuté par la cinétique d'adsorption de CCl_4 ($p_e = 15.0$ mmHg) sur le charbon F-02. La valeur de l'exposant a été déterminée par la pente de la représentation graphique

$$\ln\left(\frac{dNa(t)}{dt}\right) = f \left[\ln \ln\left(\frac{p_e}{p^*(t)}\right) \right] \quad (9.1)$$

Pour ce système, nous avons trouvé $m = 1.5$, quelle que soit la température (288 à 323 K). Le traitement des données par l'équation (5.18) a conduit aux droites représentées à la figure 5.2. (page 66). Nous avons, par ailleurs, constaté que les constantes de vitesse obtenues par ce modèle sont indépendantes de la pression d'équilibre du gaz, et de la quantité de vapeur déjà pré-adsorbée. La pression d'équilibre ne doit pas dépasser $0.2p_0$, de manière à éviter une compétition entre l'adsorption dans les micropores

(pratiquement achevée) et sur la surface externe. Les valeurs de k_T et k_T' sont résumées dans le tableau 9.1.

Tableau 9.1. Constantes de vitesse pour le système CCl_4 sur F-02.

T K	p_e mmHg	k_T' 10^{-5} mol/g min	k_T 10^{-10}
288	15.1	7.02	5.99
298		7.96	6.46
308		9.49	7.32
323		11.71	8.41
288	33.4	6.96	5.94
298		8.12	6.58
308		9.30	7.18
323		11.13	8.00

Les différents sites d'adsorption à la surface du solide étant séparés par une barrière énergétique, une molécule doit acquérir une énergie d'activation suffisante pour lui permettre de passer d'un site à un autre. Si une molécule acquiert une énergie égale à la chaleur d'adsorption, elle sera désorbée. Par contre, des énergies plus faibles lui donnent la possibilité de changer de site sans quitter la surface. C'est le phénomène de diffusion de surface activée [122]. On sait que le coefficient de diffusion augmente avec la température,

$$D = D_0 \exp [-E_a/RT] \quad (9.2)$$

où E_a représente l'énergie d'activation du processus de diffusion [123].

Comme nous l'avons vu au chapitre 5.2., la constante de vitesse k de la relation (5.18) est étroitement liée au coefficient de diffusion du gaz. Comme l'illustre la figure 9.1., on constate que pour le système $\text{CCl}_4/\text{F-02}$,

$$k_T = k_0 \exp [-E_a/RT] \quad (9.3)$$

où $k_0 = 1.17 \cdot 10^{-8}$, et $E_a = 7.2 \text{ kJ/mol}$.

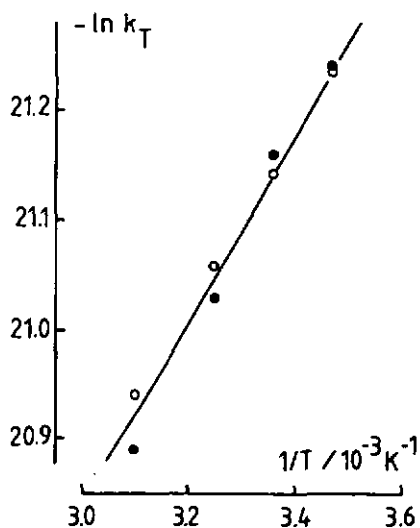


Fig. 9.1. Système $\text{CCl}_4/\text{F-02}$, représentation de $\ln k_T$ en fonction de $1/T$ pour le calcul de k_0 et E_a .

(●) $p_e = 15.1 \text{ mmHg}$, (○) $p_e = 33.4 \text{ mmHg}$.

Dans ce cas, la relation (5.18) s'écrit sous la forme plus générale

$$\left(\frac{dNa(t)}{dt} \right)_T = k_0 \exp [-E_a/RT] \left(RT \ln \frac{p_e}{p^*(t)} \right)^m \quad (9.4)$$

Nous avons vérifié expérimentalement la validité de (9.3) pour la désorption, l'exposant m étant inchangé. La constante de vitesse reste une grandeur positive, alors que (dn_a/dt) et $\ln(p_e/p^*)$ changent tous deux de signe.

La cinétique d'adsorption, respectivement de désorption, a également été mesurée sur le même solide (F-02) avec deux autres adsorbats, le dichlorométhane et le n-hexane. Finalement, un deuxième solide a fait l'objet de la même étude systématique à l'aide des mêmes vapeurs. Le tableau 9.2. résume l'ensemble des résultats que nous avons obtenus en suivant le même traitement théorique.

Nous constatons que, pour un adsorbat donné, la valeur de l'exposant m semble être indépendante du solide, qu'il s'agisse de l'adsorption ou de la désorption. Par contre, m dépend de l'adsorbat. Il n'est pas encore possible, à ce stade, de relier m à des propriétés physico-chimiques du liquide.

Tableau 9.2. Résumé des résultats des cinétiques d'adsorption et de désorption pour les systèmes étudiés.

CHARBON F-02	k_0	E_a / kJ/mol	m
CCl_4	$1.17 \cdot 10^{-8}$	7.20	1.5
CH_2Cl_2	$6.64 \cdot 10^{-7}$	8.35	1.2
$n-C_6H_{14}$	$8.36 \cdot 10^{-9}$	9.71	1.6
CCl_4	$6.42 \cdot 10^{-11}$	-3.70	1.5
CH_2Cl_2	$4.14 \cdot 10^{-6}$	15.23	1.2
$n-C_6H_{14}$	$2.94 \cdot 10^{-11}$	3.95	1.6

CHARBON N-125	k_0	E_a / kJ/mol	m
CCl_4	$7.47 \cdot 10^{-6}$	23.80	1.5
CH_2Cl_2	$6.67 \cdot 10^{-8}$	3.51	1.2
$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	$1.82 \cdot 10^{-8}$	11.10	1.6
CCl_4	$5.35 \cdot 10^{-10}$	1.14	1.5
CH_2Cl_2	$2.18 \cdot 10^{-7}$	8.13	1.2
$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	$4.14 \cdot 10^{-11}$	-2.75	1.6

Les énergies d'activation obtenues pour la désorption n'ont qu'un caractère indicatif, en raison du nombre limité d'expériences de désorption effectuées.

9.2. Détermination de l'hétérogénéité des micropores selon AHARONI et SUZIN

Selon AHARONI et SUZIN [124], des pores d'un même solide ayant des coefficients de diffusion différents des molécules qui s'y trouvent et des longueurs différentes définissent l'hétérogénéité du système de micropores. La théorie des auteurs se résume en disant qu'un test très simple peut être fait pour déterminer l'hétérogénéité d'un système de pores pour un adsorbant donné. Ils suggèrent une représentation de $N_a(t)/N_{a\infty}$ en fonction de $\ln(t)$, dont la forme est un "S". La pente au point d'inflexion est reliée à l'hétérogénéité du système. Si E , l'énergie d'activation de diffusion est constante, la pente est voisine de 0.24. D'après ce modèle, l'hétérogénéité augmente quand la pente de la représentation diminue.

Nous avons appliqué ce test à tous nos systèmes, et observé les courbes en "S" représentées à la figure 9.2.

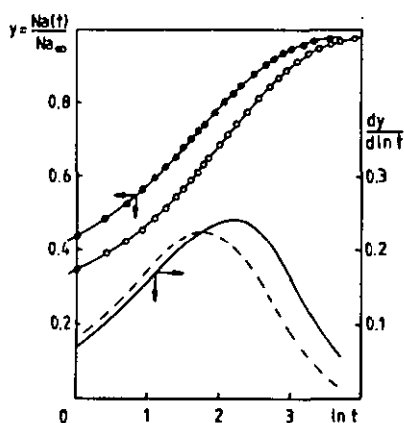


Fig. 9.2. Courbes de détermination de l'hétérogénéité pour le système $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{F-02}$ à 288 K (o) et 323 K (●) et leurs dérivées (resp. — et ---).

Tableau 9.3. Pentas au point d'inflexion des courbes de détermination de l'hétérogénéité selon AHARONI et SUZIN [124].

Solide	T / K	CCl_4	CH_2Cl_2	$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$
F-02	288	0.16	0.24	0.17
	298	0.16	0.24	0.17
	308	0.19	0.22	0.13
	323	0.16	0.22	0.15
N-125	288	0.17	0.25	0.17
	323	0.17	0.23	0.15

Sur la base des résultats du tableau 9.3., il semble que les deux solides soient homogènes pour l'adsorption de CH_2Cl_2 , alors que l'adsorption de CCl_4 et de $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ suggère un système de pores légèrement hétérogènes. En faisant ces calculs, nous voulions essayer de comprendre pour quelle raison nous

obtenons des énergies d'activation de désorption plus faibles (voire négatives) pour ces deux derniers adsorbats que pour CH_2Cl_2 . Cette singularité pourrait donc être due à une distribution des énergies d'adsorption différentes par site selon l'adsorbat.

9.3. Cinétiques d'adsorption en présence d'azote

De façon très générale, la cinétique d'adsorption est déterminée par diverses étapes, à savoir :

- (1) la diffusion des molécules à travers le gaz, vers la région de l'interface,
- (2) la diffusion des molécules vers l'intérieur des pores du solide,
- (3) l'adsorption et la désorption des molécules.

Dans le cas de vapeurs pures, nous avons vu que l'étape (3) réglissait la vitesse du processus global. L'adjonction d'azote, non adsorbé à la température ambiante, fait que les étapes (1) et (2) deviennent dominantes. La diffusion des molécules d'adsorbat dans la phase gazeuse et dans les pores est ralentie par la présence d'un gaz inerte. L'équilibre entre la pression de l'adsorbat dans la phase gazeuse et dans la phase adsorbée est, de cette manière, beaucoup plus lent à s'établir.

Par analogie avec la théorie classique de la diffusion gazeuse, nous avons basé l'étude de ce deuxième cas sur la différence $p_e - p^*(t)$, donc le gradient de pression ou de concentration, plutôt que sur le potentiel chimique.

En principe, $dNa(t)/dt$ sera fonction de la différence $p_e - p^*(t)$, et sous cette forme, la vitesse d'adsorption dépend de p_e . En effet, plus la pression partielle de l'adsorbat est élevée, et plus la vitesse d'adsorption est importante. Afin d'éliminer cette influence de nos calculs, et pour rendre les constantes de vitesse comparables pour toute pression d'équilibre, nous normalisons toutes les pressions p_e à l'unité en écrivant

$$\left(\frac{dNa(t)}{dt} \right) = f \left[\frac{p_e - p^*(t)}{p_e} \right]$$

Nos expériences ont suggéré la relation

$$\left(\frac{dNa(t)}{dt} \right) = k \left(\frac{p_e - p^*(t)}{p_e} \right)^{1.5} \quad (9.5)$$

valable pour l'ensemble des systèmes étudiés en présence d'azote (vapeurs organiques et eau). La constante de vitesse d'adsorption k dépend de la température, ainsi que du rapport des pressions partielles de l'adsorbat et de l'azote. Plus le rapport $r = p_{N_2}/p_{ads}$ est petit, plus la vitesse d'adsorption est élevée, la diffusion dans la phase gazeuse et dans les pores étant plus rapide. Par conséquent,

$$k = k(T, r) \quad (9.6)$$

Pour vérifier que k ne dépend que du rapport des pressions partielles et non de la pression effective de chacun des deux gaz, nous avons examiné les cinétiques d'adsorption de CH_2Cl_2 sur le charbon F-02 en présence d'azote à 298 K, dans les conditions mentionnées dans le tableau 9.4. Les constantes de vitesse sont pratiquement identiques, ce qui démontre que seul le rapport des pressions partielles est important.

Tableau 9.4. Cinétiques d'adsorption de CH_2Cl_2 sur F-02 à 298 K pour des pressions effectives différentes de chacun des gaz.

p_{N_2} / mmHg	p_{ads} / mmHg	k / 10^{-5} mol/gmin
10	10	4.16
40	40	4.14
80	80	4.22

Pour d'autres valeurs de r , à la même température, le traitement des valeurs selon le modèle (9.5) a donné les droites représentées à la figure 5.4. (page 69). Le graphe 9.3. ci-dessous représente la variation de $dNa(t)/dt$ en fonction de $(1 - p^*/p_e)^{1.5}$ et du rapport des pressions partielles pour le système $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{F-02}$ à 298 K.

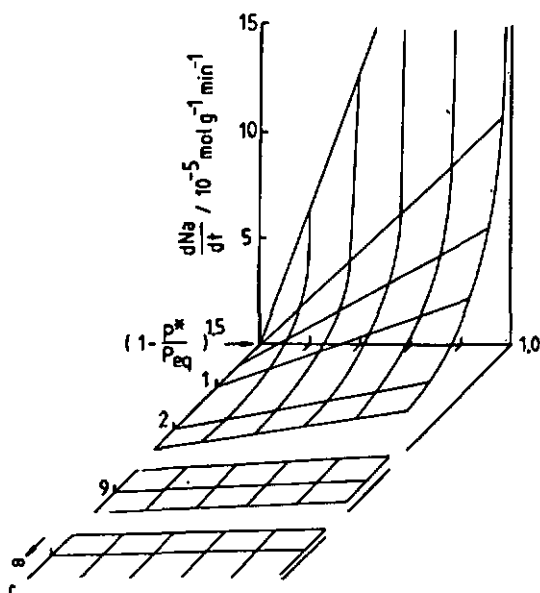


Fig. 9.3. Variation de $dNa(t)/dt$ en fonction de $(1 - p^*/p_e)^{1.5}$ et de r pour le système CH_2Cl_2 sur F-02 à 298 K.

Ce graphe montre que, pour une pression externe variable (système fermé), la cinétique d'adsorption sera représentée par une courbe contenue sur cette surface. Dans ce cas, $p_e = p_e(t)$ dans la relation générale (9.5).

Nous avons également étudié les cinétiques d'adsorption du tétrachlorure de carbone et du n-hexane sur F-02 et N-125 en présence d'azote. Les droites correspondant au solide F-02 à 298 K sont représentées à la figure 9.4.; la relation (9.5) reste valable avec un exposant $q=1.5$.

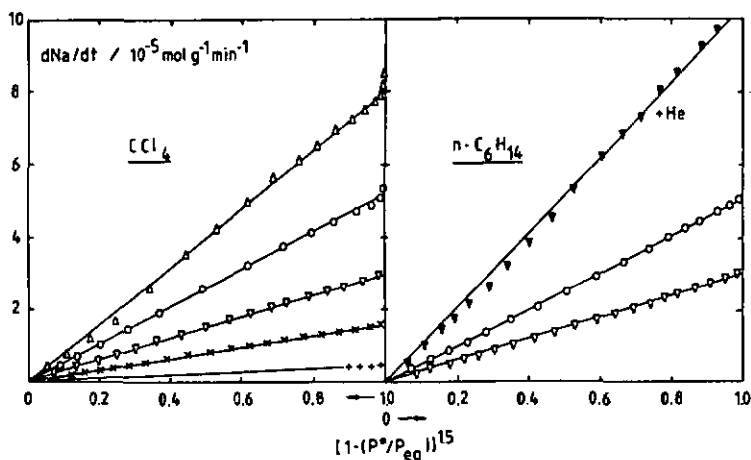


Fig. 9.4. Adsorption de CCl_4 et de $\text{n-C}_6\text{H}_{14}$ sur F-02 à 298 K en présence de quantités variables d'azote. (Δ) $r=0.25$, (o) $r=0.50$, (∇) $r=1.00$, (x) $r= 2.00$, ($+$) $r=9.00$, (\blacktriangledown) N_2 remplacé par He pour un rapport $r=1.00$.

Les constantes de vitesse obtenues pour l'ensemble des mesures faites sur F-02 sont résumées dans le tableau 9.5.

Tableau 9.5. Résumé de l'ensemble des mesures sur F-02.

	$r = p_{N_2}/p_{ads}$	$k / 10^{-5} \text{ mol/gmin}$	
		T = 298 K	T = 323 K
CCl ₄	0.25	8.16	-
	0.50	5.33	5.45
	1.00	2.99	3.17
	2.00	1.64	1.70
	9.00	0.35	-
CH ₂ Cl ₂	0.25	11.13	11.95
	0.50	6.98	7.40
	1.00	4.18	4.38
	2.00	2.25	2.37
	9.00	0.48	0.48
n-C ₆ H ₁₄	0.50	5.33	-
	1.00	3.05	-

Ce tableau appelle quelques remarques :

- (1) le rapport des constantes k aux deux températures est le même, quel que soit l'adsorbat, pour tous les rapports de pressions partielles, et vaut

$$k(298 \text{ K})/k(323 \text{ K}) = 0.958 \quad (9.7)$$

- (2) les constantes de vitesse d'adsorption de CCl₄ et de n-C₆H₁₄ sont les mêmes, c'est pourquoi seules deux mesures ont été faites pour ce dernier;

- (3) le rapport des constantes de vitesse k pour CH₂Cl₂ et CCl₄ (respectivement n-C₆H₁₄) est constant aux deux températures et vaut

$$k(\text{CH}_2\text{Cl}_2)/k(\text{CCl}_4) = 1.369 \quad (9.8)$$

- (4) les cinétiques de désorption suivent la même relation (5.18) que pour l'adsorption et la désorption des vapeurs pures ;

(5) les déviations observées près de $(1 - p^*/p_e)^{1.5} = 1.0$ pour les cinétiques à r petit (peu d'azote) sont dues à une augmentation de la température, qui entraîne une augmentation de la vitesse de diffusion, et par conséquent de la vitesse d'adsorption $dNa(t)/dt$.

L'étude des mêmes cinétiques d'adsorption sur le charbon N-125 (cf. tableau 9.6.) a confirmé les observations ci-dessus.

Tableau 9.6. Résumé de l'ensemble des mesures sur N-125.

	$r = p_{N_2}/p_{ads}$	$k / 10^{-5} \text{ mol/g min}$	
		T = 298 K	T = 323 K
CCl ₄	0.50	4.89	5.11
	1.00	2.82	2.92
CH ₂ Cl ₂	0.50	6.55	-
	1.00	3.93	-
n-C ₆ H ₁₄	0.50	4.94	-
	1.00	2.87	-

On constate, comme pour le solide F-02, que

$$k(\text{CCl}_4) = k(\text{n-C}_6\text{H}_{14})$$

$$k(298 \text{ K})/k(323 \text{ K}) = 0.961 \quad (\text{F-02} : 0.958)$$

$$k(\text{CH}_2\text{Cl}_2)/k(\text{CCl}_4) = 1.367 \quad (\text{F-02} : 1.369)$$

On peut cependant relever que les constantes de vitesse sur F-02 sont légèrement plus élevées que pour N-125. Le facteur de proportionnalité, identique dans tous les cas est

$$k(\text{F-02})/k(\text{N-125}) = 1.070 \quad (9.9)$$

D'autres remarques s'imposent lorsque l'on compare les constantes de vitesse et les coefficients de diffusion des adsorbats (1) dans l'air (2) à 25°C :

$$\begin{aligned} \text{CCl}_4 & : D_{1,2} = 8.28 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s} & [125] \\ \text{CH}_2\text{Cl}_2 & : D_{1,2} = 10.37 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s} \\ n\text{-C}_6\text{H}_{14} & : D_{1,2} = 8.10 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s} \end{aligned}$$

On remarque que les rapports des constantes de vitesse sont quasiment identiques aux rapports des coefficients de diffusion dans l'air, ce qui suggère que le facteur limitant la vitesse d'adsorption est la diffusion des molécules dans la phase gazeuse. Cette circonstance a été vérifiée en remplaçant l'azote par l'hélium dans l'étude de la cinétique d'adsorption de n-C₆H₁₄ sur la charbon F-02 à 298 K. Nous avons obtenu

$$\begin{aligned} k(\text{He}) & = 11.10 \cdot 10^{-5} \text{ mol/g min} \\ \text{contre} \quad k(\text{N}_2) & = 3.05 \cdot 10^{-5} \text{ mol/g min} \end{aligned}$$

$$\text{Le rapport} \quad k(\text{He})/k(\text{N}_2) = 3.64 \quad (9.10)$$

peut être comparé à celui des coefficients de diffusion de n-C₆H₁₄ dans les deux gaz, soit [126]

$$D_{1,2}(\text{He})/D_{1,2}(\text{N}_2) = \frac{0.273 \text{ cm}^2/\text{s}}{0.081 \text{ cm}^2/\text{s}} = 3.37$$

D'autre part, nous avons vu que les constantes de vitesse sont peu différentes aux deux températures auxquelles elles ont été mesurées. Or il est connu que les coefficients de diffusion varient faiblement avec la température [127]. La proportionnalité entre les constantes de vitesse et les coefficients de diffusion est donc clairement démontrée.

En supposant que la constante de vitesse tend vers une valeur limite k_{∞} lorsque r tend vers l'infini, il est possible d'exprimer la variation de k en fonction de r par l'équation

$$k = (k_0 - k_{\infty}) \exp[-ar^q] + k_{\infty} \quad (9.11)$$

k_0 , la constante de vitesse d'adsorption à $r=0$ a été calculée en traitant mathématiquement la cinétique en absence d'azote selon le modèle (9.5).

Nous avons choisi comme référence le système $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{F-02}$ à 298 K, en raison du grand nombre de mesures que nous avons faites avec ce couple adsorbat-adsorbant.

Nous avons trouvé

$$k_0 = 32.34 \cdot 10^{-5} \text{ mol/gmin} \quad (9.12)$$

k_{∞} a été mesuré en adsorbant, sur F-02 à 298 K, 2 mmHg de CH_2Cl_2 dilués dans 200 mmHg d'azote. La constante de vitesse observée est

$$k_{\infty} = 7.5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/gmin} \quad (9.13)$$

Le calcul des constantes a et q de la relation (9.11) peut se faire en transformant la relation sous une forme doublement logarithmique, ce qui conduit à

$$a = 1.95 \quad (9.14)$$

$$q = 0.39 \quad (9.15)$$

Pour compléter cette étude, nous avons cherché l'influence du chemin parcouru par les molécules d'adsorbat dans la phase gazeuse, entre le point d'introduction du gaz et le solide. Dans ce but, nous avons modifié la

géométrie de l'appareil en plaçant la vanne d'introduction à trois endroits différents. Le tableau 9.7. résume les paramètres observés pour chacune des distances.

Tableau 9.7. Variation de k_0 , k_∞ , a et q en fonction de la distance d entre le point d'introduction du gaz et le solide.

d / m	k_0 $10^{-5} \text{ mol/g min}$	k_∞	a	q
1.58	32.34	0.075	1.96	0.39
2.07	32.34	0.038	2.32	0.43
2.62	-	0.018	2.54	0.50

La constante de vitesse k_0 est indépendante de la distance parcourue par le gaz, confirmant le fait que le facteur limitant la cinétique d'adsorption des vapeurs pures n'est pas la diffusion dans la phase gazeuse, mais bien l'adsorption ou la désorption des molécules à la surface du solide.

L'analyse des données suggère les relations empiriques suivantes,

$$k_\infty = \exp[-(1.37 d + 11.93)] \quad (9.16)$$

$$a = 0.554 d + 1.114 \quad (9.17)$$

$$q = 0.106 d + 0.218 \quad (9.18)$$

L'écart moyen sur les constantes de vitesse est inférieur à 5%.

Les relations (9.16) à (9.18) permettent de recalculer les grandeurs cinétiques au voisinage immédiat de la surface solide ($d=0$) et d'éliminer la diffusion à travers la phase gazeuse.

Pour le système de référence $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{F-02}$ à 298 K, on trouve

$$k_0 = 32.34 \cdot 10^{-5} \text{ mol/gmin}$$

$$k_\infty = 0.66 \cdot 10^{-5} \text{ mol/gmin}$$

$$a = 1.114$$

$$q = 0.218$$

Ces grandeurs, ainsi que celles que l'on peut recalculer pour les autres systèmes au moyen des facteurs de conversion appropriés, correspondent à la diffusion dans le solide uniquement.

9.4. La cinétique d'adsorption d'eau sur les charbons actifs

Dans le cas de l'eau, il s'agissait de vérifier la validité de la relation (9.5), bien que l'isotherme d'adsorption ne soit plus du type DUBININ-RADUSHKEVICH. Pour le système H_2O /charbon actif, la pression d'équilibre théorique p^* correspondant à $\text{Na}(t)$, se calcule par l'équation de DUBININ-SERPINSKY [58]

$$p^* = p_0 a / [c(a_0 + a)(1 - ka)] \quad (2.37)$$

$$\text{où} \quad a = \text{Na}(t)$$

Nous avons effectué nos mesures sur le solide F-02, pour lequel $a_0=1.49$ mmol/g, $c=1.624$, $k = 3.628$ g/mol (cf. tableau 8.1., page 113). Comme l'adsorption a lieu sur les sites primaires a_0 et sur le reste de la surface, nous avons d'abord travaillé à une pression de 5.4 mmHg, où la quantité adsorbée à l'équilibre est égale à a_0 . Dans un deuxième temps, lorsque

l'équilibre est atteint à 5.4 mmHg et que la pression est portée à 11.5 mmHg, l'adsorption n'a lieu que sur les sites secondaires, beaucoup moins énergétiques.

Ces deux situations satisfont à une relation du type (5.18)

$$\left(\frac{da}{dt} \right) = k_T \left(\ln \frac{p_e}{p^*} \right)^m$$

dans laquelle $m = 1.2$ pour l'adsorption sur les sites primaires a_0 , et $m = 0.6$ sur le reste de la surface. Les constantes de vitesse k_T respectives sont

$$k_T(\text{prim.}) = 4.04 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g min}$$

$$k_T(\text{sec.}) = 2.46 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g min}$$

La cinétique d'adsorption à $p_e = 13.0$ mmHg (2 types de sites simultanément) prouve que les relations ne sont pas identiques, et que l'adsorption a lieu d'abord sur les sites primaires, et ensuite sur les sites secondaires. Cette situation est illustrée par la figure 9.5., qui montre qu'au cours du temps, la cinétique suit d'abord une relation en $m = 1.2$, puis en $m = 0.6$.

L'équation régissant la cinétique d'adsorption d'eau en présence d'azote est exactement identique à l'adsorption des vapeurs organiques sous azote décrite au paragraphe 9.3., à savoir

$$\left(\frac{da}{dt} \right) = k \left(1 - \frac{p^*}{p_e} \right)^{1.5} \quad (9.5)$$

dans laquelle les constantes k sont, pour un rapport $p_{N_2}/p_{H_2O} = 0.7$,

$$k(\text{prim.}) = 15.13 \cdot 10^{-5} \text{ mol/g min}$$

$$k(\text{sec.}) = 9.33 \cdot 10^{-5} \text{ mol/g min}$$

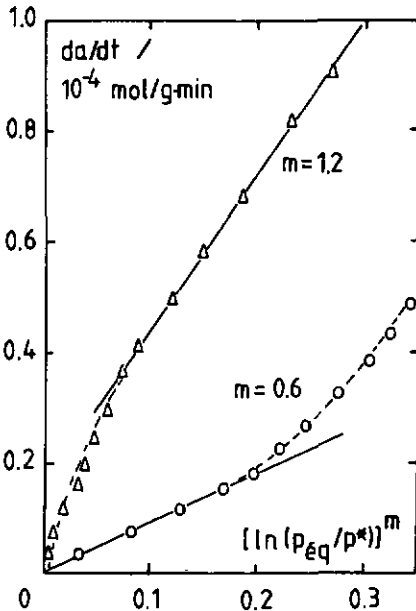


Fig. 9.S.

Cinétique d'adsorption de l'eau sur F-02 à 293 K ($p_e = 13.0 \text{ mmHg}$). L'origine correspond à l'équilibre.

9.5. Cinétiques d'adsorption : conclusion

Sur la base des expériences que nous venons de décrire, il semble que la relation (5.18), décrivant la cinétique d'adsorption des vapeurs pures, soit applicable tant aux vapeurs organiques qu'à l'eau, avec des exposants m spécifiques. Nous avons montré que ce type de traitement est indépendant de la forme de l'isotherme, puisque l'adsorption de vapeurs organiques et d'eau a lieu suivant des modes différents. Pour le calcul de la pression locale de la phase adsorbée, nous avons respectivement utilisé les relations de DUBININ-RADUSHKEVICH et de DUBININ-SERPINSKY.

Lorsque l'adsorbat est dilué dans de l'azote gazeux, la cinétique satisfait

à la relation (9.5) qui fait intervenir la différence de pression entre la phase gazeuse et la phase adsorbée. Nous avons émis l'hypothèse d'une situation isotherme pour le calcul de la pression locale de la phase adsorbée. Or, les déviations observées en faible dilution au début de la cinétique montrent que tel n'est pas le cas. La pression partielle d'azote étant faible, la cinétique est rapide, et l'échange thermique avec l'extérieur est lent. C'est pourquoi au début de l'expérience, le système a un caractère partiellement adiabatique.

A l'inverse, à grande dilution, la cinétique est plus lente, favorisant une situation isotherme. Dans ce cas, aucune singularité n'est observée par le traitement avec l'équation (9.5).

CONCLUSIONS

CONCLUSIONS

Les travaux décrits dans cette thèse montrent qu'une équation exacte, exprimant l'enthalpie d'immersion dans les liquides organiques, peut être dérivée de la théorie de DUBININ. Cette approche permet d'obtenir rapidement d'importantes informations concernant la structure des charbons actifs, notamment sur leur surface externe. Les méthodes traditionnelles, ainsi que l'enthalpie d'immersion et la décomposition de l'isotherme totale, donnent sur cette grandeur des résultats très voisins.

Nous avons également mis en évidence la relation simple existant entre l'enthalpie d'immersion dans l'eau et le nombre de sites primaires d'adsorption de l'équation de DUBININ-SERPINSKY. Les sites de type carbonyles contribuent au dégagement de chaleur à raison de 25 kJ/mol, alors que l'énergie de dispersion sur la surface n'est que de 0.6 kJ/mol. D'utiles renseignements peuvent donc être tirés d'une seule immersion dans l'eau.

Les mesures systématiques des cinétiques d'adsorption de trois vapeurs organiques et d'eau sur deux solides ont montré que la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la différence de potentiel chimique entre les phases gazeuse et adsorbée, dans le cas des vapeurs pures. En présence d'azote, la cinétique est régie par la diffusion des molécules dans la phase gazeuse. De ce fait, elle est proportionnelle à la différence de pression entre les deux phases (pression externe et pression d'équilibre théorique).

Nous espérons que ce travail ouvre la voie à de nouveaux travaux de recherche, notamment pour la différenciation énergétique des sites d'adsorption d'eau, plus précisément des groupes carboxyliques ou carbonyles. Dans l'étude

de l'aspect cinétique de l'adsorption, il a été intéressant, au vu de la difficulté rencontrée à faire un choix dans la multitude des modèles proposés, de partir de considérations théoriques de base, puis de les appliquer à des mesures concrètes. Cette partie de notre travail était avant tout exploratoire et mériterait, à notre sens, d'être poursuivie.

ANNEXES

ANNEXE I

Caractéristiques des solides utilisés dans ce travail.

Solide	W_0 cm ³ /g	B 10 ⁻⁶ K ⁻²	E_0 kJ/mol	S_{ext} m ² /g
M5C-5	0.17	0.50	27.08	-
M5C-5 réduit	0.19	0.50	27.08	-
Carbosieve	0.51	0.60	24.72	-
U-02	0.43	0.92	19.97	105
U-02 suractivé	0.40	0.87	20.53	147
U-02 lavé HCl	0.43	0.92	19.97	105
U-02 élargi	0.43	0.92	19.97	105
F-02	0.64	1.05	18.69	36
N-125	0.64	1.33	16.61	157
FA	0.29	0.92	19.97	112
CBA	0.50	0.66	23.57	57
U-02 oxydé	0.43	0.92	19.97	105
U-02 traité DMMP	0.47	1.20	17.50	105
U-02 traité tBB	0.50	1.25	17.10	105
Carboépuré	0.14	0.77	21.81	32

ANNEXE II

Constantes physiques des divers adsorbats utilisés dans ce travail.

Liquide	β	p_{sat}^{20} mmHg	v_m^{20} cm ³ /mol	v_m^{34} cm ³ /mol	α deg ⁻¹
C ₆ H ₆	1.00	71.3	88.91	90.45	1.240
C ₇ H ₈	1.20	21.9	106.30	107.95	1.109
n-C ₆ H ₁₄	1.29	120.8	130.52	132.98	1.350
n-C ₇ H ₁₆	1.62	35.5	146.56	149.17	1.273
n-C ₁₆ H ₃₄	4.05		292.57	296.25	0.950
CH ₂ Cl ₂	0.66	348.9	64.02	65.33	1.339
CCl ₄	1.05	94.5	96.50	98.15	1.220
1,5,9-CDOOT	1.90		182.02	184.57	0.759
t-BB	1.73	1.6	154.91	157.07	1.150
OMMP	1.10	0.7	105.69	106.90	1.100
α -pinène	1.70	3.5	158.75	160.68	1.023
2,5-NBD	1.62	50.2	101.63	103.34	1.202
Eau	0.25	17.5	18.05	18.12	var.

ANNEXE III

Liste des symboles et leurs significations.

- a - quantité d'eau adsorbée (mol/g)
- constante liée aux cinétiques d'adsorption en présence d'azote
- a_0 - nombre de sites d'adsorption primaires (mol/g)
- a_s - quantité adsorbée limite (mol/g)
- $a_{0.6}$ - quantité d'eau adsorbée à une pression relative de 0.6 (mol/g)
- A - potentiel d'adsorption selon PDLANYI
- Ar - correction due à la poussée d'Archimède (div)
- A_m - surface d'une molécule adsorbée (m^2)
- B - constante liée aux forces de répulsion
- constante de l'équation DR
- c - constante de l'équation du BET
- constante de l'équation de DUBININ-SERPINSKY
- C - constante liée à l'interaction dipôle-dipôle
- d - largeur des pores (nm ou Å)
- distance entre le point d'introduction du gaz et l'échantillon
- D - coefficient de diffusion (cm^2/s)
- $D_{1,2}$ - coefficient de diffusion du gaz 1 dans le gaz 2 (cm^2/s)
- erf - fonction d'erreur
- E_a - énergie d'activation (kJ/mol)
- E_0 - énergie caractéristique d'adsorption (kJ/mol)
- f_c - facteur de calibration du calorimètre (cm^2/J)
- F - degré de remplissage des micropores
- h - pression relative de vapeur d'eau
- h_i - enthalpie d'immersion d'une unité de surface ouverte (J/m^2)

ΔH_1	- enthalpie d'immersion (J/g, J/cm ³ ou J/m ²)
ΔH_{vap}	- enthalpie de vaporisation (kJ/mol)
H_0	- énergie d'hydratation des sites carbonyles (J/mmol)
H_{CO_2}	- énergie d'hydratation des sites carboxyliques (J/mmol)
H_{disp}	- énergie de dispersion de l'eau sur la surface (J/mmol)
k	- constante de l'équation de OUBININ-SERPINSKY (g/mol) - constante de vitesse d'adsorption en présence d'azote (mol/gmin)
k_0	- constante de vitesse d'adsorption à $r=0$ (mol/gmin)
k'_T	- constante de vitesse d'adsorption de vapeurs pures à T=const.
k_∞	- constante de vitesse d'adsorption à $t=\infty$
K	- constante reliant x à E_0 (nmkJ/mol)
L	- largeur des pores en forme de fentes (nm)
m	- constante liée aux cinétiques d'adsorption des vapeurs pures
n	- constante de l'équation DA
N_a	- quantité adsorbée (mol/g)
N_{a_m}	- quantité adsorbée à la monocouche (mol/g)
$N_{a_{ext}}$	- quantité adsorbée sur la surface externe (mol/g)
$N_{a_{OR}}$	- quantité adsorbée recalculée par l'équation OR (mol/g)
N_a	- quantité adsorbée à l'équilibre (mol/g)
N_{AV}	- nombre d'Avogadro
p	- pression (mmHg)
p_0	- pression de saturation de l'adsorbat (mmHg)
p^*	- pression locale de la phase adsorbée (mmHg)
P	- parachore
PM	- poids moléculaire
q	- constante liée à la cinétique en présence d'azote
q^{st}	- chaleur isostérique d'adsorption (kJ/mol)
q^{net}	- chaleur d'adsorption nette (kJ/mol)

- r - rayon des pores (nm ou Å)
- rapport des pressions partielles N_2/ads
- r^2 - coefficient de corrélation
- r_k - rayon de Kelvin (Å)
- R - constante des gaz parfaits
- R_g - rayon de gyration (Å)
- S_m - surface spécifique d'un solide (m^2/g)
- S_g - surface géométrique d'un solide (m^2/g)
- S_{ext} - surface externe ou non-microporeuse d'un solide (m^2/g)
- S_{me} - surface de mésopores d'un solide (m^2/g)
- S_{mi} - surface de micropores d'un solide (m^2/g)
- S_{BET} - surface BET d'un solide (m^2/g)
- $S_{0.6}$ - surface obtenue par la quantité adsorbée à $p/p_0=0.6$ (m^2/g)
- t - temps (min)
- épaisseur naturellement adsorbée (Å)
- T - température (K ou °C)
- U - énergie potentielle totale entre deux atomes
- U_d - forces de dispersion
- U_R - forces de répulsion
- V_{ads} - volume adsorbé (cm^3/g)
- V_m - volume molaire d'un liquide (cm^3/mol)
- W - volume d'adsorbat dans les pores (cm^3/g)
- W_0 - volume de micropores d'un solide (cm^3/g)
- x - demi-largeur des pores (Å)
- Z_0 - distance de potentiel gaz-solide minimum (Å)

- α - coefficient d'expansion thermique (deg^{-1})
- α_s - quantité adsorbée réduite à $p/p_0 = 0.4$ (mol/g)
- β - coefficient d'affinité de l'équation DR
- γ - tension superficielle (dyn/cm^2)
- Γ - fonction gamma
- ρ - densité (g/ml)
- ϕ - angle de contact
- μ - potentiel chimique
- \mathcal{E}_{mi} - énergie libre d'adsorption à faible taux de remplissage dans les micropores (kJ/mol)
- \mathcal{E}_g - énergie d'adsorption sur une surface graphitique
- σ - épaisseur d'une couche monomoléculaire (Å)
- θ - taux de remplissage des micropores
- θ_{ext} - taux de recouvrement de la surface externe

B I B L I O G R A P H I E

Les abréviations des titres des revues chimiques citées sont basées sur la liste des Chemical Abstracts (Chemical Abstracts Service, Source Index, Quartely Supplement, Annual Cumulative for January-December 1979).

- [1] S. BRUNAUER, L.S. DEMING, W.S. DEMING et E. TELLER, J. Am. Chem. Soc. 62, 1723 (1940)
- [2] F. LONDON, Z. Phys. Chem. 11, 222 (1930)
- [3] F. LONDON, Z. Physik 63, 245 (1930)
- [4] J.M. HONIG, Ann. N.Y. Acad. Sci. 58, 741 (1954)
- [5] O.M. YOUNG et A.D. CROWELL, "Physical Adsorption of Gases", Butterworths, Londres, 1962
- [6] J.E. LENNARD-JONES, Physica 4, 941 (1937)
- [7] J.G. KIRKWOOD, Phys. Zeits. 33, 57 (1932)
- [8] A. MULLER, Proc. Roy. Soc. 1S4A, 624 (1936)
- [9] J.C. SLATER et J.G. KIRKWOOD, Phys. Rev. A 37, 682 (1931)
- [10] S.J. GREGG et K.S.W. SING, "Adsorption, Surface Area and Porosity", 2ème éd., Academic Press, Londres, 1982
- [11] S. BRUNAUER, P.H. EMMETT et E. TELLER, J. Am. Chem. Soc. 60, 309, (1938)
- [12] F. GOLDMAN et M. POLANYI, Z. Phys. Chem. 132, 321 (1928)
- [13] M. POLANYI et K. WELKE, Z. Phys. Chem. 132, 371 (1928)
- [14] M.M. DUBININ, Quart. Rev. Chem. Soc. 9, 101 (1955)
- [15] E.D. ZAVERINA et M.M. DUBININ, Zh. Fiz. Khim. 13, 151 (1939)
- [16] M.M. DUBININ et D.P. TIMOFEEV, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 54, 705 (1946)
- [17] M.M. DUBININ et D.P. TIMOFEEV, Zh. Fiz. Khim. 22, 133 (1948)

- [18] M.M. DUBININ, dans "Progress in Surface and Membrane Science", éd. D.A. Cadenhead, vol. 9, Academic Press, New-York, 1975
- [19] M.M. DUBININ, dans F. RICCA, "Adsorption-Desorption Phenomena", Proc. 2nd Int. Conf. 1971, Academic Press, Londres, 1972
- [20] M.M. DUBININ et E.F. PDLSTYANOV, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. N4, 610 (1966)
- [21] M.M. DUBININ et V.A. ASTAKHOV, "Molecular-Sieve Zeolites-II", American Chemical Society, Washington, 1971
- [22] M.M. DUBININ et V.A. ASTAKHOV, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 1, 5 (1971)
- [23] M.M. DUBININ et V.A. ASTAKHOV, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 1, 11 (1971)
- [24] W. WEIBULL, J. Appl. Mech. 18, 293 (1951)
- [25] M.M. DUBININ et E.D. ZAVERINA, Zh. Fiz. Khim. 23, 1129 (1949)
- [26] L.V. RADUSHKEVICH, Zh. Fiz. Khim. 23, 1410 (1949)
- [27] M.M. DUBININ et D.P. TIMDFEEV, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 55, 137 (1947)
- [28] M.M. DUBININ et E.D. ZAVERINA, Zh. Fiz. Khim. 72, 319 (1950)
- [29] B. RAND, J. Colloid Interface Sci. 56, 337 (1976)
- [30] B.P. BERING, M.M. DUBININ et V.V. SERPINSKY, J. Colloid Interface Sci. 21, 378 (1966)
- [31] H.F. STOECKLI, J. Colloid Interface Sci. 59, 184 (1977)
- [32] H.F. STOECKLI, J.P. HOURIET et A. PERRET, dans "Characterisation of Porous Solids", éds. S.J. Gregg, K.S.W. Sing et M.F. Stoeckli, SCI, Londres, (1979)
- [33] U. HUBER, H.F. STOECKLI et J.P. HOURIET, J. Colloid Interface Sci. 67, 195 (1978)
- [34] J.P. HOURIET, Thèse, Neuchâtel, 1978
- [35] F. STOECKLI, A. PERRET et P. MENA, Carbon 18, 443 (1980)
- [36] F. STOECKLI, A. PERRET et U. HUBER, Bull. Chem. Soc. Japan 53, 835 (1980)
- [37] M. ABRAMOVITZ et I.A. STEGUN, "Handbook of Mathematical Functions", 264, Dover, New-York, 1965
- [38] H.F. STOECKLI, Chimia 28, 727 (1974)

- [39] M.M. OUBININ, dans "Characterisation of Porous Solids", eds. S.J. Gregg, K.S.W. Sing et H.F. Stoeckli, SCI, Londres, 1979
- [40] M.M. OUBININ et H.F. STOECKLI, J. Colloid Interface Sci. 75, 34 (1980)
- [41] M.M. OUBININ, Carbon 20, 195 (1982)
- [42] F. STOECKLI et D. MOREL, Chimia 34, 402 (1980)
- [43] E.A. BOUCHER et D.H. EVERETT, Trans. Faraday Soc. 67, 2720 (1971)
- [44] D.H. EVERETT et J.C. POWL, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 72, 619 (1976)
- [45] H.F. STOECKLI, Helv. Chim. Acta 57, 2195 (1974)
- [46] H.F. STOECKLI et E.A. PERRET, Helv. Chim. Acta 58, 2318 (1975)
- [47] H.F. STOECKLI, A. LAVANCHY et F. KRAEHNBUHL, Stud. Surf. Sci. Catal. 10 (Adsorpt. Gas-Solid Liq.-Solid Interface), 201 (1982)
- [48] E.A. PERRET, Thèse, Neuchâtel, 1977
- [49] F. BRUNNER, Travail de diplôme, Neuchâtel, 1982
- [50] O.M.C. McEWAN et M.J. WILSON, dans "Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification", eds. G.W. Brindley et G. Brown, Mineralogical Society, Londres, 1980
- [51] B.R. PURI, dans "Chemistry and Physics of Carbon", éd. P.L. Walker, vol. 6, Dekker, New-York, 1970
- [52] O.P. MAHAJAN, A. YOUSSEF et P.L. WALKER Jr., Sep. Sci. Tech. 17, 1019 (1982)
- [53] J.W. McBAIN, J.L. PORTER et R.F. SESSIONS, J. Am. Chem. Soc. 55, 2294 (1933)
- [54] F.H. HEALEY, YUNG-FANG YU et J.J. CHESSICK, J. Phys. Chem. 59, 399 (1955)
- [55] C. PIERCE, R.N. SMITH, J.W. WILEY et H. COROES, J. Am. Chem. Soc. 73, 4551 (1951)
- [56] M.M. OUBININ, E.O. ZAVERINA et V.V. SERPINSKY, J. Chem. Soc. 1955, 1760
- [57] M.M. OUBININ, Carbon 18, 355 (1980)
- [58] M.M. OUBININ et V.V. SERPINSKY, Carbon 19, 402 (1981)
- [59] M.M. OUBININ et V.V. SERPINSKY, Communication privée

- [60] Handbook of Mathematical Tables, The CRC Press, Cleveland, 1962
- [61] A.C. ZETZLEMOYER et K.S. NARAYAN, dans E.A. FLOOD, "The Solid-Gas Interface", Dekker, New-York, 1967
- [62] G. KRAUS, J. Phys. Chem. 59, 343 (1955)
- [63] J.H. CLINT, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 69, 1320 (1973)
- [64] J.J. CHESSICK et A.C. ZETZLEMOYER, Adv. Catalysis 11, 263 (1959)
- [65] I.S. GRADSHTEYN et I.M. RYZHIK, "Tables of Integrals, Series and Products", 525, Academic Press, Londres, 1980
- [66] Référence [37], page 358
- [67] H.F. STOECKLI et F. KRAEHNBUHL, Carbon 19, 353 (1981)
- [68] A.A. ISIRIKYAN et A.V. KISELEV, J. Chem. Phys. 65, 601 (1961)
- [69] K. KLIER et A.C. ZETZLEMOYER, dans "Colloid and Interface Science", éds. M. Kerker, R.L. Rowell et A.C. Zetzlemoyer, vol 1, Academic Press, Londres 1977
- [70] S.S. BARTON et B.H. HARRISON, Carbon 10, 245 (1972)
- [71] S.S. BARTON, M.J.8. EVANS et B.H. HARRISON, J. Colloid Interface Sci. 45, 542 (1973)
- [72] H.F. STOECKLI, F. KRAEHNBUHL et O. MOREL, Carbon 21, 589 (1983)
- [73] S.J. GREGG et J.F. LANGFORD, Trans. Faraday Soc. 65, 1394 (1969)
- [74] C.G. SCHULL, J. Am. Chem. Soc. 70, 1405 (1948)
- [75] B.C. LIPPENS, B.G. LINSEN et J.H. DE BOER, J. Catalysis 3, 32 (1964)
- [76] G.D. HALSEY, J. Chem. Phys. 16, 931 (1948)
- [77] G. LI, N. LIU et C. WU, Cuihua Xuebao 2, 26B (1981)
Chem. Abstr. 96, 110665k (1982)
- [78] K.S.W. SING, dans "Surface Area Determination", Proc. Int. Symp. 1969, éds. D.H. Everett et R.H. Ottewill, 2S, Butterworths, Londres, 1970
- [79] J.C.P. BROEKHOFF et B.G. LINSEN, dans "Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts", éd. B.G. Linsen, Academic Press, Londres, 1970
- [80] M.M. DUBININ et O. KADLEC, Carbon 13, 263 (1975)

- [81] S.J. GREGG et K.S.W. SING, dans "Surface and Colloid Science", vol. 9, éd. E. Matijevic, John Wiley & Sons, New-York, 1976
- [82] L. ROBERT, Bull. Soc. Chim. France 1967, 147
- [83] F.E. BARTELL et R.M. SUGGITT, J. Phys. Chem. 58, 36 (1954)
- [84] S.G. ASH et G.H. FINDENEGG, Spec. Discuss. Faraday Soc. 1, 105 (1970)
- [85] R.G. GRAIG, J.J. VAN VOORHIS et F.E. BARTELL, J. Phys. Chem. 60, 1225, (1956)
- [86] W.H. WADE et al., Rubber Chem. Technol. 45, 117 (1972)
- [87] J.W. MCBAIN, Z. Phys. Chem. 68, 471 (1909)
- [88] G. DAMKOEHLER, Z. Phys. Chem., Teil A 174, 222 (1935)
- [89] E. WICCKE, Kolloid-Z. 93, 129 (1940)
- [90] R.M. BARRER, Proc. Phys. Soc. 58, 321 (1946)
- [91] R.M. BARRER, Trans. Faraday Soc. 37, 590 (1941)
- [92] J. CRANK, "The Mathematics of Diffusion", Clarendon Press, Oxford, 1957
- [93] J. CRANK et M.E. HENRY, Trans. Faraday Soc. 45, 636 (1949)
- [94] C. AHARONI et M. UNGARISH, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 73, 456 (1977)
- [95] M. UNGARISH et C. AHARONI, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 77, 975 (1981)
- [96] C. AHARONI et Y. SUZIN, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 78, 2313, 2321, 2329 (1982)
- [97] A.G. RITCHIE, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 73, 1650 (1977)
- [98] B. BODDENBERG, R. HAUL et G. OPPERMANN, Surf. Sci. 22, 29 (1970)
- [99] R.M. BARRER et D.J. CLARKE, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 70, 535 (1974)
R.M. BARRER, Can. J. Chem. 41, 1768 (1963)
- [100] U. HUBER, dans "Characterisation of Porous Solids", éds. S.J. Gregg, K.S.W. Sing et H.F. Stoeckli, SCI, Londres, 1979
- [101] J. KORESH et A. SOFFER, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 77, 3005 (1981)

- [102] B.R. PURI, R.C. BANSAL et S. BHARDWAJ, J. Indian Chem. Soc. 52, 123 (1975)
- [103] Handbook of Chemistry and Physics, 59^{ème} éd., The CRC Press, Cleveland, 1978-1979
- [104] LANDOLT-BÖERNSTEIN, "Zahlenwerte und Funktionen", Springer Verlag, Berlin, 1950-1951
- [105] BEILSTEIN'S "Handbuch der Organischen Chemie", Springer Verlag, Berlin
- [106] M. SMISEK et S. CERNY, "Active Carbon", 115, Elsevier, Amsterdam, 1970
- [107] O. KAOLEC, dans "Characterisation of Porous Solids", éds. S.J. Gregg, K.S.W. Sing et H.F. Stoeckli, SCI, Londres, 1979
- [108] D.R. MATAYO et J.P. WIGHTMAN, J. Colloid Interface Sci. 44, 162 (1973)
- [109] P.G. HALL et C.E. BROWN, J. Colloid Interface Sci. 42, 334 (1973)
- [110] S.S. BARTON, F.G. BESWICK et B.H. HARRISON, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 70, 84 (1974)
- [111] H.F. STOECKLI et F. KRAEHNBUHL, Carbon, en impression
- [112] P.-Y. VUILLEUMIER, Thèse en cours, Neuchâtel
- [113] P. MUNYAZIKWIYE, Travail de licence, Neuchâtel, 1983
L. MISTELI, Travail de licence, Neuchâtel, 1983
D. MOREL, Résultats non publiés, Neuchâtel, 1983
- [114] I. LANGMUIR, J. Am. Chem. Soc. 40, 1361 (1918)
- [115] E.A. BLENCH et W.E. GARNER, J. Chem. Soc. 1924, 1288
- [116] W.E. GARNER, Nature 114, 932 (1924)
- [117] B.R. PURI, K. MURARI et D.D. SINGH, J. Indian Chem. Soc. 37, 206 (1960)
- [118] A.J. JUHOLA, 15th Biennial Conference on Carbon, Philadelphie, 1981
- [119] A. JANOSI et H.F. STOECKLI, Carbon 17, 465 (1979)
- [120] B.R. PURI, S. SINGH et O.P. MAHAJAN, J. Indian Chem. Soc. 42, 427 (1965)
- [121] S.S. BARTON, J.R. DACEY et M.J.B. EVANS, Colloid Polym. Sci. 260, 726 (1982)

- [122] P.C. CARMAN, "Flow of Gases through Porous Media", Butterworths, 119, Londres, 1959
- [123] W. JOST, "Diffusion", Academic Press, New-York, 1952
- [124] C. AHARDNI et Y. SUZIN, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 78, 2329 (1982)
- [125] G.A. LUGG, Analyt. Chem. 40, 1072 (1968)
- [126] G.A. McD. CUMMINGS et A.R. UBBELOHDE, J. Chem. Soc. 1953, 3751
G.A. McD. CUMMINGS et A.R. UBBELOHDE, J. Chem. Soc. 1955, 2524
- [127] T.R. MARRERO et E.A. MASON, J. Phys. Chem. Reference Data 1, 3 (1972)
- [128] S. HAGIWARA et al., Carbon 9, 693 (1971)

Note : les références [67], [72] et [111] sont reproduites aux pages qui suivent.

THE ENTHALPIES OF IMMERSION OF ACTIVE CARBONS, IN RELATION TO THE DUBININ THEORY FOR THE VOLUME FILLING OF MICROPORES

H. F. STOECKLI† and F. KRAEHEBUEHL

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

(Received 13 October 1980)

Abstract—It is shown that an exact expression can be derived from Dubinin's theory, for the cothality of immersion of active carbons. It appears that for a given liquid, the specific enthalpy of immersion is a function of the characteristic energy βE_0 of the Dubinin-Astakhov equation. The new relation is illustrated by data obtained for 10 different carbons immersed into benzene and *n*-heptane at 34°C. Simultaneously, results are presented for the immersion into water, not described by Dubinin's theory, but providing useful complementary information about the chemical state of the surface.

1. INTRODUCTION

Adsorption by microporous carbons is described by Dubinin's theory of micropore volume filling (TVFM)[1]. In its present formulation, the adsorption isotherm is given by the equation of Dubinin-Astakhov[2]

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

where $A = RT \ln(p_0/p)$, E_0 is the characteristic free energy for the adsorption of a reference vapour, W is the volume of micropores filled at temperature T and relative pressure p/p_0 , and W_0 is the total volume of the micropores. Parameter β (the affinity coefficient), is a shifting factor depending on the adsorptive. By convention, benzene is taken as the reference vapour and $\beta(C_6H_6) = 1$.

When exponent $n = 2$, the D-A eqn (1) reduces to the classical equation of Dubinin and Radushkevich which is commonly used in the case of active carbons,

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

The so-called structural constant B is related to E_0 through

$$E_0 = 0.01915/B^{1/2}. \quad (3)$$

According to Dubinin and Stoeckli[3], these parameters are related to an average micropore dimension. This property, and the observation that eqn (2) is well followed in the case of adsorption by carbons with molecular sieve properties, has led to the generalization of eqn (2) for adsorption by heterogeneous carbons[3-5],

$$W = W_0 \exp\{-B_0 y\} \exp\{y^2 \Delta^2/2\} \cdot [1 - \operatorname{erf}(x)]/2 \quad (4)$$

where $y = (T/\beta)^2 \log^2(p_0/p)$ is a generalized coordinate,

$x = (y - B_0 \Delta^2) \Delta \sqrt{2}$ and Δ is a measure of the spread $f(B)$ of B round B_0 . The generalized eqn (4), put forward by Stoeckli[4], has been discussed by Huber and Stoeckli[5] and by Dubinin and Stoeckli[3]. The latter authors showed that eqn (4) is compatible with the case where $1 < n < 2$ in eqn (1). The work of János and Stoeckli[6], based on the small angle scattering of X-rays, also confirms the basic assumptions on which eqn (4) rests. Furthermore, it has been shown recently by Stoeckli *et al.*[7], by combining adsorption data and enthalpies of immersion, that the adsorption of bulky molecules could induce modifications in the microporous structure of active carbons. These findings are an indication for possible deviations from Dubinin's theory and for limitations in the case of adsorption of large molecules.

Although eqn (2) has been adapted to the case of adsorption from solutions, it is interesting to point out that the consequences of Dubinin's theory have not been worked out for the case of immersion of microporous carbons (or other solids) into simple liquids. The purpose of the present work is to establish formally the link between the cothality of immersion ΔH_i and the parameters of TVFM, and to present experimental results obtained with a range of microporous carbons. The experimental conditions were such, that modifications of the structure[7], did not occur and the study could take place within the framework of Dubinin's theory.

2. THEORETICAL

It can be shown[8-10] that in the case of microporous solids without external surface area the enthalpy of immersion ΔH_i is related to the isotheric heat of adsorption q^m by a simple expression,

$$-\Delta H_i(T) = \int_0^1 q^m(T; \theta) d\theta - \Delta H_{\text{vap}}(T) \quad (5)$$

where θ is the degree of micropore filling W/W_0 . The

†Author to whom communications should be addressed.

H. F. STORCKLI and F. KRAEHNBUHEL

minus sign is due to the fact that q'' is conventionally defined as a positive quantity, whereas the calorimetric quantity ΔH_i is negative.

As shown by Dubinin[1], the net differential heat of adsorption

$$q^{net} = q'' - \Delta H_{vap} \quad (6)$$

can be derived exactly from eqns (1) or (2).

For $n=2$, one obtains

$$q^{net}(T; \theta) = \beta E_0 (\ln 1/\theta)^{1/2} + (\alpha T/2) (\ln 1/\theta)^{-1/2} \quad (7)$$

where α is the thermal expansion coefficient of the adsorbate at temperature T . The combination of eqns (5) and (7), followed by integration(11), leads to the formal relation

$$-\Delta H_i(T) = \beta E_0 \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2} \right) (1 + \alpha T) \quad (8)$$

Owing to the dimensions of E_0 , the calculated enthalpy of immersion ΔH_i in eqn (8) is given in kJ or J/mole of adsorptive. This corresponds to the filling of a volume of micropores equal to the molar volume of the adsorbate. It is reasonable to assume that this quantity is equal to the molar volume of the pure liquid $V_m(T; p)$, if the temperature is near or below the normal boiling point of the adsorptive(11).

It follows that the calculated enthalpy of immersion, conveniently expressed in J/cm³ of micropores, can be obtained by dividing the r.h.s. of eqn (8) by V_m (cm³/mole), E_0 being itself in J/mole,

$$-\Delta H_i(\text{J/cm}^3) = \beta E_0 (1 + \alpha T) \sqrt{\pi/2} V_m \quad (9)$$

For the comparison with earlier data found in the literature and given in mJ/m², the conversion factor in eqn (8) involves the surface occupied by one mole of ad-

sorbate, in the form of a monolayer(8) (2.47 × 10² m²/mole of benzene, for example).

Eqns (8) and (9) apply strictly to the case where the adsorbate follows eqns (1) and (2) for the adsorption from the gas phase. However, it is also valid for the case of heterogeneous carbons following the generalized eqn (4), which assumes a spread $f(B)$ or $f(E)$ of B and E_0 around their average values. The weighting of eqn (8) with symmetrical or nearly symmetrical functions $f(B)$ or $f(E_0)$ leaves the result unchanged.

Equation (8) shows further that the enthalpy of immersion is a function of the adsorptive (parameters α and β) and of the micropore system, since E_0 is related to an average pore size(3).

3. EXPERIMENTAL

The enthalpies of adsorption were measured at 34°C with a relatively simple calorimeter of the CALVET type(8). It was designed specifically for the immersion of active carbons, which have relatively large equivalent surface areas (500-1300 m²/g). The calorimeter has 200 copper-constantan thermocouples (total sensitivity of 4'300 μV/K) placed between the immersion cell and the surrounding block of copper.

The equipment was calibrated with an electric resistance, and also by measuring the enthalpies of immersion of carbon black Vulcan 3(12) and of CABOSIL grade M5 in benzene(13). The results obtained from the integration of the thermocouple response versus time showed an agreement which was within the overall accuracy and reproducibility of our calorimeter (±1%).

The experiments were performed with a series of well characterized active carbons, used in the present laboratory(3). The solids, prepared from polymers (1-3), vegetable materials (4, 9, 10) and from anthracite (5-8) are characterized by a low ash content and a small external surface area. Samples of 0.3-0.4 g were outgassed under standard conditions and sealed under vacuum in the ampoules used for immersion (about 5 ml

Table 1. Experimental enthalpies of immersion of microporous carbons into benzene, *n*-heptane and water, at 307K (Values of ΔH_i in J/cm³ of micropores)

Carbon	V_0 (cm ³ /g)	B (10 ⁻⁶ K ⁻²)	E_0 (10 ³ J/mole)	ΔH_1 (C ₆ H ₆)	ΔH_1 (n-C ₇ H ₁₆)	ΔH_1 (H ₂ O)
1	0.16	0.50	27.1	394	-	146
2	0.19	0.50	27.1	377	355	90
3	0.44	0.57	25.4	366	346	39
4	0.49	0.66	23.6	349	321	110
5	0.40	0.87	20.5	295	293	42
6	0.43	0.92	20.0	267	267	68
7	0.43	0.92	20.0	264	-	75
8	0.43	0.92	20.0	273	276	65
9	0.64	1.03	16.9	265	256	79
10	0.62	1.20	16.8	232	242	73

Samples 6-8 have been submitted to various physico-chemical treatments [7].

The enthalpies of immersion of active carbons

of benzene, *n*-heptane or deionized water). The initial immersion data, in *J/g*, were corrected for the external surface area of the solids (meso and macropores). We used the values of ΔH_i quoted for graphitized carbons [8, 10, 12], -107 mJ/m^2 (benzene) and 111 mJ/m^2 (*n*-heptane). The experimental enthalpies of immersion, corresponding to the micropores only, were obtained by using the micropore volumes W_0 derived from vapour adsorption experiments [3]. The corresponding values are given in Table 1. In the case of MSC-5, before and after reduction in H_2 at 650°C (samples 1 and 2, respectively), the adsorption isotherms of water and benzene vapours were determined gravimetrically at 20°C .

4. RESULTS AND DISCUSSION

The data obtained for the immersion of 10 different active carbons in benzene and in *n*-heptane (Table 1) show that eqns (8) and (9) are followed in a satisfactory way. It is found that the proportionality constants between the experimental values of ΔH_i and the values calculated with eqn (9) are 1.05 for benzene and 1.02 for heptane. In the case of *n*-heptane, we used the value of $\beta = 1.62$, suggested by the comparison of static adsorption of C_6H_6 and *n*- C_7H_{16} vapours at 298K , on two different carbons.

Similar correlations for ΔH_i have also been obtained for experiments on a limited number of carbons, of the same series, immersed into CCl_4 and toluene. Figure 1 illustrates the proportionality which exists, according to eqn (8), between the experimental enthalpy of immersion ΔH_i (J/cm^3) and the characteristic energy E_0 of the corresponding carbon. For the sake of clarity, the results for *n*-heptane are not shown.

Our examples illustrate the validity of eqns (8) and (9) in the case of benzene and *n*-heptane, two typical adsorbates following the basic equation of TVFM. Our values for benzene vary from -230 to -396 J/cm^3 , the latter being in agreement with the values quoted by

different authors [9, 14, 15]. It appears, however, that the value of -505 mJ/m^2 proposed by Maggs *et al.* [16] is definitely too high.

The present study summed up by eqns (8) and (9), shows that it is not possible, in the case of active carbons, to use a standard value for ΔH_i to calculate directly the micropore volumes W_0 from enthalpies of immersion alone. According to eqns (8) and (9), the enthalpy of immersion for a given liquid is also a function of E_0 and consequently of the micropore system.

Since the adsorption of water vapour by active carbons does not follow the basic eqn of TVFM [1], the new relations (8) and (9) do not apply to the immersion into this liquid. This is also confirmed by our results, where no trend is observed. However, ΔH_i in water seems to provide useful and complementary information to the results obtained within the framework of TVFM.

In view of the low value of the non-specific interactions between carbon and water, and of the high value for specific interactions with surface groups containing oxygen [17], the enthalpy of immersion technique can be used to characterize specifically these groups. In the case of MSC-5, before and after reduction in H_2 (650°C for 3 hr), the specific enthalpy of immersion into benzene varies relatively less than for water (Table 1 and Fig. 1).

The large change observed for the immersion into H_2O reflects the modification observed in the displacement of the water adsorption isotherm towards higher values of (p/p_0) after reduction (Fig. 2).

Our values for the enthalpies of immersion into water can be compared with those found in the literature. According to the data of Youssef [15], $-\Delta H_i(\text{H}_2\text{O}; 307\text{K})$ varies from 115 to 46 mJ/m^2 (323 – 129 J/cm^3) for microporous wood charcoals prepared between 500 and 1200°C . In the case of graphitic carbons [9, 17], on the other hand, this enthalpy varies from -90 to -30 mJ/m^2 , depending on the origin and the treatment of the solid. At

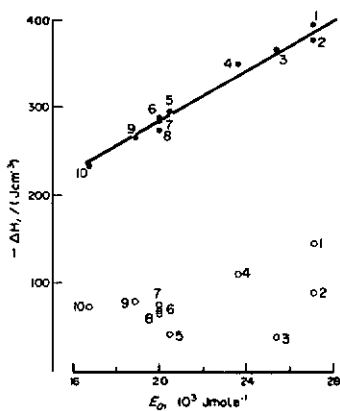


Fig. 1. Enthalpies of immersion of microporous carbons 1 to 10 into benzene (●) and water (○) at 307K .

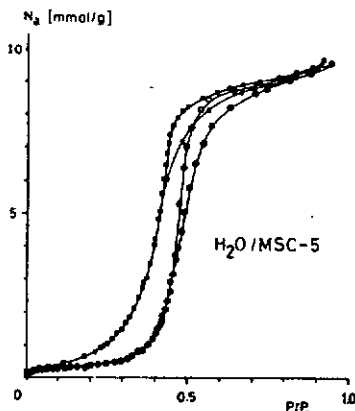


Fig. 2. Water adsorption by MSC-5 before (□) and after (●) treatment in H_2 (650°C ; 3 hr). Closed and open symbols refer to adsorption and desorption, respectively, at 293K .

H. F. STOECKLI and F. KRAEHEBUERL

the present time, no explanation can be offered for the cases where the enthalpies of immersion of active carbons into water and benzene are smaller than the limiting values on graphitized carbon blacks.

REFERENCES

1. M. M. Dubinin, In *Progress in Surface and Membrane Science* (Edited by D. A. Cadenhead), Vol 9, pp. 1-70. Academic Press, New York (1975).
2. M. M. Dubinin and B. S. Astakhov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, ser. khim* 1971, 5, 14, 17 (1979).
3. M. M. Dubinin and H. F. Stoeckli, *J. Coll. Interface, Sci.* 75, 34 (1980).
4. H. F. Stoeckli, *J. Coll. Interface Sci.* 59, 184 (1977).
5. U. Huber, H. F. Stoeckli and J. Ph. Houriel, *J. Coll. Interface Sci.* 67, 195 (1978).
6. A. János and H. F. Stoeckli, *Carbon* 17, 465 (1979).
7. H. F. Stoeckli, Ph. Mens and A. Perret, *Carbon* 18, 443 (1980).
8. S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, pp. 297-298. Academic Press, London (1967).
9. S. S. Barton, G. L. Boulton, J. R. Dacey, M. J. B. Evans and B. H. Harrison, *J. Coll. Interface Sci.* 44, 50 (1973).
10. J. H. Clint, *J. C. S. Faraday I*, 1320 (1973).
11. I. S. Gradshteyn and I. M. Ryzhik, *Tables of Integrals, Series and Products*, p. 525. Academic Press, London (1980).
12. L. Robert, *Bull. Soc. Chim. France* 1967, 2309 (1967).
13. D. R. Matyso and J. P. Wightman, *J. Coll. Interface Sci.* 44, 162 (1973).
14. S. Barton, G. Beswick and B. Harrison, *J. C. S. Faraday Trans 1* 1972, 1647 (1972). S. Barton, M. J. B. Evans and B. Harrison, *J. Coll. Interface Sci.* 49, 462 (1974).
15. A. M. Youssef, *Carbon* 13, 449 (1975).
16. F. A. P. Maggs and G. Robins, *Characterization of Porous Solids, Proc of the 1978 Symp. held at Neuchâtel, Switzerland*. The Society of Chemical Industry, London (1979).
17. S. S. Barton and H. Harrison, *Carbon* 10, 245 (1972).

THE ADSORPTION OF WATER BY ACTIVE CARBONS, IN
RELATION TO THE ENTHALPY OF IMMERSION

H. F. STOECKLI,† F. KRAEHNBUHEL and D. MOREL

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

(Received 30 November 1982; in revised form 8 February 1983)

Abstract—It is shown that there exists a simple relation between the enthalpy of immersion of pure active carbons into water, and the number of so-called primary adsorption sites a_0 derived from the water adsorption isotherm by using the new Dubinin-Serpinsky equation. The adsorption sites left on the surface after outgassing near 400°C, probably of the carbonyl type, contribute to the enthalpy of immersion by -25 kJ/mole, vs -0.6 kJ/mole for the bulk of the water filling the micropores at 307 K.

1. INTRODUCTION

An equation describing the adsorption of water by active carbons has been proposed by Dubinin and Serpinsky [1], and used in a series of investigations [2-5]. This equation is the improved version of an earlier description [6], and it reads

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

a is the amount adsorbed at relative pressure p/p_0 , a_0 characterizes the so-called primary centres through the amount of water adsorbed on them, and c is the ratio between the rates of adsorption and desorption. For active carbons, the latter varies between 1.6 and 2.5, as shown in the table. Term $(1 - ka)$ takes into account the decrease in acting adsorption centers with increasing micropore filling. Parameter k itself can be calculated from the condition that at $p/p_0 = 1$,

the limiting amount adsorbed is $a = a_0$. Typical water adsorption isotherms are shown in Figs. 1-2.

The quantity a_0 can be obtained from eqn (1) either by the approximate graphical procedure described by Dubinin and Serpinsky [1, 4], or by using straightforward curve fitting with a desk computer. The latter technique was used in the present study and it was found that a better fit to eqn (1), than in Dubinin's method, could be obtained from adsorption data between $p/p_0 = 0.05-0.1$ and the inflexion point of the ascending branch of the isotherm. The bad fit at low relative pressures can be explained by the Langmuir type of adsorption observed in the very early stages of adsorption and recently investigated by Dubinin *et al.* [6]. On the other hand, at high degrees of micropore filling, a_0 represents only a few per cent of the amount of water adsorbed and the influence of the primary centres becomes less important. As a consequence, the primary centres are important in the type III part of the isotherm and in the actual position of the steep rise, as illustrated in Fig. 1-2.

†Author to whom correspondence should be addressed.

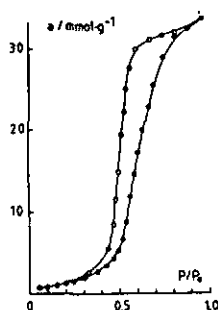


Fig. 1. The adsorption (●) and desorption (○) of water by sample 3, at 293 K.

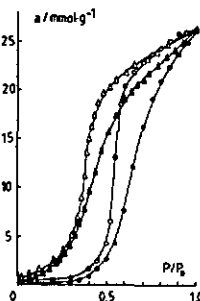


Fig. 2. The adsorption of water by samples 1 (● ○) and 2 (▲ △) at 293 K, containing respectively 4.6 and 26.5% of primary centres. Open symbols refer to desorption data.

The upper part, as p/p_0 tends to unity, reflects the limited filling capacity of the micropore system, as opposed to graphitized carbon blacks, and it is not related to a_0 .

Independently, it is also found that the primary centres play a significant role in the enthalpy of immersion ΔH_i of active carbons into water [7-10]. As shown recently by Stoekli and Kraehenbuehl [9], ΔH_i (H_2O ; 307 K) can drop from -140 to -90 J/cm³ of micropores for an MSC-5 carbon reduced in hydrogen, whereas in the case of benzene and other non-specific liquids, ΔH_i remains virtually unchanged. Immersion calorimetry is therefore a useful technique in dealing with the chemistry of the surface, and complementary to the analysis of the water adsorption isotherm.

The present study establishes the relation which exists between the two approaches, thus providing a complementary method for the study of water adsorption in microporous carbons.

EXPERIMENTAL

Eight typical active carbons derived from anthracite (1-2), vegetable materials (3) and polymers (4-8) were used in the present study. Their micropore volumes W_0 and characteristic energies E_0 were derived from the Dubinin equation [11] applied to the N_2 (77 K) and C_6H_6 (293 K) adsorption isotherms. Samples 4 and 5 correspond to the MSC-V carbon described previously [9]. The water adsorption isotherms were determined at 293 K, in a standard gravimetric apparatus equipped with quartz springs and pressure sensors. Prior to adsorption, the samples were outgassed *in vacuo* (10^{-5} - 10^{-4} Torr), the temperature being raised over 12 hr to 400°C and kept there for another 12 hr. This procedure ensured a standard treatment for the various samples, with respect to the elimination of oxygen-containing species. In agreement with Barton *et al.* [10], our experiments showed a decrease of 10-20 J/g in the enthalpies of immersion into water, for outgassing between 150 and 400-420°C. This stresses the need for a standard treatment prior to adsorption and immersion experiments. Barton *et al.*, investigating the desorption of surface complexes from a PVC carbon, also showed that the bulk of CO_2 was desorbed before 400-420°C, as opposed to CO for which temperatures up to 800-1000°C are required. The work of Puri [7] leads to similar conclusions.

In the present case, the hydrophilic centres left after the standard treatment should be mostly of the type leading to CO desorption (probably carbonyl groups on the surface, following Ref. [10]).

The enthalpies of immersion into water at 307 K were carried out as described earlier [9], and the samples were subjected to the same treatment as for the corresponding adsorption experiments.

1. RESULTS AND DISCUSSION

The results derived from the adsorption isotherms at 293 K and from immersion calorimetry at 307 K

are shown in Table 1. They also include the data for an untreated sugar charcoal, outgassed at 600°C and described by Puri [7]. For this sample, the water adsorption isotherm and ΔH_i were also given.

As suggested by Dubinin [2], $a_{0.6}$, the amount of water adsorbed near $p/p_0 = 0.6$ corresponds in many cases to the monolayer covering the walls of the micropores. Since $a_{0.6}$ is close to the true surface of these pores (not to be confused with their total volume W_0), the ratio $a_0/a_{0.6}$ represents the fraction of the surface occupied by the primary centres. This ratio, rather than a_0 alone, is a useful quantity for the characterization and the comparison of different active carbons. As shown by Dubinin [2], the surface of the micropore walls can also be derived from constants E_0 and W_0 of the Dubinin-Radushkevich equation, E_0 being related to the width of slit-shaped micropores [11]. Ideally, the surfaces obtained from the two methods should be the same. However, as found by the present authors, for active carbons having micropore widths above 0.6-0.7 nm, a good agreement can be found only if the primary centres represent less than 5-7% of the surface. For higher ratios, all other structural properties remaining unchanged, the adsorption isotherm will be shifted gradually to the left and $a_{0.6}$ becomes too high.

This is illustrated in Fig. 2, an extreme case. Sample 2 was obtained from 1 by treatment with Ce^{+4} , in order to increase a_0 , and carefully washed and checked for impurities. As shown by adsorption isotherms and immersion calorimetry with organic liquids, the two solids are structurally identical, but the shape of the water adsorption isotherm is modified significantly.

For carbons with small micropores, on the other hand, like samples 4-5, the micropores can accommodate only two layers of water and $a_{0.6}$ is always found on the r.h.s. of the steep rise in the isotherm [9].

The analysis of the data given in the table leads to the relation

$$\Delta H_i(\text{J/g}) = -25.0(\text{J/mmol } H_2O) a_0 - 0.6(\text{J/mmol } H_2O)(a_0 - a_{0.6}) \quad (2)$$

a_0 and $a_{0.6}$ being expressed in mmol of water per g of active carbon.

In the case of samples 4 and 5, a_0 is virtually unchanged by hydrogenation [9] and corresponds to 0.17 cm³/g, vs 0.16 and 0.19 cm³/g from the benzene adsorption isotherms. The difference reflects molecular-sieve effects.

The table also shows the satisfactory correlation which exists between a_0 derived from the isotherms and values recalculated through eqn (2) from the enthalpies of immersion.

Experiments carried out with other samples show that the enthalpy of immersion is sensitive to mineral impurities, whose hydration or dissolution can affect ΔH_i . Equation (2) therefore applies strictly to pure microporous carbons.

The contribution of -25 kJ/mole of water ad-

The adsorption of water by active carbons

Table 1. Specific parameters derived from water adsorption (293 K) and immersion (307 K) experiments, for various microporous carbons. The amounts a_1 , $a_{0.6}$ and a_0 are given in mmole H_2O/g . The data for sample 9 are taken from Ref. [7]

sample	c	a_s	$a_{0.6}$	a_0 (exp)	a_0 (calc)	$a_0^*/a_{0.6}$	$-6\Delta H_f/(J/g)$
1	1.79	26.1	7.6	0.35	0.50	0.046	27.9
2	2.49	26.3	-	2.01	2.22	0.265*	70.0
3	1.62	32.6	16.6	1.49	1.12	0.090	47.0
4	2.35	9.5	8.3	0.74	0.72	0.089	23.3
5	2.02	9.5	8.0	0.37	0.36	0.046	14.4
6	2.00	20.5	17.0	0.15	0.10	0.009	14.7
7	2.20	30.0	16.5	0.50	0.56	0.026	31.6
8	2.26	23.5	12.9	0.31	0.46	0.024	26.4
9 [7]	3.10	6.9	5.2	0.58	0.53	0.111	17.1

* calculated with $a_{0.6} = 7.6$

sorbed on the primary sites, left after outgassing near 400°C, can be correlated with other observations [8, 10, 12]. The study of Barton *et al.* [10] shows that the enthalpy of immersion of a PVC charcoal into water decreases rapidly with the amount of preadsorbed water. A value of -23.8 kJ/mole H_2O is found for the early stages, corresponding to the interaction with the primary sites.

These authors also found a linear decrease in ΔH_f (H_2O) with the amount of oxygen desorbed as CO at various temperatures, corresponding to -30 kJ/mole of atomic oxygen. A similar study with graphite [12] leads to 20 kJ/mole of atomic oxygen on the surface, desorbed as CO and CO_2 . For the sugar charcoal of Puri [7], included in our table, further outgassing at 900 and 1200°C shows that this sample contained 10.2 mg of oxygen/g of solid, desorbed as CO. This corresponds to 0.64 mmole of atomic oxygen/g, in good agreement with $a_0 = 0.58$ mmole/g obtained from the water adsorption isotherm, through eqn (1). These observations, combined with eqn (2), clearly establish the correspondence between the oxygen atoms on the surface and the number a_0 of molecules of water adsorbed on the primary centres, the contribution of these interactions to the enthalpy of immersion being near -25 kJ/mole. This also supports the model on which the Dubinin-Serpinsky eqn (1) is based.

Following the treatment of our carbons prior to the adsorption and immersion experiments, it appears that eqn (2) applies mainly to the centres desorbed as CO from the surface. An extension of this equation, including the weaker centres will be considered later.

4. CONCLUSION

It appears from the present study, and from an earlier investigation [9] relating the enthalpy of im-

mersion to the Dubinin-Radushkevich equation, that this technique can be very useful for the characterization of microporous carbons. When combined with a minimum of adsorption data, such as C_6H_6 (293 K) for example, enthalpies of immersion into organic liquids will provide complementary information on the structure (i.e. the physics) of the micropore system. Enthalpies of immersion into water, on the other hand, will provide quick information on the chemistry of the micropores. The combination of these techniques can be very useful in the case of a series of related carbons.

Acknowledgements—The authors thank Mr. T. Carne for providing adsorption data for one sample.

REFERENCES

1. M. M. Dubinin and V. V. Serpinsky, *Dokl. AN SSSR* 258, 1151 (1981). M. M. Dubinin and V. V. Serpinsky, *Carbon* 19, 402 (1981).
2. M. M. Dubinin, *Carbon* 18, 355 (1980).
3. M. M. Dubinin, *Izv. AN SSSR Ser. khim.* 1981, 9.
4. G. A. Andreeva, H. S. Polyakov, M. M. Dubinin, K. M. Nikolaev and E. A. Ustinov, *Izv. AN SSSR ser. khim.* 1981, 2188.
5. R. Sh. Vartapetyan, A. M. Voloshchuk, M. M. Dubinin, N. S. Polyakov and V. V. Serpinsky, *Izv. AN SSSR ser. khim.* 1982, 1215.
6. M. M. Dubinin, E. D. Zaverina and V. V. Serpinsky, *J. Chem. Soc.* 1955, 1760.
7. G. R. Puri, S. Singh and O. P. Magajan, *J. Indian Chem. Soc.* 42, 427 (1965).
8. A. M. Youssef, *Carbon* 13, 449 (1976).
9. H. F. Stoeckli and F. Krähenbühl, *Carbon* 19, 353 (1981).
10. S. S. Barton, M. J. B. Evans and B. Harrison, *J. Colloid Interface Sci.* 45, 542 (1972).
11. M. M. Dubinin and H. F. Stoeckli, *J. Colloid Interface Sci.* 75, 34 (1980).
12. S. S. Barton and B. Harrison, *Carbon* 10, 245 (1972).

Carbon, 1984

THE EXTERNAL SURFACE OF MICROPOROUS CARBONS,
DERIVED FROM ADSORPTION AND IMMERSION STUDIESH. F. STOECKLI and F. KRAEHNBUHL
Chemistry Department of the University, Av. de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel, Switzerland

(Received 15 March 1983)

Abstract—Three typical samples of active carbons have been investigated by using immersion calorimetry and adsorption techniques (t -plot, t/F method of Dubinin and direct analysis of the adsorption isotherm before and after prefilling), in order to obtain their external surface area. The different techniques lead to consistent results.

1. INTRODUCTION

Active carbons are characterized by their micropore volume and by an external or non-microporous surface S_e , which can be as high as 200 m²/g. This surface corresponds essentially to the walls of the meso- and macropores. Information on the micropore system is obtained from the fundamental equation of Dubinin's theory[1-3],

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

where W is the volume of the adsorbate condensed in the micropores at temperature T and relative pressure p/p_0 ; W_0 is the total volume of the micropores, $A = \Delta G = RT \ln(p_0/p)$ and n , β and E_0 are specific parameters of the system under investigation.

When $n = 2$, eqn (1) reduces to the well-known equation of Dubinin and Radushkevich, valid for typical active carbons. It has also been shown that parameter E_0 is related to the average pore-width of the micropores[2, 3], which can provide a good estimate for the geometrical surface area of these pores[4].

Following Stoeckli and Krähenbühl[5, 6], the enthalpies of immersion of active carbons into organic liquids can be related directly to eqn (1),

$$-\Delta H(J/g)_m = \beta E_0 W_0 (1 + \alpha T) \sqrt{n} / V_m \quad (2)$$

α and V_m being the thermal expansion coefficient and the molar volume of the liquid filling the micropore system. Equation (2) can be tested directly with carbons having relatively small external surface areas, where the experimental and calculated enthalpies agree within 0.5%. In the general case, however, the experimental enthalpy also contains a contribution for the immersion of the external surface,

$$\Delta H(J/g)_{exp} = \Delta H(J/g)_m + h_e \cdot S_e \quad (3)$$

where h_e is the specific enthalpy of immersion of the

open surface. The second term usually represents a small fraction (10%) of the total enthalpy. Under favourable conditions, as shown below, it is possible to derive a reasonable value of S_e from eqns (2) and (3).

Traditionally, the external surface of microporous solids can be obtained by different techniques, based on the analysis of adsorption isotherms.

Comparison plots such as the r - and α_s -plots[7]; The method of Gregg and Langford[7, 8], based on the prefilling of the micropores, followed by N_2 adsorption at 78K;

The t/F method of Dubinin and Kadloc[9].
The third approach considers the experimental adsorption isotherm as a sum of contributions corresponding to the micropores, obtained from eqn (1), and to the external surface,

$$V = W + S_e \cdot t(p/p_0) \quad (4)$$

V is the total volume of adsorbate at relative pressure (p/p_0) and $t(p/p_0)$ the thickness of the adsorbed layer. By dividing both sides of eqn (4) by $F = \exp\{- (A/\beta E_0)^n\}$, one obtains

$$V/F = W_0 + S_e(t/F). \quad (5)$$

The representation of V/F vs t/F is the so-called t/F plot, which leads to W_0 and S_e .

As shown by Dubinin, the method can be applied to N_2 (78K) and C_6H_6 (293K) isotherms. It leads to surfaces which are in fair agreement with the cumulative surface areas of the mesopores[10]. However, in the case of carbons having large micropore volumes, with respect to the external surface, the differential method implied by eqns (4)-(5) becomes less accurate for the determination of S_e . This situation can be improved, if one applies the t/F method to a nitrogen isotherm obtained after prefilling approx. 70-80% of the micropores with n -nonane or benzene. Under these conditions, preadsorption on the external surface will also be small. This approach effectively combines the methods of Dubinin and of Gregg and Langford. However, the exact prefilling of

† Author to whom communications should be sent.

the whole micropore volume W_0 , sometimes difficult to reach, is no longer required, since the t/F method clearly separates the adsorption on the external surface from the filling of the remaining micropore volume. The uncertainties, arising from the volume of the micropores actually prefilled or blocked, and from the direct BET analysis of the subsequent nitrogen isotherm, are therefore removed.

In the present paper, we compare the external (non-microporous) surfaces obtained by the different techniques, including immersion calorimetry.

2. EXPERIMENTAL

Three typical activated carbons (see Table 1) were selected for a detailed investigation, after preliminary work with a range of samples [6] including molecular-sieve carbons. The adsorption isotherms of N_2 (78K), C_6H_6 (293K) and CCl_4 (293K) were determined in a standard gravimetric apparatus equipped with transducer gauges. In the case of samples N-125 and U-02, having relatively large micropore volumes, nitrogen was also adsorbed at 78K after preadsorption of nonane and benzene, at room temperature. Except in the case of the Gregg-Langford method (sample U-02), the micropores were filled to approx. 0.7-0.8 W_0 .

The enthalpies of immersion at 307K, into benzene, *n*-heptane and *n*-hexadecane, were carried out as described earlier [6]. Based on earlier comparisons of adsorption and immersion experiments, the following values of the constant β were used in eqn (2): $\beta(C_6H_6) = 1$ as the usual Ref. [1], $\beta(n-C_7H_{16}) = 1.62$ and $\beta(n-C_{16}H_{34}) = 4.05$.

For h_s , the enthalpy of immersion of the external surface, typical values quoted for graphitized carbons [14] were used in eqn (3) C_6H_6 : -0.114 J/m² [12, 13]; $n-C_7H_{16}$: -0.123 [13]; $n-C_{16}H_{34}$: -0.148 J/m².

As confirmed by studies on a number of different activated carbons, carbon tetrachloride does not lead to reliable and coherent results, the enthalpies of immersion being sometimes unexpectedly large. Discrepancies of 20-30% with the predictions of eqn (2) have been observed in some cases.

Prior to adsorption and immersion experiments, the samples were outgassed in vacuo (10^{-5} - 10^{-6} Torr), the temperature being raised over 12 hr to 400°C, and kept there for another 10-12 hr. This procedure, also applied in the case of water

Table 2. External surface areas obtained from enthalpies of immersion at 307K and eqns (2) and (3).

Carbon / liquid	ΔH_1 (307K) (J/g)		S_g (m ² /g)	
	exp	calc eqn(2)		
N-125	C_6H_6	160.2	143.8	144
	$n-C_7H_{16}$	166.0	162.4	194
	$n-C_{16}H_{34}$	192.4	166.4	176
U-02	C_6H_6	126.1	116.2	88
	$n-C_7H_{16}$	129.1	115.0	115
	$n-C_{16}H_{34}$	146.5	134.4	82
FA	C_6H_6	91.9	77.9	123
	$n-C_7H_{16}$	90.8	77.1	112
	$n-C_{16}H_{34}$	105.8	90.1	106

adsorption and immersion [11], ensures a standard treatment.

3. RESULTS AND DISCUSSION

From the linear sections of the Dubinin-Radushkevich plots [1], one obtains parameters W_0 and E_0 (Table 1). These values can be used safely for different adsorbates, with their β values, provided that no molecular-sieve effects occur. The combination of the experimental enthalpies of immersion with eqns (2) and (3) leads to the external surface areas given in Table 2.

The adsorption isotherms of C_6H_6 (293K), and of N_2 (78K) with and without preadsorption of *n*-nonane or benzene, were analyzed by the different techniques described above. Table 3 gives the various surface areas derived from the t -plots [7], the t/F method [9] given by eqn (5), and by the direct BET analysis of the residual isotherm obtained by subtracting the D-R contribution from the experimental isotherm. The BET c values (10-15) obtained for N_2 in the latter method were smaller than for Dubinin's t -plot ($c = 88$). They may be compared with the values of 20-30 found by Gregg and Langford [8] for Mogul II, and possibly reflect the adsorption of N_2 vapours on nitrogen having filled the micropores.

In the case of samples N-125 and U-02, the cumulative surface area of these pores was also calculated from the desorption branch of the nitrogen isotherm at 78K, as described in Ref. [7]. As shown by Tables 2 and 3, the values of S_g obtained by the various techniques are fairly consistent and lead to the averages given in Table 1. The overall scatter of 10-15% is not too surprising, in view of the possible errors inherent to the individual techniques [7]. The calorimetric technique may be used either as a complementary test of self-consistency, including W_0 , E_0 and S_g , or to determine S_g if the analysis of the isotherms is not satisfactory.

The present study and previous investigations deal-

Table 1. Adsorption characteristics of the solids and average external surfaces derived from Tables 2 and 3

Carbon	E_0 (kJ/mole)	W_0 (cm ³ /g)	S_g (m ² /g)
N-125	16.6	0.64	157 ± 20
U-02	20.0	0.43	105 ± 16
FA	20.0	0.29	112 ± 6

Table 3. External surface areas S_e , obtained from the analysis of adsorption isotherms, by different methods

Carbon	Isotherm and method	S_e (m^2/g)
N - 125	C_6H_6 (293K) t/f method	175
	N_2 (78K) Kelvin (mesopores)	145
	N_2 (78K) t-plot	128
	N_2 (78K) preadsorbed C_6H_6 decomposition and BET	155
	N_2 (78K) preadsorbed $n-C_8H_{18}$ decomposition and BET	141
U - 02	N_2 (78K) t/f method	115
	N_2 (78K) Kelvin (mesopores)	96
	N_2 (78K) preadsorbed $n-C_8H_{18}$ to H_2O ; Gregg-Langford	93
	N_2 (78K) preadsorbed C_6H_6 t-plot	115
	N_2 (78K) t/f method decomposition and BET	108 131
FA	C_6H_6 (293K) t-plot	106
	N_2 (78K) t/f method	111
	N_2 (78K) decomposition and BET	118
	N_2 (78K) t-plot	109
	N_2 (78K) t/f method decomposition and BET	105 114

ing with enthalpies of immersion [6, 11] show that this technique provides useful information on the physics and the chemistry of microporous carbons.

At the present time these techniques are used in our laboratory for the characterization of series of carbons.

Acknowledgments—The authors wish to thank Mr. T. Carne for data on the preadsorption by sample N-125.

REFERENCES

1. M. M. Dubinin, *Progr. Surface Membrane Sci.* 9, 1 (1979).
2. M. M. Dubinin and H. F. Stoeckli, *J. Colloid Interface Sci.* 75, 34 (1980).
3. M. M. Dubinin, *Carbon* 20, 195 (1982).
4. M. M. Dubinin, *Carbon* 18, 353 (1980).
5. H. F. Stoeckli (Festschrift M. M. Dubinin), *Izv. AN SSSR, Ser. Khim* 1981, 65.
6. H. F. Stoeckli and F. Krähenbühl, *Carbon* 19, 353 (1981).
7. S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London (1982).
8. S. J. Gregg and J. F. Langford, *Trans. Faraday Soc.* 65, 1394 (1969).
9. M. M. Dubinin and O. Kadlec, *Carbon* 13, 263 (1975).
10. M. M. Dubinin and L. I. Kataeva, *Izv. AN SSSR, Ser. Khim.* 1980, 498.
11. H. F. Stoeckli, F. Krähenbühl and D. Morel, *Carbon* (in the press).
12. F. E. Bartell and R. M. Suggitt, *J. Phys. Chem.* 58, 36 (1954).
13. L. Robert, *Bull. Soc. Chim. France* 1967, 147.
14. W. H. Wade, M. L. Deviney, W. A. Brown, M. H. Hnoosh and D. R. Wallace, *Rubber Chem. Tech.* 45, 117 (1972).