

Thèse présentée à la faculté des Sciences par

Gaëtan COUDERC

Chimiste diplômé
de l'université de LYON I
pour l'obtention du grade
de Docteur ès Sciences
Chimie-Physique

Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux.

Soutenue le 20 décembre 2002,

Jury

Prof. F. STOECKLI	Directeur de thèse
Dr. D. HUGI-CLEARY	Co-directrice de thèse
Prof. H. STOECKLI-EVANS	(Université de Neuchâtel, CH.)
Prof. M-H SIMONOT-GRANGE	(Université de Dijon, F.)
Dr. A. LAVANCHY	(Laboratoire NC Spiez, CH.)

IMPRIMATUR POUR LA THESE

**Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par
les carbones non poreux et poreux**

de M. Gaëtan Couderc

UNIVERSITE DE NEUCHATEL

FACULTE DES SCIENCES

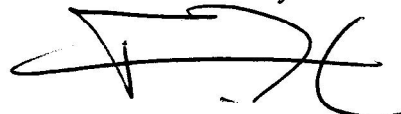
La Faculté des sciences de l'Université de
Neuchâtel sur le rapport des membres du jury,

Mmes H. Stoeckli-Evans, D. Hugi-Cleary,
M.-H. Simonot (Dijon F) et
MM. F. Stoeckli (directeur de thèse) et
A. Lavanchy (Spiez)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 5 février 2003

Le doyen:



F. Zwahlen

A Nathalie,

A mes parents et à ma sœur.

Remerciements,

Ce travail a été réalisé de juillet 1999 à décembre 2002 dans le laboratoire de chimie-physique I de l'université de Neuchâtel dirigé par le Professeur F. Stoeckli.

Je remercie particulièrement Monsieur le professeur F.Stoeckli pour la confiance qu'il m'a témoignée ainsi que l'intérêt constant qu'il a porté à mon travail.

Je remercie également Madame le docteur D.Hugi-Cleary, co-directrice de cette thèse, pour son soutien constant et pour l'aide qu'elle m'a apportée lors de l'écriture du manuscrit.

Je remercie Madame le professeur M-H.Simonot-Grange, Madame le professeur H.Stoeckli-Evans et Monsieur le Docteur A.Lavanchy d'avoir participé au jury ainsi que pour leurs corrections constructives.

Je remercie sincèrement Madame le docteur B.Garrot et Madame le professeur M-H.Simonot-Grange pour leur motivation constante lors du travail effectué en collaboration.

Toute mon amitié va vers mes collègues les docteurs Monsieur A.Slasli et Madame E. Fernandez-Ibanez pour leur aide et la bonne ambiance qu'ils ont su créer tout au long de ces trois ans.

Merci au fonds national de recherche scientifique Suisse pour le soutien financier qu'il a apporté à ce projet.

Table des matières

<u>1. Introduction</u>	1
<u>2. Partie théorique</u>	5
2.1. Adsorbants microporeux et non poreux	5
2.1.1. Les charbons actifs	5
2.1.2. Les zéolithes	6
2.1.3. Les noirs de carbone.....	8
2.2. Le phénomène de l'adsorption physique	11
2.2.1. Interactions et physisorption	11
2.2.2. Isothermes d'adsorption	12
2.3. Aspect thermodynamique de l'adsorption	19
2.3.1. Thermodynamique appliquée aux phénomènes de surface	19
2.3.2. Conséquence thermodynamique de l'équation de Dubinin- Astakhov	21
2.4. Théorie de l'adsorption multiple (modèle de Myers- Prausnitz et son développement).	24
2.4.1. La théorie de la solution adsorbée idéale	24
2.4.2. Détermination des coefficients d'activité de la phase adsorbée à partir de l'équilibre solide-liquide.....	27
2.4.3. Calcul de γ_i^a et γ_j^a par itération.....	29
2.4.4. Thermodynamique des mélanges adsorbés.....	29
<u>3. Techniques expérimentales</u>	33
3.1 Matériaux	33
3.1.1. Solides adsorbants	33
3.1.2. Solvants organiques.....	35
3.2 Balance du type McBain	36

3.2.1.	Principe.....	36
3.2.2.	Montage et mesure d'une isotherme individuelle	37
3.3	Calorimétrie d'immersion	38
3.3.1.	Principe.....	38
3.3.2.	Mesure de l'enthalpie d'immersion	38
3.4	Equilibre solide-liquide	40
3.4.1.	Principe.....	40
3.4.2.	Mesure de x_i^l	40
3.5	Spectrométrie de masse Headspace et chromatographie en phase gazeuse	41
3.5.1.	Principe.....	41
3.5.2.	Préparation des échantillons	41
3.5.3.	Calibration	42
3.5.4.	Chromatographie en phase gazeuse	42
3.5.5.	Spectrométrie de masse Headspace.....	43
4.	Résultats et discussions.....	45
4.1	Introduction : les différents systèmes étudiés.....	45
4.2	Etude des mélanges binaires adsorbés par les charbons actifs	46
4.2.1.	Mélange benzène et 1,2-dichloroéthane adsorbé par le charbon actif U02 à 293 K.	46
4.2.2.	Mélange cyclohexane + chlorobenzène adsorbé par le charbon actif U03 à 293 K.....	54
4.2.3.	Analyse complémentaire du mélange tétrachlorométhane + chlorobenzène adsorbé par le charbon actif U02 à 298 K.....	59
4.3	Etude des mélanges binaires adsorbés par un solide non microporeux : le noir de carbone N234G-2700	70
4.3.1.	Mélange benzène + 1,2-dichloroéthane adsorbé par le noir de carbone N234G-2700 à 293 K.....	70

4.3.2.	Mélange cyclohexane + chlorobenzène adsorbé par le noir de carbone N234G-2700 à 293 K.....	76
4.4	<i>Etude des mélanges binaires adsorbés par des zéolithes</i>	84
4.4.1.	Mélange benzène + 1,2-dichloroéthane adsorbé par la zéolithe Union Carbide UC-13X à 293 K.	84
4.4.2.	Mélange 1-bromo,2-chloroéthane + 1,2-dichloroéthane adsorbé par la zéolithe ZSM-5 à 298 K.....	89
4.5	<i>Influence de la largeur moyenne des micropores des charbons actifs sur l'enthalpie d'excès d'immersion dans des mélanges liquides</i>	103
4.6	<i>Etude du mélange benzène + 1,2-dichloroéthane adsorbé par un solide non microporeux : le dioxyde de manganèse électrolytique EMD.</i>	107
4.6.1.	Mélange benzène + 1,2-dichloroéthane adsorbé par le dioxyde de manganèse MnO ₂ à 293K.....	107
5.	<u>Conclusion et perspectives</u>	113
6.	<u>ANNEXES</u>	117
6.1	<i>Liste des symboles et nomenclature</i>	117
6.2	<i>Utilisation de l'équation (DRK) dans le formalisme de Myers-Prausnitz-Dubinin</i>	119
6.3	<i>Publications</i>	121
7.	<u>Abstract</u>	139
8.	<u>Bibliographie</u>	141

1. Introduction

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un projet financé par le fonds national de recherche suisse et a été réalisé à l'institut de chimie de Neuchâtel. Ce travail a pour objet l'adsorption de mélange binaire sur des solides non poreux et poreux.

La situation générale du projet est l'importance grandissante des systèmes vapeurs, liquides et solutions adsorbés sur des solides microporeux lors de leur utilisation dans les technologies de séparation, de purification, de filtration et de catalyse. Nous considérerons trois types de matériaux adsorbants, les charbons actifs, les noirs de carbone et les zéolithes.

Historique des matériaux

Les charbons actifs, ont été les premiers de ces matériaux adsorbants à être utilisés à l'échelle industrielle notamment pour la décoloration de sirop de sucre en Angleterre dès 1794. Suite à la première guerre mondiale (usage du masque à gaz) et à l'évolution industrielle du XX^{ème} siècle, les charbons actifs ont fait l'objet de nombreuses recherches leur permettant de devenir un produit industriel conventionnel [1] mais aussi de haute technologie. Ils sont actuellement utilisés dans un grand nombre de procédés de traitement de l'eau. La production mondiale en 1992, produite principalement en Europe et en Amérique du Nord, se situait à 500000 tonnes environ [2].

Les noirs de carbone sont, quant à eux, des solides adsorbants ne présentant pas de microporosité. Connus depuis l'antiquité par les Chinois et les Egyptiens, ils servaient alors de pigments noirs pour les encres et les peintures. Cependant, l'avènement de leur utilisation dans le monde moderne est plus récent puisque ajoutés au caoutchouc naturel, ils ont largement permis l'augmentation de la durée de vie des pneus. De plus, ce matériau a lui aussi évolué vers d'autres applications notamment comme pigment pour les encres d'imprimantes, support d'électrolytes dans les piles, revêtements.

Souvent couplée à l'industrie automobile, sa production mondiale atteint 7 millions de tonnes réparties sur 150 usines dans 35 pays. [3]

Les zéolithes ont été découvertes en 1756 par Cronsted (chimiste Danois) qui a remarqué que ce minéral émettait de la vapeur lorsqu'on le chauffait. En grec, zéolithe signifie "Pierre qui bout". On les trouve présent à l'état naturel et la production mondiale extraite est de 3.6 millions de tonnes, cependant 80% des zéolithes utilisées commercialement sont d'origine synthétique. Leur structure d'origine minérale est de même composition que l'argile (alumino-silicate) et leur utilisation à grande échelle dans les procédés de catalyse industrielle remonte aux années 1960. Une partie de ce travail concernant les zéolithes a été réalisée en collaboration avec le Dr. B.Garrot et le professeur M-H. Simonot-Grange de l'université de Dijon (France). [4]

Objectifs du travail

L'intérêt de pouvoir prédire l'adsorption sur les solides microporeux serait très important au niveau industriel. En effet, les systèmes microporeux sont à l'origine de nombreux procédés de filtration et de purification en phase liquide aussi bien qu'en phase vapeur. De plus le recyclage et la régénération de produits adsorbés sont relativement aisés puisqu'ils ne nécessitent qu'un faible apport d'énergie dans le cas des charbons actifs et des zéolithes hydrophobes. La longue durée de vie des solides adsorbants est aussi un atout considérable.

Sur ces trois types de composés, l'adsorption d'un seul composant est bien connue et comprise, par contre la description exacte de l'adsorption de vapeur binaire et multiple est toujours sujette à débat. Il a été démontré que la combinaison de la théorie de Dubinin avec le formalisme de Myers et Prausnitz apporte une solution exacte au problème posé par l'adsorption multiple, et, des prédictions sur la fraction molaire d'un des composants peuvent être faites pour de nouveaux systèmes.

L'objectif principal sera donc de vérifier le comportement de mélanges binaires idéaux et non idéaux (en phase liquide) lors de leur adsorption sur des solides microporeux comme les charbons actifs et les zéolithes ainsi que des solides non microporeux comme les noirs de carbone. Pour cela, nous avons utilisé la théorie de

Myers-Prausnitz-Dubinin qui permet, à partir de paramètres accessibles expérimentalement, de calculer la fraction molaire de l'un des composants dans la phase adsorbée. Nous comparerons ensuite la valeur calculée à la valeur expérimentale.

Pour un meilleur ajustement de cette théorie, nous avons dû déterminer les coefficients d'activité en phase adsorbée et vérifier leur cohérence thermodynamique à travers les énergies d'excès engendrées par la non-idéalité. Pour cela, nous avons mis en œuvre les outils de thermodynamique classique définis par Guggenheim et nous les avons appliqués au système phase liquide-phase adsorbée.

Dans la première partie, nous décrirons plus en détails les matériaux utilisés, ensuite, nous poserons les notions théoriques décrivant le phénomène d'adsorption qui est le principe physique réactionnel mis en jeu dans les équilibres solide-gaz et solide-liquide sans réactions chimiques. Nous introduirons les bases de la thermodynamique nécessaires pour vérifier la cohérence du système. Enfin, nous expliquerons la théorie prévisionnelle Myers-Prausnitz-Dubinin utilisée dans l'interprétation de nos résultats pour les différents cas considérés de mélange binaire adsorbé sur des charbons actifs, des zéolithes ou des noirs de carbone.

Dans la deuxième partie, nous décrirons les techniques expérimentales mises en œuvre pour accéder aux paramètres des équations décrites dans la partie théorique.

Dans la troisième partie, nous interpréterons et mettrons en valeur les résultats obtenus sur différents types de systèmes solides-mélanges binaires en fonction des bases théoriques posées précédemment. Entre autres, nous donnerons les coefficients d'activités en phase adsorbée pour plusieurs systèmes, nous décrirons la cohérence thermodynamique pour chaque système mettant en jeu des enthalpies d'excès. Ensuite pour chaque système, nous présenterons les résultats obtenus par la théorie de Myers-Prausnitz-Dubinin appliquée sous ses différentes formes correspondant aux différents systèmes.

Pour conclure, nous ferons la synthèse des résultats obtenus et nous parlerons des perspectives possibles pour la théorie de Myers-Prausnitz-Dubinin.

2. Partie théorique

2.1. Adsorbants microporeux et non poreux

2.1.1. Les charbons actifs

Les charbons actifs sont obtenus à partir de charbon, de bois ou d'autres matériaux végétaux avec une forte teneur en carbone, ainsi que de polymères. Deux étapes sont nécessaires lors de leur fabrication [5] :

1- La carbonisation (ou pyrolyse), qui s'effectue entre 400°C et 600°C sous atmosphère inerte. Cette étape permet l'élimination d'une partie des hétéro-éléments (oxygène, hydrogène, azote) sous forme de gaz, ainsi que la formation préliminaire d'une structure poreuse.

2- L'activation physique permet, grâce à l'action d'un oxydant (eau, oxygène, CO₂...) à haute température (850°C-1100°C), de développer la structure microporeuse en éliminant les résidus de la carbonisation contenus dans les micropores. Cette réaction consomme de nouveaux plans de carbone et augmente la microporosité.

L'activation chimique est un autre procédé d'obtention des charbons actifs. Elle consiste à imprégner le matériau de départ à partir d'une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc,...). Le matériau est ensuite pyrolysé entre 400°C et 800°C, lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape.

La structure des charbons actifs consiste en une association aléatoire de plans de carbone formant une structure poreuse pouvant contenir encore quelques hétéro-éléments (hydrogène, oxygène, soufre...). La figure 1 présente le modèle proposé par Stoeckli [6] avec les plans de carbone formant les structures microporeuses. Selon la largeur des pores, la porosité est divisée en trois domaines : La microporosité lorsqu'elle est inférieure à 2 nm, la mésoporosité lorsqu'elle est comprise entre 2 et 50 nm et la macroporosité lorsqu'elle dépasse 50 nm.

La microporosité est le domaine qui nous intéressera pour la suite de cette étude, car elle comprend la plus grande partie de la surface spécifique d'un charbon actif qui peut atteindre $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.



Figure 1 : Modèle schématique de la structure d'un charbon actif.

2.1.2. Les zéolithes

Les zéolithes [7] sont constituées d'un squelette d'aluminosilicate de formule brute $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, où M est un cation compensateur de charge, facilement échangeable. Les atomes d'aluminium et de silicium sont entourés de 4 atomes d'oxygène et forment des tétraèdres TO_4 (fig.2) qui sont des unités primaires de construction. Ces tétraèdres s'arrangent en structure géométrique : unité D6R, cage β ou groupement "pentasil" (représentés ci-dessous fig.3,4,6) qui sont des unités secondaires de construction [8]. Le cation compensateur de charge M^{n+} crée des sites favorables à l'adsorption de l'eau.

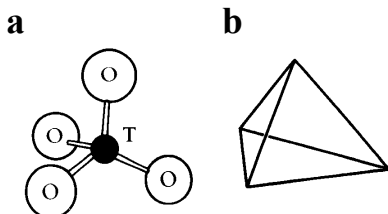


Figure 2 : Tétraèdre TO_4

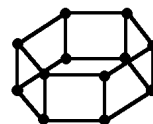


Figure 3 : unité D6R

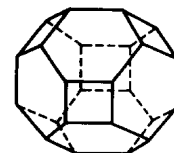


Figure 4 : cage β

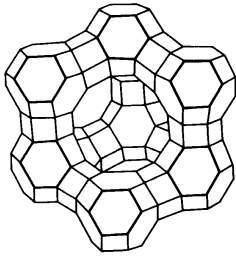


Figure 5 : Super-cage



Figure 6 : unité "pentasil"

L'arrangement de cage β et d'unité D6R permet la construction de super-cages (fig.5) qui définissent les zéolithes de type faujasite. Les groupements "pentasil" (fig.6) s'arrangent de manière à former une chaîne (fig.7a). L'assemblage de ces chaînes (fig.7b) engendre une structure microporeuse régulière en canaux horizontaux et verticaux (fig.8).

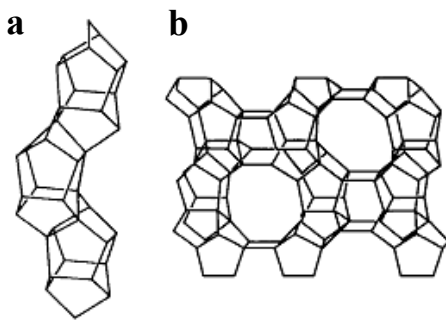


Figure 7: Groupements "pentasil"

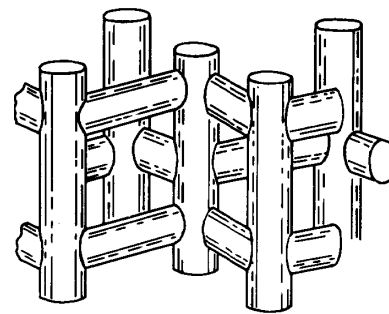


Figure 8: Structures en canaux de la zéolithe ZSM-5

La taille des pores est définie par le nombre d'atomes composant l'ouverture des pores. Dans le cas de la faujasite, les pores correspondent aux super-cages. Le diamètre extérieur du pore est de 0.74 nm (ouverture à 12 atomes d'oxygène). Le diamètre interne moyen de la cavité est de 1.25 nm. La taille des cavités varie suivant l'arrangement géométrique et le rapport Si/Al.

Dans le cas de la zéolithe ZSM-5, les micropores sont constitués des canaux horizontaux et verticaux et de leurs intersections (fig.9). Ces cavités sont de différentes tailles.

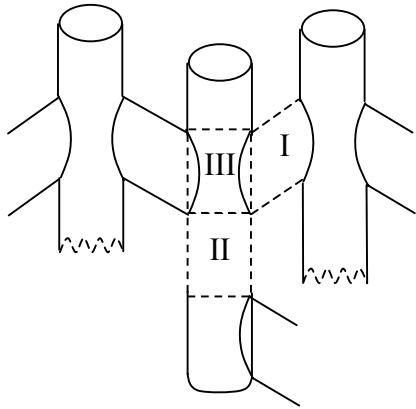


Figure 9 : Micropores de la ZSM-5 site I : $0.51 \times 0.55 \times 0.66$ nm. (L×l×h)

site II : $0.54 \times 0.56 \times 0.45$ nm.

site III : diamètre de l'ordre de 0.8 à 0.9 nm.

Les zéolithes sont des matériaux dont la microporosité est homogène avec la particularité d'être très hydrophiles si le rapport Si/Al est petit, c'est à dire inférieur à 50. Dans le cas des zéolithes désaluminées, le rapport Si/Al est plus élevé et il y a moins de cations compensateurs de charge. Le caractère hydrophile est donc fortement diminué.

La caractérisation des zéolithes s'effectue par des techniques variées (XRD, adsorption, analyse thermique, etc...) et leurs paramètres sont donnés dans la littérature. Actuellement de nombreux auteurs cherchent à définir en particulier l'arrangement des molécules adsorbées à l'intérieur des cavités [9,10].

2.1.3. Les noirs de carbone

Les noirs de carbone sont fabriqués industriellement selon deux procédés différents et à partir de matériaux de base divers à haute teneur en carbone [3].

- 1- Le premier procédé est la décomposition thermique en absence d'oxygène.
- 2- Le second est basé sur la combustion incomplète dans une flamme du matériau précurseur. Ce procédé est appelé procédé thermo-oxydatif. C'est le plus utilisé dans l'industrie.

Chaque procédé possède des dérivés identifiés par des critères de flux. Au total, il existe cinq procédés de production industriels importants, résumés dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1 : Procédés de production industrielle de noirs de carbone.

Précurseurs	Processus de production	Processus chimique
Décomposition thermo-oxydative		
Huiles aromatiques, gaz naturel	<i>Furnace black process</i>	système fermé (régime turbulent)
Huiles aromatiques, gaz naturel	<i>Lampblack process</i>	système fermé (régime turbulent)
Gaz naturel	<i>Degussa black process</i> (Channel black process)	flamme de diffusion, système ouvert
Décomposition thermique		
Gaz naturel	<i>Thermal black process</i>	processus discontinu
Acétylène	<i>Acetylene black process</i>	processus continu

Le mécanisme de formation du noir de carbone est encore sujet à débat. On peut néanmoins dégager trois étapes principales communes aux différents procédés :

- La nucléation avec la formation de précurseurs qui induisent la transformation d'un système moléculaire en un système de particules.
- L'agrégation de ces particules, induite par la collision de petites particules de 1 à 2 nm produites lors de la nucléation. On obtient alors des particules sphériques de l'ordre de 10 à 50 nm ou plus.
- L'agglomération de ces particules en chaînes d'approximativement 1mm de long.

Nomenclature

Chacun des procédés conduit à des noirs de carbone possédant des caractéristiques différentes. Pour les différencier et les nommer, la norme ASTM D1765 (American

Society for Testing and Materials) [11] est utilisée par les industriels. Cette norme permet le classement des noirs de carbone suivant leurs propriétés physico-chimiques. Elle permet de nommer les noirs de carbone suivant un code alpha-numérique à 4 caractères. Le premier est une lettre, souvent N, qui désigne les noirs de carbone utilisé pour le renforcement de caoutchouc. Le second caractère est un chiffre relatif à l'échelle de la taille des particules. Les deux autres chiffres correspondent à un classement de référence arbitraire.

Exemple, le noir N234G-2700 utilisé dans nos travaux :

N signifie un noir de renforcement de caoutchouc, 2 signifie un diamètre moyen des particules (20 à 29 nm, en l'occurrence 20 nm pour le N234G-2700), référence 34 dans la série des N-200. G-2700 signifie graphité à 2700°C.

Les noirs de carbone ont une composition chimique pondérale variant en fonction du mode de préparation et du matériau de départ utilisé. Ils se composent en général de 90% à 99% de carbone élémentaire, jusqu'à 8% d'oxygène, moins de 1% d'hydrogène et de quelques traces de soufre (< 0.6%). D'autres impuretés telles que le chlore et l'azote peuvent être ajoutées pour des applications spéciales.

2.2. Le phénomène de l'adsorption physique

2.2.1. Interactions et physisorption

Le phénomène de l'adsorption [12] est le résultat de l'interaction d'une molécule ou d'atomes libres (l'adsorbat) avec une surface (l'adsorbant).

L'adsorption peut être de deux natures différentes :

- La chimisorption où les énergies d'interactions sont élevées (de 40kJ à 400kJ) et s'accompagnent de la formation d'une liaison.

- La physisorption où l'énergie d'interaction mise en jeu est faible (jusqu'à ≈ 50 kJ). Il n'y a pas de formation de liaison. Dans les systèmes que nous avons utilisés, c'est ce phénomène de physisorption qui a lieu. Pour la suite, on assimilera adsorption et physisorption.

La physisorption [13] résulte de la présence de forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux particules voisines.

L'énergie potentielle entre deux particules (identiques ou non) est décrite par un potentiel de paire $U(r)$, lui-même relié aux forces intermoléculaires $F(r)$ par :

$$U(r) = -\int_{\infty}^r F(r) \cdot dr \quad (1)$$

La forme de $U(r)$ est montrée ci-dessous (fig.10).

Le potentiel de Lennard-Jones (12-6) combine les contributions attractives et répulsives d'un système adsorbat /adsorbant donné.

$$U(r) = 4 \varepsilon [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] \quad (2)$$

L'interaction attractive entre l'adsorbat et l'adsorbant domine jusqu'à la distance d'équilibre r_0 avec $r_0 = 2^{1/6} \sigma$ (σ est la distance de contact). Ces forces attractives sont dues aux interactions dipolaires induites et permanentes entre les molécules. A courte distance $r < \sigma$, les forces de répulsion deviennent dominantes. Elles sont dues aux interactions des nuages électroniques.

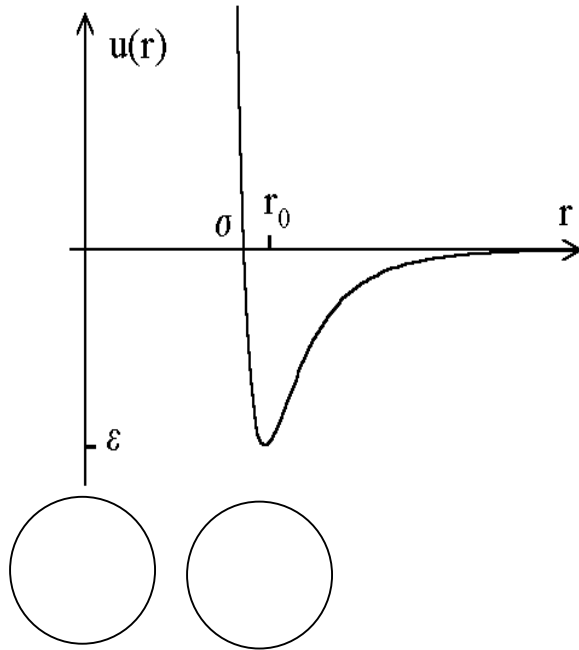


Figure 10 : Potentiel de Lennard-Jones (12-6) dans le cas de deux atomes d'argon.

Les différents paramètres d'interactions ϵ et σ sont donnés dans la littérature [12] pour beaucoup d'atome simple et de molécules diatomiques.

2.2.2. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption [14] représentent la quantité d'un composé gazeux adsorbé sur une surface à pression d'équilibre et à température constante. L'équation générale s'écrit :

$$N^a = f(P/P_s) \text{ à } T = \text{constante} \quad (3)$$

N^a représente le nombre de moles adsorbées et P_s la pression de vapeur de l'adsorbat à la température T .

Six types d'isothermes sont répertoriés par IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [15]. Cette classification regroupe la plupart des isothermes étudiées dans la littérature. Il est néanmoins possible de trouver des variantes à chaque type d'isotherme ou des isothermes représentant des combinaisons d'isothermes de type classique.

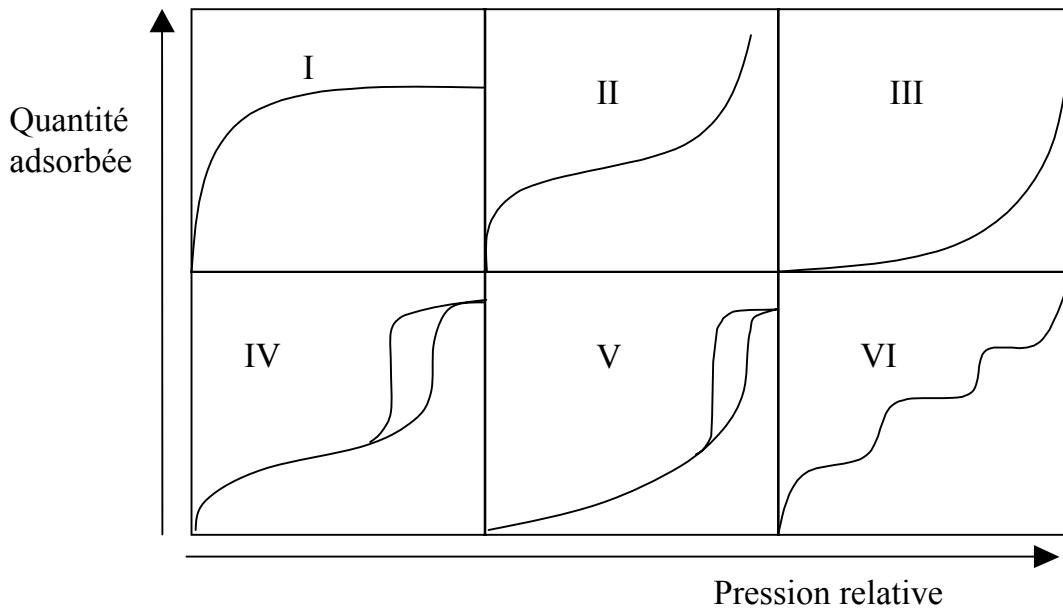


Figure 11 : Les différents types d'isothermes selon IUPAC.[15]

Dans le cadre de ce travail, nous décrirons uniquement les isothermes de type I et II ainsi qu'une variante du type I.

L'isotherme de type I correspond à l'adsorption sur des solides microporeux. C'est le cas le plus fréquemment rencontré pour les charbons actifs et les zéolithes. Cette isotherme traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression.

L'isotherme de type II est caractéristique de l'adsorption sur des surfaces non microporeuses comme les noirs de carbone, ou d'une combinaison d'un type I (micropores) avec un type II pur (surface externe). L'isotherme de type II pure représente l'adsorption en multicouche des molécules. Cette isotherme est réversible sur tout le domaine de pression.

Dans le cas des zéolithes, une variante importante du type I présente une marche lors du remplissage du volume microporeux (fig.12). Ce phénomène peut être interprété comme un changement de phase de l'adsorbat vers un état plus dense pour des molécules dont le diamètre est inférieur au diamètre d'ouvertures des pores [16]. Par contre lorsque le diamètre de la molécule adsorbée est du même ordre de grandeur que l'ouverture des pores, deux interprétations sont proposées :

1. Certains auteurs interprètent la marche comme la combinaison d'hétérogénéités de surface et de transition de phase de l'adsorbat [17].

2. D'autres auteurs postulent un changement de symétrie de l'adsorbant. [18]

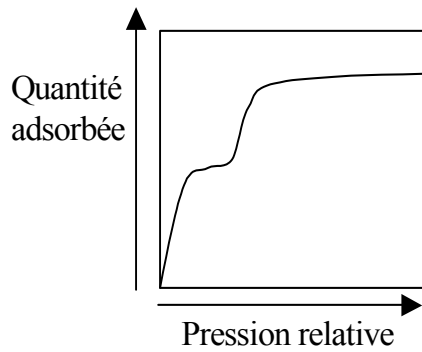


Figure 12 : Isotherme de type I avec marche.

2.2.2.1. Modèle de Langmuir [19]

Langmuir [20] fut le premier à proposer une relation entre la quantité d'un gaz adsorbé et sa pression d'équilibre. Langmuir définit l'équilibre d'adsorption comme un processus dynamique entre les molécules arrivant à la surface et celles quittant la surface. On écrit les équations de la variation du taux de recouvrement des sites d'adsorption en fonction du temps lors de l'adsorption (eq.4) et lors de la désorption (eq.5).

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a \cdot p \cdot N \cdot (1 - \theta) \quad (4)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d \cdot N \cdot \theta \quad (5)$$

$\theta = N^a/N$ taux de recouvrement avec, N nombre total de sites d'adsorption et N^a nombre de molécules adsorbées. k_a et k_d sont les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption.

Langmuir considère que les sites d'adsorption sont équivalents, que la surface est homogène et qu'il n'y pas d'interactions latérales entre les molécules adsorbées.

A l'équilibre, $d\theta/dt = 0$, on obtient l'équation de Langmuir.

$$\theta = \frac{b \cdot P}{1 + b \cdot P}, \text{ avec } b = \frac{k_a}{k_d} \quad (6)$$

2.2.2.2. Modèle de Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T)

En reprenant une partie des hypothèses de Langmuir étendue à l'adsorption multicouche, Brunauer, Emmett et Teller [21] ont développé un modèle permettant de décrire l'isotherme de type II et d'évaluer la surface spécifique de matériaux non poreux. Cette équation se base sur les hypothèses suivantes :

- Dans toutes les couches adsorbées, sauf la première, la chaleur d'adsorption est égale à la chaleur de condensation.
- A la pression de saturation, l'adsorbat se condense en phase liquide à la surface du solide, c'est à dire que le nombre de couches peut devenir infini.

L'équation BET s'écrit traditionnellement sous la forme :

$$\frac{P/P_0}{N^a(1 - P/P_0)} = \frac{1}{N_{am} \cdot c} + \frac{(c - 1)}{N_{am} \cdot c} \times (P/P_s) \quad (7)$$

Où,

N^a (mol.g⁻¹) est la quantité adsorbée à la pression relative P/P_s .

N_{am} (mol.g⁻¹) est la capacité de la monocouche équivalente.

c est la constante BET, $c = \exp [(E_1 - \Delta_L H)/RT]$ où E_1 est la chaleur d'adsorption de la première couche et $\Delta_L H$ est l'enthalpie de liquéfaction de l'adsorbat.

Le domaine de linéarité de l'équation (7) est en général compris entre $0.05 < P/P_s < 0.35$.

2.2.2.3 Modèle de Dubinin

Sur la base du potentiel thermodynamique de Polanyi [22],

$$A = -\Delta G = RT \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \quad (8)$$

où P_s est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à l'état liquide et P est la pression de la phase gazeuse en équilibre avec la phase adsorbée, Dubinin postula que la quantité N^a de vapeur adsorbée par un charbon actif est une fonction de ce potentiel thermodynamique.

Les nombreux tests expérimentaux de l'adsorption individuelle de vapeurs pures sur des charbons actifs montrent qu'une expression Gaussienne peut être utilisée pour décrire la courbe caractéristique $W=f(A)$ d'un solide microporeux.

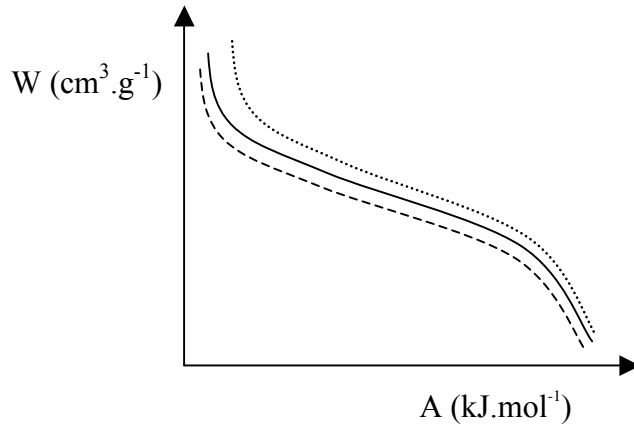


Figure 13 : Représentation des courbes caractéristiques de trois adsorbats (—, - -, ...) différents adsorbés sur le même adsorbant.

Les courbes caractéristiques sont uniques pour un système adsorbat-adsorbant donné quelle que soit sa température. Pour le même adsorbant mais pour un adsorbat différent, on obtient des courbes différentes qui ont la propriété d'être affines entre elles (fig.13), ce qui signifie que l'on passe de l'une à l'autre par un facteur multiplicatif spécifique β .

Dubinin et Radushkevich [23, 24] proposent l'expression :

$$W = N^a V_m^a = W_0 \exp\left\{-\left[\frac{RT}{\beta E_0} \ln\left(\frac{P_s}{P}\right)\right]^2\right\} \quad (9)$$

Où W ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) est le volume adsorbé.

$$\text{et } W_0 = N_0^a V_m^a \quad (10)$$

N_0^a est la quantité limite adsorbée possible en $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ pour un adsorbant donné.

Le volume molaire V_m^a ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) en phase adsorbée peut être différent de celui en phase liquide. Il apparaît en première approximation qu'à des taux de remplissage élevés le volume molaire en phase adsorbée tend vers une valeur proche de celui en phase liquide [6]. On utilise $V_m^l \approx V_m^a$.

E_0 est l'énergie caractéristique du solide en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$. L'énergie caractéristique E d'un système adsorbat/adsorbant donné est reliée aux paramètres β et E_0 par la relation : $E = \beta E_0$.

Le paramètre β est appelé le coefficient d'affinité, il permet de prendre en compte la nature de l'adsorbat. Le benzène a été choisi comme référence et $\beta_{\text{benz}} = 1$. Une étude

récapitulative d'un grand nombre de systèmes [25] montre que la valeur de β peut être obtenue par d'autres méthodes telles que le rapport des polarisabilités α (adsorbats liquides) ou des parachores des substances.

Grâce à l'étude des courbes caractéristiques pour un grand nombre de systèmes, Dubinin et Astakhov (DA) [26] généralisèrent l'équation DR (11) en :

$$W = W_0 \exp\left\{-[A/E]^n\right\} \quad (11)$$

Le paramètre n décrit l'homogénéité [27] du système. Typiquement n varie entre 1.5 et 3 dans le cas des charbons actifs. Pour un charbon actif classique, n est égal à 2 (équation DR). Dans le cas de micropores en forme de fente, les valeurs proches de 1 correspondent à une largeur moyenne de micropores assez élevée tandis que les valeurs supérieures à 2 traduisent une largeur moyenne de micropores faible.

Pour des systèmes microporeux assez homogènes, n est compris entre 2 et 5, notamment pour les zéolithes.

D'un point de vue théorique E et n reflètent la distribution de l'énergie d'adsorption dans le système microporeux.

Pour les charbons actifs, il a été montré par Stoeckli [28] que l'énergie caractéristique est reliée à la largeur moyenne L de micropores en forme de fente par la relation :

$$L(nm) = 10.8 / (E_0 (kJ.mol^{-1}) - 11.4) \quad (12)$$

L'aire de la surface des pores S_{mi} est reliée à leur volume et leur largeur par :

$$S_{mi} (m^2 . g^{-1}) = 2000 W_0 (cm^3 . g^{-1}) / L(nm) \quad (13)$$

Adsorption par certaines surfaces non poreuses

Dans le cas de l'adsorption sur certaines surfaces non poreuses, Kaganer [29] propose une variante de l'équation DR. Cette équation, appelée équation de Dubinin, Radushkevich et Kaganer (DRK) est,

$$N^a = N_{am} \exp\left(- (RT \ln P_s / P)^2 / E^2\right) \quad (14)$$

où N_{am} (mol.g⁻¹) est la capacité de la monocouche.

La détermination d'isotherme de benzène, de dichlorométhane, de tétrachlorométhane et d'azote sur des noirs de carbone et du dioxyde de manganèse ($\alpha\text{-MnO}_2$) montre l'utilité de l'équation DRK pour la description de l'adsorption sur ces deux types de solides [30].

L'approche de Dubinin permet de décrire la microporosité d'un solide. Pour une caractérisation complète, il s'agira de tenir compte de sa surface non microporeuse qui peut être importante.

Pour cela, nous examinerons l'information apportée par la calorimétrie d'immersion, pour l'évaluation de la surface externe.

2.3. Aspect thermodynamique de l'adsorption

2.3.1. Thermodynamique appliquée aux phénomènes de surface

2.3.1.1. Le modèle de Gibbs

Guggenheim [31] propose une méthode décrivant la phase adsorbée dans le cas d'un adsorbant inerte où l'on considère que celui-ci n'intervient que dans la création du champ de forces dans lequel se trouve la phase adsorbée.

Cette approche permet d'introduire les grandeurs caractéristiques d'une phase adsorbée bidimensionnelle comme la pression d'étalement Π et l'aire A disponible pour la phase adsorbée.

Pour cela, nous utiliserons les équations de thermodynamique classique des solutions dont les variations d'énergie interne et d'énergie de Gibbs s'écrivent :

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (15)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (16)$$

Où, n_i est le nombre de moles du constituant i , μ_i est le potentiel chimique correspondant, P la pression, S l'entropie, V le volume et T la température.

Ensuite, on adapte les équations (15) et (16) au cas d'un système constitué d'un interface (phase adsorbée) entre deux autres phases homogènes (phase solide et phase gazeuse).

Pour cet interface σ , la variation d'énergie interne est donnée par :

$$dU^\sigma = TdS^\sigma - PdV^\sigma + \gamma dA + \sum_i \mu_i^\sigma dn_i^\sigma \quad (17)$$

A est l'aire de la phase adsorbée (σ), γ est la tension superficielle, la grandeur intensive conjuguée à A . γdA est l'équivalent, en deux dimensions, au travail PdV .

Gibbs considère l'interface σ comme une phase sans épaisseur réelle donc $V^\sigma = 0$. L'épaisseur de l'interface n'est pas inférieure à une monocouche et il n'y a pas de gradient d'une phase à une autre.

	Phase gazeuse (g)	
	Interface (σ)	Phase adsorbée
	Phase solide (s)	

Figure 14 : Représentation schématique du modèle de Gibbs.

Pour ce système, l'énergie libre de Gibbs de la phase adsorbée σ est :

$$dG^\sigma = -S^\sigma dT - Ad\gamma + \sum_i N_i^\sigma d\mu_i^\sigma \quad (18)$$

L'équation de Gibbs-Duhem est :

$$S^\sigma dT + Ad\gamma - \sum_i N_i^\sigma d\mu_i^\sigma = 0 \quad (19)$$

Pour une phase pure ($i=1$) et en divisant par l'aire A , on obtient :

$$s^\sigma dT + d\gamma - \Gamma d\mu^\sigma = 0 \quad (20)$$

où, s^σ est l'entropie par unité de surface, $\Gamma = N^\sigma/A$ est le nombre de moles par unité de surface.

A l'équilibre de la phase adsorbée (σ) avec la phase gazeuse (g), $d\mu^\sigma = d\mu^g$:

$$-\frac{1}{\Gamma} d\gamma = (v^g - v^\sigma) dP + (s^g - s^\sigma) dT \quad (21)$$

Pour un gaz parfait, où $v^g = RT/P$, on obtient finalement,

$$-d\gamma = \frac{\Gamma RT}{P} dP \quad (22)$$

Cette dernière équation est l'isotherme d'adsorption de Gibbs sous la forme différentielle.

N^σ et la pression P sont reliés par l'isotherme d'adsorption :

$$\Gamma = \frac{N^\sigma}{A} = \frac{n^a(P)}{S_m} \quad (23)$$

On intègre l'équation (22) entre un recouvrement de surface nul et un recouvrement à la pression d'équilibre P :

$$\gamma_0 - \gamma = \frac{RT}{S_m} \cdot \int_0^P \frac{n^a(P)}{P} \cdot dP \quad (24)$$

$$\Pi(p, T) = \frac{RT}{S_m} \cdot \int_0^P \frac{n^a(P)}{P} \cdot dP \quad (25)$$

La différence $(\gamma_0 - \gamma)$ représente la pression d'étalement de la phase adsorbée. Elle a les dimensions d'une pression bidimensionnelle et s'exprime en erg.cm^{-2} ou dyne.cm^{-1} (1 $\text{erg} = 10^{-7}$ J).

2.3.2. Conséquence thermodynamique de l'équation de Dubinin-Astakhov

2.3.2.1. L'enthalpie d'immersion $\Delta_i H$

Pour l'adsorption d'un gaz sur un solide, la chaleur isostérique d'adsorption est donnée par :

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{n_a} = \frac{q^{st}}{RT^2} \quad (26)$$

Où q^{st} (chaleur isostérique d'adsorption) $\cong -\Delta_a H$ (enthalpie isostérique d'adsorption).

Il est possible d'utiliser l'équation d'une isotherme d'adsorption et de l'introduire dans l'équation (26).

On introduit l'expression du logarithme de la pression correspondant à l'équation de Dubinin-Astakhov [32] (eq.11) sous la forme ci-dessous (eq.27) dans l'équation (26).

On obtient alors :

$$\ln \frac{P}{P_s} = \left[(\beta E_0 / RT) \ln(n_0^a / n^a) \right]^{1/n} \quad (27)$$

$$q^{st}(T; \theta) = \beta E_0 \left[\left(\ln \frac{1}{\theta} \right)^{\frac{1}{n}} + (\alpha T / n) \left(\ln \frac{1}{\theta} \right)^{\frac{1}{n}-1} \right] + \Delta_{vap} H \quad (28)$$

$n^a/n_0^a = \theta$ est le taux de remplissage des micropores.

α (K^{-1}) est le coefficient d'expansion thermique de l'adsorbat.

$\Delta_{vap}H$ ($J.mol^{-1}$) est l'enthalpie de vaporisation de l'adsorbat.

Par définition, la chaleur d'adsorption nette correspond à la chaleur isostérique moins l'enthalpie de vaporisation et par conséquent :

$$q^{net}(T; \theta) = q^{st}(T; \theta) - \Delta_{vap}H = \beta E_0 \left[\left(\ln \frac{1}{\theta} \right)^{\frac{1}{n}} + (\alpha T/n) \left(\ln \frac{1}{\theta} \right)^{\frac{1}{n}-1} \right] \quad (29)$$

Pour les solides microporeux, la chaleur d'adsorption nette conduit à l'enthalpie d'immersion par la relation :

$$-\Delta_i H = \int_0^1 q^{net}(T; \theta) d\theta \quad (30)$$

2.3.2.2. Enthalpie d'immersion pour les différents types de solides

La résolution de cette dernière intégrale (eq.30), en la combinant avec l'équation (29), permet d'établir les équations suivantes [33] :

- Cas général, n est une variable $1 < n < 5-6$:

$$\Delta_i H (J.g^{-1}) = -N_0^a \cdot E \cdot (1 + \alpha T) \cdot \Gamma \left(1 + \frac{1}{n} \right) \quad (31)$$

Γ est la fonction classique "gamma".[34]

- Cas d'un charbon actif classique : $n = 2$

$$\Delta_i H_{mi} \text{ calculée } (J.g^{-1}) = - \frac{\beta E_0 W_0 \sqrt{\pi} (1 + \alpha T)}{2V_m} \quad (32)$$

L'équation (32) correspond au remplissage des micropores. L'enthalpie expérimentale correspond à $\Delta_i H_{mi}$ et au mouillage de la surface externe [35].

$$\Delta_i H \text{ expérimentale } (J.g^{-1}) = - \frac{\beta E_0 W_0 \sqrt{\pi} (1 + \alpha T)}{2V_m} + h_i S_e \quad (33)$$

h_i est l'enthalpie spécifique de mouillage en $J.m^{-2}$ et $S_e(m^2.g^{-1})$ est la surface externe du solide.

- Cas des noirs de carbone et de certaines surfaces non-poreuses :

L'expression de l'enthalpie d'immersion est basée sur l'équation de Dubinin-Radushkevich-Kaganer et de l'équation (30). Cependant, on doit ajouter le terme $S_{LV}h_{LV}$ tenant compte de l'interface liquide-vapeur S_{LV} [36]. On obtient :

$$\Delta_i H(J.g^{-1}) = -N_{am} E \left(1 + \alpha^* T\right) \frac{\sqrt{\pi}}{2} + S_{LV} h_{LV} \quad (34)$$

où $\alpha^*(K^{-1})$ est le coefficient d'expansion thermique bi-dimensionnel théoriquement égal à $2\alpha/3$ [33].

$S_{LV}(m^2.g^{-1})$ est la surface de l'interface liquide-vapeur.

$h_{LV}(J.m^{-2})$ est l'enthalpie de surface à l'interface liquide-vapeur : $h_{LV} = \gamma_{LV} - T \cdot \frac{\partial \gamma_{LV}}{\partial T}$.

Les équations (32), (33), et (34) nous permettront d'accéder directement grâce à la calorimétrie d'immersion aux valeurs de $\Delta_i H$ expérimentales. Nous pourrions ainsi vérifier la validité des deux techniques (immersion et adsorption) grâce aux paramètres obtenus par les isothermes d'adsorption traitées par le modèle Dubinin.

2.4. Théorie de l'adsorption multiple (modèle de Myers-Prausnitz et son développement).

2.4.1. La théorie de la solution adsorbée idéale

La théorie de la solution adsorbée idéale [37] (I.A.S.) définit la phase adsorbée comme une solution contenant les fonctions thermodynamiques classiques. Elle permet notamment d'introduire le coefficient d'activité du composé i en phase adsorbée : γ_i^a par analogie avec la phase liquide.

On définit l'enthalpie libre de mélange par rapport aux variables intensives de la phase adsorbée : la température T et la pression d'étalement Π (cf.p.19).

$$\Delta_m G = G(T, \Pi, x_i^a) - \sum_i x_i G_i^0(T, \Pi) = RT \sum_i x_i^a \ln(\gamma_i^a \cdot x_i^a) \quad (35)$$

Avec $G_i^0(T, \Pi)$ = Energie libre molaire du constituant i dans un mélange à la température T et à la pression d'étalement Π .

L'état standard correspond donc à une pression d'étalement Π donnée. L'équation du potentiel chimique de i à Π et T s'écrit :

$$\mu_i(T, \Pi, x_i^a) = \mu_i^0(T, \Pi) + RT \ln(\gamma_i^a \cdot x_i^a) \quad (36)$$

$$\text{Avec } \mu_i^0(T, \Pi) = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i^0(\Pi) \quad (37)$$

$$\mu_i(T, \Pi, x_i^a) = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i^0(\Pi) + RT \ln(\gamma_i^a \cdot x_i^a) \quad (38)$$

$\mu_i^0(T)$ est le potentiel chimique standard de i en phase gazeuse.

En supposant la phase adsorbée en équilibre avec une phase vapeur idéale dont le potentiel s'écrit :

$$\mu_i(T, \Pi, y_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i \quad (39)$$

L'égalité des potentiels chimiques conduit à la relation :

$$p_i = p_i^0(\Pi) \cdot \gamma_i^a \cdot x_i^a \quad (40)$$

Cette relation est analogue à la relation de Raoult $p_i = p_i^0 \cdot \gamma_i^{liq} \cdot x_i^{liq}$ décrivant l'équilibre liquide-vapeur. La principale différence vient de la signification de p_i^0 ,

laquelle correspond à la pression de saturation ($p_{s,i}$) du composé i à l'état liquide dans le cas de la loi de Raoult. Dans le cas décrit par l'équation (40), la pression $p_i^0(\Pi)$ est la pression de saturation de l'adsorbat i dans le mélange à T et Π .

Dans le cadre de la théorie I.A.S, les coefficients d'activité de la phase adsorbée γ_i^a sont considérés comme égaux à 1.

Les fractions molaires x_i^a en phase adsorbée répondent aux mêmes relations qu'en phase liquide :

$$x_i^a = \frac{n_i^a}{n_T^a} \quad (41)$$

$$\sum_i x_i^a = 1 \quad (42)$$

$p_i^0(\Pi)$ est reliée à la quantité adsorbée $n_{0,i}^a$ pour chaque composant. Elle est donnée par l'isotherme d'adsorption individuelle, par exemple l'isotherme de Gibbs :

$$n_{0,i}^a = n_i^a(T, p_i^0) \quad (43)$$

$$\Psi_i(p_i^0)_T = \frac{\Pi A}{RT} = \int_0^{p_i^0} \frac{n_i^a}{P} \cdot dP \quad (44)$$

On obtient alors, pour chaque composant, la même expression de la pression d'étalement et à l'équilibre :

$$\Psi_i(p_i^0) = \Psi_j(p_j^0) = \dots = \Psi_m(p_m^0) \quad (45)$$

Il est donc possible, grâce aux équations (41) à (45) de calculer la fraction molaire x_i^{ads} .

Valenzuela et Myers [38] ont utilisé avec succès les isothermes locales de Langmuir, Toth et Honig dans le cadre de la théorie de la solution idéale. Lavanchy et Stoeckli [39] proposent d'utiliser l'équation de Dubinin-Astakhov sous la forme générale :

$$n_i^a = \left(\frac{W_0}{V_{mi}} \right) \exp \left\{ - \left(\frac{RT}{\beta_i E_0} \ln \left(\frac{p_{s,i}}{p_i^0(\Pi)} \right) \right)^n \right\} \quad (46)$$

En remplaçant $p_i^0(\Pi)$ par $p_i^0(\Pi) = \frac{p_i}{\gamma_i^a \cdot x_i^a}$ et en intégrant (44), on obtient :

$$\Psi_i(p_i^0)_T = \frac{W_0}{V_{mi}} \cdot \frac{\beta_i E_0}{RT} \cdot \frac{1}{n} \cdot \Gamma \left\{ \frac{1}{n}; \left(\frac{RT}{\beta_i E_0} \ln \left(\frac{x_i^a \gamma_i^a p_{s,i}}{p_i} \right) \right)^n \right\} \quad (47)$$

$\Gamma[\alpha; u] = \int_u^\infty \exp(-t) \cdot t^{\alpha-1} \cdot dt$ est la fonction Gamma incomplète [34].

Dans le cas particulier de l'équation Dubinin-Radushkevich, où $n=2$, (47) devient :

$$\Psi_i(p_i^0)_T = \frac{W_0}{V_{mi}} \cdot \frac{\beta_i E_0}{RT} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{RT}{\beta_i E_0} \ln \left(\frac{x_i^a \gamma_i^a p_{s,i}}{p_i} \right) \right) \right\} \quad (48)$$

Avec : $\operatorname{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u \exp(-t^2) \cdot dt$

Dans le cas des surfaces non poreuses (noir de carbone) où l'équation DRK s'applique, un traitement analogue conduit à :

$$\Psi_i = N_{am_i} \cdot \frac{E_i}{RT} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{RT}{E_i} \ln \left(\frac{x_i^a \gamma_i^a p_{s,i}}{p_i} \right) \right) \right\} \quad (49)$$

Dans le cas d'un système binaire, à chaque équation de $\Psi_i(p_i, \gamma_i^a, x_i^a)$, (47), (48) et (49), il correspond l'équation de $\Psi_j(p_j, \gamma_j^a, 1 - x_i^a)$. La détermination de p_i et p_j pour un système donné permet le calcul de x_i^a à l'équilibre $\Psi_i = \Psi_j$ avec $\gamma_i^a = 1$. Ensuite, on compare directement les fractions molaires x_i^a calculées et x_i^a expérimentales. On obtient la fraction x_i^a expérimentale en mesurant les quantités de vapeur de i et de j à l'équilibre avec le solide. Par différence avec les quantités injectées au départ, on en déduit la quantité adsorbée de chaque substance.

Cas de d'une phase adsorbée non-idéale

Si l'on considère un système non-idéal en phase adsorbée, les paramètres γ_i^a et γ_j^a sont déterminés de manière indépendante pour chaque valeur de x_i^a afin de résoudre l'égalité $\Psi_i(p_i, \gamma_i^a, x_i^a) = \Psi_j(p_j, \gamma_j^a, 1 - x_i^a)$. Dans ce travail, les paramètres γ_i^a et γ_j^a sont assimilés aux coefficients d'activité correspondant à l'équilibre solide-liquide (cf

2.4.2), $\gamma_{i,LS}^a$. On obtient alors une nouvelle valeur de x_i^a tenant compte de la non-idéalité de la phase adsorbée. On pourra par l'examen de la déviation standard

$$\sigma = \sqrt{\sum \left[\left(\frac{\Psi_i - \Psi_j}{\Psi_i} \right)^2 \right] / n},$$

observer l'amélioration apportée par les coefficients d'activité.

On peut aussi utiliser la valeur de x_i^a expérimentale et l'introduire dans l'égalité des fonctions Ψ (eq.45) afin de calculer les valeurs de γ_i^a et γ_j^a par itération, comme suggéré par Stoeckli (2002) [40] et décrit au paragraphe suivant.

2.4.2. Détermination des coefficients d'activité de la phase adsorbée à partir de l'équilibre solide-liquide.

Considérant la phase adsorbée comme une solution [41], on définit le coefficient d'activité en phase adsorbé de l'espèce i dans le mélange : γ_i^a .

Le coefficient d'activité γ_i^a dépend de la température T et, surtout de la composition x_i^a . Il n'est pas accessible directement de manière indépendante dans le cadre de l'adsorption gaz-solide puisque la principale inconnue du système est x_i^a . Pour contourner cette difficulté, Stoeckli et al. [42] proposent, dans le cas des solides microporeux, d'utiliser les coefficients d'activité de la phase adsorbée $\gamma_{i,LS}^a$ obtenus à partir de l'équilibre liquide-solide (LS). C'est à dire pour le taux de remplissage limite $\theta = 1$.

Ces coefficients sont obtenus par l'équation d'équilibre suivante :

$$x_i^a \gamma_i^a = x_i^l \gamma_i^l \quad (50)$$

Les valeurs de x_i^l sont facilement accessibles expérimentalement par différentes techniques : indice de réfraction ou chromatographie gazeuse. Les valeurs de γ_i^l peuvent être calculées par la méthode de Fredenslund [43].

En se basant sur les travaux de Tester et Kipling [44,45], sur l'adsorption de mélanges binaires adsorbés sur des solides poreux et non poreux, il est possible de calculer les

quantités n_i^a et n_j^a , donc de calculer γ_i^a à partir de l'équation (50). Les équations de Tester et Kipling sont données ci-dessous :

Cas des solides poreux, modèle du remplissage des pores

$$\frac{n_T^0 \cdot \Delta x_i}{m_s} = n_i^a (1 - x_i^l) - n_j^a x_i^l \quad (51)$$

$$n_i^a \cdot V_{mi} + n_j^a \cdot V_{mj} = W_0 \quad (52)$$

$$x_i^a = \frac{n_i^a}{n_i^a + n_j^a} \quad (53)$$

Dans le cas des solides non-poreux, Kipling [46] émet l'hypothèse que la surface est recouverte d'une monocouche adsorbée ayant sa propre concentration, les couches supérieures ayant la concentration de la phase liquide.

Le volume microporeux est alors remplacé par la surface du solide, et le volume molaire par l'aire spécifique des molécules.

$$\frac{n_T^0 \cdot \Delta x_i}{m_s} = n_i^a (1 - x_i^l) - n_j^a x_i^l \quad (54)$$

$$n_i^a \cdot a_{mi} + n_j^a \cdot a_{mj} = S_m \quad (55)$$

$$x_i^a = \frac{n_i^a}{n_i^a + n_j^a} \quad (56)$$

Avec $\Delta x_i = x_i^0 - x_i^1$

x_i^0 est la concentration de i dans la solution avant immersion.

x_i^1 est la concentration de i dans la solution à l'équilibre.

n_i^a et n_j^a (mol.g⁻¹) sont le nombre de moles de i et j adsorbé.

W_0 (cm³.g⁻¹) est le volume microporeux du solide et m_s (g) la masse de solide.

n_T^0 (mol.g⁻¹) est le nombre total de mole i et j de départ.

V_{mi} et V_{mj} (cm³.mol⁻¹) sont les volumes molaires de i et j.

S_m (m².g⁻¹) est l'aire spécifique du solide et a_{mi} et a_{mj} (m².mol⁻¹) sont les aires moléculaires spécifiques de i et j.

2.4.3 Calcul de γ_i^a et γ_j^a par itération

Dans l'expression générale,

$$\Psi_i(p_i, x_i^a, \gamma_i^a)_T = \Psi_j(p_j, 1 - x_i^a, \gamma_j^a)_T \quad (57)$$

On se place à la limite $\gamma_j^a = 1$ et on introduit la valeur de x_i^a expérimentale. Ensuite, on calcule le coefficient γ_i^a correspondant. On postule que les coefficients γ_i^a et γ_j^a suivent les équations générales proposées par Guggenheim [31] pour les mélanges liquides,

$$\gamma_i^a = \exp\left[\left(1 - x_i^a\right)^2 \left(a_1 + a_2 x_i^a\right) / RT\right] \quad (58)$$

$$\text{et, } \gamma_j^a = \exp\left[\left(x_i^a\right)^2 \left(a_3 + a_4 \left(1 - x_i^a\right)\right) / RT\right] \quad (59)$$

Ces équations remplissent les conditions suivantes et correspondant à la loi de Raoult,

$$\lim_{x_i^a \rightarrow 1} \gamma_i^a = 1 \quad (60)$$

$$\lim_{x_i^a \rightarrow 0} \gamma_j^a = 1 \quad (61)$$

Dans la deuxième itération, on introduit les valeurs approchées de γ_i^a données par l'équation (58), et on calcule le coefficient γ_j^a correspondant. On obtient une succession de paramètres a_1 , a_2 , a_3 et a_4 qui tendent vers des valeurs constantes. On obtient ainsi, après 6 à 8 itérations, les équations pour les coefficients d'activité $\gamma_i^a(x_i^a)$ et $\gamma_j^a(x_j^a)$.

D'autres auteurs [47] proposent une méthode combinant la théorie I.A.S avec le calcul de la composition de la phase adsorbée à pression de recouvrement constante basée sur le modèle de Van Ness [48].

2.4.4. Thermodynamique des mélanges adsorbés

Les coefficients d'activité en phase adsorbée correspondent aux propriétés du mélange adsorbé. On peut définir ces fonctions de mélange [49] en suivant l'approche

de Guggenheim [31]. Par analogie, on définira les fonctions d'excès de mélange correspondantes.

Si l'on considère le procédé de mélange d'une fraction $1-x_j^a$ d'un composé i avec une fraction x_j^a d'un composé j (à P et T), l'augmentation de G par rapport au mélange idéal est G_m^E . Elle est appelée *la fonction propre d'excès de Gibbs*. Cette fonction est définie par :

$$G_m^E/RT = \frac{(\Delta_m G - \Delta_m G^I)}{RT} = (x_i^a) \ln \gamma_i^a + (1 - x_i^a) \ln \gamma_j^a \quad (62)$$

Avec les expressions de γ_i^{ads} et γ_j^{ads} correspondant aux équations (58) et (59).

$$G_m^E = RT \left((x_i^a) \ln \gamma_i^a + (1 - x_i^a) \ln \gamma_j^a \right) \quad (63)$$

Or, la fonction d'enthalpie d'excès de mélange h_m^E est directement reliée à la fonction G_m^E par la relation de Gibbs-Helmholtz (P = constante).

$$h_m^E = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} (G_m^E/T) \quad (64)$$

La combinaison des équations (63), (64), (58) et (59) conduit à l'expression :

$$h_m^E = x_i^a(1 - x_i^a)[a_1 - T(\partial a_1/\partial T)] + x_i^a \{a_2 + a_3 + a_4 - a_1 - T(\partial a_2/\partial T) - T(\partial a_3/\partial T) - T(\partial a_4/\partial T) + T(\partial a_1/\partial T)\} - (x_i^a)^2 \{a_4 + a_2 - T(\partial a_4/\partial T) + T(\partial a_2/\partial T)\} \quad (65)$$

La fonction d'enthalpie d'excès de mélange h_m^E est également reliée à l'enthalpie d'immersion [50] par la relation :

$$h_m^E (J \cdot g^{-1}) = \Delta_i H(\text{exp}) - (h_{iAV} S_e + x_i^a \cdot \Delta_i H_i + x_j^a \cdot \Delta_i H_j) \quad (66)$$

$\Delta_i H(\text{exp})$ ($J \cdot g^{-1}$) est l'enthalpie d'immersion expérimentale.

h_{iAV} ($J \cdot m^{-2}$) est l'enthalpie moyenne d'immersion de la surface externe.

$\Delta_i H_i$ ($J \cdot g^{-1}$) est l'enthalpie d'immersion du composé i.

$\Delta_i H_j$ ($J \cdot g^{-1}$) est l'enthalpie d'immersion du composé j.

La détermination de h_m^E par calorimétrie d'immersion permet de corréler l'expression de h_m^E en fonction γ_i^a et γ_j^a directement avec l'expérience. Elle constitue un test de cohérence du système étudié.

En résumé, nous utiliserons les différentes expressions de l'équation de Dubinin pour analyser les isothermes des vapeurs pures et obtenir les paramètres individuels E_0 , W_0 , β . En effet, le modèle de Dubinin est le seul à pouvoir être utilisé pour la description de l'adsorption sur les différents types de solides étudiés dans ce travail (charbons actifs, zéolithes, noir de carbone et dioxyde de manganèse). Ensuite, les paramètres des isothermes seront corrélés aux enthalpies d'immersion expérimentales.

Grâce à l'extension proposée par Lavanchy et Stoeckli combinant l'équation de Dubinin et la théorie de Myers et Prausnitz, nous présenterons les résultats obtenus sur nos différents systèmes d'adsorption binaire.

Nous comparerons les résultats obtenus entre la théorie I.A.S puis en considérant les coefficients d'activité de la phase adsorbée.

Dans les cas où une énergie d'excès de mélange sera déterminée de manière significative, nous pourrons corréler les coefficients d'activité à la fonction d'enthalpie d'excès.

3. Techniques expérimentales

Les différentes expériences réalisées dans ce travail permettent de mesurer les grandeurs nécessaires à la mise en œuvre des équations présentées dans le chapitre précédent. Nous décrirons plus particulièrement la technique “*Headspace Mass Spectrometry*”, soit l’analyse par spectrométrie de masse du gaz au-dessus de l’échantillon. Nous avons utilisé cette technique pour l’analyse des systèmes binaires adsorbés sur des solides non poreux et poreux.

3.1 Matériaux

3.1.1. Solides adsorbants

Dans ce travail, nous avons utilisé trois types de charbons actifs, deux types de zéolithes et un noir de carbone. Les paramètres structuraux de ces solides sont reportés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 2 : Paramètres structuraux des adsorbants

Charbons	W_0 (cm ³ .g ⁻¹)	E_0 (kJ.mol ⁻¹)	L (nm)	S_{mi} (m ² .g ⁻¹)	S_{ext} (m ² .g ⁻¹)
U-02	0.43	20.0	1.30	662	105
U-03	0.52	17.2	1.86	568	62
CMS-H ₂	0.25	26.2	0.75	608	28
Noir de carbone N234G	N_{amBET} (C ₆ H ₆) 0.38 mmol.g ⁻¹	10.1	-	-	S_{BET} (m ² .g ⁻¹) 93

Zéolithes	W_0 (cm ³ .g ⁻¹)	Formule brute	Si/Al	Diamètre des pores (nm)	S_{ext} (m ² .g ⁻¹)
UC-13X	0.24	Na ₈₆ [(AlO ₂) ₈₆ (SiO ₂) ₁₀₆].xH ₂ O	≈ 1.23	0.74	58
ZSM-5	0.15	Na _n [Al _n Si _{96-n} O ₁₉₂].16H ₂ O	≈ 500 n→0.2	0.54×0.56 0.51×0.55	≈ 5

Pour toutes les expériences à suivre, les adsorbants sont dégazés suivant des paramètres propres à chacun regroupés dans le tableau 3 ci-dessous. L'échantillon est chauffé sous vide à une pression se situant entre 10^{-4} et 10^{-5} mmHg.

Tableau 3 : Paramètres de dégazage des adsorbants. ($P \approx 10^{-4} - 10^{-5}$ mmHg)

Solide	Temps de dégazage (heures)	Température de dégazage (°C)	Taux de dégazage moyen (%)	Fournisseur
Charbon actif U02	12	400	3.8	Chemviron
Charbon actif U03	12	300	3.3	Chemviron
Charbon actif CMS-H ₂	12	300	12.2	Carbotech-GmbH
Zéolithe ZSM-5 Wessalith DAZ	8	300	2.0	Degussa
Zéolithe UC-13X	8	300	7.3	Fluka
Noir de carbone N234G-2700	12	400	0.3	Industriel

3.1.2 Solvants organiques

Les solvants organiques utilisés font partie de la classe des composés organiques volatils (C.O.V).

Le tableau ci-dessous donne les paramètres physico-chimiques des solvants organiques utilisés dans nos expériences [51].

Tableau 4: Constantes pour les solvants organiques à $T = 293 \text{ K}$.

	Benzène	1,2-dichloro- éthane	Cyclo- hexane	Chloro- benzène	Tétrachloro- méthane	1-bromo,2- chloroéthane
PM (g.mol^{-1})	78.11	98.96	84.16	112.56	153.82	143.42
V_m^T ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$)	88.97	78.92	108.1	101.7	96.5	82.5
n_d^T	1.5011	1.4448	1.4266	1.5240	1.461	1.4882
$\Delta_{\text{vap}}H$ (kJ.mol^{-1})	34.1	34.9	33.3	41.0	31.9	40.0
T_{Eb} (K)	353.0	356.7	354	405	350	380
P_{sat} (Pa)	9985	8339	9124	1250	12754	3900
α (10^{-3}K^{-1})	1.24	1.165	0.958	0.902	1.22	1.24
h_i (J.m^{-2})	-0.114	-0.117	-0.101	-0.133	-0.115	-
β (charbon)	1	0.912	1.04	1.19	1.05	-
L (nm)	0.41	0.4	0.54	0.47	0.63	0.82
Pureté	99.7 %	99.5 %	99.5 %	99 %	99.5 %	98 %

La grandeur h_i (J.m^{-2}) correspond à l'enthalpie spécifique d'immersion d'une surface carbonée non microporeuse dans un solvant donné. Le noir de carbone N234G est choisi comme surface carbonée non-microporeuse de référence.

3.2 Balance du type McBain

3.2.1 Principe

La balance gravimétrique (fig.15) de type Mc Bain [52] permet de déterminer les isothermes d'adsorption en mesurant la quantité adsorbée en fonction de la pression d'équilibre à une température T donnée. Les isothermes seront analysées dans le cadre de la théorie de Dubinin.

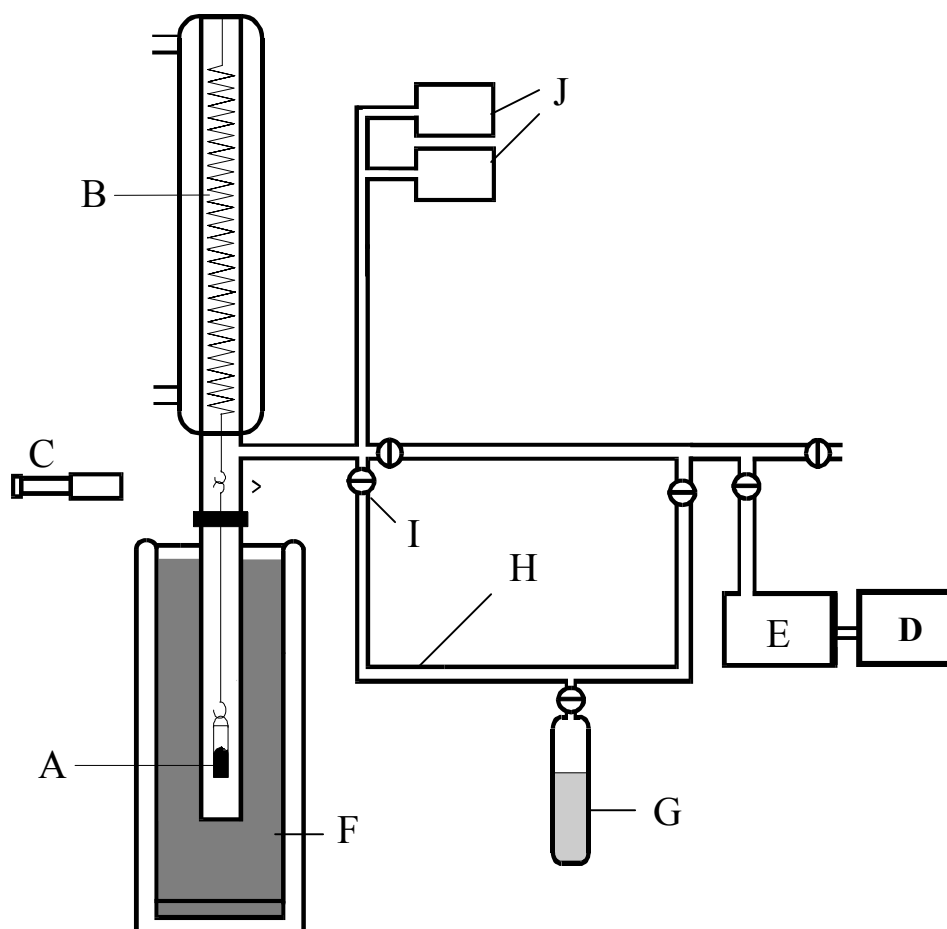


Figure 15 : Balance gravimétrique de type Mc Bain.

3.2.2 Montage et mesure d'une isotherme individuelle

L'échantillon solide (A) est placé dans une nacelle en aluminium au bout d'un ressort en quartz (B) calibré. Ce ressort est maintenu à la température de 37°C. L'allongement du ressort est mesuré à l'aide d'une lunette micrométrique LEITZ (C).

L'échantillon est dégazé dans des conditions définies (cf tableau 3) à travers un système de pompage de vide composé d'une pompe primaire à huile (D) (*Alcatel Pascal 05*) placée en série avec une pompe turbo-moléculaire *Alcatel TPU 100* (E). La pression finale varie entre 10^{-4} et 10^{-5} mmHg.

A l'aide d'un système de thermostatisation (F) relié à un thermostat *Lauda CS*, l'échantillon est maintenu à température constante pendant la durée de l'expérience.

Le solvant (G) est détendu dans la ligne de stock (H) puis introduit dans le système à l'aide d'une vanne de précision *Air liquide RXA-3* (I).

A l'équilibre, on mesure l'allongement du ressort et la pression d'équilibre est lue directement grâce aux capteurs de pression *Datametrix Barocel* (J) permettant la mesure de la pression dans le domaine $10^{-4} < P < 1000$ mmHg.

3.3 Calorimétrie d'immersion

3.3.1 Principe

Cette technique consiste à mesurer l'enthalpie $\Delta_f H$ ($J \cdot g^{-1}$) dégagée lors de l'immersion d'un solide dans un liquide (un solvant ou un mélange de solvants dans notre cas).

3.3.2 Mesure de l'enthalpie d'immersion

Le solide est introduit dans un tube Pyrex (fig.16), pesé puis fixé à une rampe à vide. Ensuite, il est chauffé à l'aide d'un four électrique à une température déterminée durant le dégazage. L'ampoule est scellée sous vide et le taux de dégazage s'obtient par la différence de masse avant et après dégazage.

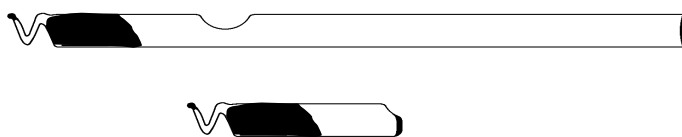


Figure 16: Tube avec capillaire et ampoule d'immersion scellée.

Les mesures d'enthalpies d'immersion sont effectuées dans un calorimètre de type TIAN-CALVET (fig.17a) à 180 thermocouples (A) cuivre-constantan. Les thermocouples forment un pont entre la cellule de mesure (B) et la paroi externe (C) du calorimètre, à température constante.

Le calorimètre est maintenu dans un *DEWAR* (D) rempli de bille en polystyrène expansé, lui-même plongé dans un bain d'eau maintenu à 20.0°C par un thermostat *LAUDA CS*.

L'ampoule (A) contenant l'échantillon est placée dans la cellule de réaction (fig.17b) contenant 5 ml de liquide (B). L'immersion est déclenchée par la rupture du capillaire (C), à la partie inférieure de l'ampoule, ce qui entraîne la montée du liquide.

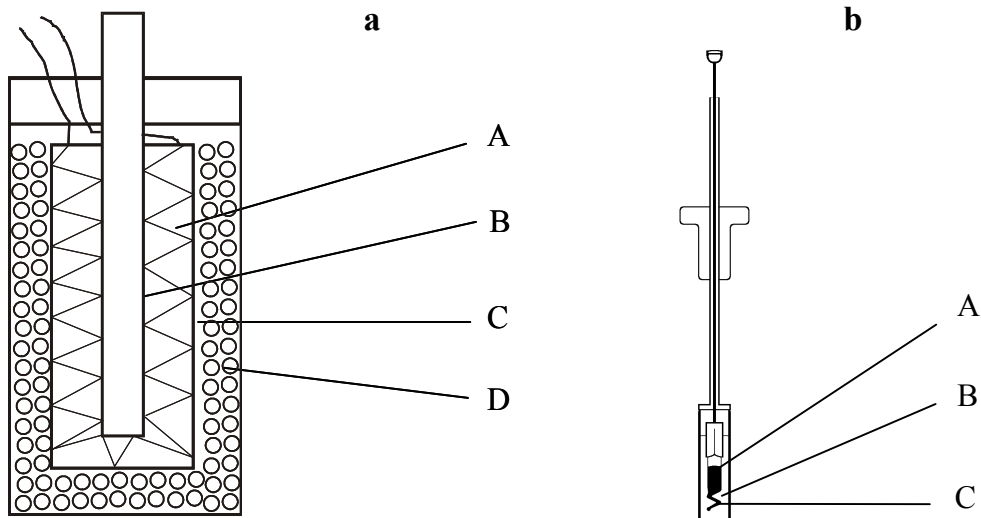
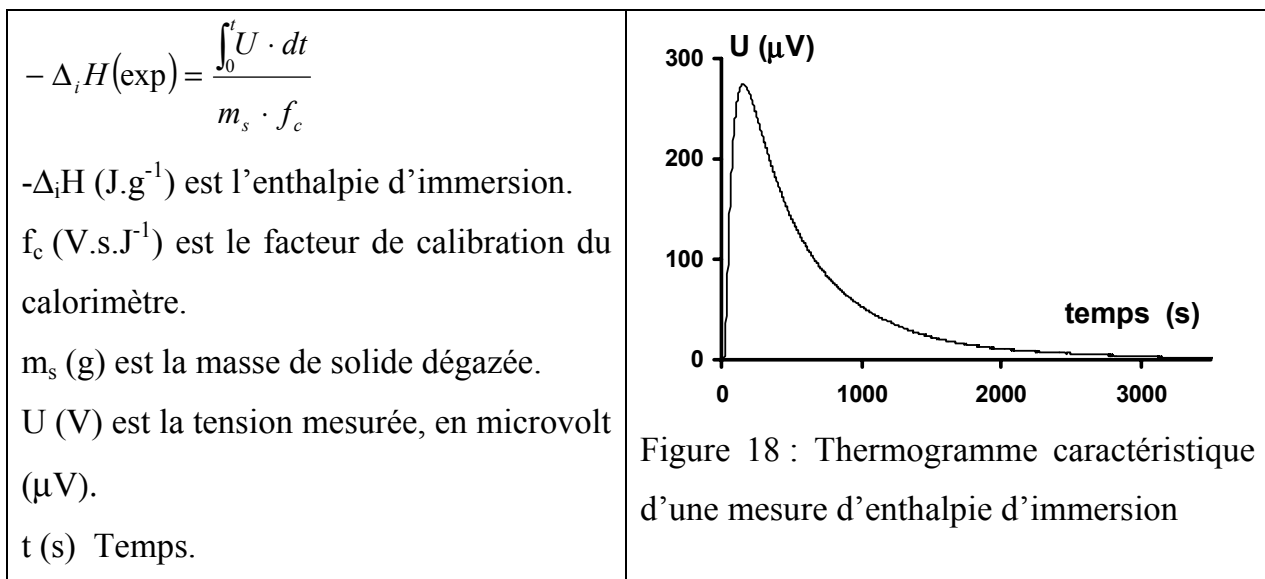


Figure 17 : Calorimètre de type Tian Calvet (a) et sa cellule d'immersion (b).

La tension U délivrée par les thermocouples est mesurée par un nanovoltmètre PREMA 8017, relié à un ordinateur. Le thermogramme (fig.18) permet de calculer l'énergie dégagée proportionnelle à l'intégrale de $U(t)$:



Une calibration électrique permet d'obtenir le facteur de calibration f_c du calorimètre.

3.4 Equilibre solide-liquide

3.4.1 Principe

Cette expérience consiste à mesurer la composition du mélange surnageant par réfractométrie après immersion du solide dans un mélange liquide donné [46], [53]. On peut ainsi déterminer les coefficients d'activité des substances adsorbés à l'équilibre solide-liquide par la relation :

$$x_i^a \gamma_i^a = x_i^l \gamma_i^l$$

3.4.2 Mesure de x_i^l

L'échantillon de solide (S) (environ 1g) est placé à l'intérieur de piluliers (P) de 2 ml puis dégazé et scellé par un septum (D) (fig.19). On injecte des quantités de mélanges liquides i et j correspondant à la fraction molaire de départ voulue.

Après attente de l'équilibre pendant 24 heures à 20°C et sous agitation, on mesure l'indice de réfraction n_{20}^D du liquide surnageant (C), ce qui conduit à la nouvelle composition du mélange à l'équilibre.

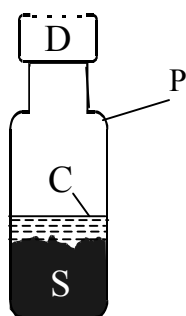


Figure 19 : Echantillon d'analyse de l'équilibre solide-liquide.

La résolution du système d'équations ci-dessous permet de calculer la fraction molaire dans l'état adsorbé, x_i^a .

$$\frac{n_T^0 \cdot \Delta x_i}{m_s} = n_i^a (1 - x_i^l) - n_j^a x_i^l \quad n_i^a \cdot V_{mi} + n_j^a \cdot V_{mj} = W_0 \quad \text{et} \quad x_i^a = \frac{n_i^a}{n_i^a + n_j^a}$$

3.5 Spectrométrie de masse Headspace et chromatographie en phase gazeuse

3.5.1 Principe

La spectrométrie de masse et la chromatographie en phase gazeuse permettent d'analyser la phase vapeur binaire en équilibre avec la phase adsorbée. La pression partielle des composants en phase vapeur et la composition de la phase adsorbée sont déterminées.

Les deux techniques conduisent aux mêmes résultats comme le montre l'étude du système cyclohexane-chlorobenzène sur UO₃ [54].

3.5.2 Préparation des échantillons

La préparation des échantillons est la même pour les deux méthodes de mesures (Fig.20).

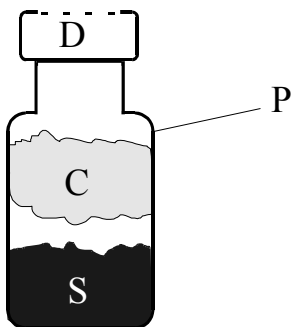


Figure 20 : Echantillon Headspace MS/GC.

Le solide (S) est introduit dans un pilulier (P) de 12 ml. Il est recouvert de laine de verre (C) afin d'éviter le contact direct avec le mélange liquide introduit ultérieurement. L'échantillon est dégazé puis le pilulier est scellé par un septum (D) sous un courant d'air sec.

On introduit des quantités exactes de solvants A et B à l'aide d'une micro-seringue à travers le septum selon le protocole de la figure (21). L'ordre d'introduction des

solvants A et B n'a pas d'importance. Après trois heures, un petit trou est effectué à l'aide d'une aiguille de seringue pour équilibrer la pression à l'intérieur du pilulier resté jusque là en légère surpression [55]. Les échantillons sont mis à l'équilibre thermique pendant 24 heures à la température de $20^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ avant l'analyse.

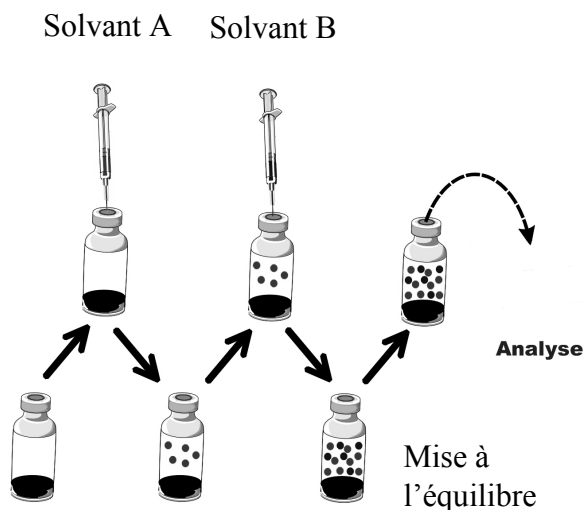


Figure 21 : Schéma de préparation des échantillons.

Après ces étapes, les échantillons sont prêts pour l'analyse GC et/ou MS-Headspace.

3.5.3 Calibration

Des échantillons destinés à la calibration sont préparés avec des piluliers identiques mais sans solide. On ajoute des quantités connues de solvants A et B et l'analyse par spectrométrie de masse et par chromatographie permet d'obtenir la courbe de calibration de la concentration des substances en phase gazeuse en fonction de l'intensité de leurs pics caractéristiques.

3.5.4 Chromatographie en phase gazeuse

Les échantillons sont analysés par prélèvement de la vapeur au-dessus de l'échantillon à l'aide d'une seringue à gaz (*Supelco Luer Lock* de 100 microlitres). On établit des courbes de calibration pour chaque substance. Ensuite, les chromatogrammes

permettent l'analyse quantitative de la composition de la vapeur au-dessus de chaque échantillon.

Conditions expérimentales pour l'étude du mélange cyclohexane-chlorobenzène en phase vapeur :

Chromatographe en phase gazeuse (détecteur FID) *Perkin Elmer Sigma 3B* avec colonne de séparation remplie de 10% *UV-101* sur *Supelcoport 80/100*.

Température du four = 75°C

Température de l'injecteur = 150°C

Température du détecteur = 150°C

Gaz vecteur: hélium 48, P= 180 kPa (26 psi)

Flamme : mélange Air/H₂ Air 210 kPa (31 psi)/ H₂ 140 kPa (20 psi)

Temps de rétention dans la colonne :

Cyclohexane : 1.26 ± 0.03 min

Chlorobenzène : 3.55 ± 0.03 min

3.5.5 Spectrométrie de masse Headspace.

On prélève directement la vapeur au-dessus de l'échantillon dans un échantillonneur automatique programmable *CTC HS 500 Headspace Sampler* muni d'une seringue à gaz (*Supelco Gastight* de 2,5 mL). Le prélèvement de vapeur (1mL) est ensuite injecté dans la colonne de transfert, puis dans la chambre d'analyse du spectromètre de masse. Les échantillons sont analysés en fonction de l'intensité maximale du courant ionique résultant de la décomposition des substances (cf tableau 5 ci-dessous). L'intensité du courant ionique de chaque ion de décomposition est préalablement calibrée en fonction de la concentration des substances. Les résultats sont obtenus directement grâce au logiciel *Balzers Quadstar 422 v 6.0* pilotant la séquence d'emplois du spectromètre de masse. Les concentrations de chaque substance sont données en partie par million (ppm). Les courbes de calibration permettent de définir la concentration de chaque substance des différents composants de la phase vapeur.

Tableau 5 : Pics caractéristiques des ions des substances examinées par spectrométrie de masse [56]

Substances	Ion moléculaire ou Ion principal de décomposition	m/z	Abondance relative (intensité du courant ionique maximale)
Benzène	$C_6H_6^+$	78	100 %
1,2-dichloroéthane	$C_2H_3Cl^+$	62	100 %
Cyclohexane	$C_4H_8^+$	56	100 %
Chlorobenzène	$C_6H_5Cl^+$	112	100 %

Paramètres et description de l'appareil :

Le spectromètre de masse (détecteur QMS) *Balzers Instruments QMS 422* est muni d'un échantillonneur automatique programmable *CTC HS 500* et connecté à un ordinateur pour collecter et transférer les données (Photo I).

Gaz vecteur : Azote 45

Température de l'injecteur : 120°C

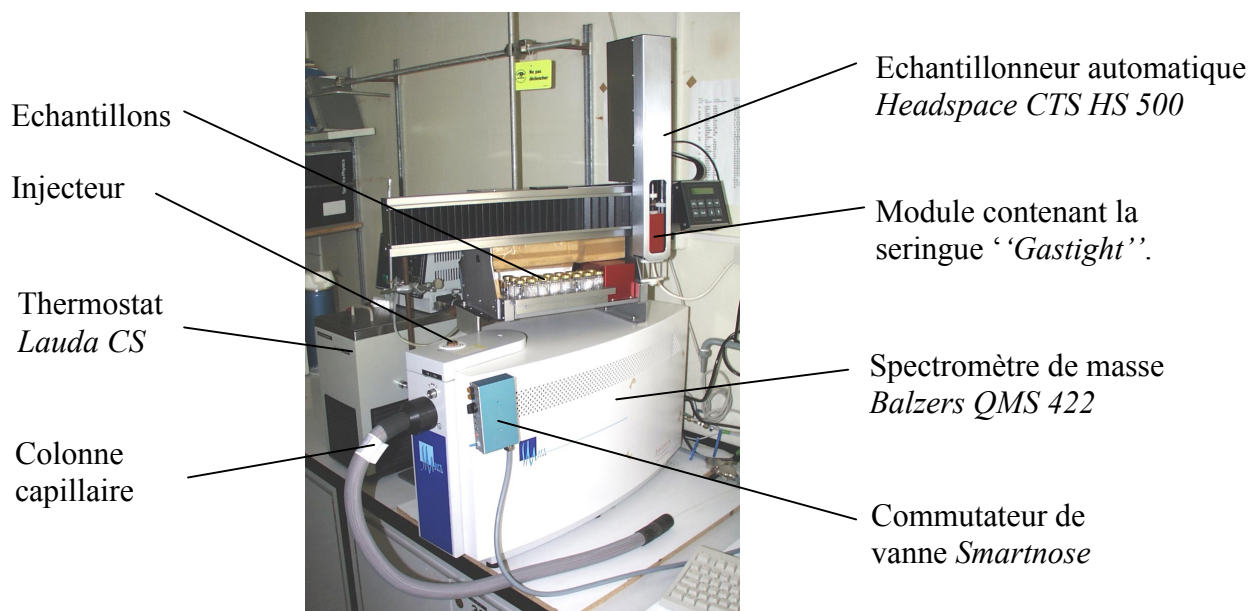


Photo I : Spectromètre de masse *Balzers QMS 422* et de l'échantillonneur automatique programmable *CTC HS 500*.

4. Résultats et discussions

4.1 Introduction : les différents systèmes étudiés

L'objectif général de ce travail est de vérifier la prévision de l'adsorption de mélange en phase gazeuse grâce à la théorie de Myers-Prausnitz-Dubinin sur différents types de surface. Pour cela, nous avons étudié des systèmes sur des charbons actifs, des zéolithes et sur des solides non-poreux comme les noirs de carbone et le dioxyde de manganèse.

Le choix des systèmes correspondants (tableau 6) s'est effectué dans la continuité des travaux précédents réalisés dans nos laboratoires [53].

Tableau 6 : Présentation des systèmes étudiés.

Système		Température (K)	Phase liquide
Solide	Mélange binaire		
Charbon actif U02	benzène + 1,2-dichloroéthane	293	idéale
Charbon actif U03	cyclohexane + chlorobenzène	293	non-idéale
N234G 2700	benzène + 1,2-dichloroéthane	293	idéale
N234G 2700	cyclohexane + chlorobenzène	293	non-idéale
Zéolithe ZSM-5	1-bromo,2-chloroéthane + 1,2-dichloroéthane	298	non-idéale
Zéolithe UC-13X	benzène + 1,2-dichloroéthane	293	idéale
Dioxyde de manganèse électrolytique MnO ₂	benzène + 1,2-dichloroéthane	293	idéale

Le mélange benzène et 1,2-dichloroéthane est idéal en phase liquide [57], et par conséquent $\gamma_i^l = 1$ sur tout le domaine de composition. Pour les mélanges non-idéaux,

les coefficients d'activité en phase liquide ont été obtenus par la méthode développée par Fredenslund et al [43].

4.2 Etude des mélanges binaires adsorbés par les charbons actifs

Pour les charbons actifs, ce travail présente un complément des études déjà réalisées dans notre groupe et en collaboration avec Dr.A.Lavanchy [39]. L'objectif initial est l'élimination de déchet toxique de composés organiques volatils (C.O.V) sur des lits de charbons actifs en conditions statiques et dynamiques. Pour cela, l'étude s'est portée sur un premier système tétrachlorométhane (CCl_4) et chlorobenzène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) adsorbés sur U02 à 298 K. Les résultats obtenus montrèrent que le modèle de Myers-Prausnitz combinée à l'équation de Dubinin-Radushkevich conduisait à une description satisfaisante du système à la fois pour la fraction molaire et pour la sélectivité. Cette nouvelle approche est appelée théorie de Myers-Prausnitz-Dubinin (MPD).

Afin de compléter cette approche, nous avons donc choisi deux systèmes, l'un idéal en phase liquide et l'autre non-idéal (comme l'est le système CCl_4 - $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$), et étudié leur comportement sur les charbons actifs U02 et U03.

4.2.1 Mélange benzène et 1,2-dichloroéthane adsorbé par le charbon actif U02 à 293K.

Isothermes individuelles et enthalpie d'immersion

La détermination des isothermes individuelles du benzène et du 1,2-dichloroéthane (DCLE) permet de décrire l'adsorption de ces deux substances sur le charbon actif U02. Les isothermes sont de type I, ce qui est usuel lors de l'adsorption dans des micropores. Les isothermes sont analysées par l'équation de Dubinin-Radushkevich (DR) et les paramètres sont regroupés dans le tableau 7 ci-dessous.

Tableau 7 : Résultats des analyses DR des isothermes d'adsorption individuelles sur U02 à 293 K [42].

Adsorbat U02	Benzène	DCLE
W_0 (g.cm ⁻³)	0.43	0.43
E_0 (kJ.mol ⁻¹)	20.0	20.0
β	1	0.91
S_e (m ⁻² g ⁻¹)	105	105
$-\Delta_i H_{\text{calc}}$ (J.g ⁻¹)	128.9	130.4

Les paramètres donnés par l'équation de Dubinin permettent de calculer l'enthalpie $\Delta_i H_{mi}$ à partir de l'équation (32) (cf p.22). On peut comparer directement cette valeur calculée à la valeur expérimentale obtenue par calorimétrie en tenant compte du mouillage de la surface externe par le terme $h_i S_e$ présent dans l'équation (33) (cf p.22).

Tableau 8 : Comparaison des enthalpies d'immersion expérimentales et calculées (293K).

Immersion de U02	$-\Delta_i H(\text{calc.})$ (J.g ⁻¹)	$-\Delta_i H(\text{exp.})$ (J.g ⁻¹)
Benzène	128.9	128.4 ± 2.0
DCLE	130.4	125.1 ± 2.9

Les valeurs expérimentales sont en bon accord avec les valeurs calculées. Ceci permet de confirmer les paramètres obtenus par l'équation DR.

Adsorption binaire solide-liquide

Dans le but de vérifier l'idéalité du mélange benzène-1,2-dichloroéthane adsorbé sur U02, les coefficients d'activité en phase adsorbée ont été déterminés à partir de l'équilibre solide-liquide comme décrit dans la partie expérimentale (cf.p.40) et sont reportés sur la figure 22. Ces coefficients sont similaires à ceux obtenus par Blackburn et al [45], pour le même mélange adsorbé sur un charbon actif à base de noix de coco fortement activé et probablement assez proche de U02.

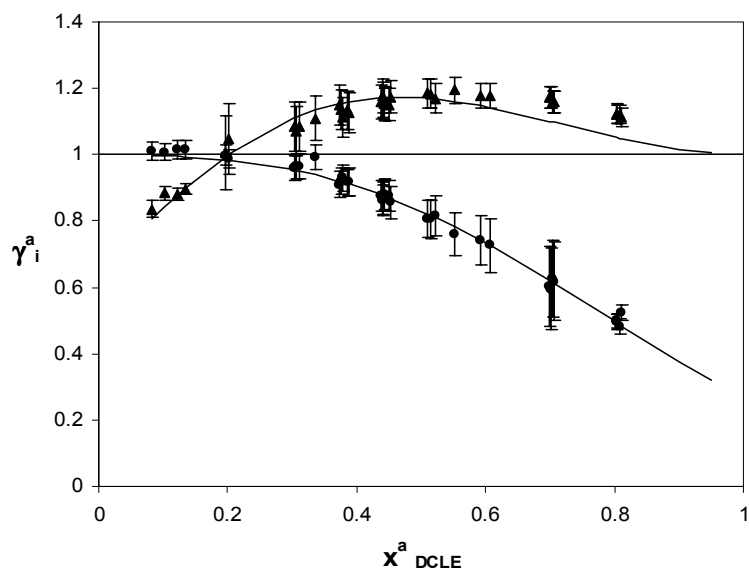


Figure 22 : Coefficient d'activité $\gamma_{C_6H_6,LS}^a$ (●) et $\gamma_{DCLE,LS}^a$ (▲) pour l'adsorption par le charbon actif U02 à 293K. Les courbes correspondent aux lissages par les équations (67) et (68).

Ces coefficients d'activités sont différents de la phase liquide et ils correspondent à une phase adsorbée non-idéale.

Les coefficients d'activité $\gamma_{i,LS}^a$ ont été lissés suivant les relations proposées par Guggenheim (cf p.29) :

$$\gamma_{DCLE}^a = \exp\left[\left(1 - x_{DCLE}^a\right)^2 \left(a_1 + a_2 x_{DCLE}^a\right) / RT\right] \quad (67)$$

$$\text{Et } \gamma_{Benz}^a = \exp\left[\left(x_{DCLE}^a\right)^2 \left(a_3 + a_4 \left(1 - x_{DCLE}^a\right)\right) / RT\right] \quad (68)$$

On obtient les paramètres suivants :

Tableau 9 : Paramètres des équations (67) et (68), système $C_6H_6 + DCLE / U02$ (293K).

Paramètre	a_1	a_2	a_3	a_4
(J.mol ⁻¹)	-1045	5185	-3218	2820

En général, pour interpréter et développer des modèles théoriques et expérimentaux [58], l'adsorption solide-liquide sur des solides poreux et non poreux est décrite par les isothermes d'excès de surface n_i^E (mol.g⁻¹) = $n_T^o \cdot (x_i^o - x_i^l) / m_s$ où n_T^o (mol) est la quantité totale de A et B utilisée et m_s (g) la masse de solide [59]. Quand n_i^E est positive, la concentration dans la phase adsorbée du composé i est en excès par

rapport à sa concentration dans la phase liquide. Cela reflète son adsorption préférentielle.

Nos résultats expérimentaux permettent de tracer l'isotherme d'excès du DCLE dans le mélange Benzène + DCLE sur U02 à 293 K (fig.23). Cette isotherme est de type 4 (sous-type S) suivant la classification de Schay reportée par Kipling [46]. Elle présente un azéotrope à la fraction molaire $x_{\text{DCLE}}^{\text{l}} = 0.2$ ce qui traduit un changement du composé adsorbé préférentiellement en fonction de la composition. Ce résultat est comparable au résultat obtenu par Blackburn [45].

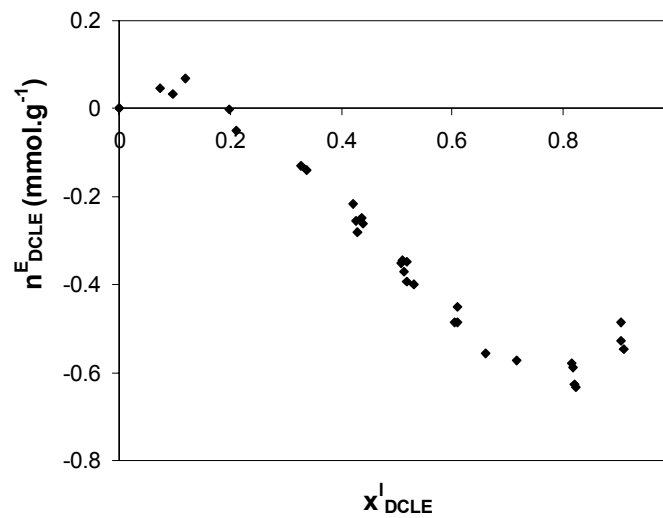


Figure 23 : Isotherme d'excès du 1,2-dichloroéthane dans le mélange benzène + 1,2-dichloroéthane adsorbé sur U02 à 293K, $n_{\text{DCLE}}^{\text{E}}$ (◆) en fonction de $x_{\text{DCLE}}^{\text{l}}$.

Enthalpie d'excès d'immersion de mélange h_{m}^{E}

De manière à confirmer cette déviation par rapport à l'idéalité de la phase adsorbée, des mesures de calorimétrie ont été effectuées (fig.23 et 24) avec des mélanges de différentes compositions.

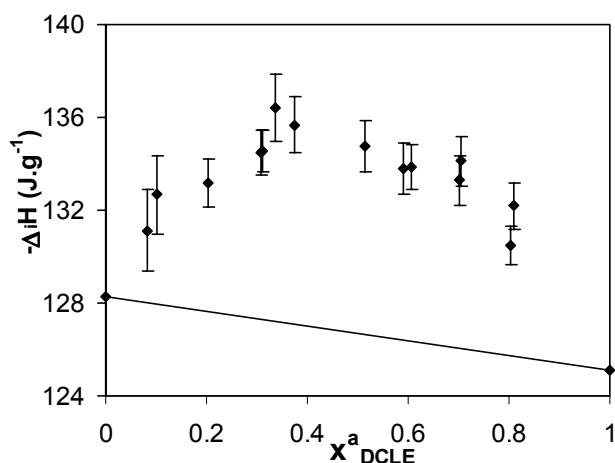


Figure 24 : Enthalpie d'immersion du mélange benzène + DCLE adsorbé par le charbon UO2 à 293K.

(♦) Points expérimentaux de $-\Delta_i H(\text{J.g}^{-1})$
 (—) Droite idéale équation (69).

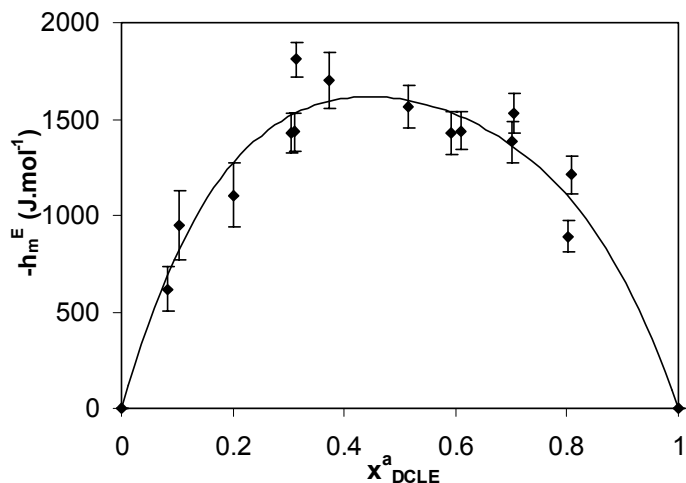


Figure 25: Enthalpie d'excès du UO2 dans le mélange benzène + DCLE à 293 K

(♦) $-h_m^E(\text{J.mol}^{-1})$ expérimentales.
 (—) Courbe correspondant à l'équation. (71)

La figure 24 montre les résultats expérimentaux correspondants. La droite idéale correspond à la contribution de chaque solvant dans la phase adsorbée suivant l'équation :

$$\Delta_i H(\text{idéal}) = x_{DCLE}^a \cdot \Delta_i H_{DCLE} + (1 - x_{DCLE}^a) \cdot \Delta_i H_{Benz} \quad (69)$$

Nos valeurs expérimentales se situent au-dessus de cette droite idéale. Elles reflètent une énergie d'excès et confirment la non-idéalité de la phase adsorbée. Les points expérimentaux de l'énergie d'excès recalculés par l'équation (70) et divisés par la quantité adsorbée totale sont montrés sur la figure 25 en J.mol^{-1} .

$$h_m^E(\text{J.mol}^{-1}) = \left(\Delta_i H(\text{exp}) - \left(h_{iAV} S_e + x_{DCLE}^a \cdot \Delta_i H_{DCLE} + x_{Benz}^a \cdot \Delta_i H_{Benz} \right) \right) / n_{mélange}^a \quad (70)$$

Comme nous l'avons vu dans la partie théorique, l'enthalpie d'excès est liée aux coefficients d'activités par l'équation suivante [50] :

$$h_m^E = x_{DCLE}^a (1 - x_{DCLE}^a) [a_1 - T(\partial a_1 / \partial T) + x_{DCLE}^a \{a_2 + a_3 + a_4 - a_1 - T(\partial a_2 / \partial T) - T(\partial a_3 / \partial T) - T(\partial a_4 / \partial T) + T(\partial a_1 / \partial T)\} - (x_{DCLE}^a)^2 \{a_4 + a_2 - T(\partial a_4 / \partial T) + T(\partial a_2 / \partial T)\}] \quad (71)$$

Nous pouvons ainsi reporter sur la figure 25, la fonction d'enthalpie d'excès obtenue à partir des résultats expérimentaux et l'enthalpie d'excès calculée et lissée à partir de l'équation (71).

On obtient les paramètres suivants :

Tableau 10 : Paramètres de l'équation (71), système C₆H₆ + DCLE / UO2 (293K).

Paramètre	$\partial a_1/\partial T$	$\partial a_2/\partial T$	$\partial a_3/\partial T$	$\partial a_4/\partial T$
(J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	31	62	-106	52

Adsorption binaire à partir de la phase vapeur

L'objectif de cette étude est de vérifier si la théorie MPD convient à la prévision de l'adsorption de mélange de vapeurs binaires sur des solides microporeux. On obtient des valeurs de x_{DCLE}^a , p_{DCLE} et p_{Benz} expérimentales. Pour ce système, les résultats sont obtenus par la technique *Headspace-GC* [53].

La théorie MPD permet le calcul de x_{DCLE}^a (fig.26) par la résolution de l'équation (72), soit en considérant la phase adsorbée comme idéal ($\gamma_i^a=1$), soit en considérant la phase adsorbée comme non-idéale ($\gamma_i^a \neq 1$). Dans ce dernier cas, nous utilisons les équations des coefficients $\gamma_{i,LS}^a$ déterminés précédemment (cf.p.48).

Le système d'équations à résoudre pour la fraction x_{DCLE}^a pour les N expériences d'équilibre solide-gaz est :

$$\Psi_{DCLE}(p_{DCLE}, \gamma_{DCLE}^a, x_{DCLE}^a) = \Psi_{Benz}(p_{Benz}, \gamma_{Benz}^a, 1 - x_{DCLE}^a) \quad (72)$$

$$\Psi_{DCLE}(p_{DCLE}^0)_T = \frac{W_0}{V_{mDCLE}} \cdot \frac{\beta_{DCLE} E_0}{RT} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left\{ 1 - erf \left(\frac{RT}{\beta_{DCLE} E_0} \ln \left(\frac{x_{DCLE}^a \gamma_{DCLE,LS}^a P_{s,DCLE}}{p_{DCLE}} \right) \right) \right\} \quad (73)$$

$$\Psi_{Benz}(p_{Benz}^0)_T = \frac{W_0}{V_{mBenz}} \cdot \frac{\beta_{Benz} E_0}{RT} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left\{ 1 - erf \left(\frac{RT}{\beta_{DCLE} E_0} \ln \left(\frac{(1 - x_{DCLE}^a) \gamma_{Benz,LS}^a P_{s,Benz}}{p_{Benz}} \right) \right) \right\} \quad (74)$$

La valeur de x_{DCLE}^a calculée est reportée en fonction de x_{DCLE}^a expérimentale sur la figure 26.

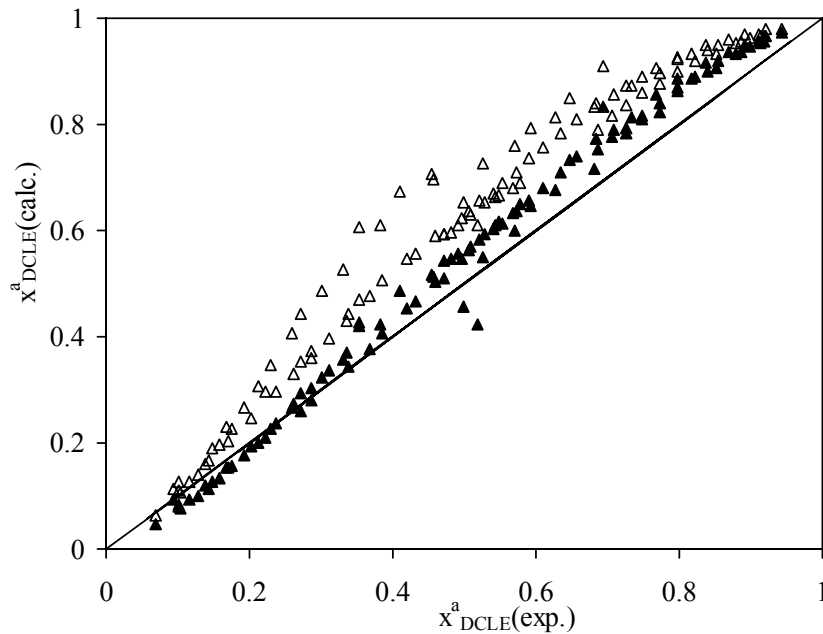


Figure 26 : Corrélation entre les fractions molaires calculées et expérimentales du mélange de vapeurs 1,2-dichloroéthane + benzène adsorbé sur UO2 à 293K. x_{DCLE}^a (calc) I.A.S (\triangle) et x_{DCLE}^a (calc) avec $\gamma_{i,LS}^a$ (\blacktriangle) [53].

La cohérence du modèle MPD est vérifiée par l'examen du résiduel $\sigma = \sqrt{\sum [(\Psi_{Benz} - \Psi_{DCLE}) / \Psi_{Benz}]^2 / n}$ entre le calcul par I.A.S et l'utilisation des coefficients d'activité $\gamma_{i,LS}^a$. Dans ce cas, la valeur de σ passe de 0.13 à 0.08. La prévision de l'adsorption mixte de ce système par le modèle MPD est améliorée par l'introduction des coefficients d'activité de la phase solide-liquide.

Calcul des coefficients γ_i^a effectifs par itérations

Comme nous l'avons décrit dans la partie théorique (cf.p.29), il est possible d'évaluer les coefficients d'activité de la phase adsorbée par un calcul itératif [40]. La figure 27 montre γ_i^a (itér.) et $\gamma_{i,LS}^a$ en fonction de x_{DCLE}^a . Le tableau 11 montre la variation des paramètres a_i en fonction du nombre d'itérations effectuées. Dans ce cas, l'équilibre des paramètres a_i est atteint avec 8 itérations.

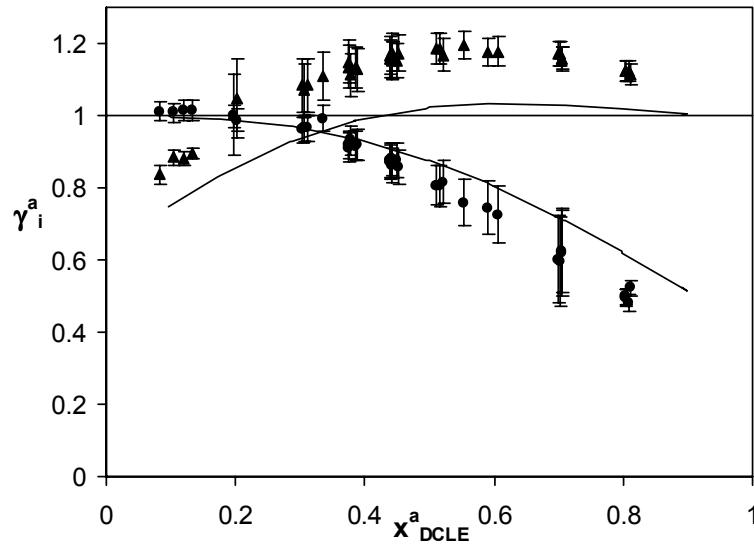


Figure 27 : Coefficient d'activité $\gamma_{C_6H_6,LS}^a$ (●) et $\gamma_{DCLE,LS}^a$ (▲) pour l'adsorption par le charbon UO2 à 293K. Les courbes correspondent aux équations (67) et (68) avec les paramètres correspondant aux itérations 7 et 8.

Tableau 11 : Variation des paramètres des équations (67) et (68) en fonction des itérations successives.

Itération	a_1	a_2	a_3	a_4
1	-794	1652		
2			-2337	2310
3	-846	1964		
4			-3225	2076
5	-1190	2819		
6			-2176	1753
7	-1124	2668		
8			-2176	1753

Les coefficients d'activité obtenus par itérations $\gamma_i^a(\text{itér.})$ suivent la même tendance que les valeurs expérimentales $\gamma_{i,LS}^a$ obtenues à partir de l'équilibre solide-liquide. La différence entre les deux courbes peut-être expliquée par le fait que le taux de remplissage des micropores est différent entre l'équilibre solide-liquide ($\theta=1$) et la phase gazeuse ($0.3 < \theta < 1$). Le résiduel σ des fonctions Ψ à partir des $\gamma_i^a(\text{itér.})$, est égal à 0.05.

4.2.2 Mélange cyclohexane + chlorobenzène adsorbé par le charbon actif U03 à 293 K

Après avoir étudié le mélange benzène + DCLE adsorbé par le charbon actif U02, idéal en phase liquide et non-idéal en phase adsorbée, nous avons étudié l'adsorption du mélange cyclohexane (CYC) + chlorobenzène (ClBz) par le charbon U03 qui est non-idéal en phase liquide. Le charbon actif U03 présente une largeur moyenne de micropores plus grande que U02 mais reste comparable à ce dernier.

Isothermes d'adsorption individuelles et enthalpies d'immersion

Pour l'adsorption des vapeurs à 293 K, on obtient des isothermes individuelles de type I. Elles sont analysées par l'équation de Dubinin-Radushkevich.

Tableau 12 : Paramètres des isothermes d'adsorption individuelles sur U03 à 293 K

Adsorbant U03	chlorobenzène	cyclohexane
W_0 (g.cm ⁻³)	0.52	0.52
E_0 (kJ.mol ⁻¹)	17.2	17.2
β	1.19	1.04
S_e (m ² .g ⁻¹)	62	62
$-\Delta_iH$ (calc) (J.g ⁻¹)	125.5	103.9

Les valeurs de Δ_iH (calc.) et Δ_iH (exp.) sont comparées dans le tableau 13.

Tableau 13 : Comparaison des enthalpies d'immersion expérimentales et calculées pour 293K.

Immersion de U03	$-\Delta_iH$ (calc) (J.g ⁻¹)	$-\Delta_iH$ (exp) (J.g ⁻¹)
ChloroBenzène	125.5	147.2 ± 4.0
Cyclohexane	103.9	105.6 ± 2.0

Un écart de 15% est observé entre les valeurs calculées et expérimentales pour le chlorobenzène. Ce résultat sera discuté par la suite.

Adsorption binaire solide-liquide

Les coefficients d'activités $\gamma_{i,LS}^a$ ont été déterminés à partir des mélanges liquides (fig. 28). Le mélange chlorobenzène + cyclohexane étant non-idéal en phase liquide, les coefficients d'activité γ_i^l sont calculés à partir de l'équation UNIFAC (fig.29).

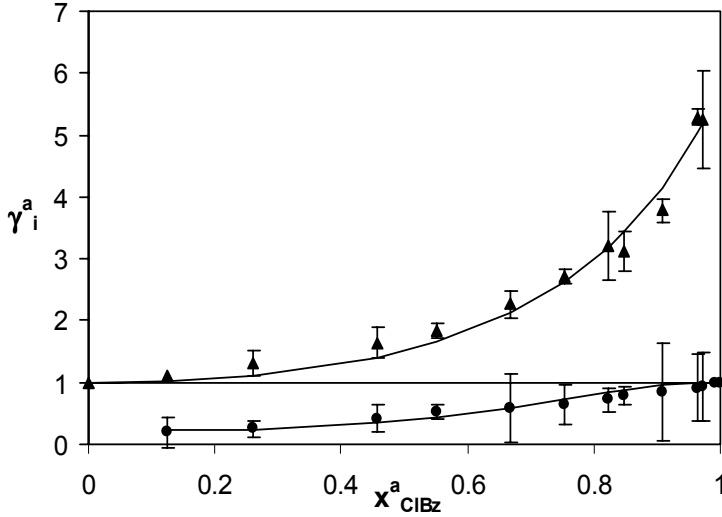


Figure 28 : Coefficient d'activité pour l'équilibre solide-liquide dans U03 $\gamma_{CIBz,LS}^a$ (●) et $\gamma_{CYC,LS}^a$ (▲) (—) lissage par les équations (75) et (76) T = 293 K.

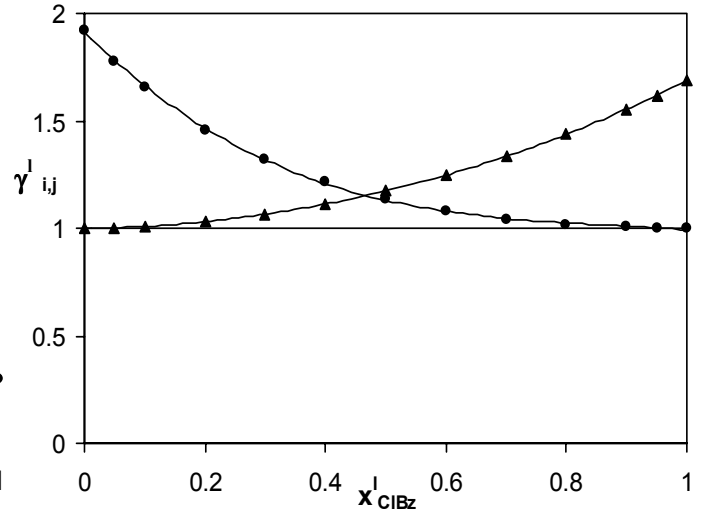


Figure 29 : Coefficient d'activité dans le mélange liquide pur γ_{CIBz}^l (●) et γ_{CYC}^l (▲). T = 293 K

Les coefficients $\gamma_{i,LS}^a$ sont mis en équations au moyen des expressions de Guggenheim :

$$\gamma_{CIBz}^a = \exp\left[\frac{(1 - x_{CIBz}^a)^2 (a_1 + a_2 x_{CIBz}^a)}{RT}\right] \quad (75)$$

$$\gamma_{CYC}^a = \exp\left[\frac{(x_{CIBz}^a)^2 (a_3 + a_4 (1 - x_{CIBz}^a))}{RT}\right] \quad (76)$$

Tableau 14 : Paramètres des équations (75) et (76), système CYC + CIBz / U03 à 293K.

Paramètre	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄
(J.mol ⁻¹)	-2766	-13534	3734	523

Les coefficients d'activité $\gamma_{i,LS}^a$ (fig.28) reflètent la non-idéalité de la phase adsorbée ainsi qu'une adsorption préférentielle du chlorobenzène par rapport au cyclohexane

sur tout le domaine de concentration. Cette remarque est confirmée par l'obtention d'une isotherme d'excès de type 2 (sous-type U, fig.30, [46]).

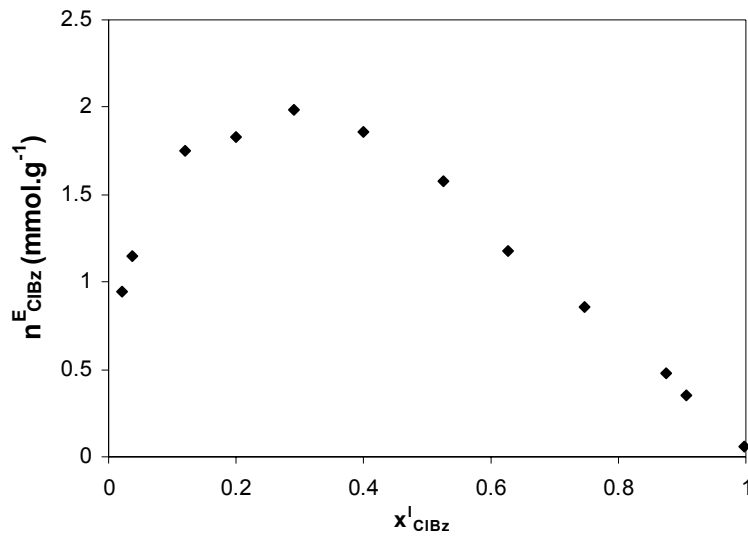


Figure 30 : Isotherme d'excès du chlorobenzène dans le mélange chlorobenzène + cyclohexane adsorbé sur le charbon actif U03 à 293 K, n^E_{CIBz} (◆) en fonction de x^l_{CIBz} .

Enthalpie d'excès d'immersion h_m^E

Les mesures d'immersions dans des mélanges de différentes concentrations conduisent à l'enthalpie d'excès h_m^E montrée dans la figure 31.

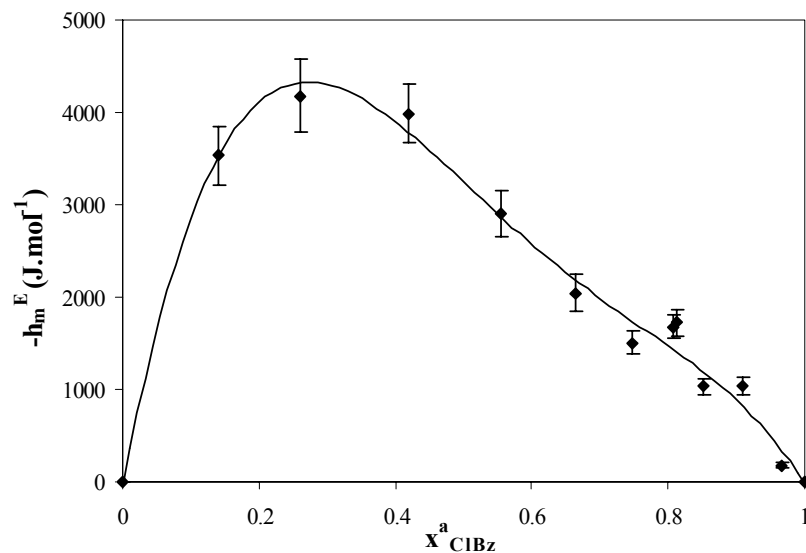


Figure 31 : Enthalpie d'excès pour l'immersion du charbon actif U03 à 293 K dans des mélanges de cyclohexane + chlorobenzène.

$-h_m^E \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$ exp. (◆), en fonction de x^a_{CIBz} .

(—) courbe correspondant à l'équation $-h_m^E = f(x^a_{\text{CIBz}})$ (Eq.71. p 50).

Tableau 15 : Paramètres de l'équation $-h_m^E = f(x_{CIBz}^a)$ (Eq.71. p 50). Système CYC + CIBz / U03 à 293K

Paramètre	$\partial a_1 / \partial T$	$\partial a_2 / \partial T$	$\partial a_3 / \partial T$	$\partial a_4 / \partial T$
(J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	124	54	-54	-162

Adsorption binaire à partir de la phase vapeur

Une approche identique à celle décrite pour le système benzène + DCLE sur U02 à 293K, conduit aux calculs de x_{CIBz}^a (fig.32) par la résolution de l'équation (77) soit en considérant la phase adsorbée comme idéale ($\gamma_i^a = 1$), soit en considérant la phase adsorbée comme non-idéale ($\gamma_i^a \neq 1$).

$$\Psi_{CIBz}(p_{CIBz}, \gamma_{CIBz}^a, x_{CIBz}^a) = \Psi_{CYC}(p_{CYC}, \gamma_{CYC}^a, 1 - x_{CIBz}^a) \tag{77}$$

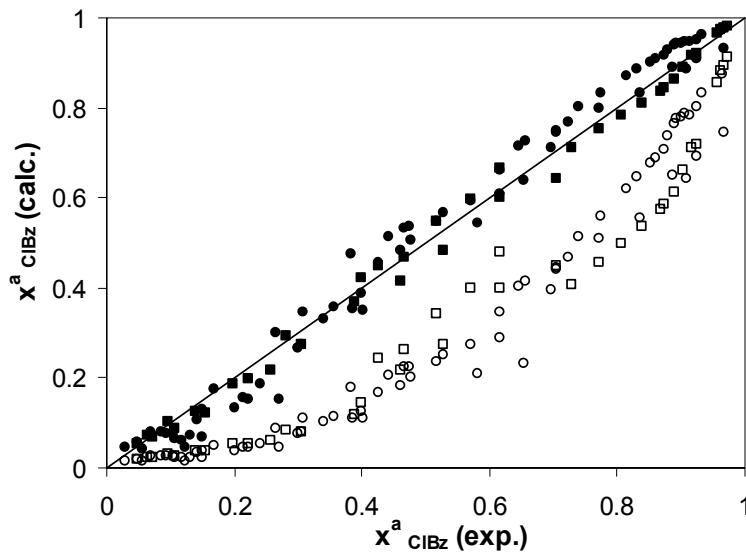


Figure 32 : Corrélation entre les fractions molaires calculées et expérimentales du chlorobenzène co-adsorbé avec du cyclohexane sur le charbon U-03 à 293 K. x_{CIBz}^a (exp.) obtenus par GC (□■) et *Headspace-MS* (○●), x_{CIBz}^a (calc.) en considérant un état adsorbé idéal (□○) ou en utilisant $\gamma_{i,LS}^a$ (■●).

Pour ce système, la valeur du résiduel σ passe de 0.28 à 0.05 en tenant compte des coefficients d'activité $\gamma_{i,LS}^a$. La prévision de l'adsorption grâce au modèle MPD est donc améliorée par l'introduction des coefficients d'activité $\gamma_{i,LS}^a$.

Sur le plan technique, ce système nous a permis de mettre au point l'analyse par *headspace-MS*, en parallèle à l'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse. On constate que les deux méthodes d'analyse concordent aux erreurs expérimentales près (fig.32). Les échantillons entre $0.4 < x_{\text{CIBz}}^a < 0.6$ ayant subi deux analyses *Headspace-MS*, la perte en produit analysé se traduit par un écart plus important entre les deux techniques pour ce domaine de concentration. Pour le calcul du résiduel σ , seules les valeurs obtenues par *Headspace-MS* ont été prises en compte.

Calcul des coefficients γ_i^a effectifs par itérations

Les résultats des $\gamma_i^a(\text{itér.})$ (fig.33) sont comparés en fonction de l'expérience en phase solide-liquide. Le tableau 16 montre la variation des paramètres a_i en fonction du nombre d'itérations effectuées.

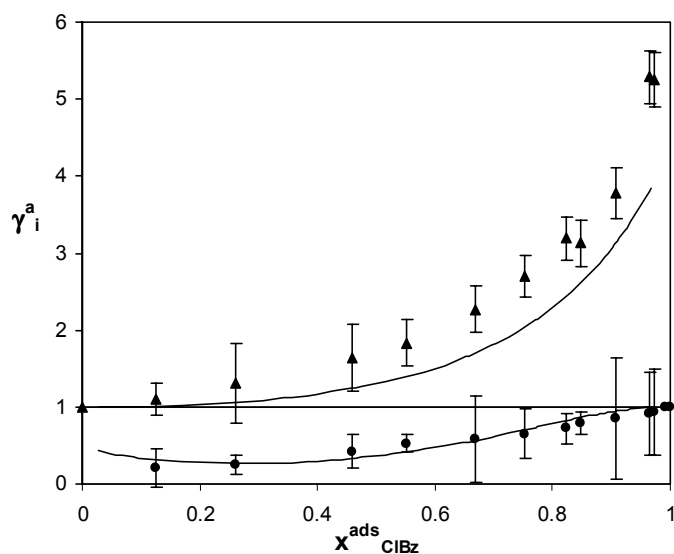


Figure 33 : Coefficients d'activité γ_{CIBz}^a (●) et γ_{CYC}^a (▲) pour l'équilibre solide-liquide sur le charbon actif U03 à 293K. Les courbes correspondent aux équations (75) et (76) avec les paramètres correspondant aux itérations 5 et 6.

Les coefficients d'activité $\gamma_i^a(\text{itér.})$ et $\gamma_{i,\text{LS}}^a$ sont voisins. Le résiduel σ est égal à 0.07 pour les $\gamma_i^a(\text{itér.})$.

Tableau 16 : Variation des paramètres des équations (75) et (76) suivant les itérations successives.

Itération	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄
1	-548	-38251	-	-
2	-	-	5917	-25563
3	-1501	-16856	-	-
4	-	-	3618	-1152
5	-1694	-16315	-	-
6	-	-	3566	-2021

4.2.3 Analyse complémentaire du mélange tétrachlorométhane + chlorobenzène adsorbé par le charbon actif U02 à 298 K.

Ce système a été étudié en détail par Lavanchy et al [39]. Nous rappelons les informations dans les tableaux ci-dessous :

Tableau 17 : Résultats des analyses des isothermes d'adsorption individuelles sur U02 à 298 K [42].

Adsorbant U02	CCl ₄	chlorobenzène
W ₀ (g.cm ⁻³)	0.43	0.43
E ₀ (kJ.mol ⁻¹)	20.0	20.0
β	1.05	1.19
S _e (m ⁻² .g ⁻¹)	105	105
-Δ _i H _{calc} (J.g ⁻¹)	124.5	127.1

Tableau 18 : Enthalpies d'immersion expérimentales et calculées (298K).

Immersion de U02	-Δ _i H (calc) (J.g ⁻¹)	-Δ _i H (exp) (J.g ⁻¹)
ChloroBenzène	127.1	136.7 ± 2.4
Tétrachlorométhane	124.5	119.9 ± 4.0

On obtient un écart de 7% entre la valeur calculée et expérimentale pour le chlorobenzène.

Les coefficients d'activité (fig.34) $\gamma_{i,LS}^a$ reflètent l'adsorption préférentielle du chlorobenzène ($\gamma_{CIBz}^a < 1$) sur tout le domaine de concentrations. On obtient l'isotherme d'excès de type 2 (fig.35) correspondante, ainsi que l'enthalpie d'excès pour l'immersion dans le mélange liquide à 298K (fig.36).

Les équations,

$$\gamma_{CIBz}^a = \exp\left[\frac{(1 - x_{CIBz}^a)^2 (a_1 + a_2 x_{CIBz}^a)}{RT}\right] \quad (78)$$

$$\gamma_{CCl4}^a = \exp\left[\frac{(x_{CIBz}^a)^2 (a_3 + a_4 (1 - x_{CIBz}^a))}{RT}\right] \quad (79)$$

conduisent aux paramètres suivant dans le cas des $\gamma_{i,LS}^a$:

Tableau 19 : Paramètres des équations (78) et (79) et $h_m^E = f(x_{CCl4}^a)$ (eq.71.p.50).
Système $CCl_4 + CIBz / U02$ à 298 K

Paramètre	a_1	a_2	a_3	a_4
($J.mol^{-1}$)	-3802	125	2455	-1166
Paramètre	$\partial a_1 / \partial T$	$\partial a_2 / \partial T$	$\partial a_3 / \partial T$	$\partial a_4 / \partial T$
($J.mol^{-1}.K^{-1}$)	55	20	-13	-47

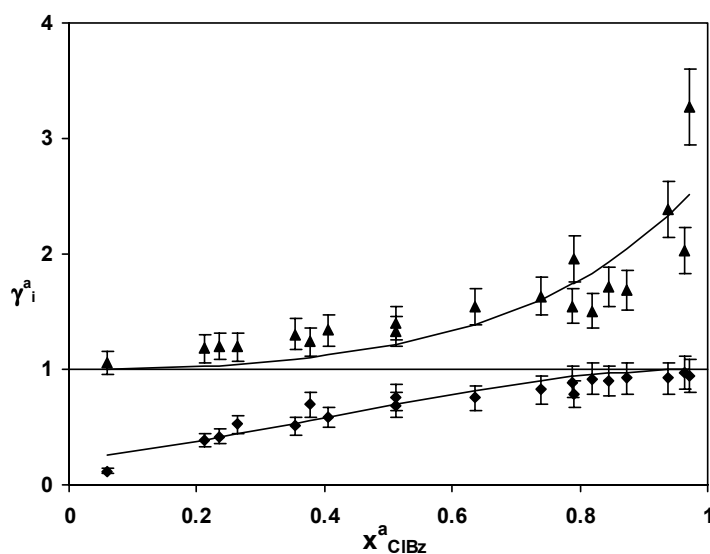


Figure 34 : Coefficient d'activité $\gamma_{CIBz,LS}^a$ (◆) et $\gamma_{CCl4,LS}^a$ (▲) dans le charbon U02 à 298K pour l'équilibre solide-liquide. (—) Equations (78) et (79).

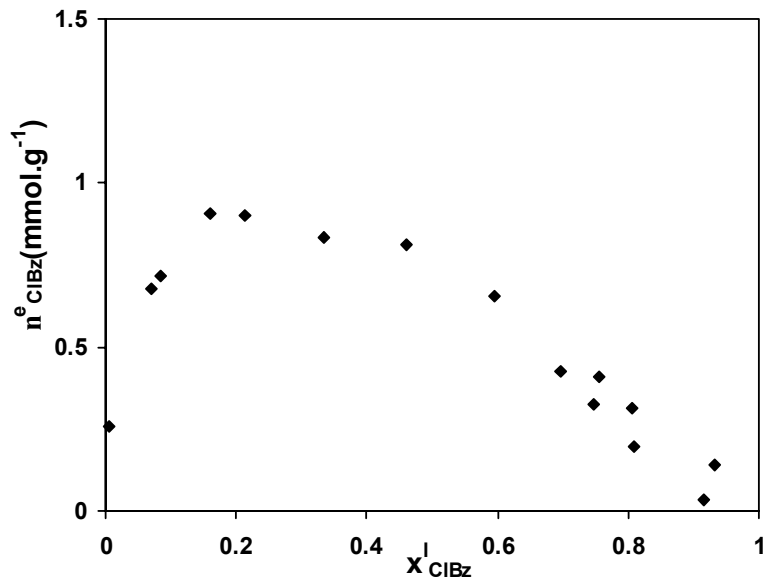


Figure 35 : Isotherme d'excès du chlorobenzène pour l'équilibre solide-liquide du mélange tétrachlorométhane + chlorobenzène sur le charbon actif U02 à 298K.

(♦) n_{CIBz}^E en fonction de X_{CIBz}^l .

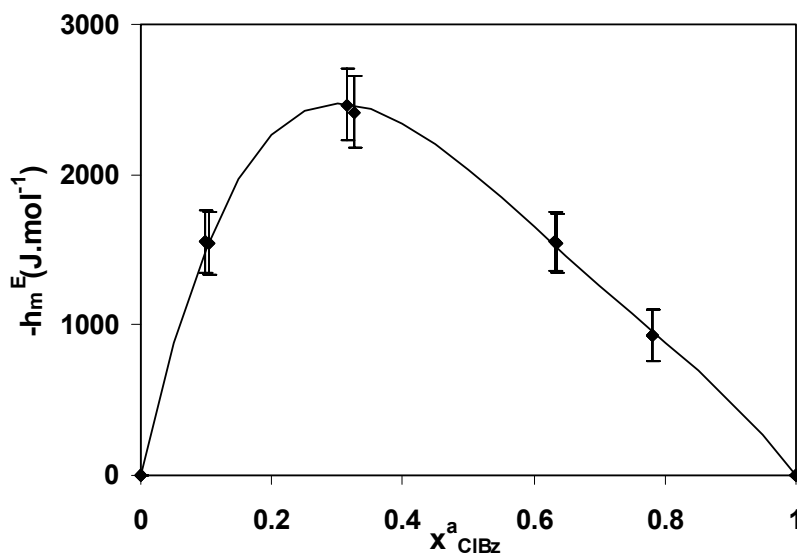


Figure 36 : Enthalpie d'excès pour l'immersion à 298K du charbon actif U02 dans le mélange tétrachlorométhane + chlorobenzène.

(♦) $-h_m^E$ (exp.) en fonction de X_{CIBz}^a

(—) $-h_m^E = f(X_{\text{CIBz}}^a)$ (eq.71.p.50).

Adsorption binaire à partir de la phase vapeur

Une approche identique à celle décrite précédemment, conduit aux calculs de X_{CIBz}^a (fig.37), en considérant la phase adsorbée comme idéale ($\gamma_i^a=1$) et non-idéale ($\gamma_i^a=\gamma_{i,LS}^a$).

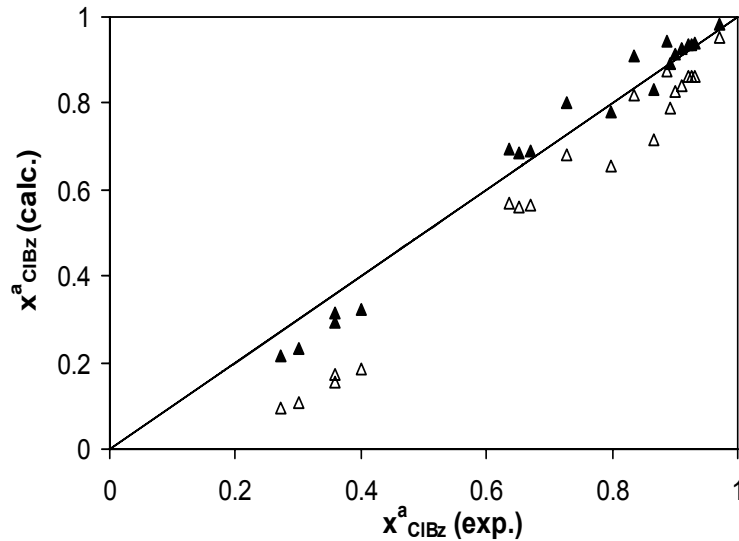


Figure 37 : Corrélation entre les fractions molaires calculées et expérimentales du mélange de vapeurs chlorobenzène + tétrachlorométhane sur le charbon U02 à 298K. x^a_{CIBz} (calc.) I.A.S. (Δ) et x^a_{CIBz} (calc.) avec $\gamma^a_{i,LS} \neq 1$ (\blacktriangle) [53].

Le modèle MPD (fig.37) est utilisé pour le calcul de x^a_{CIBz} . Le résiduel σ passe de 0.13 (I.A.S) à 0.05 grâce à l'utilisation des coefficients d'activité $\gamma^a_{i,LS}$.

Pour ce système, les données expérimentales ont été obtenues par *Headspace-GC* [39].

Calcul des coefficients γ^a_i effectifs par itérations

On calcule les γ^a_i (itér.) par la méthode décrite précédemment. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 38 et dans le tableau 20 et montrent des coefficients γ^a_i (itér.) similaires aux coefficients d'activité $\gamma^a_{i,LS}$.

Le résiduel σ est égal à 0.07 en utilisant les coefficients d'activité γ^a_i (itér.) et les fractions molaires expérimentales x^a_i .

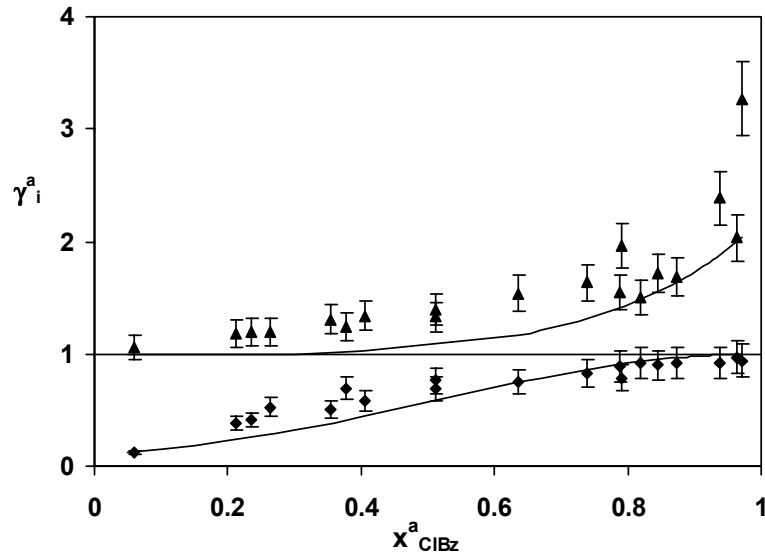


Figure 38 : Coefficient d'activité $\gamma_{\text{ClBz,LS}}^a$ (\blacklozenge) et $\gamma_{\text{CCl}_4,\text{LS}}^a$ (\blacktriangle) dans le charbon U02 pour l'équilibre solide-liquide à 298K. Les courbes correspondent aux équations (78) et (79) avec les paramètres correspondants aux itérations.

Tableau 20 : Paramètres des équations (78) et (79) obtenus par itérations, système CCl_4 + chlorobenzène / U02 à 298 K.

Paramètre	a_1	a_2	a_3	a_4
Itérations 7et 8 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)	-5942	640	1941	-2757

Les systèmes tétrachlorométhane + chlorobenzène sur U02 à 298 K et cyclohexane-chlorobenzène sur U03 à 293K présentent des similitudes pour toutes les variables considérées. Ces deux systèmes voient leur comportement largement influencé par la présence du chlorobenzène.

En résumé pour les trois systèmes, benzène + DCLE adsorbés par le charbon U02 à 293 K, cyclohexane + chlorobenzène adsorbés par le charbon U03 à 293 K et tétrachlorométhane + chlorobenzène adsorbés par le charbon U02 à 298 K, on peut formuler les observations suivantes :

(i) Isothermes individuelles et enthalpie d'immersion

L'adsorption individuelle de chaque solvant sur les charbons actifs U02 et U03 donne des isothermes de type I. Ces isothermes sont analysées par l'équation de Dubinin-Radushkevich et l'enthalpie d'immersion est calculée (eq.33) puis comparée à l'enthalpie expérimentale.

Pour l'ensemble des couples adsorbat/adsorbant, les valeurs calculées et expérimentales concordent aux erreurs expérimentales près, sauf pour le chlorobenzène. On constate que l'enthalpie d'immersion expérimentale est supérieure à la valeur calculée de 21.7 J.g^{-1} ($\approx 15\%$) pour le U02 et de 9.6 J.g^{-1} ($\approx 7\%$) pour le U03. Ces résultats sont apparemment liés à la nature du chlorobenzène mais ne sont pas forcément liés à sa polarité car l'immersion de U02 et U03 dans un composé polaire tel que l'eau donne respectivement 36.3 [60] et 35.0 J.g^{-1} [61], dans le 1,2-dichloroéthane 125.1 et 129.6 J.g^{-1} et dans le benzène qui est apolaire, on obtient 128.4 et 130.3 J.g^{-1} .

(ii) Adsorption binaire solide-liquide

Les coefficients d'activités $\gamma_{i,LS}^a$ sont reliés aux isothermes d'excès décrites dans la littérature [46].

Le système benzène + 1,2-dichloroéthane sur U02 présente des coefficients d'activité qui traduisent une alternance du composé adsorbé préférentiellement. Selon Buczek [62] et Seippel [63], lors de l'adsorption solide-liquide les adsorbats sont en compétition en fonction de leur taille et de leur polarité. On peut alors expliquer les inversions de composés adsorbés préférentiellement par le fait que les molécules polaires (1,2-DCLE dans le cas présent) sont adsorbées en excès par rapport à la

concentration initiale en fonction de la quantité de sites polaires présents en surface. Une fois que les sites polaires sont occupés, une nouvelle compétition a lieu et le benzène serait adsorbé préférentiellement pour ce système.

Pour les systèmes contenant du chlorobenzène, ce dernier est adsorbé préférentiellement sur tout le domaine de concentrations. Si l'on considère l'interprétation précédente, le chlorobenzène est adsorbé préférentiellement grâce à son moment dipolaire dans un premier temps puis sa taille ($L_{\text{CIBz}} = 0.47 \text{ (nm)} < L_{\text{CYC}} = 0.54 < L_{\text{CCl}_4} = 0.63$) le favoriserait de nouveau.

(iii) Enthalpie d'excès d'immersion de mélange

La non-idéalité de la phase adsorbée reflétée par les coefficients d'activité est confirmée par les expériences d'immersion de mélanges. L'enthalpie d'excès est reliée aux coefficients d'activité par l'équation (71) et permet par sa définition [31] de vérifier la consistence thermodynamique. Elle est utilisée à cette fin par d'autres auteurs [64],[65].

L'enthalpie d'excès maximale est de -1.6 kJmol^{-1} à la fraction molaire $x_{\text{DCLE}}^a \approx 0.45$ pour le mélange benzène + DCLE adsorbé par le charbon U02.

Pour les deux systèmes contenant le chlorobenzène, on obtient une enthalpie d'excès maximale d'environ -4.2 kJ.mol^{-1} pour U03 (293K) à $x_{\text{CIBz}}^a \approx 0.25$ et de -2.5 kJ.mol^{-1} à $x_{\text{CIBz}}^a \approx 0.30$ pour U02 (298K). Dans les deux cas, l'enthalpie d'excès maximale est atteinte pour la quantité de composé adsorbé préférentiellement (le chlorobenzène) la plus importante par rapport à sa concentration initiale.

Une étude comparative de l'enthalpie d'excès du mélange benzène-DCLE sur trois types de charbons actifs sera présentée au paragraphe 4.5.

(iv) Adsorption binaire à partir de la phase vapeur

Dans l'hypothèse d'une adsorption idéale (I.A.S), la théorie MPD permet le calcul de la fraction molaire x_i^a . Ces valeurs sont comparées aux fractions molaires expérimentales. Cependant, le modèle MPD ne permet pas d'obtenir à la fois x_i^a et γ_i^a .

Pour contourner ce problème, les valeurs de $\gamma_{i,LS}^a$ obtenues par les expériences d'adsorption solide-liquide permettent de calculer x_i^a en considérant une phase adsorbée non-idéale.

La comparaison des résultats obtenus pour les trois systèmes (fig. 26, 32 et 37) et l'examen du résiduel σ (tableau 21) montre qu'une meilleure prévision de l'adsorption est obtenue grâce aux coefficients d'activité $\gamma_{i,LS}^a$.

La théorie MPD permet, grâce à l'utilisation des paramètres de Dubinin obtenus par les isothermes individuelles, de prévoir l'adsorption idéale ou non-idéale de mélanges de vapeurs par des solides microporeux en utilisant en première approximation les coefficients $\gamma_{i,LS}^a$ pour un taux de remplissage des micropores supérieur à 0.3.

Tableau 21 : Evolution du résiduel σ suivant les méthodes utilisées.

	M.P.D. I.A.S $\gamma_i^a = 1$	M.P.D. $\gamma_i^a = \gamma_{i,LS}^a$	Méthode par itérations Calcul de γ_i^a
$C_6H_6 + DCLE / U02 (293K)$	0.13	0.08	0.05
$c-C_6H_{12} + C_6H_5Cl / U03 (293K)$	0.28	0.05	0.07
$CCl_4 + C_6H_5Cl / U02 (298K)$	0.13	0.05	0.07

(v) Calcul des coefficients d'activité γ_i^a par itérations

Dans le cas de l'adsorption non-idéale, des informations peuvent être obtenues pour les coefficients γ_i^a sur la base des fractions molaires x_i^a fournis par une détermination directe et simple (headspace-MS).

Le calcul des coefficients d'activité s'effectue par itérations en se servant des équations de Guggenheim.

On constate que pour les trois systèmes considérés ici, les coefficients d'activité $\gamma_{(itér)}^a$ suivent la même tendance que ceux de la phase solide-liquide. L'examen des résiduels σ (tableau 21) confirme la validité de cette approche et montre que l'utilisation des

coefficients d'activité $\gamma_{i,LS}^a$ est une première et bonne approximation pour la prévision de l'adsorption non-idéale par des mélanges de vapeur sur des charbons actifs.

Le calcul et la prévision des coefficients d'activité pour l'adsorption binaire et multiple de vapeurs sont toujours sujets à débat. Par exemple, Myers [66] propose d'évaluer les coefficients d'activité de la phase adsorbée d'un mélange de composés aliphatiques ou aromatiques par un modèle théorique se basant sur l'hétérogénéité de la surface. Au fur et à mesure du remplissage des micropores, le nombre de sites spécifiques diminueraient et la sélectivité ou l'excès de l'un des composés par rapport à l'autre aussi. La non-idéalité de la phase adsorbée serait réduite, voir totalement annulée.

Les coefficients d'activité seraient alors une fonction de x_i^a et du taux de remplissage des micropores. Cette interprétation conviendrait pour le système benzène + DCLE sur UO2 à 293K où effectivement les coefficients d'activité obtenus par itérations correspondent à ceux présentés par Myers c'est à dire inférieur à 1 et tendant respectivement vers 1 aux limites $x_i^a \rightarrow 0$ et $x_i^a \rightarrow 1$.

Cependant, l'approche de Myers ne s'appliquerait pas à nos systèmes contenant du chlorobenzène.

(vi) Vérification de la méthode par itérations à partir de résultats expérimentaux indépendants

Afin de vérifier la méthode d'évaluation des coefficients d'activité γ_i^a par itérations, nous avons choisi de comparer les coefficients γ_i^a obtenus par la méthode de Van Ness [48] d'un système $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ sur charbon actif Norit RB1 à 303 K étudié par Van der Vaart [47] aux coefficients γ_i^a (itér.) calculés par la méthode par itérations.

Les résultats sont représentés sur la figure 38 ci-dessous :

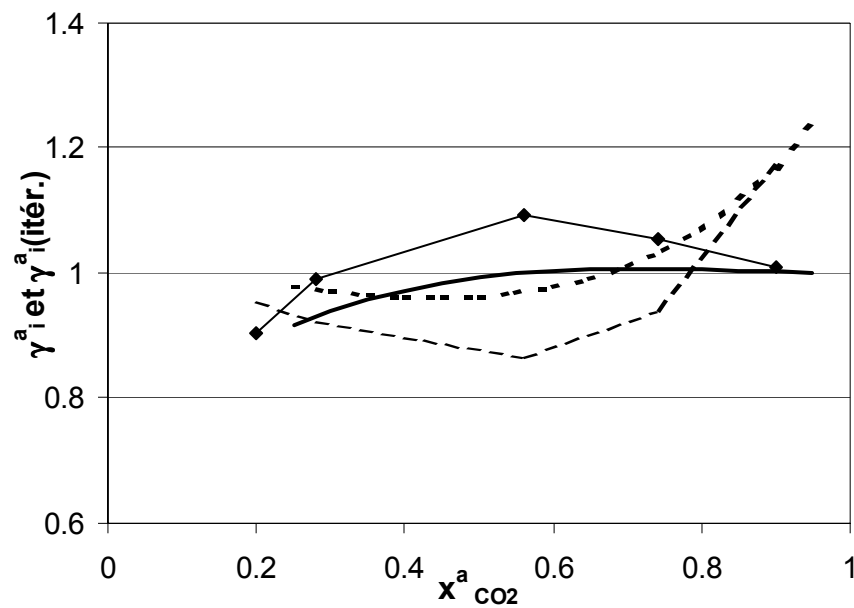


Figure 39: Coefficients d'activité $\gamma_{\text{CO}_2}^a$ (—◆—) et $\gamma_{\text{CH}_4}^a$ (- -) à partir des données publiées [47] et calculés par itération $\gamma_{\text{CO}_2}^a$ (—) et $\gamma_{\text{CH}_4}^a$ (---). Mélange de vapeur $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ sur le charbon Norit RB1 à 302 K.

On constate que les coefficients $\gamma_i^a(\text{itér.})$ et γ_i^a suivent la même tendance. Les coefficients $\gamma_i^a(\text{itér.})$ étant plus proches de 1 et correspondant à une moyenne, on peut considérer aux erreurs de l'expérience près que la méthode par itération est une bonne méthode d'évaluation des γ_i^a effectifs.

Comme signalé par Van der Vaart, d'autres résultats pour les γ_i^a ont été obtenus pour un mélange $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ par Buss [67] :

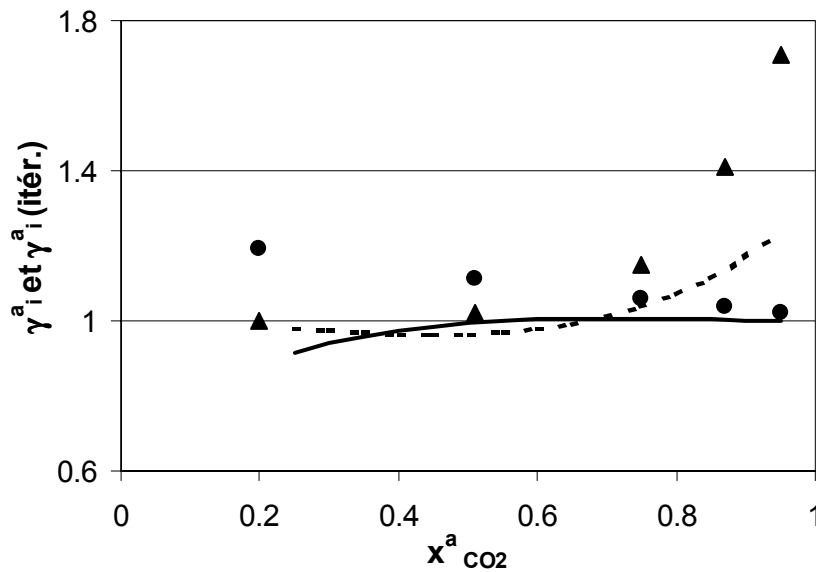


Figure 40: Coefficients d'activité calculés par itération $\gamma^a_{CO_2}$ (—) et $\gamma^a_{CH_4}$ (---). Système CO_2+CH_4 sur norit RB1 à 302 K.

Coefficients d'activité $\gamma^a_{CO_2}$ (•) et $\gamma^a_{CH_4}$ (▲) à partir des données publiées [67] (313 K).

On obtient un bon accord pour le CH_4 mais pas pour les coefficients $\gamma^a_{CO_2}$ qui sont différents entre les deux références. Il est important de signaler que les coefficients obtenus par Buss ont été effectués à 40°C sur un charbon très peu hétérogène.

En résumé :

La méthode de calcul des γ^a_i par itérations à partir de la théorie MPD est vérifiée par des données indépendantes.

La méthode de Van Ness préconisant de travailler à pression d'étalement constante, cette dernière clause ne s'avère pas si déterminante sur les charbons actifs, en effet, nous avons pu montrer, par nos expériences combinées aux coefficients γ^a_i (itér.), que les coefficients d'activité de la phase adsorbée ne dépendent pas du taux de remplissage des pores mais plutôt de la composition du mélange.

4.3 Etude des mélanges binaires adsorbés par un solide non microporeux : le noir de carbone N234G-2700

Afin de déterminer si la théorie MPD pouvait satisfaire à la prévision de l'adsorption de mélanges de vapeurs binaires sur des surfaces non-poreuses, nous avons étudié l'adsorption des mélanges benzène + 1,2-dichloroéthane et cyclohexane + chlorobenzène sur le noir de carbone N234G-2700 à 293 K. Ces systèmes nous permettront de vérifier si la non-idéalité de la phase adsorbée est liée directement ou non à la présence des micropores.

4.3.1 Mélange benzène + 1,2-dichloroéthane adsorbé par le noir de carbone N234G-2700 à 293 K.

Isothermes d'adsorption individuelles et enthalpies d'immersion.

Pour l'adsorption des vapeurs de benzène et de 1,2-dichloroéthane (DCLE) sur le N234G à 293 K, on obtient des isothermes de type II (fig.41a), caractéristiques de l'adsorption sur des surfaces non poreuses. L'analyse montre que les isothermes sont décrites par l'équation de Dubinin-Radushkevich-Kaganer (DRK) (tableau 22 et fig.41b).

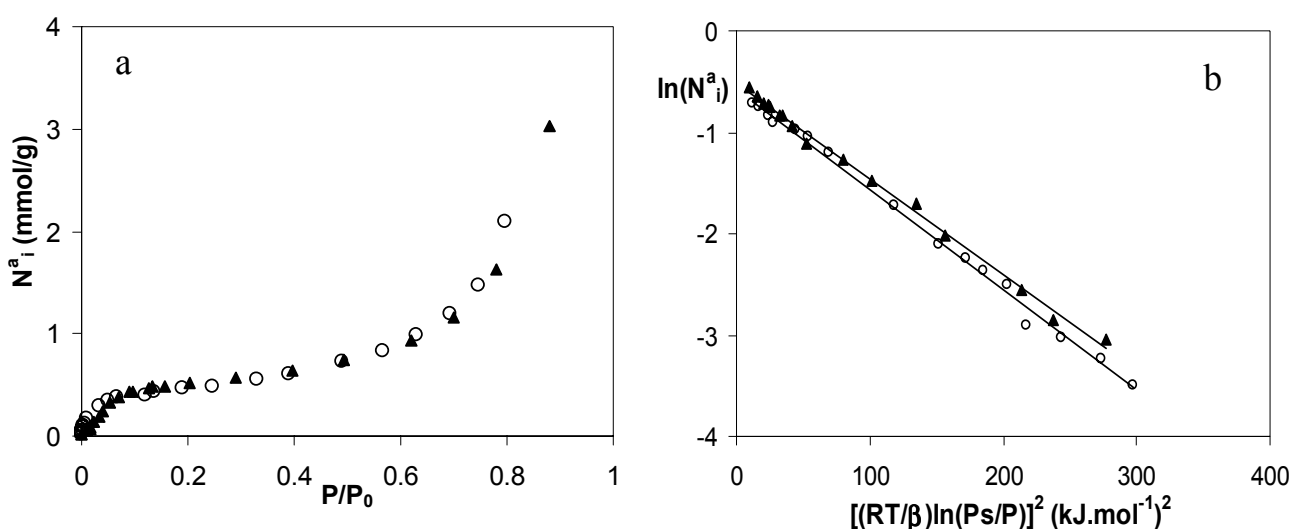


Figure 41a et 41b : Isothermes d'adsorption individuelles et représentation logarithmique de l'équation DRK pour l'adsorption du benzène (▲) et du 1,2-dichloroéthane (○) sur le N234G à 293 K.

Tableau 22 : Paramètres pour les isothermes d'adsorption individuelles sur le N234G à 293 K.

Adsorbats Paramètres	Benzène	DCLE
N_{am} (DRK) (mmol.g ⁻¹)	0.54	0.68
E (kJ.mol ⁻¹)	10.14	8.58
β	1	0.84
S_{DRK} (m ² .g ⁻¹)	139.8	140.1
$-\Delta_i H(\text{calc})$ (J.g ⁻¹)	12.5	13.4

Le coefficient d'affinité β apparent correspond à la valeur de β_{DCLE} obtenue lors de l'adsorption sur le N234G en prenant le benzène comme référence. La valeur de β_{DCLE} sur un carbone microporeux tel que U02 est de 0.91.

On calcule les enthalpies d'immersion $-\Delta_i H(\text{calc})$ à partir des paramètres DRK grâce à l'équation (34) (p.23). Ces résultats sont comparés aux enthalpies d'immersion obtenues expérimentalement.

Tableau 23 : Comparaison des enthalpies d'immersion expérimentales et calculées (293K).

Immersion de N234G	$-\Delta_i H(\text{calc})$ (J.g ⁻¹)	$-\Delta_i H(\text{exp})$ (J.g ⁻¹)
Benzène	12.5	11.4 ± 0.2
DCLE	13.4	10.7 ± 0.3

Les résultats obtenus par l'expérience sont plus faibles que les valeurs calculées, cependant l'accord reste bon sachant que l'erreur absolue sur chaque mesure peut varier de ± 1.0 J.g⁻¹. Nous avons reporté dans ce tableau la déviation standard d'une série de 4 échantillons.

Adsorption binaire solide-liquide

Les mesures des coefficients d'activités $\gamma_{i,LS}^a$ ont été réalisées à partir de l'équilibre solide-liquide et sont reportées sur la figure 42.

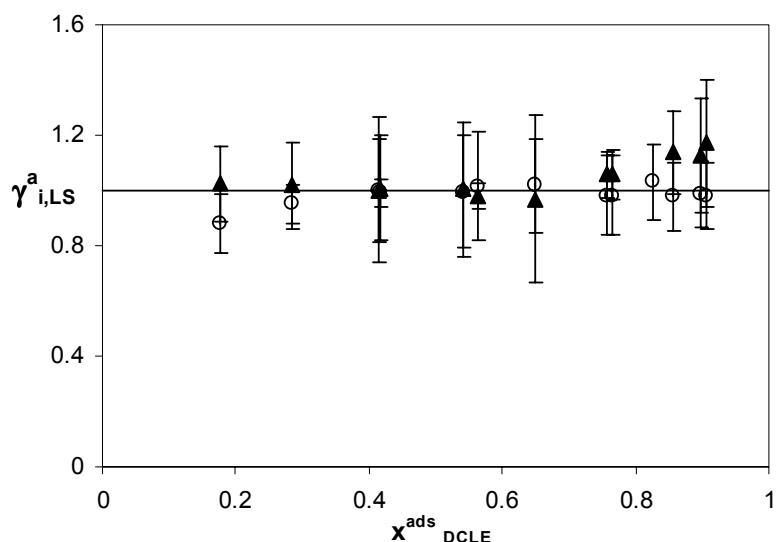


Figure 42 : Coefficients d'activité $\gamma_{C_6H_6,LS}^a$ (▲) et $\gamma_{DCLE,LS}^a$ (○) pour l'adsorption par le noir de carbone N234G à 293K.

Les valeurs des coefficients d'activité $\gamma_{i,LS}^a$ sont proches de 1, ce qui correspond à une phase adsorbée idéale. Cependant, les erreurs de mesure sont relativement importantes et il est impossible d'être affirmatif.

Sur le plan technique, ces erreurs importantes sont dues à la difficulté d'évaluer correctement la composition x_i^l de la phase liquide surnageante, d'une part, à cause de la faible variation de la quantité adsorbée et d'autre part à cause de minuscules particules de noir de carbone restant dans la phase liquide malgré une centrifugation importante.

Enthalpie d'excès d'immersion h_m^E

Afin de compléter cette observation, on effectue l'immersion du N234G dans un mélange contenant 50% (molaire) de chaque substance afin de détecter une éventuelle enthalpie d'excès. On peut supposer que la phase adsorbée aura une concentration très proche de la phase liquide de départ donc $x_{DCLE}^a \approx 0.5$.

Tableau 24 : Enthalpie d'immersion du N234G dans un mélange benzène + DCLE à la fraction $x_{DCLE}^a \approx 0.5$. (293 K)

	$-\Delta_i H$ (J.g ⁻¹) exp	$-\Delta_i H$ idéal (J.g ⁻¹) = $x_{DCLE}^a \cdot \Delta_i H_{DCLE}$ + $(1 - x_{DCLE}^a) \cdot \Delta_i H_{Benz}$	Différence (J.g ⁻¹) $-\Delta_i H$ exp - $\Delta_i H$ idéal
$x_{DCLE}^a \approx 0.5$	11.04 ± 0.1	11.05	≈ 0

On obtient une différence presque nulle entre les valeurs expérimentales et calculées pour un mélange idéal.

En résumé, les expériences en phase solide-liquide ne mettent pas en évidence une éventuelle non-idéalité de la phase adsorbée.

Adsorption binaire à partir de la phase vapeur

Comme nous l'avons vu dans la partie théorique, il est possible de développer la théorie MPD pour la prévision de l'adsorption d'une phase vapeur sur des surfaces non poreuses. Le système d'équations à résoudre pour le cas du benzène + DCLE sur N234G à 293K, est :

$$\Psi_{DCLE}(p_{DCLE}, \gamma_{DCLE}^a, x_{DCLE}^a) = \Psi_{Benz}(p_{Benz}, \gamma_{Benz}^a, 1 - x_{DCLE}^a) \quad (80)$$

$$\Psi_{DCLE} = N_{amDCLE} \cdot \frac{E_{DCLE}}{RT} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{RT}{E_{DCLE}} \ln \left(\frac{x_{DCLE}^{ads} \gamma_{DCLE}^{ads} P_{DCLE}^{sat}}{P_{DCLE}} \right) \right) \right\} \quad (81)$$

$$\Psi_{Benz} = N_{amBenz} \cdot \frac{E_{Benz}}{RT} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{RT}{E_{Benz}} \ln \left(\frac{(1 - x_{DCLE}^{ads}) \gamma_{Benz}^{ads} P_{Benz}^{sat}}{P_{Benz}} \right) \right) \right\} \quad (82)$$

Le système d'équations a été résolu en considérant la phase adsorbée comme idéale ($\gamma_i^a=1$) et non-idéale en utilisant les coefficients $\gamma_{i,LS}^a$ (U02) déterminés précédemment. Les résultats sont reportés sur la figure 43.

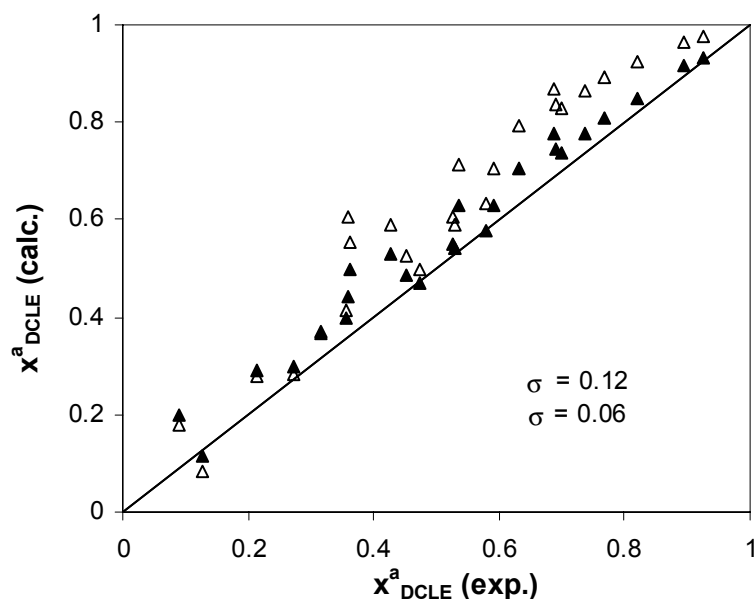


Figure 43 : Corrélation entre les fractions molaires calculées et expérimentales du mélange de vapeurs 1,2-DCLE + benzène sur le noir N234G à 293K.

x^a_{DCLE} (calc) I.A.S (Δ) et x^a_{DCLE} (calc) avec $\gamma^a_{i,LS}$ (U02) (\blacktriangle).

Les résultats reflètent une phase adsorbée non-idéale, en effet, on n'obtient pas une bonne cohérence entre x^a_{DCLE} (calc) I.A.S et les valeurs expérimentales, le résiduel σ étant de 0.12. Ce résultat est contradictoire avec les résultats obtenus à partir de l'équilibre solide-liquide. Pour cette raison, nous avons considéré que la phase adsorbée pouvait être non-idéale et en faisant l'hypothèse que le comportement du mélange benzène + DCLE serait le même que sur le charbon U02. Le calcul montre que le résiduel σ est amélioré de 0.12 à 0.06 par l'utilisation des $\gamma^a_{i,LS}$ (U02).

Calcul des coefficients γ^a_i effectifs par itérations

Le calcul par itérations de γ^a_i (itér) est effectué suivant la méthode décrite précédemment en utilisant les équations proposées par Guggenheim pour les mélanges liquides.

$$\gamma^a_{DCLE} = \exp\left[\frac{(1 - x^a_{DCLE})^2 (a_1 + a_2 x^a_{DCLE})}{RT}\right] \quad (83)$$

$$\text{Et } \gamma^a_{Benz} = \exp\left[\frac{(x^a_{DCLE})^2 (a_3 + a_4 (1 - x^a_{DCLE}))}{RT}\right] \quad (84)$$

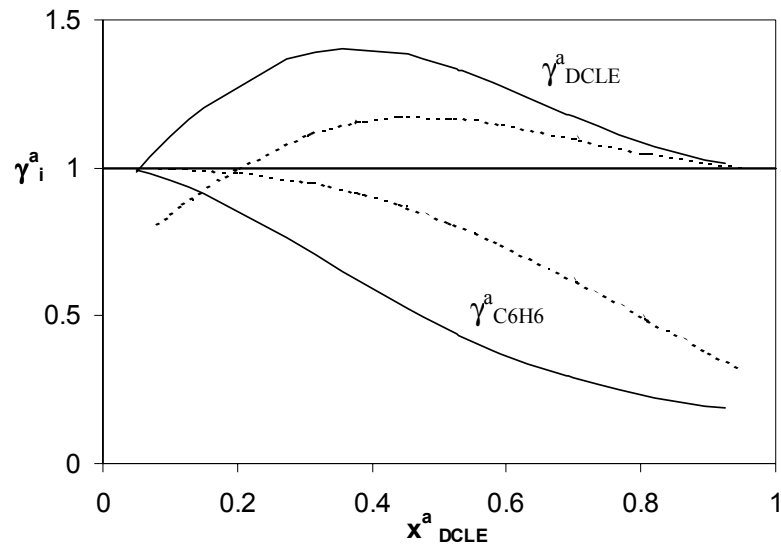


Figure 44: Coefficients d'activité γ_{DCLE}^a et γ_{C6H6}^a pour le noir de carbone N234G à 293K obtenus par itérations avec les courbes (—) correspondant aux équations (83) et (84) dont les paramètres sont reportés dans le tableau 25. Les courbes (---) correspondent aux lissages des coefficients $\gamma_{i,\text{LS}}^a$ (U02).

Tableau 25 : Paramètres finaux des équations (83) et (84) des γ_i^a (itér.).

Paramètre	a_1	a_2	a_3	a_4
(J.mol ⁻¹)	-368	6650	-4331	-6179

On observe que les coefficients d'activité obtenue par cette méthode sont différents de 1, donc que la phase adsorbée est non-idéale, de plus ils sont similaires à ceux obtenus pour le même mélange adsorbé sur U02. Le résiduel σ obtenu à partir des γ_i^a (itér.) est égal à 0.056.

4.3.2 Mélange cyclohexane + chlorobenzène adsorbé par le noir de carbone N234G-2700 à 293K

Isothermes individuelles et enthalpie d'immersion.

Pour l'adsorption des vapeurs de cyclohexane et chlorobenzène sur le N234G à 293 K, on obtient les isothermes de type II, représentées ci-dessous.

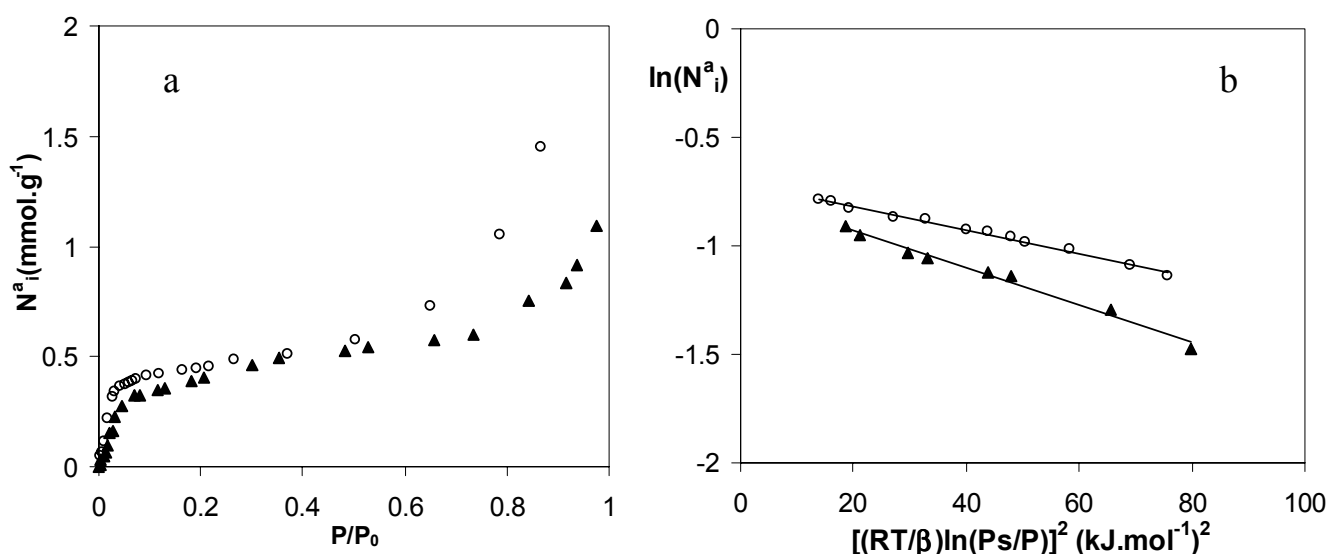


Figure 45a et 45b : Isothermes individuelles et représentation logarithmique de l'équation DRK pour l'adsorption du chlorobenzène (▲) et du cyclohexane (○) sur le N234G à 293 K.

Les isothermes sont analysées par l'équation DRK dans le domaine des basses pressions ($P < 0.1$). On obtient les paramètres suivants :

Tableau 26 : Isothermes d'adsorption individuelles sur N234G à 293 K.

Adsorbats	chlorobenzène	cyclohexane
Nam (DRK) ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	0.47	0.51
E ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	10.85	12.89
β (apparent)	1.07	1.27
S_{DRK} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	93.5	106.3
$-\Delta_i H(\text{calc})$ ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	11.6	12.5

On compare les enthalpies d'immersion calculées et expérimentales.

Tableau 27 : Comparaison des enthalpies d'immersion calculées et expérimentales (293K).

Immersion du N234G	$-\Delta_i H(\text{calc}) (\text{J.g}^{-1})$	$-\Delta_i H(\text{exp}) (\text{J.g}^{-1})$
chlorobenzène	11.6	11.4 ± 0.2
cyclohexane	12.5	10.5 ± 0.5

On obtient un bon accord entre les valeurs calculées et expérimentales.

Adsorption binaire solide-liquide

Les mesures des coefficients d'activité $\gamma_{\text{CIBz,LS}}^a$ et $\gamma_{\text{CYC,LS}}^a$ conduisent aux valeurs montrées à la figure 46. Ils reflètent une adsorption préférentielle du chlorobenzène de la même manière que sur le charbon actif U03.

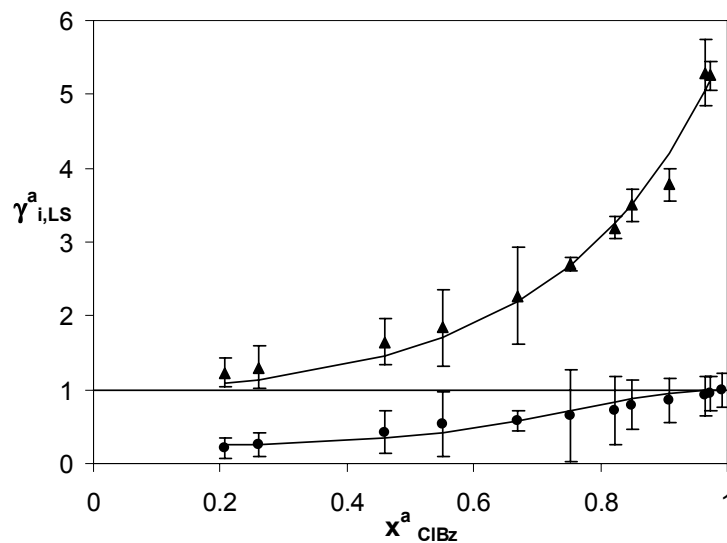


Figure 46 : Coefficient d'activité $\gamma_{\text{CIBz,LS}}^a$ (●) et $\gamma_{\text{CYC,LS}}^a$ (▲) pour l'adsorption du mélange cyclohexane + chlorobenzène par le noir N234G à 293 K. (—) lissage par les équations (85) et (86).

Les coefficients d'activité $\gamma_{i,LS}^a$ ont été lissés suivant les relations proposées par Guggenheim :

$$\gamma_{CIBz,LS}^a = \exp\left[\left(1 - x_{CIBz}^a\right)^2 \left(a_1 + a_2 x_{CIBz}^a\right) / RT\right] \quad (85)$$

$$\text{Et } \gamma_{CYC,LS}^a = \exp\left[\left(x_{CIBz}^a\right)^2 \left(a_3 + a_4 \left(1 - x_{CIBz}^a\right)\right) / RT\right] \quad (86)$$

On obtient les paramètres suivants :

Tableau 28 : Paramètres des équations (85) et (86), système cyclohexane + chlorobenzène / N234G à 293K.

Paramètre	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄
(J.mol ⁻¹)	-2096	-15253	4249	-0.7

Enthalpie d'excès d'immersion h_m^E

Nous avons déterminé l'enthalpie d'immersion du noir N234G dans un mélange pour lequel à l'équilibre final $x_{CIBz}^a \approx 0.5$.

Tableau 29 : Immersion du N234G dans un mélange cyclohexane + chlorobenzène de fraction $x_{CIBz}^a \approx 0.5$. (293 K).

	$-\Delta_i H$ (J.g ⁻¹) exp	$-\Delta_i H$ (J.g ⁻¹) idéal = $x^a_{CYC} \cdot \Delta_i H_{CYC} + (1 - x^a_{CYC}) \cdot \Delta_i H_{CIBz}$	Différence (J.g ⁻¹) $-\Delta_i H$ exp - $\Delta_i H$ idéal
$x^a_{CIBz} \approx 0.5$	12.6 ± 0.4	10.9	1.7

On obtient une différence de -1.7 J.g⁻¹ qui correspond à une enthalpie d'excès de -2790 J.mol⁻¹. Cette valeur est comparable à l'énergie d'excès d'environ -3000 J.mol⁻¹ obtenue pour la même composition pour le même mélange sur U03.

Adsorption binaire à partir de la phase vapeur

La théorie MPD est utilisée pour la prévision de l'adsorption du mélange cyclohexane + chlorobenzène sur le noir de carbone N234G à 293K.

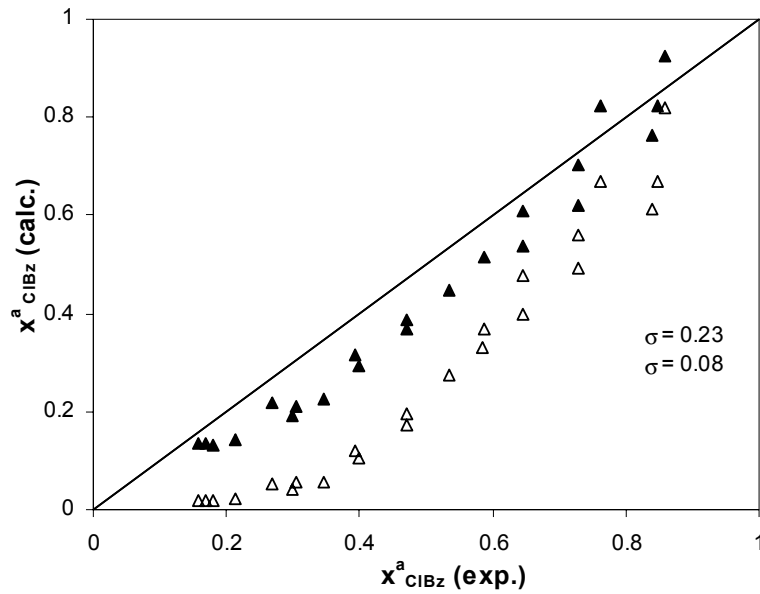


Figure 47 : Corrélation entre les fractions molaires calculées et expérimentales du mélange cyclohexane + chlorobenzène sur le noir N234G à 293 K.

x^a_{CIBz} (calc.) I.A.S(Δ), x^a_{CIBz} (calc.) avec $\gamma^a_{i,LS}$ (N234G) (\blacktriangle).

Le mélange est non-idéal en phase adsorbée et l'introduction des $\gamma^a_{i,LS}$ (N234G) permet l'amélioration de la prévision, la valeur de σ passant de 0.23 à 0.08.

Calcul des coefficients d'activité γ^a_i par itérations

Les coefficients d'activité $\gamma^a_i(\text{itér})$ sont calculés suivant la méthode décrite précédemment (p.33) et comparés aux coefficients $\gamma^a_{i,LS}$ obtenus à partir de l'équilibre solide-liquide.

La figure 47 montre les coefficients $\gamma^a_i(\text{itér.})$ obtenus. Ces coefficients sont similaires à ceux obtenus à partir de l'équilibre solide-liquide et montre une adsorption préférentielle du chlorobenzène. Leur cohérence est vérifiée par un résiduel égal à 0.08.

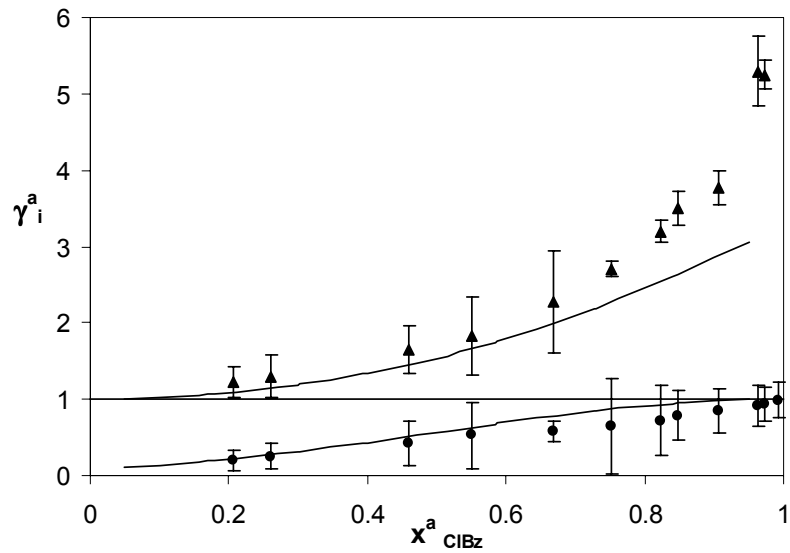


Figure 48 : Valeurs de γ_{CIBz}^a et γ_{CYC}^a obtenues par itérations (—). A titre de comparaison, les coefficients d'activité $\gamma_{\text{CIBz,LS}}^a$ (●) et $\gamma_{\text{CYC,LS}}^a$ (▲) pour l'adsorption par le noir N234G à 293 K.

Tableau 30 : Paramètres des équations (85) et (86) obtenus après 10 itérations:

Paramètre	a_1	a_2	a_3	a_4
Itérations 9 et 10	-5937	714	2607	2892

Pour les systèmes adsorbés sur les noirs de carbone à 293 K, benzène + DCLE sur N234G et cyclohexane + chlorobenzène sur N234G, on peut formuler les observations suivantes :

(i) Isothermes individuelles et enthalpies d'immersion

Les isothermes individuelles de chaque solvant sur le noir de carbone N234G-2700 sont de type II. Ces isothermes sont traitées par l'équation DRK et l'enthalpie d'immersion est calculée (eq.34 p.23) puis comparée à l'enthalpie d'immersion expérimentale.

Pour l'ensemble des couples adsorbat/adsorbant, les valeurs calculées et expérimentales concordent aux erreurs expérimentales près. Les paramètres DRK seront ensuite utilisés dans la théorie MPD.

(ii) Adsorption binaire solide-liquide

Pour le système benzène + DCLE, l'expérience ne met pas en évidence des coefficients d'activité exploitable donc la non-idéalité de la phase adsorbée n'est pas mise en évidence pour ce système par cette expérience.

Cependant, les $\gamma_{i,LS}^a$ ont été déterminés pour le système cyclohexane + chlorobenzène. Ces coefficients présentent une adsorption préférentielle du chlorobenzène de la même manière que sur U03.

(ii) Enthalpie d'excès d'immersion

Pour le mélange benzène + DCLE adsorbé sur N234G, aucune enthalpie d'excès n'a pu être détectée. Une éventuelle non-idéalité de la phase adsorbée ne peut pas être mise en évidence par un équilibre solide-liquide pour ce système.

Pour le système cyclohexane + chlorobenzène, un écart de 1.7 J.g^{-1} est obtenu pour un mélange de $x_{\text{Clbz}}^a = 0.5$. Cet excès correspond à une énergie de -2790 Joules par mole de mélange adsorbé, ce qui est comparable au cas du charbon actif U03.

Bien que cette valeur soit importante, il n'est pas possible de tracer une courbe cohérente de h_m^E , le calcul d'erreur montrant que l'incertitude sur $\Delta_i H$ ($J \cdot mol^{-1}$) est de $\pm 1000 J \cdot mol^{-1}$.

(iii) Adsorption à partir de la phase vapeur et calcul des coefficients d'activité par itérations

Pour le mélange benzène + 1,2-DCLE adsorbé sur N234G à 293K, on constate que le calcul de la fraction molaire x_{DCLE}^a I.A.S (fig.43) présente un écart par rapport à la fraction x_{DCLE}^a expérimentale. Ce résultat est contradictoire avec les expériences de la phase solide-liquide précédentes puisqu'il met en évidence que la phase adsorbée de ce système est non-idéale. Le calcul de x_{DCLE}^a à l'aide des $\gamma_{i,LS}^a$ (U02) montre que le résiduel σ passe de 0.12 à 0.06. On a donc une nette amélioration de la prévision grâce à leur utilisation.

Le calcul des coefficients par itérations (fig.44) montre que les coefficients obtenus sont en bon accord avec ceux obtenus sur le charbon U02. Ces coefficients présentent une inversion du composé adsorbé préférentiellement mais à une fraction de $x_{DCLE}^a \approx 0.1$ plus faible que sur U02 où $x_{DCLE}^a \approx 0.2$. Ils permettent d'obtenir un résiduel $\sigma = 0.056$ donc légèrement meilleur que celui obtenu par les $\gamma_{i,LS}^a$ (U02).

Une étude de J.Michalek [68] sur le même mélange adsorbé sur un noir de carbone graphité à 298 K permet de confirmer l'hypothèse d'un comportement identique entre le noir de carbone et le charbon actif. En effet, cet auteur met en évidence une isotherme d'excès de type 2 similaire à celle que nous avons obtenue pour le U02. De plus, à l'aide d'un modèle théorique, il préconise que les effets d'hétérogénéité énergétique de la surface ne peuvent pas être négligés.

Si l'on suit l'interprétation de Myers pour ce type de coefficients, c'est à dire que le DCLE est adsorbée préférentiellement sur les sites hétérogènes (sites particuliers pour l'adsorption du DCLE) de la surface, il est logique que l'inversion du composé adsorbé préférentiellement apparaisse à une fraction molaire plus faible de DCLE car

le nombre de ces sites hétérogènes sur le noir de carbone sera proportionnellement plus faible que sur le charbon actif U02.

Pour le mélange cyclohexane + chlorobenzène adsorbé sur le N234G, les résultats obtenus mettent en évidence la non-idéalité de la phase adsorbée avec une forte adsorption préférentielle du chlorobenzène. En fait, le mélange cyclohexane + chlorobenzène se comporte de la même manière sur le noir de carbone N234G que sur le charbon actif U03. Son comportement ne serait donc pas influencé par la présence de la structure microporeuse mais bien par la nature de la surface comme Blackburn [45] l'avait observé pour un mélange cyclohexane + benzène.

Le tableau 30 présente la valeur du résiduel σ en fonction des méthodes utilisées. On constate que la théorie MPD combinée avec l'équation DRK convient à la prévision de l'adsorption de mélanges binaires de vapeurs sur des surfaces ouvertes telles que les noirs de carbone. Comme dans le cas de l'adsorption sur les charbons actifs, l'utilisation des coefficients d'activité permet l'amélioration des prévisions.

Tableau 31 : Evolution du résiduel σ suivant les méthodes utilisées.

	M.P.D. I.A.S $\gamma_i^a = 1$	M.P.D. $\gamma_i^a = \gamma_{i,LS}^a$	Méthode par itérations Calcul de γ_i^a (itér.)
$C_6H_6 + DCLE / N234G (293K)$	0.12	0.06 $\gamma_{i,LS}^a (U02)$	0.06
$c-C_6H_{12} + C_6H_5Cl / N234G (293K)$	0.23	0.08	0.08

4.4 Etude des mélanges binaires adsorbés par des zéolithes

Comme nous venons de le voir, la théorie MPD permet la prévision de l'adsorption de mélange de vapeurs sur des solides poreux et non poreux à base de carbone. L'objectif de cette section est d'utiliser la théorie MPD avec l'équation de Dubinin-Astakhov (DA) dans le but de prédire l'adsorption de mélange de vapeurs sur des zéolithes.

A cet effet, nous avons étudié l'adsorption du mélange benzène + 1,2-dichloroéthane sur la zéolithe UC-13X à 293 K et du mélange 1-Bromo,2-chloroéthane + 1,2-dichloroéthane sur la zéolithe ZSM-5 à 298K.

4.4.1 Mélange benzène + 1,2-dichloroéthane adsorbé par la zéolithe Union Carbide UC-13X à 293K.

Nous avons choisi d'étudier le mélange benzène + 1,2-dichloroéthane, idéal en phase liquide et dont nous connaissons le comportement sur le charbon actif U02 à 293 K, ce qui permet de comparer son comportement sur ces deux types de solide. La zéolithe UC-13X est une zéolithe cationique hydrophile de type faujasite présentant une microporosité en forme de cage dont le diamètre interne est de 1,25 nm (cf.p.7).

Isothermes individuelles et enthalpies d'immersion.

Les isothermes d'adsorption individuelles du benzène et du 1,2-dichloroéthane (DCLE) sur la zéolithe UC-13 X sont de type I (fig.49a), et analysées par l'équation de Dubinin-Astakhov (eq.11, p.17). On obtient un exposant $n = 3$ (fig.49b).

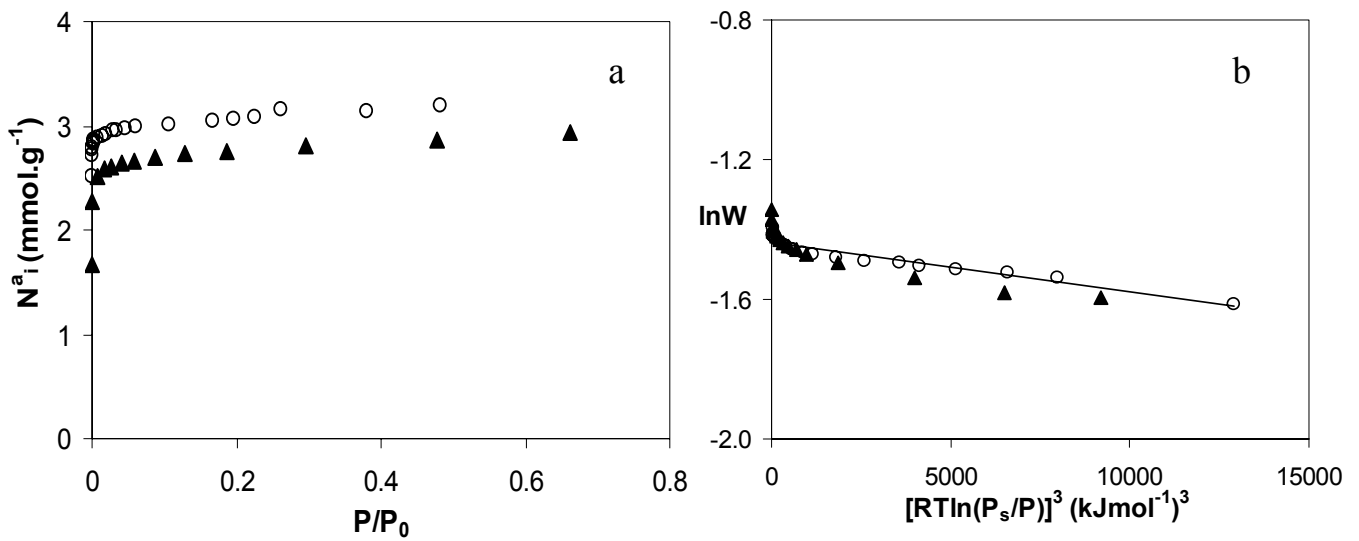


Figure 49a et 49b : Isothermes d'adsorption individuelles et représentation logarithmique de l'équation DA du benzène (▲) et du DCLE (○) adsorbés par la zéolithe UC-13 X à 293 K.

Tableau 32: Paramètres des isothermes individuelles sur la zéolithe UC-13 X à 293 K.

	Benzène	DCLE
N^a_0 (mmol.g ⁻¹)	2.71	2.95
W_0 (cm ³ .g ⁻¹)	0.241	0.233
E (kJ.mol ⁻¹)	32.4	44.1
n	3	3
S_{ext} (m ² .g ⁻¹)	58	58
$-\Delta_i H(\text{calc})$ (J.g ⁻¹)	106.8	156.0

On calcule les enthalpies d'immersion à partir des paramètres DA grâce à l'équation (31) (p.22). La contribution de l'adsorption sur la surface externe est négligée. Ces résultats sont comparés aux enthalpies d'immersion expérimentales.

Tableau 33: Comparaison des enthalpies d'immersion expérimentales et calculées (293K).

Immersion de la zéolithe UC-13X	$-\Delta_i H(\text{calc})$ (J.g ⁻¹)	$-\Delta_i H(\text{exp})$ (J.g ⁻¹)
Benzène	106.8	108.5 ± 3.9
DCLE	156.0	158.5 ± 2.9

Les valeurs expérimentales et calculées sont en bon accord, ce qui reflète la validité du modèle de Dubinin-Astakhov pour ces systèmes.

Adsorption binaire solide-liquide

Dans le cas du mélange $C_6H_6 + DCLE$, on détermine les coefficients d'activités $\gamma_{i,LS}^a$ à partir de l'équilibre solide-liquide (fig.50). Ces coefficients reflètent une très forte adsorption préférentielle du DCLE contrairement aux coefficients $\gamma_{i,LS}^a$ sur U02 où l'on observe une inversion du composé adsorbé préférentiellement (C_6H_6).

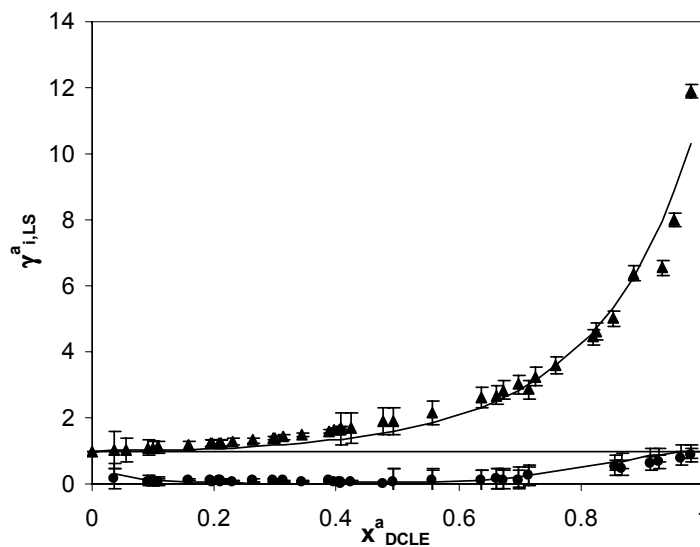


Figure 50 : Coefficients d'activité $\gamma_{C_6H_6,LS}^a$ (▲) et $\gamma_{DCLE,LS}^a$ (●) pour l'adsorption du mélange par la zéolithe UC-13X à 293K.

Les coefficients d'activité $\gamma_{i,LS}^a$ sont lissés au moyen des équations proposées par Guggenheim :

$$\gamma_{DCLE}^a = \exp\left[\frac{(1 - x_{DCLE}^a)^2 (a_1 + a_2 x_{DCLE}^a)}{RT}\right] \quad (87)$$

$$\text{Et } \gamma_{Benz}^a = \exp\left[\frac{(x_{DCLE}^a)^2 (a_3 + a_4 (1 - x_{DCLE}^a))}{RT}\right] \quad (88)$$

Il s'agit des mêmes équations que celles qui ont été utilisées dans le cas du charbon actif U02 (p.48).

Tableau 34 : Paramètres des équations (87) et (88), système $C_6H_6 + DCLE / UC-13X$ à 293K.

Paramètre	a_1	a_2	a_3	a_4
($J.mol^{-1}$)	-942	-59680	5973	-2499

Enthalpie d'excès d'immersion h_m^E

Comme décrit précédemment (cf.p.50), les enthalpies d'immersion de la zéolithe dans des mélanges benzène + 1,2-dichloréthane de différentes compositions conduisent à l'enthalpie d'excès représentée sur la figure 51.

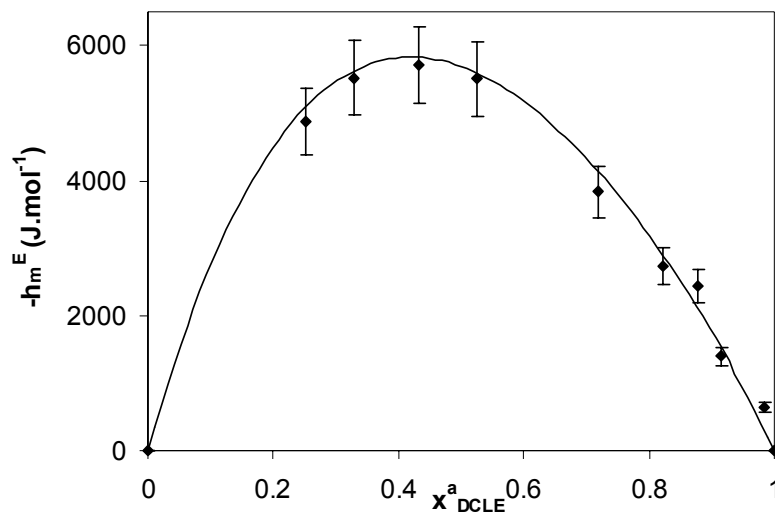


Figure 51 : Enthalpie d'excès pour l'immersion de la zéolithe UC-13X à 293K dans des mélanges de benzène + DCLE.

$-h_m^E$ ($J.mol^{-1}$) exp. (◆), en fonction de x^a_{DCLE} .

(—) courbe correspondant à l'équation $-h_m^E = f(x^a_{DCLE})$ (cf éq.71,p.50).

On remarquera l'absence de valeur dans le domaine de concentration pour $x < 0.2$. En effet, l'adsorption préférentielle du DCLE par rapport au benzène est très forte même s'il se trouve en très faible concentration dans la phase initiale.

On trace la fonction de l'enthalpie d'excès $-h_m^E = f(x^a_{DCLE})$, on obtient les paramètres suivants :

Tableau 35 : Paramètres de l'équation $-h_m^E = f(x_{DCLE}^a)$ (cf éq.71,p.50). Système $C_6H_6 + DCLE / UC-13X$ à 293K.

Paramètre	$\partial a_1/\partial T$	$\partial a_2/\partial T$	$\partial a_3/\partial T$	$\partial a_4/\partial T$
(J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	110	75	-62	198

En résumé, les expériences à partir de l'équilibre solide-liquide au taux de remplissage $\theta = 1$ mettent en évidence une phase adsorbée non-idéale ainsi qu'une forte adsorption préférentielle du DCLE par la zéolithe UC-13 X.

Adsorption binaire à partir de la phase vapeur

Comme les isothermes individuelles sont du type DA avec $n=3$, la théorie MPD est appliquée en utilisant l'équation de Dubinin-Astakhov au lieu de l'équation DR, valable pour les charbons actifs. Le critère d'équilibre général est :

$$\Psi_{DCLE}(p_{DCLE}, \gamma_{DCLE}^a, x_{DCLE}^a) = \Psi_{Benz}(p_{Benz}, \gamma_{Benz}^a, 1 - x_{DCLE}^a), \quad (89)$$

Où [54],

$$\Psi_{DCLE}(p_{DCLE}^0)_T = \frac{W_0}{V_{mDCLE}} \cdot \frac{\beta_{DCLE} E_0}{RT} \cdot \frac{1}{n} \cdot \Gamma \left\{ \frac{1}{n}; \left(\frac{RT}{\beta_{DCLE} E_0} \ln \left(\frac{x_{DCLE}^a \gamma_{DCLE}^a p_{DCLE}^{sat}}{p_{DCLE}} \right) \right)^n \right\} \quad (90)$$

et

$$\Psi_{Benz}(p_{Benz}^0)_T = \frac{W_0}{V_{mBenz}} \cdot \frac{\beta_{Benz} E_0}{RT} \cdot \frac{1}{n} \cdot \Gamma \left\{ \frac{1}{n}; \left(\frac{RT}{\beta_{Benz} E_0} \ln \left(\frac{(1 - x_{DCLE}^a) \gamma_{Benz}^a p_{Benz}^{sat}}{p_{Benz}} \right) \right)^n \right\} \quad (91)$$

L'équation (89) a été résolu pour l'ensemble des N(8) expériences en considérant d'abord la phase adsorbée comme idéale ($\gamma_i^a=1$), puis en introduisant les coefficients $\gamma_{i,LS}^a$ déterminés précédemment.

Comme le montre la figure 52, l'introduction des coefficients $\gamma_{i,LS}^a$ améliore considérablement l'accord entre les valeurs de x_{DCLE}^a calculées et expérimentales.

La phase adsorbée est non-idéale et l'utilisation des coefficients d'activité $\gamma_{i,LS}^a$ réduit le résiduel σ de 0.17 à 0.04.

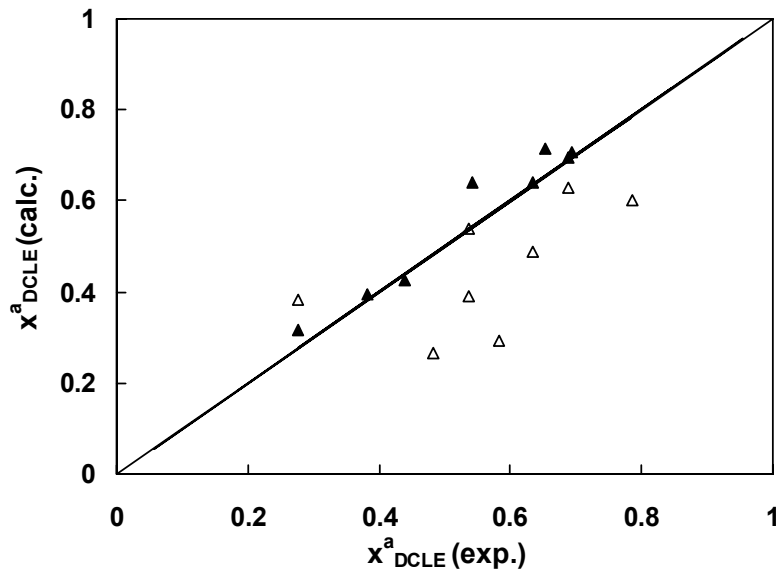


Figure 52 : Corrélation entre les fractions molaires calculées et expérimentales du mélange 1,2-DCLE + benzène adsorbé sur la zéolithe UC-13X à 293K

$x^a_{\text{DCLE}}(\text{calc})$ I.A.S (Δ), $x^a_{\text{DCLE}}(\text{calc})$ avec $\gamma^a_{i,LS}$ (\blacktriangle).

Calcul des coefficients d'activité γ^a_i par itérations

Finalement, les coefficients d'activité γ^a_i ont également été évalués sur la base des valeurs expérimentales introduites dans les N=8 équations (éq.89) et en appliquant la technique d'itération décrite plus haut. Aucun résultat cohérent de $\gamma^a_i(\text{itér.})$ n'a pu être calculé.

4.4.2 Mélange 1-bromo,2-chloroéthane + 1,2-dichloroéthane adsorbé par la zéolithe ZSM-5 à 298 K

Ce système fait l'objet d'une collaboration avec le laboratoire de recherche sur la réactivité des solides de l'université de Bourgogne (CNRS UMR 5613).

L'objectif général est de comparer l'adsorption de mélange de vapeurs binaires de molécules halogénées [4] sur des zéolites de types différents MFI ou FAU. Plus particulièrement dans ce travail, il s'agit d'appliquer la théorie MPD pour l'adsorption d'un mélange non-idéal sur la zéolithe silicique hydrophobe ZSM-5 de type MFI et de comparer les chaleurs d'adsorption à partir de la phase gazeuse et de la phase liquide déterminée par calorimétrie.

Isothermes individuelles et enthalpies d'immersion.

On détermine les isothermes d'adsorption individuelles du 1-Bromo,2-chloroéthane (BCA) et du 1,2-dichloroéthane (DCLE) sur la zéolithe ZSM-5 à 298 K. On obtient des isothermes de type I (fig.53). Il apparaît que le BCA, composé le moins volatil est adsorbé plus rapidement que le DCLE avant d'atteindre la même valeur de saturation d'environ 2.7 molécules par (1/4. u.c⁻¹). L'inspection du domaine des basses pressions suggère un domaine étendu de la loi de Henry (tableau 35).

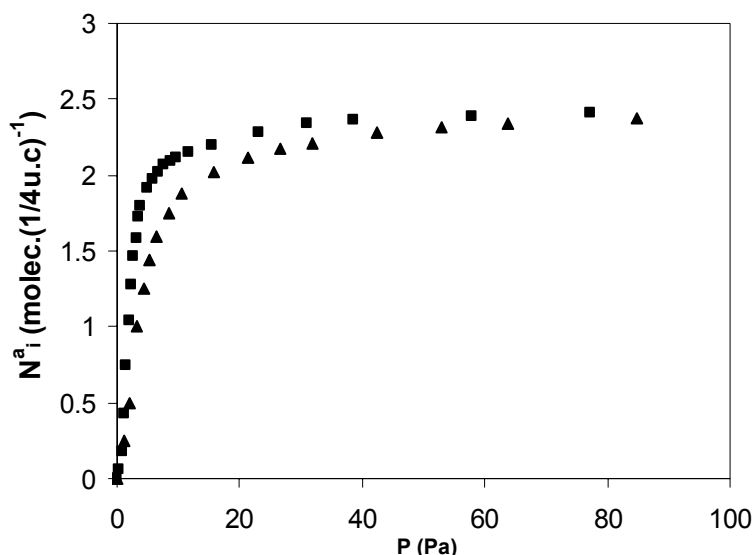


Figure 53 : Isothermes d'adsorption individuelles du 1-bromo,2-chloroéthane (■) et du 1,2-dichloroéthane (▲) sur la zéolithe ZSM-5 à 293 K.

Tableau 36 : Loi de Henry pour l'adsorption de BCA + DCLE par la zéolithe ZSM-5 à 298 K.

Composé	Domaine	Inverse de la constante de Henry $1/K_H = N^a/p$ (moléc.(1/4 u.c) ⁻¹ .Pa ⁻¹)
DCLE	$\theta \leq 0.42$ ou $N^a \leq 1.14$ moléc.(1/4 u.c) ⁻¹ .Pa ⁻¹	0.292
BCA	$\theta \leq 0.59$ ou $N^a \leq 1.55$ moléc.(1/4 u.c) ⁻¹ .Pa ⁻¹	0.551

Pour les deux composés (fig.54a et 54b), on linéarise le graphe ln(N_a) en fonction de Aⁿ avec n=3 mais pour deux sections correspondant à un remplissage des micropores

différents. La section finale (P→Ps) correspond aux hautes pressions et à un taux de remplissage $\theta > 0.64$.

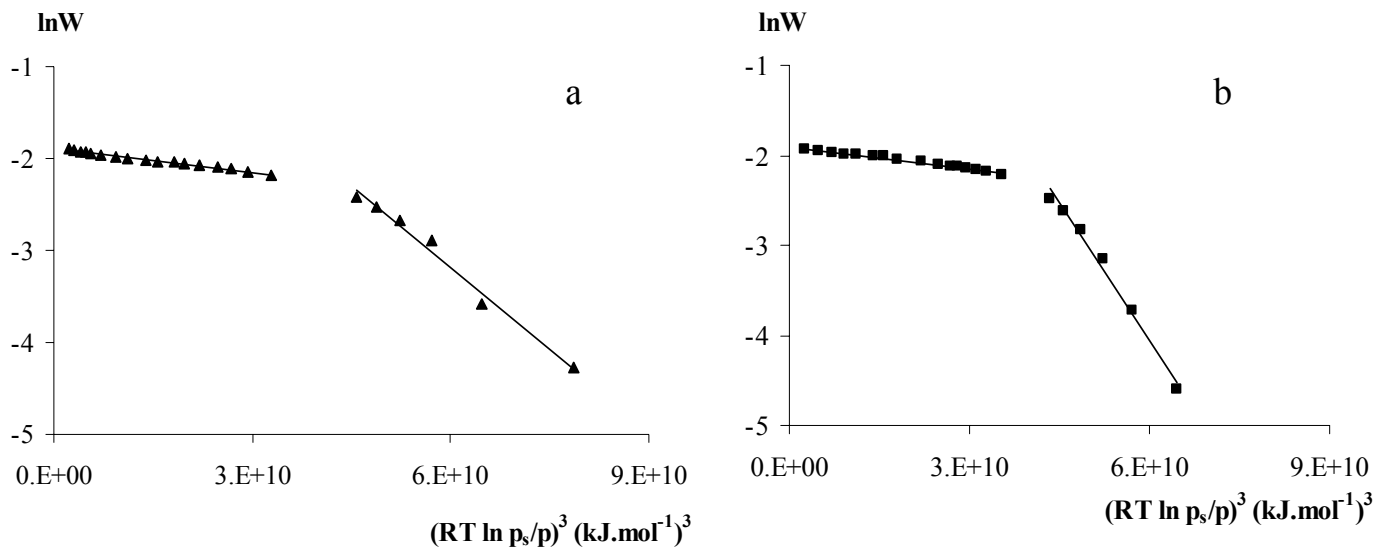


Figure 54a et 54b: Représentation logarithmique de l'équation DA pour l'adsorption du DCLE (\blacktriangle) et du BCA (\blacksquare) par la zéolithe ZSM-5 à 298K. La linéarisation correspond à $n=3$ pour les deux adsorbats et les deux segments.

Tableau 37 : Paramètres de l'équation DA pour l'adsorption du BCA et du DCLE par la zéolithe ZSM-5 à 298 K $n=3$ pour les deux adsorbats et les deux segments.

Composé	Domaine	E (kJ.mol ⁻¹)	N ₀ ^a (mmol.g ⁻¹)	W ₀ (cm ³ .g ⁻¹)
DCLE	$\theta > 0.64$ ou $N^a > 1.75$ moléc.(1/4 u.c) ⁻¹ .Pa ⁻¹	24.3	2.73	0.15
	$0.09 < \theta < 0.64$	13.6		
BCA	$\theta > 0.68$ ou $N^a > 1.8$ moléc.(1/4 u.c) ⁻¹ .Pa ⁻¹	25.5	2.65	0.15
	$0.03 < \theta < 0.68$	12.6		

Enthalpies d'immersion et chaleurs d'adsorption des composés purs

Les enthalpies d'immersion expérimentales à 298 K de la zéolithe ZSM-5 dans le BCA et le DCA, sont données dans le tableau 38. Elles sont en bon accord avec les valeurs $-\Delta_i H$ (calc.1) calculées par l'équation 31 (p.22) sur la base des valeurs de E et N_0^a correspondant au domaine supérieur ($\theta > 0.64$). Par contre, pour une contribution pondérée des deux domaines, $-\Delta_i H$ (calc.1+2) donne un accord moins satisfaisant ($\approx 40.0 \text{ J.g}^{-1}$)

Cela implique que le remplissage des pores par des liquides correspond à un procédé reflété par la section des hautes pressions de l'analyse DA.

Tableau 38 : Comparaison des enthalpies d'immersion expérimentales et calculées (298 K).

	$-\Delta_i H$ (calc.1) (J.g^{-1})	$-\Delta_i H$ (exp) (J.g^{-1})	$-\Delta_i H$ (calc.1+2) (J.g^{-1})
DCLE	52.5	54.7 ± 0.8	40.0
BCA	54.2	57.7 ± 1.2	40.0

Les enthalpies d'adsorption intégrales des vapeurs pures sont calculées à partir des enthalpies différentielles [4] [69] et comparées aux enthalpies d'adsorption calculées à partir des enthalpies d'immersion : $\Delta_{\text{ads}}H = -\Delta_i H + \Delta_{\text{vap}}H$.

Tableau 39 : Enthalpie d'adsorption du DCLE et du BCA sur la ZSM-5 à 298 K.

	$-\Delta_i H + \Delta_{\text{vap}}H$ (kJ.mol^{-1})	$-\Delta_{\text{ads}}H$ (kJ.mol^{-1})
DCLE	64.4 ± 0.9	54.6 ± 2.7
BCA	70.8 ± 1.5	58.8 ± 2.7

Ces résultats montrent une différence de 10 et 12 kJ.mol^{-1} et suggèrent qu'aux faibles pressions, les vapeurs ne voient pas le volume microporeux total en raison de facteurs cinétiques ou de diffusion, contrairement aux liquides qui remplissent la zéolithe sous pression atmosphérique.

Adsorption binaire solide-liquide

Les mesures des coefficients d'activités à partir de l'équilibre solide-liquide ont été réalisées.

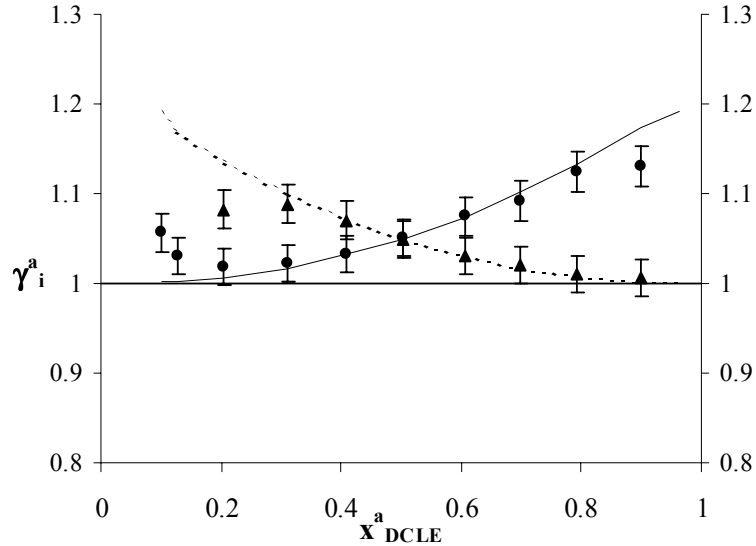


Figure 55 : Coefficients d'activité $\gamma_{DCL,LS}^a$ (\blacktriangle) et $\gamma_{BCA,LS}^a$ (\bullet) pour l'adsorption du mélange par la zéolithe ZSM-5 à 298 K. Comparaison avec γ_{DCL}^1 (—) et γ_{BCA}^1 (---) calculés par la méthode Unifac [43].

Comme le montre la figure 55 pour le domaine où $0.2 < x_{DCL}^a < 0.8$, les coefficients $\gamma_{i,LS}^a$ sont voisins aux erreurs expérimentales près, aux coefficients γ_i^1 . On est donc en présence d'une phase adsorbée non-idéale mais dont la non-idéalité n'a pas été modifiée par la zéolithe ZSM-5. Il s'en suit qu'aucun des deux composés n'est adsorbé préférentiellement dans ce domaine.

Suivant Fredenslund [43], les coefficients d'activité peuvent aussi être calculés par des expressions polynomiales (avec $x = x_{DCL}$). On obtient alors :

$$\gamma_{DCL}^1 = -0.142 x^3 + 0.5019 x^2 - 0.6027 x + 1.2421$$

$$\gamma_{BCA}^1 = -0.0751 x^3 + 0.3411 x^2 - 0.0623 x + 1.005$$

(Paramètres empiriques de l'approche de Fredenslund)

$$\gamma_{DCL,LS}^a = 0.0663 x^3 + 0.0341 x^2 - 0.2671 x + 1.1668$$

$$\gamma_{BCA,LS}^a = 0.1274 x^3 + 0.2871 x^2 - 0.0048 x + 1.0004$$

(Mise en equation de nos données)

Enthalpie d'excès d'immersion h_m^E

On effectue l'immersion de la zéolithe ZSM-5 dans des mélanges de BCA + DCLE à 298 K de différentes compositions. Les résultats sont reportés sur la figure 56. Aucune enthalpie d'excès n'a été détectée aux erreurs expérimentales près. Ce résultat confirme les résultats suggérés par les coefficients d'activité (pas d'adsorption préférentielle pour l'adsorption solide-liquide).

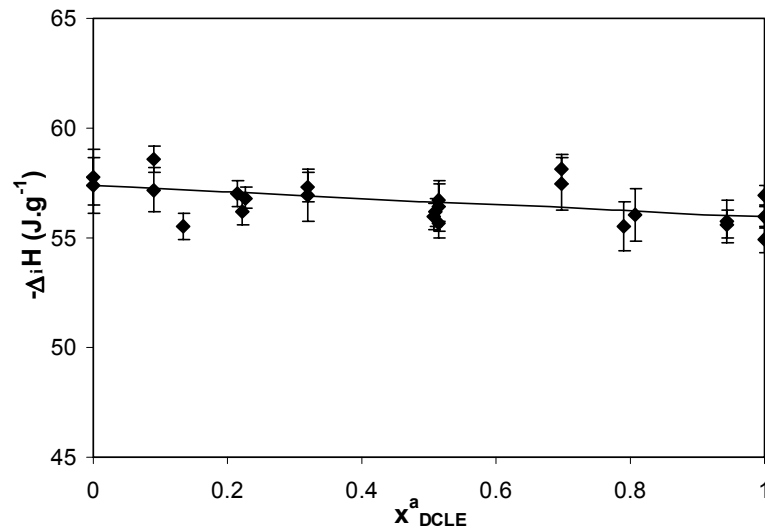


Figure 56: Enthalpies d'immersion de la zéolithe ZSM-5 dans des mélanges de DCLE + BCA à 298 K. (♦) $-\Delta_i H \text{ (J.g}^{-1}\text{)}$.

Adsorption binaire à partir de la phase vapeur

Les mélanges de vapeurs BCA + DCLE ont été étudiés par B.Garrot [4] pour trois concentrations initiales ($x^o_{DCLE} = 0.18, 0.55$ et 0.67) et des pressions d'équilibre P variant de 100 à 800 Pa ($\theta > 0.65$).

Pour une pression d'équilibre $P = 400$ Pa, correspondant à un remplissage des micropores proche de 1, la sélectivité définie par le rapport : $\eta_{DCLE/BCA} = x^a_{DCLE} \cdot y_{BCA} / x^a_{BCA} \cdot y_{DCLE}$ est d'environ de 0.8.

Le diagramme de sélectivité $x^a_{DCLE} = f(y_{DCLE})$ (fig.57) montre que la sélectivité (faible) est toujours en faveur du BCA, le composé le moins volatil.

Ces résultats sont différents du cas de l'équilibre solide-liquide, où la sélectivité est proche de 1 sur tout le domaine de compositions puisque les coefficients d'activité sont les mêmes dans les deux phases.

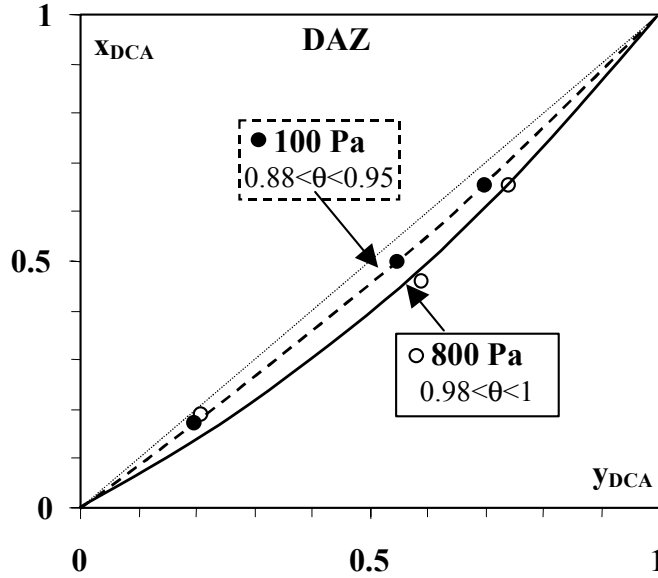


Figure 57 : Diagramme de sélectivité du mélange DCLE + BCA adsorbé sur la zéolithe ZSM-5 à 298 K [70].

L'utilisation de la théorie MPD dans le cas du mélange DCLE + BCA adsorbé par la zéolithe ZSM-5 à 298 K, conduit à résoudre pour chaque point d'équilibre l'équation suivante ,

$$\Psi_{DCLÉ} (p_{DCLÉ}, \gamma_{DCLÉ}^a, x_{DCLÉ}^a) = \Psi_{BCA} (p_{BCA}, \gamma_{BCA}^a, 1 - x_{DCLÉ}^a), \quad (92)$$

ainsi que l'équivalent des équations (90)+(91) par analogie.

L'équation (92) a été résolue pour les N(5) expériences en considérant la phase adsorbée idéale ($\gamma_i^a=1$) puis non idéale ($\gamma_i^a = \gamma_{i,LS}^a$). Comme le montre la figure 58, on obtient très peu de différence entre l'hypothèse I.A.S $\sigma = 0.05$ et l'hypothèse non I.A.S $\sigma = 0.03$ du fait que les coefficients d'activité $\gamma_{i,LS}^a$ soient assez proches de 1.

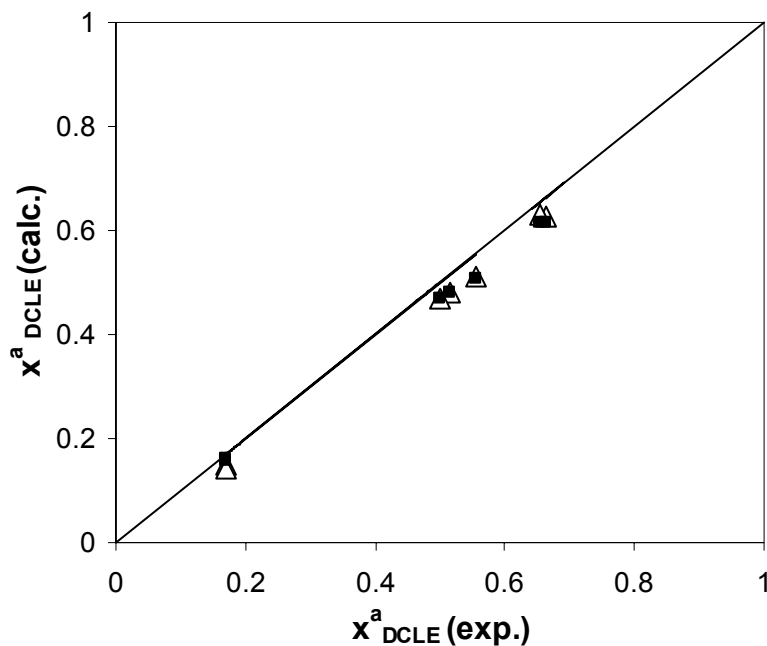


Figure 58 : Corrélation entre les fractions molaires calculées et expérimentales du mélange DCLE + BCA pour la zéolithe ZSM-5 à 298 K. $x^a_{DCLE} (calc)$ I.A.S (Δ). $x^a_{DCLE} (calc)$ avec $\gamma^a_{i,LS}$ (\blacksquare).

Calcul des coefficients γ^a_i effectifs par itérations

La détermination des coefficients d'activité γ^a_i par itérations par l'utilisation des valeurs de $x^a(exp.)$ n'a pas permis d'obtenir des résultats de γ^a_i cohérents.

En effet, les isothermes individuelles et de mélanges montrent que le taux de remplissage des micropores a une influence importante sur l'adsorption par les zéolithes. Les coefficients d'activité changent donc en fonction du taux de remplissage pour ce type de système de la même manière que la sélectivité [4].

En résumé pour les systèmes benzène + DCLE sur zéolithe UC-13X à 293 K et BCA + DCLE sur zéolithe ZSM-5 à 298 K, on peut formuler les observations suivantes.

(i) Isothermes individuelles et enthalpies d'immersion.

Les isothermes obtenues avec la zéolithe UC-13X sont de type I et reflètent une très forte interaction de l'adsorbant avec l'adsorbat. Ainsi, le taux de remplissage limite est pratiquement atteint pour une pression relative de 0.005.

Les isothermes de BCA et DCLE sur la zéolithe ZSM-5 sont de type I cependant leur analyse par l'équation de Dubinin présente deux domaines de linéarisation dus à des facteurs cinétiques intervenant aux basses pressions. Pour obtenir une concordance entre les enthalpies d'immersion expérimentales et calculées, il faut alors extrapoler le domaine des hautes pressions sur les basses pressions en terme de quantité adsorbée.

En parallèle à ce travail, nous avons déterminé l'isotherme du benzène sur la ZSM-5 à 298 K. Cette isotherme (fig.59a) de type I possède une marche. Nous avons alors linéarisé les deux domaines correspondants avant et après la marche à partir de l'équation DA avec $n = 4$ dans les deux domaines(fig.59b et 59c). Dans ce cas, il est intéressant de constater que c'est l'addition des deux domaines (tableau 40) qui permet d'obtenir une valeur de l'enthalpie d'immersion calculée comparable à la valeur expérimentale. Ceci provient du fait que la marche apparaît pour des valeurs limites déterminées [71] comme dans le cas d'un mélange de deux solides microporeux. On obtient donc deux valeurs limites de remplissage, lesquelles additionnées correspondent à la valeur limite totale du volume microporeux W_0 de cette zéolithe.

Tableau 40 : Comparaison des enthalpies d'immersion expérimentales et calculées (298 K).

	$-\Delta_i H$ (dom.1) (J.g ⁻¹)	$-\Delta_i H$ (dom.2) (J.g ⁻¹)	Somme (J.g ⁻¹)	$-\Delta_i H$ (exp) (J.g ⁻¹)
Benzène	17.5	13.7	31.2	30.23 ± 0.65

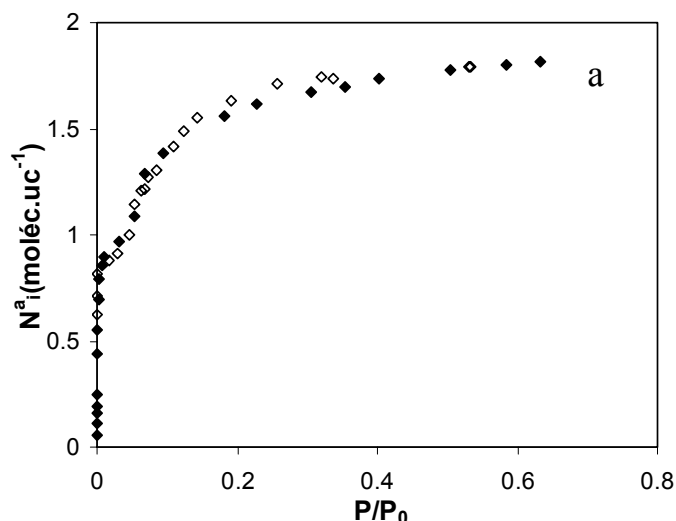


Figure 59a : Isotherme du benzène adsorbé sur la zéolithe ZSM-5 à 298 K. Adsorption (◆)et désorption (◇).

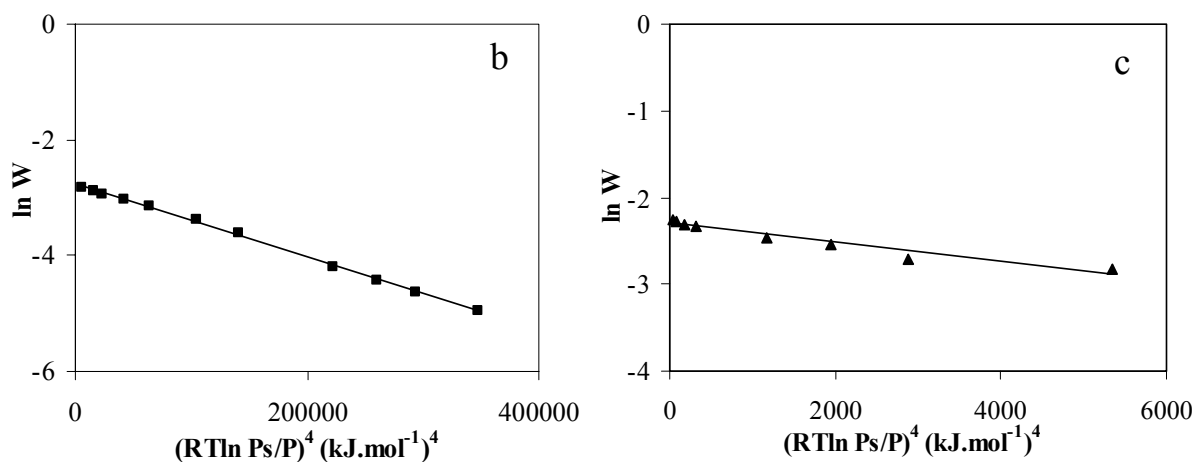


Figure 59b et 59c: Représentation logarithmique de l'équation DA pour l'adsorption du benzène par la zéolithe ZSM-5 à 298 K. $n=4$, (■) domaine 1, $\theta < 0.38$ et (▲) le domaine 2, $\theta > 0.38$.

Tableau 41 : Paramètres de l'isotherme du benzène adsorbé sur la zéolithe ZSM-5 (298 K)

	Domaine 1 $0 < \theta < 0.38$	Domaine 2 $0.38 < \theta < 1$
N_0 (mmol.g ⁻¹)	0.71	1.13
W_0 (cm ³ . g ⁻¹)	0.06	0.10
E (kJ.mol ⁻¹)	20.0	10.0
n	4	4
$-\Delta_i H(\text{calc})$ (J.g ⁻¹)	17.5	13.7

(ii) Adsorption binaire solide-liquide

Dans le cas du mélange benzène + DCLE sur la zéolithe UC-13X, les coefficients d'activité reflètent une forte adsorption préférentielle du DCLE sur tout le domaine de concentration. Ce résultat est différent de celui obtenu pour le charbon actif U02 (p.48). Ceci traduit l'influence de la nature de l'adsorbant, la zéolithe UC-13X, possédant des cations Na^+ favorable à l'adsorption de molécules polaires telles que le DCLE.

Les coefficients d'activité $\gamma_{i,LS}^a$ du mélange benzène + DCLE adsorbé par la zéolithe ZSM-5 présentent les mêmes caractéristiques sur ce solide que sur la zéolithe UC-13X, bien que les deux zéolithes ne disposent ni du même type de système microporeux, la zéolithe UC-13X présentant des pores en forme de cages et la ZSM-5 des pores en forme de canaux, ni de la même composition, la zéolithe ZSM-5 étant désaluminée.

Dans ce cas, l'adsorption du DCLE, le composé le moins volatil (en phase gazeuse), serait donc favorisée.

Les coefficients d'activité $\gamma_{i,LS}^a$ pour l'adsorption du mélange Benzène + 1,2-DCLE par la zéolithe ZSM-5 à 298 K sont représentés ci-dessous.

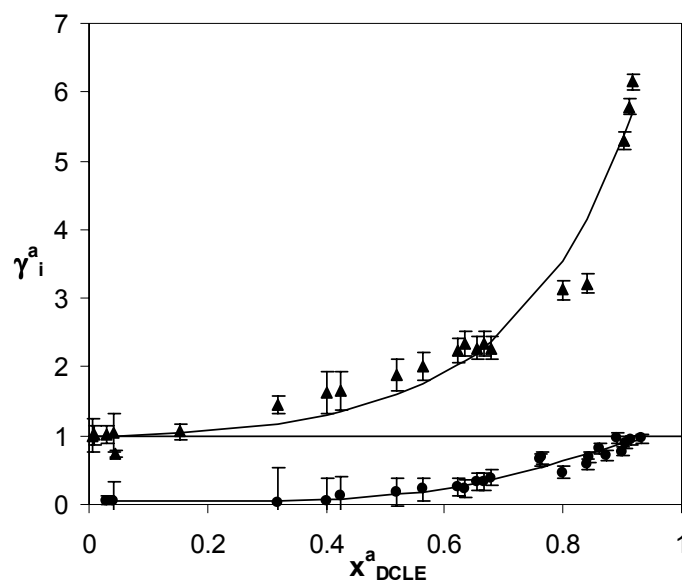


Figure 60 : Coefficients d'activité $\gamma_{C_6H_6,LS}^a$ (▲) et $\gamma_{DCLE,LS}^a$ (●) pour l'adsorption par la zéolithe ZSM-5 à 298K.

Les coefficients d'activité $\gamma_{i,LS}^a$ pour le mélange BCA + DCLE adsorbé par la zéolithe ZSM-5 présentent une non-idéalité du mélange adsorbé similaire à la phase liquide pure. A titre de comparaison, les coefficients d'activité $\gamma_{i,LS}^a$ ont été déterminés pour le même mélange sur le charbon actif U02. Les résultats présentés ci-dessous montrent la même tendance sur le charbon que sur la zéolithe aux erreurs expérimentales près.

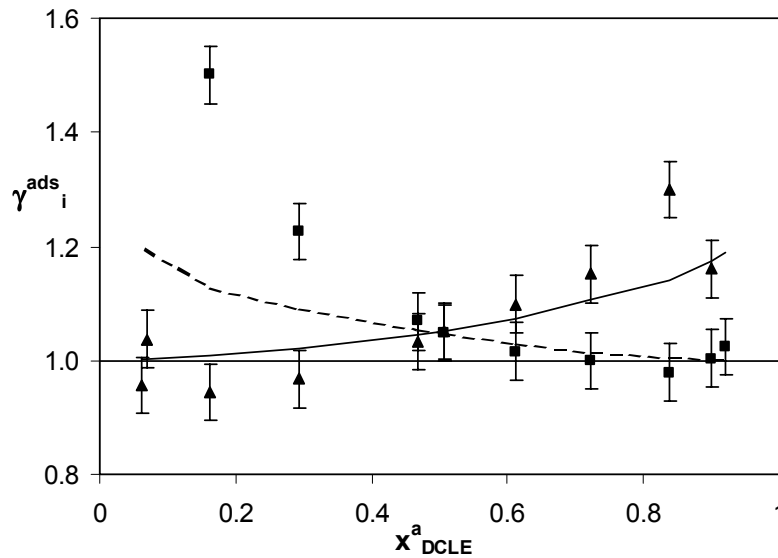


Figure 60 : Coefficients d'activité $\gamma_{DCLE,LS}^a$ (▲) et $\gamma_{BCA,LS}^a$ (■) pour l'adsorption par le charbon actif U02 à 293 K. Les coefficients γ_{DCLE}^l (—) et γ_{BCA}^l (---) sont calculés par la méthode Unifac [43].

(iii) Enthalpie d'excès d'immersion de mélanges

Pour le mélange benzène + DCLE adsorbé par la zéolithe UC-13X à 293 K, on obtient une enthalpie d'excès élevé (maximum à 6000 J.mol^{-1}) ce qui confirme la présence d'une phase adsorbée non-idéale différente de celle du mélange liquide, avec une forte adsorption préférentielle du DCLE.

Le mélange BCA + DCLE adsorbé par la ZSM-5 à 298 K, ne présente pas d'enthalpie d'excès malgré la présence d'une phase adsorbée non-idéale. Afin de déterminer si ce phénomène est lié à la nature régulière de la zéolithe, nous avons effectué des mesures d'immersion du charbon actif U02 dans des mélanges de BCA + DCLE à 293 K. Les

résultats sont montrés sur la figure 61. On constate que pour ce système, il n'y a pas d'enthalpie d'excès.

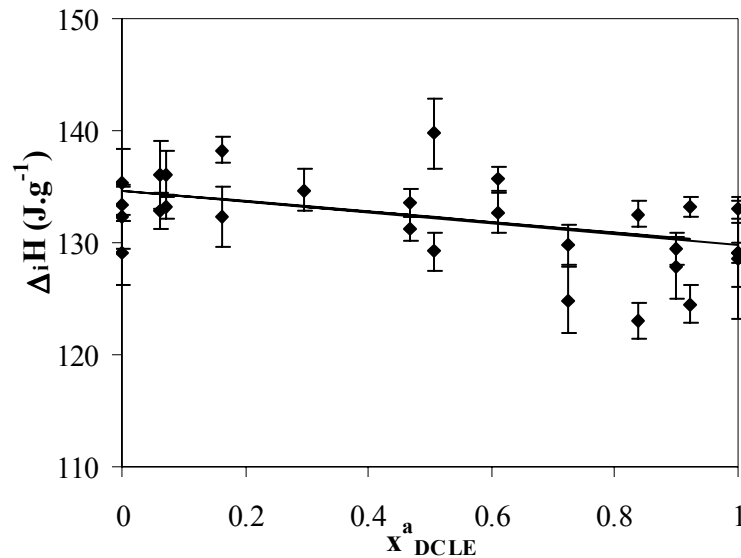


Figure 61 : Enthalpie d'immersion du U02 dans des mélanges BCA + DCLE de différentes compositions à 293 K.

Les expériences d'adsorption solide-liquide révèlent un comportement identique du mélange BCA + DCLE par la zéolithe ZSM-5 et par le charbon actif U02. Bien que les molécules de BCA et de DCLE aient des propriétés physico-chimiques assez proches, il est intéressant de comparer ce résultat à la différence obtenue pour l'adsorption du mélange benzène + DCLE par la zéolithe ZSM-5 (très forte adsorption préférentielle du DCLE) et par le charbon actif U02 (inversion du composé adsorbé préférentiellement en faveur du benzène pour $x^a_{DCLE} > 0.2$).

(iv) Adsorption binaire à partir de la phase vapeur

L'utilisation de la théorie MPD pour l'adsorption de mélanges binaires de vapeurs montre qu'il est possible d'obtenir de bonnes prévisions sur x^a_i . Cependant, en raison de la forte interaction de l'adsorbat avec les zéolithes aux faibles pressions, et dans le cas de la ZSM-5 des problèmes de diffusion à l'intérieur des canaux de la zéolithe, l'équilibre n'est probablement pas atteint et la théorie MPD n'est applicable que pour un taux de remplissage des micropores $\theta > 0.65$. Pour ce domaine de remplissage, l'utilisation des coefficients d'activité $\gamma^a_{i,LS}$ améliore la corrélation entre les fractions

molaires x^a calculées et expérimentales. Les coefficients d'activité $\gamma_{i,LS}^a$ constituent une bonne approximation des coefficients γ_i^a effectifs.

Tableau 42 : Evolution du résiduel σ suivant les méthodes utilisées.

	M.P.D. I.A.S $\gamma_i^a = 1$	M.P.D. $\gamma_i^a = \gamma_{i,LS}^a$
$C_6H_6 + DCLE / UC 13X (293K)$	0.17	0.04
$c-C_6H_{12} + C_6H_5Cl / N234G (293K)$	0.05	0.03

(v) Calcul des coefficients $\gamma_{i,LS}^a$ par itérations

Comme nous l'avons vu lors de la présentation des résultats, les $\gamma_{i,LS}^a$ par itérations n'ont pas pu être évalué dans le cas des zéolithes. Il apparaît suite aux résultats obtenus sur la ZSM-5 que dans le domaine des basses pressions, l'adsorption soit plus sélective en un des deux composés. On aurait donc des coefficients d'activité différents suivant le taux de remplissage. Cette information est recoupée par l'évolution de la sélectivité. En effet, dans le cas du mélange BCA + DCLE adsorbé sur la ZSM-5, les $\gamma_{i,LS}^a$ ne reflètent aucune sélectivité tandis que l'expérience d'équilibre gaz-solide permet de tracer un diagramme de sélectivité où le BCA apparaît comme le composé adsorbé préférentiellement. Même s'il est possible pour les taux de remplissage proches de 1 d'utiliser les $\gamma_{i,LS}^a$ en première approximation, la détermination de γ_i^a reste un problème. Des travaux effectués par Berti [72] montrent qu'une prédiction serait possible en utilisant une méthode analogue à celle de Fredenslund pour les liquides et prenant en compte la composition chimique de l'adsorbat et de l'adsorbant en terme d'interaction entre groupe chimique.

4.5 Influence de la largeur moyenne des micropores des charbons actifs sur l'enthalpie d'excès d'immersion dans des mélanges liquides

Cette section examine l'influence de la largeur moyenne du système microporeux (de 0.5 à 1.7 nm) des charbons actifs sur la non-idéalité de la phase adsorbée. Dans ce but, nous avons choisi d'étudier l'enthalpie d'excès associée à l'immersion des charbons actifs CMS-H₂, U02 et U03 dans le mélange benzène + 1,2-dichloroéthane à 293 K.

Paramètres pour les isothermes individuelles et la calorimétrie d'immersion :

Tableau 43 : Paramètres pour les isothermes individuelles sur CMS-H₂ (293 K).

CMS-H ₂	Benzène [73]	DCLE
W ₀ (g.cm ⁻³)	0.25	0.25
E ₀ (kJ.mol ⁻¹)	26.2	26.2
β (coef. Affinité)	1	0.91
S _{ext} (m ⁻²)	28	28
-Δ _i H (calc) (J.g ⁻¹)	92.9	94.0

Tableau 44 : Paramètres pour les isothermes individuelles sur U02 (293 K).

U02	Benzène [74]	DCLE
W ₀ (g.cm ⁻³)	0.43	0.43
E ₀ (kJ.mol ⁻¹)	20.0	20.0
β (coef. Affinité)	1	0.91
S _{ext} (m ⁻²)	105	105
-Δ _i H (calc) (J.g ⁻¹)	128.9	130.4

Tableau 45 : Paramètres pour les isothermes individuelles sur U03 (293 K).

U03	benzène	DCLE
W_0 (g.cm ⁻³)	0.519	0.519
E_0 (kJ.mol ⁻¹)	17.2	17.2
β (coef. Affinité)	1	0.91
S_{ext} (m ⁻²)	62	62
$-\Delta_iH$ (calc) (J.g ⁻¹)	128.4	129.9

Calorimétrie d'immersion (liquides purs)

Pour chaque système, on compare les enthalpies d'immersion expérimentales et calculées.

Tableau 46 : Comparaison des enthalpies d'immersion expérimentales et calculées (293K).

Adsorbats Adsorbants	$-\Delta_iH$ calc (J.g ⁻¹) Benzène	$-\Delta_iH$ exp (J.g ⁻¹) Benzène	$-\Delta_iH$ calc (J.g ⁻¹) DCLE	$-\Delta_iH$ exp (J.g ⁻¹) DCLE
CMS-H ₂	92.9	94.9 ± 1.8	94.0	93.8 ± 2.5
U02	128.9	128.4 ± 2.0	130.4	125.1 ± 2.9
U03	128.4	130.3 ± 1.7	129.9	129.6 ± 0.5

Pour chaque couple d'immersion adsorbat / adsorbant, les valeurs calculées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.

Enthalpie d'excès d'immersion dans les mélanges

Les immersions des trois charbons CMS-H₂, U02 et U03 dans des mélanges de benzène + 1,2-DCLE conduisent aux enthalpies d'excès ci-dessous.

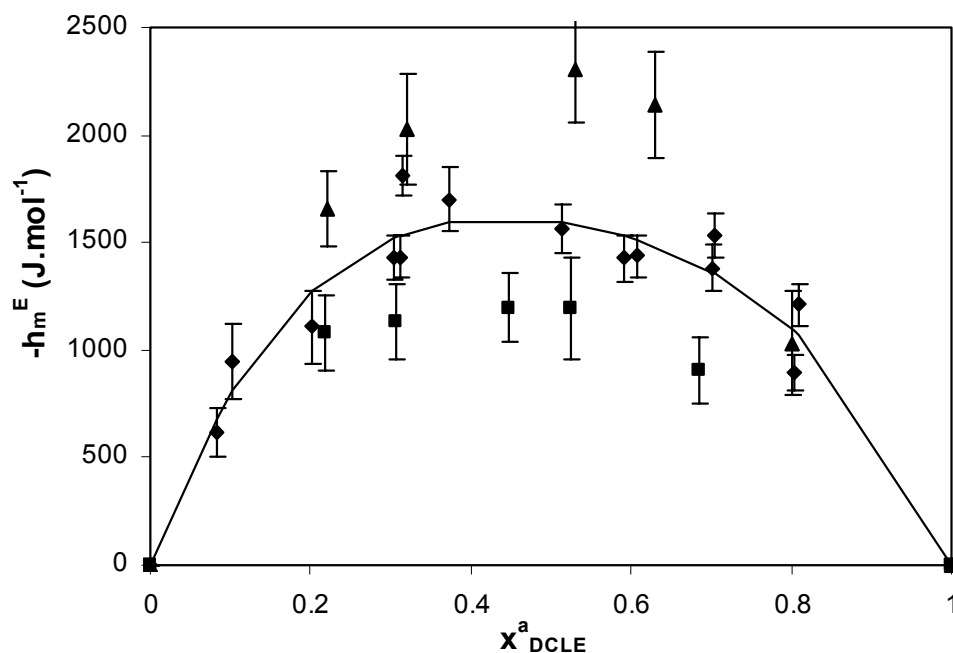


Figure 62 : Enthalpie d'excès d'immersion h_m^E pour les systèmes suivant à 293 K :
 Mélange benzène + DCLE sur CMS-H₂ (▲)
 benzène + DCLE sur U02 (◆) et $-h_m^E = f(x^a_{\text{DCLE}})$ (—) (eq.65) (cf.p.29).
 benzène + DCLE sur U03 (■)

L'enthalpie d'excès pour $x^a_{\text{DCLE}} = 0.5$ en fonction de la largeur moyenne des pores, représentée dans la figure 63 montre que l'enthalpie d'excès décroît lorsque L augmente.

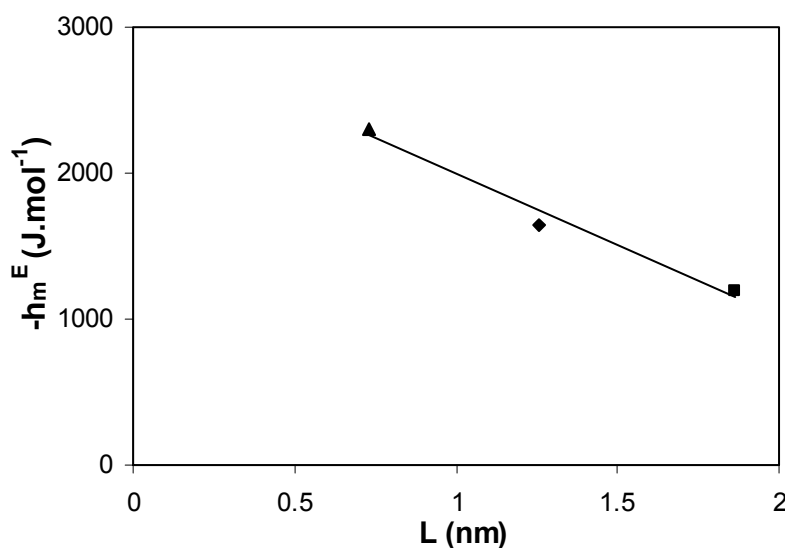


Figure 63 : Variation de l'enthalpie d'excès d'un mélange benzène + DCLE à $x^a_{\text{DCLE}} = 0.5$ en fonction de la largeur moyenne des micropores L (nm).
 CMS-H₂ (▲), U02 (◆), U03 (■)

Suivant les expériences réalisées sur le noir de carbone N234G non microporeux, on peut supposer que la limite de $-h_m^E$ pour des pores plus larges que 2 nm tend vers h_m^E du N234G. Or la valeur de $-h_m^E$ à $x_{DCLE}^a = 0.5$ que nous trouvons est quasiment égale à zéro.

Pour ce type de système, on aurait alors une fonction linéaire entre $-h_m^E$ et la largeur des pores avec une limite tendant vers 0 pour $L > 2$ nm .

Pour une étude plus complète, il serait intéressant de comparer les résultats avec un mélange non-idéal comme le cyclohexane + chlorobenzène sur les mêmes charbons. Pour ce mélange, la valeur de $-h_m^E$ détectée sur le noir de carbone est d'un ordre comparable à celui obtenu sur U03 (3000 J.g^{-1}) pour une même composition (cf.p.78).

Des études comparatives sur d'autres types de solides seraient intéressantes au vue de l'énergie $-h_m^E$ d'environ 6000 J.mol^{-1} dégagée par un mélange $x_{DCLE}^a = 0.5$ de benzène + DCLE sur la zéolithe UC-13X (293K). Cette zéolithe contenant des cations Na^+ favorisant l'adsorption du DCLE.

4.6 Etude du mélange benzène + 1,2-dichloroéthane adsorbé par un solide non microporeux : le dioxyde de manganèse électrolytique EMD.

Cette étude représente un complément pour nos travaux et le début d'un futur champ d'investigation car il s'agit de déterminer si les expériences et les modèles théoriques que nous avons utilisés dans le cas du noir de carbone conviennent pour la description de l'adsorption binaire sur MnO_2 . Il a été montré [30] que l'équation DRK pouvait être utilisée pour décrire la partie initiale des isothermes de type II obtenues avec ce solide pour par l'adsorption de dichlorométhane sur le MnO_2 à 293K.

4.6.1 Mélange benzène + 1,2-dichloroéthane adsorbé par le dioxyde de manganèse MnO_2 à 293K.

Isothermes d'adsorption individuelles et enthalpies d'immersion.

Pour l'adsorption des vapeurs de benzène et de 1,2-dichloroéthane (DCLE) sur MnO_2 à 293 K, on obtient des isothermes de type II. Ces isothermes sont analysées par l'équation de Dubinin-Radushkevich-Kaganer (DRK) et les paramètres correspondants sont regroupés dans le tableau 46.

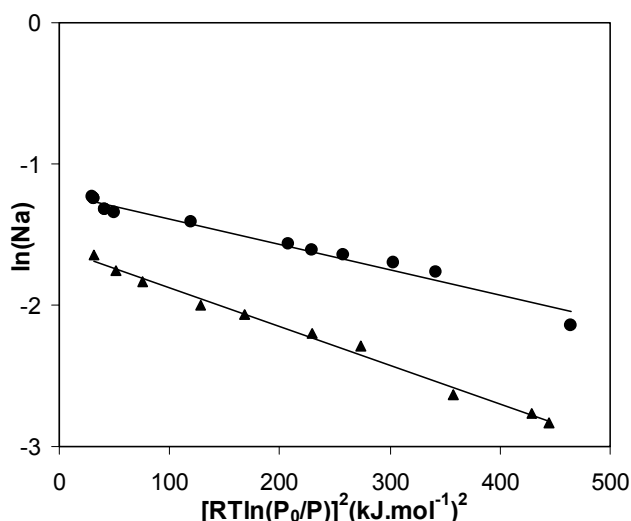


Figure 64: Représentation logarithmique de l'équation DRK pour l'adsorption du benzène (▲) et du 1,2-dichloroéthane (●) par le MnO_2 à 293 K.

Tableau 47 : Paramètres de l'équation DRK des isothermes individuelles sur MnO₂ à 293 K.

Adsorbats Paramètres	Benzène	DCLE
N _{am} (DRK) (mmol.g ⁻¹)	0.21	0.30
E (kJ.mol ⁻¹)	19.1	23.6
β	1 (réf.)	1.22
S _{DRK} (m ² .g ⁻¹)	53	62
-Δ _i H(calc) (J.g ⁻¹)	7.8	11.3

On calcule les enthalpies d'immersion -Δ_iH(calc) à partir des paramètres DRK au moyen de l'équation (34) (cf p 22). Ces résultats sont comparés aux enthalpies d'immersion obtenues expérimentalement.

Tableau 48 : Comparaison des enthalpies d'immersion expérimentales et calculées (293K).

Immersion sur MnO ₂	-Δ _i H(calc.) (J.g ⁻¹)	-Δ _i H(exp.) (J.g ⁻¹)
Benzène	7.8	8.1 ± 1.1
DCLE	11.3	8.1 ± 1.3

Les valeurs des enthalpies d'immersion calculées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.

Adsorption binaire solide-liquide

Les coefficients d'activités $\gamma_{i,LS}^a$ ont été déterminés comme précédemment (cf.p.47) et sont reportés sur la figure 65.

Dans le domaine de $0.2 < x_{DCLE}^a < 0.8$, les coefficients d'activité $\gamma_{i,LS}^a$ sont proches de 1 ce qui correspondrait à une phase idéale. Cependant, on notera que le $\gamma_{DCLE,LS}^a$ est

légèrement inférieur à 1 et le $\gamma_{\text{C}_6\text{H}_6,\text{LS}}^a$ légèrement supérieur à 1, ce qui laisse supposer une légère adsorption préférentielle du DCLE.

Dans les parties en dehors du domaine de $0.2 < x_{\text{DCLE}}^a < 0.8$, les coefficients d'activité ont des valeurs différentes de 1.

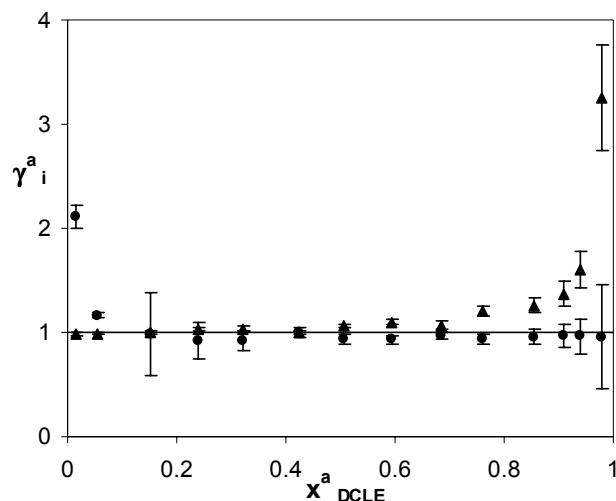


Figure 65 : Coefficients d'activité $\gamma_{\text{C}_6\text{H}_6,\text{LS}}^a$ (▲) et $\gamma_{\text{DCLE},\text{LS}}^a$ (●) pour l'adsorption du mélange benzène + DCLE par le MnO_2 à 293K.

Enthalpie d'excès d'immersion h_m^E

Comme décrit précédemment (cf.p.50), nous avons déterminé l'enthalpie d'immersion de MnO_2 dans des mélanges de benzène + DCLE de différentes compositions.

La figure 66 montre $-\Delta_i H$ (J.g^{-1}) en fonction de x_{DCLE}^a .

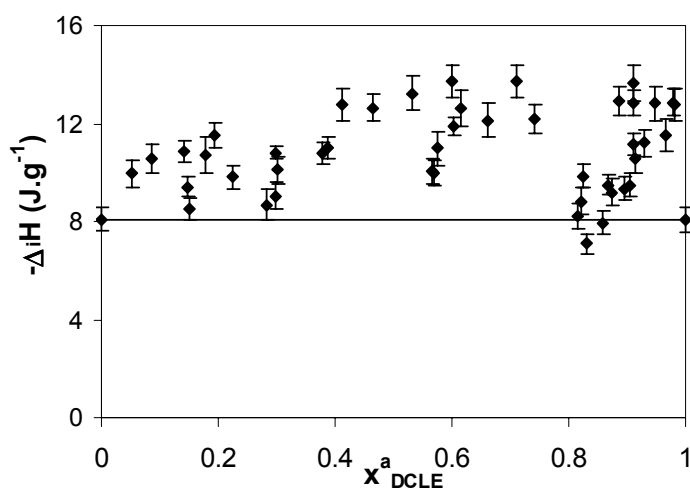


Figure 66 : Enthalpie d'immersion du MnO_2 dans le mélange Benzène + DCLE à 293 K. (◆) $-\Delta_i H$ (J.g^{-1}) et (—) droite d'idéalité.

La droite reliant ces valeurs pour les liquides purs correspond à l'enthalpie d'immersion idéale et l'on constate que la différence – l'enthalpie d'excès h_m^E (figure 67)- est élevée. L' énergie d'excès traduit la non-idéalité de la phase adsorbée bien que les coefficients d'activité soient très peu différents de 1.

On obtient un ensemble de valeur très dispersé du fait que dans ce cas, un écart de 1 $J.g^{-1}$ représente une énergie de 4000 Joules par moles de mélange adsorbé.

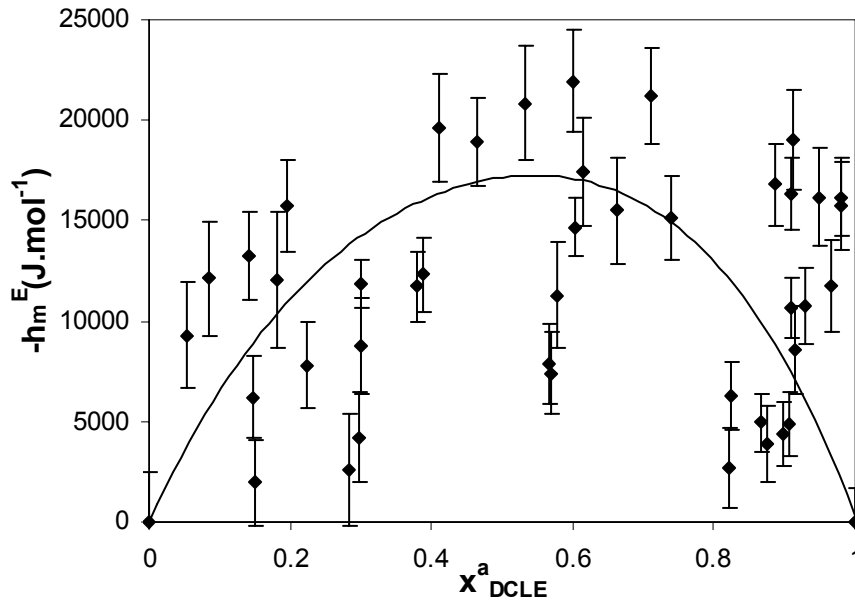


Figure 67 : Enthalpie d'excès pour l'immersion du MnO_2 à 293K dans des mélanges de benzène + DCLE.

$-h_m^E (J.mol^{-1})$ exp. (◆), en fonction de x^a_{CIBz} .
 (—) Lissage polynomial des valeurs expérimentales.

Adsorption binaire à partir de la phase vapeur

Par analogie avec le système benzène + DCLE sur N234 G à 293 K, nous utilisons la théorie MPD pour la prévision de l'adsorption de mélanges de vapeurs par cette surface. Le système d'équations à résoudre pour le cas du mélange binaire benzène + DCLE adsorbé par MnO_2 à 293K, est :

$$\Psi_{DCLE}(p_{DCLE}, \gamma_{DCLE}^a, x_{DCLE}^a) = \Psi_{Benz}(p_{Benz}, \gamma_{Benz}^a, 1 - x_{DCLE}^a) \quad (93)$$

Où,

$$\Psi_{DCLE} = N_{amDCLE} \cdot \frac{E_{DCLE}}{RT} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{RT}{E_{DCLE}} \ln \left(\frac{x_{DCLE}^{ads} \gamma_{DCLE}^{ads} P_{DCLE}^{sat}}{P_{DCLE}} \right) \right) \right\} \quad (94)$$

$$\Psi_{Benz} = N_{amBenz} \cdot \frac{E_{Benz}}{RT} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{RT}{E_{Benz}} \ln \left(\frac{(1 - x_{DCLE}^{ads}) \gamma_{Benz}^{ads} P_{Benz}^{sat}}{P_{Benz}} \right) \right) \right\} \quad (95)$$

Le système d'équation a été résolu en considérant la phase adsorbée comme idéale (modèle I.A.S, $\gamma_i^a=1$) au vu des valeurs de $\gamma_{i,LS}^a$ voisines de 1.

Cependant, comme le montre la figure 68, l'hypothèse I.A.S ne satisfait pas à la prévision de l'adsorption du mélange de benzène + DCLE sauf pour un domaine où $x_{DCLE}^a > 0.8$. Dans ce cas le résiduel $\sigma = 0.21$ est élevé.

On peut par conséquent recalculer les coefficients globalement par la méthode par itération en se servant des pressions P_i et des fractions molaires expérimentales x_i^a (connues dans ce cas par la technique Headspace MS).

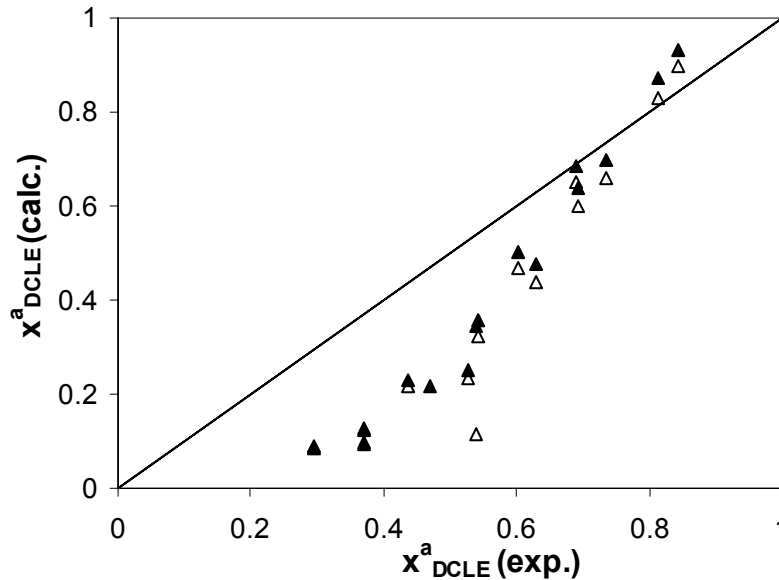


Figure 68 : Corrélation entre les fractions molaires calculées et expérimentales du mélange de vapeurs 1,2-DCLE + benzène adsorbé par le MnO_2 à 293K
 x_{DCLE}^a (calc.) I.A.S (\triangle), x_{DCLE}^a (calc.) avec $\gamma_{i,LS}^a$ (MnO_2) (\blacktriangle).

Calcul des coefficients γ_i^a effectifs par itérations

Le calcul par itérations de γ_i^a (itér) a lieu comme décrit précédemment (cf.p.74), cependant aucun résultat cohérent n'a été obtenu.

En résumé, pour le système benzène + DCLE adsorbé par MnO_2 à 293 K, on peut formuler les observations suivantes :

(i) Isothermes d'adsorption individuelles et enthalpies d'immersion.

L'adsorption du benzène et du 1,2-dichloroéthane sur le MnO_2 engendrent des isothermes de type II. La partie initiale de ces isothermes est analysée par l'équation DRK et on remarquera la valeur de l'énergie caractéristique $E(\text{C}_6\text{H}_6) = 19 \text{ kJ.mol}^{-1}$ plus élevée que pour l'adsorption sur N234G à 293 K où $E(\text{C}_6\text{H}_6) = 10.1 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Pour le DCLE on obtient $E(\text{DCLE}) = 23.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour l'adsorption sur MnO_2 et $E(\text{DCLE}) = 8.58 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour l'adsorption sur N234G.

(ii) Adsorption binaire solide-liquide et enthalpie d'excès d'immersion

Les résultats reflètent une phase adsorbée non-idéale, cependant des difficultés techniques apparaissent pour cet échantillon de la même manière que pour le N234G.

(iii) Adsorption binaire à partir de la phase vapeur et calcul des coefficients γ_i^a par itérations.

Les expériences réalisées à partir de la phase vapeur montre que l'utilisation de la théorie MPD permet d'obtenir des résultats sur la prévision de l'adsorption du mélange benzène + 1,2-DCLE sur MnO_2 . Les résultats reflètent une phase adsorbée non-idéale avec une adsorption préférentielle du DCLE.

Les coefficients $\gamma_{i,LS}^a$ n'ont pas permis l'amélioration de la prévision dans ce cas. Les coefficients γ_i^a n'ont pas pu être déterminés par la méthode par itération.

5. Conclusion et perspectives

Ce travail illustre une généralisation de la théorie MPD pour la prévision de l'adsorption binaire de vapeurs par trois types de solides, à savoir les charbons actifs, les zéolithes et les solides non poreux comme les noirs de carbone et le dioxyde de manganèse électrolytique.

Nous pouvons en tirer les conclusions et les perspectives suivantes :

(i) Adsorption binaire par les charbons actifs :

Les résultats présentés pour les systèmes, benzène + 1,2-dichloroéthane adsorbé par U02 à 293 K, cyclohexane + chlorobenzène adsorbé par U03 à 293 K, et tétrachlorométhane + chlorobenzène adsorbé par U02 à 298 K confirment que la théorie MPD permet de prédire l'adsorption binaire de vapeurs sur ce type de solide microporeux. Le degré de précision dépend de l'hypothèse concernant l'idéalité ou la non-idéalité de la phase adsorbée.

La prise en considération d'une phase adsorbée non-idéale par l'introduction des coefficients d'activité $\gamma_{i,LS}^a$ améliore considérablement les prévisions (résiduel $\sigma \sim 0.05$).

Les coefficients d'activités $\gamma_i^a(\text{itér.})$ calculés par itérations sont semblables aux coefficients $\gamma_{i,LS}^a$. Cela confirme que les coefficients γ_i^a effectifs dépendent principalement de la composition de la phase adsorbée plutôt que du taux de remplissage. Pour nos expériences sur les charbons actifs, nous avons choisi un taux de remplissage variable, mais supérieur à $\theta = 0.3$, afin d'éviter les phénomènes cinétiques apparaissant aux très faibles taux de remplissage.

(ii) Adsorption binaire de vapeurs sur le noir de carbone N234G :

Par analogie aux systèmes étudiés sur les charbons actifs, nous avons étudié les systèmes suivants,

benzène + 1,2-dichloroéthane adsorbé à 293 K,

cyclohexane + chlorobenzène adsorbé à 293 K en utilisant la théorie MPD à partir de l'équation DRK des isothermes de type II obtenues sur le N234G.

Pour ces deux systèmes, l'adsorption de ces mélanges sur le N234G présente des similitudes avec l'adsorption par les charbons actifs. Il s'agit d'un résultat intéressant surtout dans le cas du mélange benzène + DCLE, idéal en phase liquide et dont on aurait pu penser que la non-idéalité en phase adsorbée était liée à la présence des micropores. Bien que la non-idéalité de ce mélange dans la phase adsorbée ne soit pas confirmée par les expériences en phase solide-liquide, elle apparaît clairement. En effet, les coefficients d'activité obtenus par la technique d'itération, γ_i^a (itér), montrent une phase non-idéale et sont similaires aux coefficients γ_i^a (itér.) et $\gamma_{i,LS}^a$ obtenus pour l'adsorption par le charbon actif U02.

De la même manière que pour les charbons actifs, les coefficients γ_i^a dépendent essentiellement de la composition de la phase adsorbée plutôt que du taux de recouvrement.

Ces systèmes montrent que l'adsorption d'un mélange sur une surface "ouverte" et un système microporeux de même nature (ici le carbone) entraînent les mêmes propriétés de la phase adsorbée.

Dans le but de confirmer cette observation, il serait intéressant d'étudier l'adsorption des mêmes mélanges par les zéolithes et de les comparer à l'adsorption par des surfaces ouvertes d'alumino-silicates correspondantes. Certains auteurs [75] ont obtenu des isothermes d'excès à partir d'équilibre solide-liquide sur des montmorillonites.

(iii) Adsorption sur le dioxyde de manganèse MnO_2 :

Par analogie avec le cas des noirs de carbone, nous avons étudié l'adsorption du mélange benzène + 1,2-dichloroéthane sur MnO_2 à 293K, l'adsorption de ces deux adsorbats purs aux basses pressions étant du type DRK.

Bien que la détermination des coefficients d'activité $\gamma_{i,LS}^a$ et γ_i^a (itér) présente certaines difficultés expérimentales, les résultats montrent que la théorie MPD adaptée à l'équation DRK reste valable.

La théorie MPD suggère une non-idéalité importante de la phase adsorbée avec une adsorption préférentielle du 1,2-DCLE par rapport au benzène.

(iv) Adsorption binaire de vapeurs par les zéolithes :

Afin de vérifier l'application de la théorie MPD dans un contexte plus général, nous avons étudié les systèmes suivants,

benzène + 1,2-dichloroéthane adsorbé par UC-13X à 293 K,

et 1-bromo, 2-chloroéthane + 1,2-dichloroéthane adsorbé par ZSM-5 à 298 K en utilisant la théorie MPD avec l'équation de Dubinin-Astakhov (les isothermes individuelles sont du type DA).

Les zéolithes montrent une très forte interaction dans le domaine des basses pressions avec les adsorbats considérés ici. Il résulte de cette particularité qu'il est plus difficile de déterminer la pression partielle des adsorbats ainsi que la composition de la phase adsorbée. Dans les domaines de faibles pressions relatives, on observe des phénomènes de diffusion, notamment pour ZSM-5. Ils sont dus à la présence des canaux transversaux à l'intérieur de cette zéolithe, de dimensions plus réduites.

Cependant, nous avons pu appliquer la théorie MPD pour des taux de remplissage supérieurs à 0.68 (ZSM-5) où les propriétés physiques de la phase adsorbée sont probablement proches de la phase liquide. Les coefficients $\gamma_{i,LS}^a$ constituent alors une bonne approximation des coefficients γ_i^a effectifs. Pour la zéolithe ZSM-5, les coefficients d'activité γ_i^a dépendent non seulement de la composition de la phase

adsorbée, mais également du taux de remplissage probablement en raison de la présence de cavités de tailles différentes.

Dans le cas de l'adsorption par la zéolithe UC-13X, les résultats des expériences d'équilibre solide-liquide et solide-vapeur sont cohérents. Ils indiquent une phase adsorbée non-idéale, avec une adsorption préférentielle du 1,2-DCLE due à son moment dipolaire et à la présence de sites cationiques à l'intérieur de UC-13X.

Les coefficients d'activité $\gamma_{i,LS}^a$ permettent d'améliorer les prévisions.

(v) Enthalpie d'excès d'immersion de mélange :

L'enthalpie d'excès h_m^E permet de confirmer la non-idéalité de la phase adsorbée pour la plupart des systèmes étudiés ici.

Dans le cas du mélange benzène + DCLE adsorbé par les charbons actifs U02, U03 et CMS, on constate que h_m^E décroît lorsque la largeur moyenne des micropores augmente et que h_m^E tend vers une limite qui reste à déterminer.

L'adsorption du mélange chlorobenzène + cyclohexane par le N234G montre une valeur limite de h_m^E différente de zéro. La détermination des enthalpies d'excès du chlorobenzène + cyclohexane sur le U02 et le CMS permettrait de compléter cette étude et de déterminer si la valeur limite de h_m^E correspond bien à celle du mélange chlorobenzène + cyclohexane adsorbé par le N234G.

Dans le cas du mélange BCA + DCLE adsorbé par la zéolithe ZSM-5, $h_m^E = 0$ alors que les coefficients d'activité $\gamma_{i,LS}^a$ sont différents de 1 mais ils sont identiques aux coefficients γ_i^l dans la phase liquide pure.

En complément de ce travail, des études par simulation de Monte Carlo pourraient être effectuées pour les mêmes systèmes. Des résultats ont déjà été obtenus pour l'adsorption du mélange 1,2-DCLE + BCA par la zéolithe ZSM-5 à 298K [76].

6. ANNEXES

6.1 Liste des symboles et nomenclature

a_m ($m^2 \cdot mol^{-1}$) : Aire moléculaire.

A : Potentiel de Polanyi.

c : Constante BET.

erf : Fonction erreur.

E ($J \cdot mol^{-1}$) : Energie caractéristique d'un système adsorbat/adsorbant.

E_0 ($J \cdot mol^{-1}$) : Energie caractéristique du solide.

G : Energie libre de GIBBS.

G_m^E ($J \cdot mol^{-1}$) : Energie libre d'excès de mélange.

h_{iAV} ($J \cdot m^{-2}$) : Enthalpie moyenne d'immersion de la surface externe.

h_m^E ($J \cdot mol^{-1}$) : Enthalpie d'excès d'immersion.

k_a et k_d : Constante de vitesse d'adsorption et de désorption.

L (nm) : Largeur moyenne des micropores.

N^a (mol) : Nombre de moles adsorbées.

N_{am} ($mol \cdot g^{-1}$) : Capacité de la monocouche équivalente.

N_0^a ($mol \cdot g^{-1}$) : Quantité limite adsorbée.

P : Pression.

$P_{s,i}$ (Pa) : Pression de saturation de i.

q^{st} ($J \cdot mol^{-1}$) : Chaleur isostérique d'adsorption.

q^{net} ($J \cdot mol^{-1}$) : Chaleur nette d'adsorption.

R ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) : Constante des gaz parfaits.

S : Entropie.

S_{mi} ($m^2 \cdot g^{-1}$) : Surface microporeuse.

S_e et S_{ext} ($m^2 \cdot g^{-1}$) : Surface non-poreuse.

S_{LV} ($m^2 \cdot g^{-1}$) : Surface de l'interface liquide-vapeur.

T : Température.

U : Energie interne.

V : Volume.

V_m^a ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) : Volume molaire en phase adsorbée.

V_m^l ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) : Volume molaire du liquide.

W ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) : Volume adsorbé.

W_0 ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) : Volume microporeux total.

x_i : Fraction molaire de l'espèce i.

Lettres grecques :

α (K^{-1}): Coefficient d'expansion thermique.

β : Coefficient d'affinité.

γ_i : Coefficient d'activité de l'espèce i.

Γ : Fonction Gamma.

Π ($\text{erg} \cdot \text{cm}^{-2}$): Pression d'étalement.

$\Delta_m G$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) : Enthalpie de mélange.

$\Delta_{\text{ads}} H$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) : Enthalpie d'adsorption.

$\Delta_L H$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) : Enthalpie de liquéfaction de l'adsorbat.

$\Delta_i H$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) : Enthalpie d'immersion l'adsorbat.

μ_i : potentiel chimique standard du composé i.

θ : taux de remplissage des micropores ou de recouvrement de la surface non-poreuse.

Exposants :

a : Phase adsorbée.

g : Phase gazeuse.

l : Phase liquide.

n : Exposant de l'équation de Dubinin.

σ : Interface.

Indices :

i, j : Composés i ou j.

6.2 Utilisation de l'équation (DRK) dans le formalisme de Myers-Prausnitz-Dubinin

Tout d'abord, rappelons l'équation DRK,

$$N_a = N_{am_i} \exp\left(- (RT \ln P_s/P)^2 / E^2\right) \quad (a)$$

$$N_a = N_{am_i} \exp\left(- (A_i \ln P_s/P)^2\right) \quad \text{Avec } A_i = RT/E_i \quad (b)$$

Le formalisme de Myers-Prausnitz est décrit par l'équation suivante :

$$\Psi(p, T) = \lim_{z \rightarrow 0} \int_z^p \frac{n^a(P)}{P} \cdot dP \quad (c)$$

On remplace $n^a(P)$ par l'équation (b) :

$$\Psi(p, T) = \lim_{z \rightarrow 0} \int_z^p \frac{N_{am_i} \exp\left(- (A_i \ln P_s/P)^2\right)}{P} \cdot dP \quad (d)$$

On procède à un changement de variable :

$$Y = A_i \ln(P_s/P)$$

$$dY = -A_i (1/P) dP \Leftrightarrow dP = (-P/A_i) dY$$

D'où (d) devient :

$$\Psi(p, T) = \lim_{z \rightarrow 0} \int_{A_i \ln \frac{P_s}{z}}^{A_i \ln \frac{P_s}{p}} - \frac{N_{am_i}}{A_i} \exp\left(- (Y)^2\right) \cdot dY \quad (e)$$

En sortant les constantes et en résolvant Ψ comme la somme de deux intégrales, on obtient :

$$\Psi(p, T) = \frac{N_{am_i}}{A_i} \lim_{z \rightarrow 0} \int_0^{A_i \ln \frac{P_s}{z}} \exp\left(- (Y)^2\right) \cdot dY - \frac{N_{am_i}}{A_i} \int_0^{A_i \ln \frac{P_s}{p}} \exp\left(- (Y)^2\right) \cdot dY \quad (f)$$

$$\operatorname{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u \exp\left(- (t)^2\right) \cdot dt \Leftrightarrow \int_0^u \exp\left(- (t)^2\right) \cdot dt = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erf}(u) \quad (g)$$

De (6) : $\Psi = \Psi_1 + \Psi_2$

$$\Psi_1 = \frac{N_{am_i}}{A_i} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lim_{z \rightarrow 0} \operatorname{erf}(A_i \ln(P_s/z)) \quad (\text{h})$$

$$\Psi_2 = \frac{N_{am_i}}{A_i} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erf}[A_i \ln(P/P_s)] \quad (\text{i})$$

D'où :

$$\Psi_i = \frac{N_{am_i}}{A_i} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \{1 - \operatorname{erf}(A_i \ln(P_s/P))\} \quad (\text{j})$$

Pour deux substances i et j, on a donc :

$$\Psi_i = N_{am_i} \cdot \frac{E_i}{RT} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left\{ 1 + \operatorname{erf} \left(\frac{RT}{E_i} \ln \left(\frac{x_i^{ads} \gamma_i^{ads} P_i^{sat}}{P_i} \right) \right) \right\} \quad (\text{k})$$

$$\Psi_j = N_{am_j} \cdot \frac{E_j}{RT} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left\{ 1 + \operatorname{erf} \left(\frac{RT}{E_j} \ln \left(\frac{(1 - x_i^{ads}) \gamma_j^{ads} P_j^{sat}}{P_j} \right) \right) \right\} \quad (\text{l})$$

A l'équilibre $\Psi_i = \Psi_j$ avec $x_j^{ads} = 1 - x_i^{ads}$, dans le cas de l'hypothèse I.A.S où $\gamma_{i,j}^{ads} = 1$, la seule inconnue du système est donc x_i^{ads} et il suffit de résoudre l'équation $\Psi_i - \Psi_j = 0$ et d'en tirer x_i^{ads} . (Ce système est programmé dans le logiciel Mathcad).

6.3 Publications

581

The Non-ideality of the System Benzene + 1,2-Dichloroethane Adsorbed in Microporous Carbons at 293 K

F. Stoeckli^{1*}, G. Couderc¹, A. Lavanchy², D. Wintgens¹ and P. Girardin¹ (1) Chemistry Department of the University, CH-2000 Neuchâtel, Switzerland. (2) NC-Laboratory, CH-3700 Spiez, Switzerland.

(Received 20 May 2000; accepted 13 June 2000)

ABSTRACT: In the case of simple vapour mixtures adsorbed by active carbons, the activity coefficients seem to depend essentially on the composition of the adsorbed phase, rather than on the degree of micropore filling. Consequently, the liquid–solid adsorption equilibrium of benzene + 1,2-dichloroethane mixtures has been investigated at 293 K, using a typical active carbon and following earlier work for adsorption from the vapour phase. This system has the advantage that the mixture is ideal in the liquid state, which provides a convenient reference for the study of the adsorbed phase. The activity coefficients, as well as the excess enthalpy of immersion of the carbon into the liquid mixtures, provide information on the modifications in the adsorbed state with respect to the ideal mixture. It is also shown that the introduction of the activity coefficients derived from the solid–liquid equilibrium increases considerably the accuracy of the Myers–Prausnitz–Dubinin model for the adsorption of the vapour mixtures.

INTRODUCTION

As shown by Lavanchy *et al.* (1996), the binary adsorption of vapours by microporous solids can be described by a combination of the theories of Myers and Prausnitz (Myers and Prausnitz 1965; Valenzuela and Myers 1989) and of Dubinin (Dubinin 1989; Stoeckli 1993, 1995). The new approach, called the MPD theory, provides a useful basis for the calculation of the adsorption under static (Stoeckli *et al.* 1997) and dynamic conditions (Lavanchy and Stoeckli 1997). However, its predictive power is still limited by the non-ideality of the adsorbed phase. At the present time, no *a priori* prediction can be made for the activity coefficient γ_i^s of species 'i' in the adsorbed state, as opposed to the case of liquid mixtures where γ_i^{liq} can be estimated on the basis of empirical correlations such as UNIFAC (Fredenslund *et al.* 1977).

As pointed out by Stoeckli *et al.* (1997), in the case of 1,2-dichloroethane + benzene mixtures adsorbed from the vapour phase, the difference between the calculated and the experimental value of the mole fraction in the adsorbed state, x_i^s , is almost independent of the degree of micropore filling θ by the mixture. Retrospectively, the same observation applies to the mixtures of chlorobenzene + carbon tetrachloride vapours adsorbed by the same active carbon at 298 K (Lavanchy *et al.* 1996). This suggests that, to a first and probably good approximation, the activity coefficients depend essentially on the composition x_i^s of the adsorbed phase. Consequently, as shown below, γ_i^s can be approximated by the value obtained from the study of the liquid–solid

*Author to whom all correspondence should be addressed.

equilibrium. This is a limiting case where $\theta = 1$. It also appears that for a given mole fraction x_A^s , the activity coefficient in the adsorbed state may be quite different from its value in the liquid mixture, thus reflecting the influence of the adsorbate on the adsorbed mixture.

The mixture benzene + 1,2-dichloroethane at 293 K is of considerable interest since it is ideal in the liquid state and becomes non-ideal when adsorbed in a typical active carbon. The study of the solid-liquid equilibrium for this system, combined with immersion calorimetry, therefore provides useful information on the adsorbed state. At the same time, it is also possible with this simple system to verify the hypothesis according to which the activity coefficients in the adsorbed phase can be approximated by those derived from the liquid-solid equilibrium. As shown below, this leads to a better fit between the calculated and experimental values of x_A^s .

THEORETICAL

Following Myers and Prausnitz (1965), the adsorption equilibrium of a binary vapour mixture by a microporous carbon is given by the condition:

$$\psi_A(T; p_A, \gamma_A^s x_A^s) = \psi_B(T; p_B; \gamma_B^s x_B^s) \quad (1)$$

where p_A and p_B are the equilibrium pressures of vapours A and B. If the adsorption of the individual vapours follows the Dubinin-Radushkevich equation (Dubinin 1989; Stoeckli 1995, 1998), which corresponds to the MPD approach, the functions ψ are:

$$\psi_A = (W_{oA}/V_{mA}) (\beta_A E_{oA}/RT) (\pi^{1/2}) [1 + \operatorname{erf}\{(RT/\beta_A E_{oA}) \ln(p_A/p_{sA} \gamma_A^s x_A^s)\}] \quad (2)$$

and

$$\psi_B = (W_{oB}/V_{mB}) (\beta_B E_{oB}/RT) (\pi^{1/2}) [1 + \operatorname{erf}\{(RT/\beta_B E_{oB}) \ln(p_B/p_{sB} \gamma_B^s x_B^s)\}] \quad (3)$$

W_{oA} and W_{oB} are the micropore volumes accessible to species A and B; V_{mA} and V_{mB} are the molar volumes of the liquids, β_A and β_B are their affinity coefficients with respect to benzene; E_{oA} and E_{oB} represent the characteristic energies for the individual isotherms. Pressures p_{sA} and p_{sB} are the saturation pressures of A and B at temperature T.

As described in detail elsewhere (Lavanchy *et al.* 1996; Stoeckli *et al.* 1997) and following a procedure outlined by Valenzuela and Myers (1989), the equilibrium conditions can be calculated on the basis of equations (1)–(3) using the equilibrium vapour pressures p_A and p_B , the mass balances for the two components and a subsidiary equation. It is assumed, implicitly, that the adsorbed phase is ideal and consequently the non-ideality of the real system leads to deviations between the calculated and the experimental compositions x^s . Unfortunately, the activity coefficients γ_A^s and γ_B^s cannot be extracted simultaneously from the equilibrium condition (1), except in the case where either x_A^s or x_B^s tend to unity. This corresponds to the equivalent of Raoult's law for the adsorbed state.

As reported earlier (Stoeckli *et al.* 1997), it appears that γ^s depends essentially on x^s and consequently it can be approximated by the value obtained from the liquid-solid equilibrium, where:

$$\gamma_A^{liq} x_A^{liq} = \gamma_A^s x_A^s \quad (4)$$

and

$$\gamma_B^{liq} x_B^{liq} = \gamma_B^s x_B^s \quad (5)$$

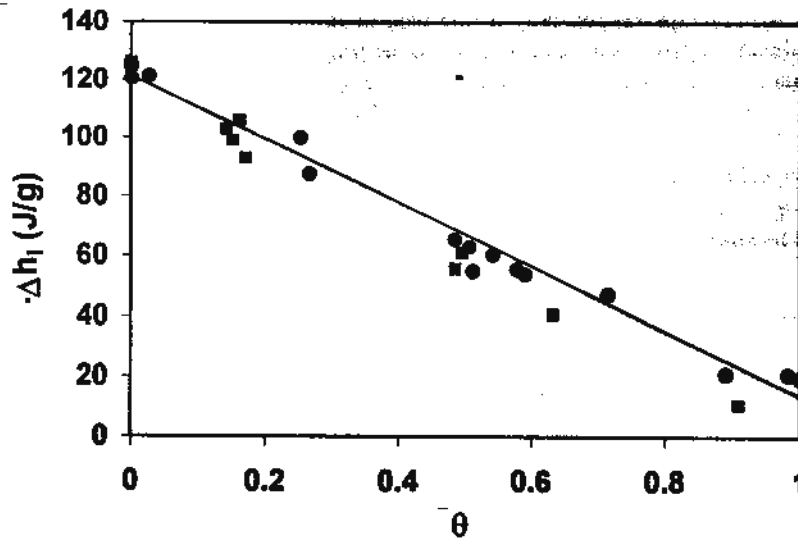


Figure 1. Enthalpy of immersion of carbon UO-2 at 293 K into 1,2-dichloroethane (DCLE), following the pre-adsorption of various amounts of DCLE (●) and n-undecane (■) vapours: θ is the fraction of micropore volume filled by these vapours.

The activity coefficients of the adsorbed phase can therefore be determined by classical techniques.

In the case of microporous solids, the enthalpy of immersion into a liquid whose vapour follows the Dubinin–Radushkevich equation is given by (Stoeckli 1995, 1998):

$$\Delta h_i(\text{J/g}) = -W_m \beta E_0 (1 + \alpha T) (\pi^*) / 2V_m + h_i S_e \quad (6)$$

where α is the thermal expansion coefficient of the liquid. The last term represents the wetting of the external surface S_e of the solid and is a fraction of the total enthalpy.

As observed for benzene (Stoeckli *et al.* 1991) and confirmed for dichloroethane in the present study (Figure 1), the enthalpies of immersion of typical microporous carbons into these liquids, following the pre-adsorption of their own vapour, are linear functions of the degree of prefilling θ . The same behaviour is observed with the pre-adsorption of n-undecane where no mixing occurs during the time of the calorimetric experiment. This means that, in the absence of mixing in the micropores, the enthalpy of immersion into a mixture of liquids A and B should be given by:

$$\Delta h_{i, \text{no mixing}} = (n_A^* V_{m,A} / W_o) \Delta h_{i,A} + (n_B^* V_{m,B} / W_o) \Delta h_{i,B} + h_{i,av} S_e + \Delta h_{\text{demix}} \quad (7)$$

In this expression, n_A^* and n_B^* represent the number of moles of A and B adsorbed per gram of solid, $h_{i,av}$ is the average heat of wetting of the external surface and Δh_{demix} corresponds to the enthalpy of 'demixing' of species A and B. Since 1,2-dichloroethane and benzene form an ideal liquid mixture at 293 K (Coulson *et al.* 1948), $\Delta h_{\text{demix}} = 0$ at all concentrations. It follows that an excess enthalpy of immersion h_i^e can be defined as the difference between the experimental enthalpy of mixing and (7),

$$h_i^e(T; x^*) (\text{J/g}) = \Delta h_{i, \text{exp}} - h_{i,av} S_e - (n_{\text{DCLE}}^* V_{m, \text{DCLE}} / W_o) \Delta h_{i, \text{DCLE}} - (n_{\text{C}_6\text{H}_6}^* V_{m, \text{C}_6\text{H}_6} / W_o) \Delta h_{i, \text{C}_6\text{H}_6} \quad (8)$$

Equation (8) corresponds formally to the heat of mixing of benzene with 1,2-dichloroethane (DCLE) in the micropores as a function of the mole fraction x^* (by convention x_{DCLE}^*). In agreement with the standard thermodynamics of mixtures (Guggenheim 1967), h_i^* can be expressed in terms of joules/mol of liquid mixture by dividing equation (8) by the total amount adsorbed in the micropores, i.e. $n_{\text{tot}}^* = n_A^* + n_B^*$.

As shown below, the combination of the calorimetric approach with the study of the activity coefficients $\gamma^*(T; x^*)$ provides interesting information on the adsorbed state, the reference being an ideal liquid mixture.

EXPERIMENTAL

The adsorption of benzene + 1,2-dichloroethane vapours at 293 K by a typical active carbon (U0-2) has been described in detail earlier (Stoeckli *et al.* 1997). The main properties of the adsorptives and the structural parameters of the solid are given in Table 1. Immersion calorimetry, and in particular the technique of pre-adsorption of *n*-nonane and of *n*-undecane prior to immersion, has been described in detail elsewhere (Stoeckli 1995; Stoeckli *et al.* 1991).

The solid-liquid equilibrium experiments reported in the present study involved 1.2 ml of liquid mixtures and 0.5 g of solid U0-2, outgassed at 673 K prior to use. After equilibration during 12 h, the composition of the liquid phase was determined by measuring its refractive index n_D^{20} . The amounts of DCLE and C_6H_6 adsorbed by the solid were calculated from the mass balances and the relation for the filling of the micropores

$$W_o = n_{\text{DCLE}}^* V_{\text{DCLE}} + n_{C_6H_6}^* V_{C_6H_6} \quad (9)$$

The activity coefficients γ_{DCLE}^* and $\gamma_{C_6H_6}^*$ were obtained from equations (4) and (5). The enthalpies of immersion into the mixtures of benzene + dichloroethane required 0.2 g of solid in a spherical bulb in order to ensure complete mixing with the liquid (5 ml). The equilibrium conditions were calculated from the data of the solid-liquid experiments and the mass balances of the corresponding experiments. Although the variations in the compositions were small, the enthalpies $\Delta h_{i, \text{exp}}$ were sufficiently accurate to provide good estimates of h_i^* .

TABLE 1. Structural Properties of Solid U0-2 and of the Adsorptives

		Adsorptive	
		C_6H_6 (293 K)	1,2- $C_2H_4Cl_2$ (293 K)
Micropore volume	W_o (m ³ /kg)	0.448×10^{-3}	0.482×10^{-3}
Characteristic energy	E_o (J/mol)	17.0×10^3	15.6×10^3
Affinity coefficient	β	1.000	0.912
Saturation pressure	p_s (Pa)	9.985×10^3	8.339×10^3
Thermal expansion coefficient	α (1/K)	1.132×10^{-3}	1.165×10^{-3}
Molar volume (liquid)	V_m (m ³ /mol)	88.97×10^{-6}	78.92×10^{-6}

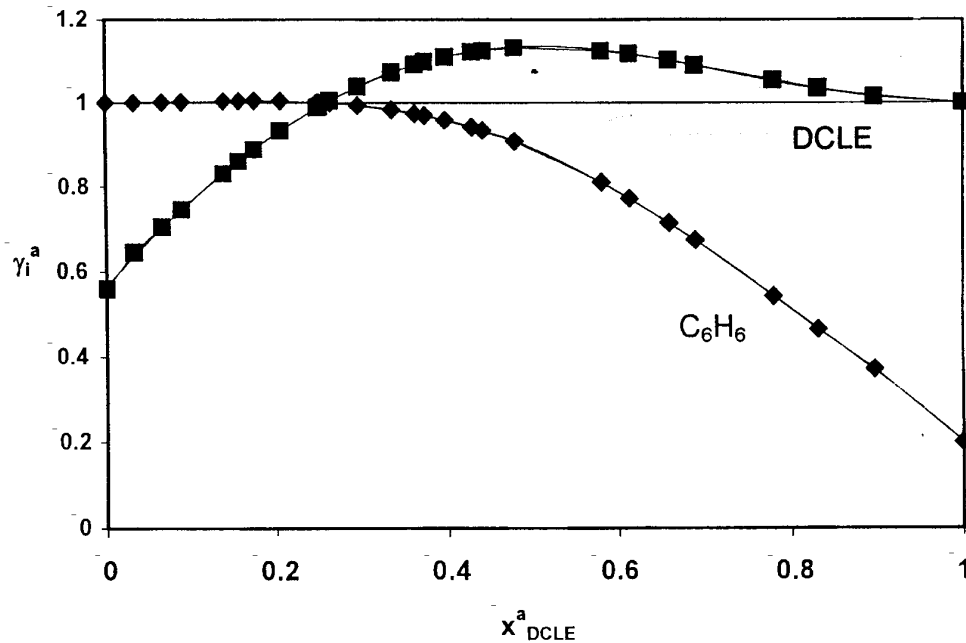


Figure 2. Activity coefficients $\gamma_{C_6H_6}^a$ and γ_{DCLE}^a in carbon U0-2 at 293 K for the solid-liquid equilibrium (smoothed data). The curves correspond to the predictions of equations (10) and (11).

RESULTS AND DISCUSSION

The activity coefficients γ_{DCLE}^a and $\gamma_{C_6H_6}^a$ are shown in Figure 2 as functions of the mole fraction x_{DCLE}^a (smoothed values). They are similar to those reported by Blackburn *et al.* (1957) on the basis of the work of Kipling and Tester (1952). The latter used a carbon based on coconut, probably strongly activated and therefore similar to our sample. (At this stage, it is interesting to note that in the case of zeolite X-13, the liquid-solid equilibrium of the same system leads to different patterns for the activity coefficients, $\gamma_{C_6H_6}^a$ being always larger than unity and γ_{DCLE}^a smaller than unity.)

Following Guggenheim (1967), the activity coefficients have been expressed in the form

$$\gamma_{DCLE}^a = \exp[(1-x)^2(a_1 + a_2x)/RT] \quad (10)$$

and

$$\gamma_{C_6H_6}^a = \exp[x^2(a_3 + a_4(1-x))/RT]$$

where $x = x_{DCLE}^a$. The corresponding values of parameters a_1 to a_4 are given in Table 2. Equations (10) and (11) lead to a simple analytical form for the molar excess Gibbs function G_m^e in the adsorbed state, the reference being the ideal liquid mixture:

$$G_m^e(T;p;x^a) = RT[(1-x^a) \ln(\gamma_{C_6H_6}^a) + x^a \ln(\gamma_{DCLE}^a)]$$

$$G_m^e(T;p;x^a) = x(1-x^a)[a_1 + x^a(a_3 + a_4 + a_2 - a_1) - (x^a)^2(a_4 + a_2)]$$

TABLE 2. Parameters of Equations (10), (11) and (15) for $T = 293$ K

Parameter	Magnitude (J/mol)	Parameter	Magnitude [J/(mol K)]
a_1	-1299 ± 149	$\partial a_1/\partial T$	25.67 ± 5.37
a_2	5033 ± 573	$\partial a_2/\partial T$	15.68 ± 3.28
a_3	-3490 ± 188	$\partial a_3/\partial T$	-16.72 ± 3.49
a_4	4704 ± 253	$\partial a_4/\partial T$	24.21 ± 5.06

This function is shown in Figure 3. Since both activity coefficients are equal to unity for the same value of x^a (in the present case 0.26), it follows that $-a_1/a_2 = (a_3 + a_4)/a_4$. This subsidiary condition can be used in the simultaneous fitting of the experimental data to equations (10) and (11).

As shown in Figure 1, following the pre-adsorption of DCLE or n-undecane, the enthalpy of immersion of carbon U0-2 into DCLE decreased linearly with the degree of prefilling θ of the micropores. This behaviour, which has already been observed for benzene on carbon U0-3 (Stoeckli *et al.* 1991), indicates that in the absence of mixing the contribution of each liquid to the enthalpy

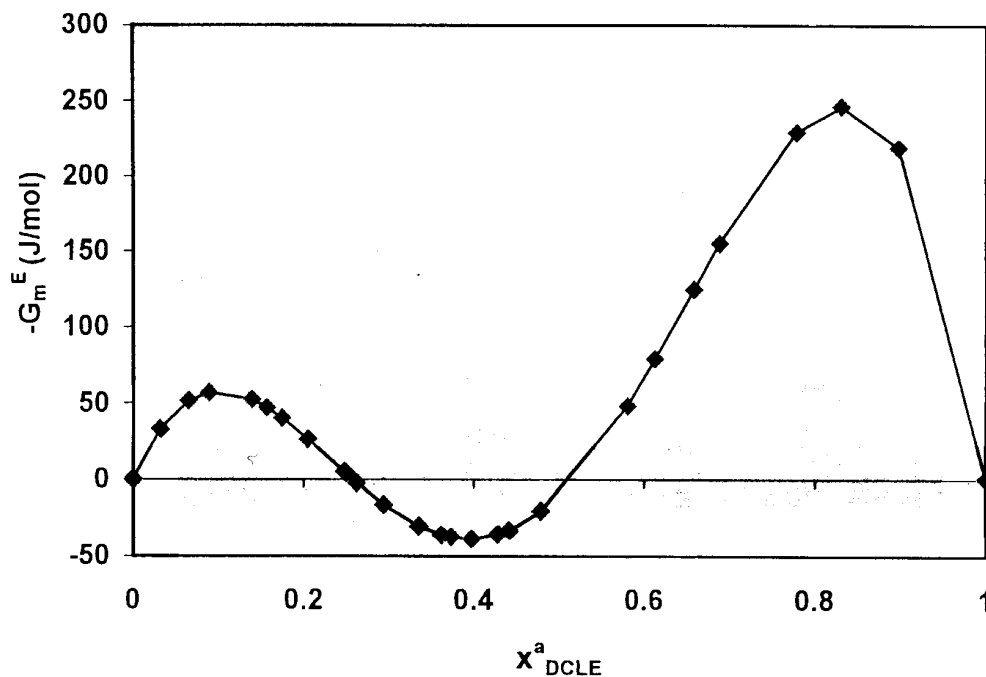


Figure 3. Smoothed data for the excess function $G_m^E(T;x^a)$ for the adsorbed mixture benzene + 1,2-dichloroethane (DCLE) in carbon U0-2 at 293 K as a function of $x^a = x_{DCLE}^a$.

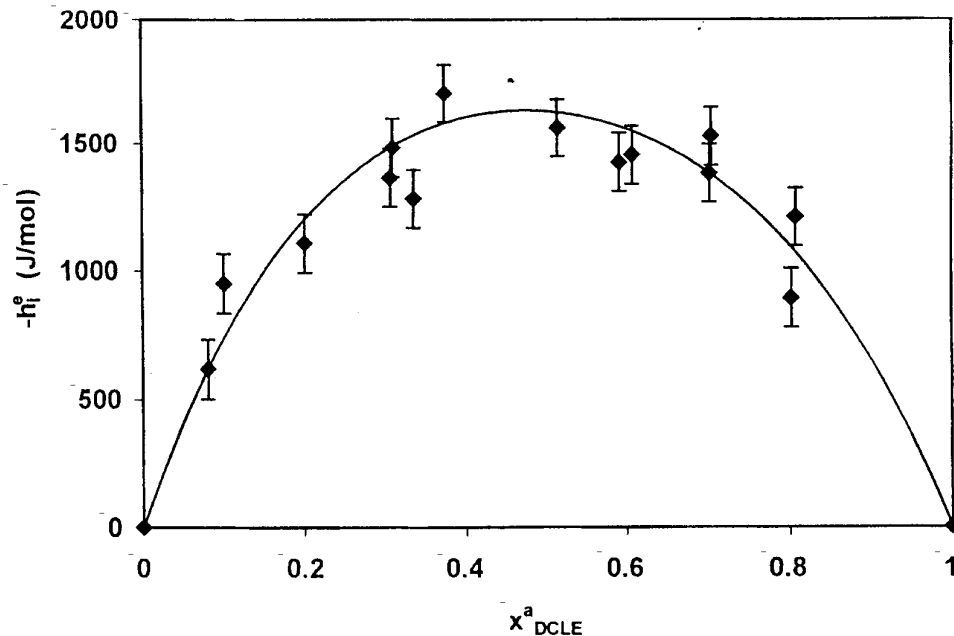


Figure 4. Excess enthalpy of immersion $h_i^e(T;x^a)$ of carbon U0-2 into mixtures of benzene + 1,2-dichloroethane at 293 K as given by equation (8).

of immersion depends on the fraction of the micropore volume which it fills and the part of the external surface which it covers (in the present case, the latter was relatively small). It follows, in agreement with equation (8), that an excess enthalpy of immersion $h_i^e(T;x^a)$ can be calculated from the experimental enthalpy of immersion of carbon U0-2 into mixtures of benzene + 1,2-dichloroethane in the adsorbed state. This function is shown in Figure 4 and it appears that, with respect to the liquid mixture, mixing in the adsorbed state produced a relatively important change of enthalpy (the maximum is close to -1.6 kJ/mol). The exact cause of this deviation from ideality is as yet unknown. However, it may be assumed that a slight increase in density in the adsorbed state, as suggested by modelling, had an influence on the interactions between benzene and 1,2-dichloroethane, the interactions for the pure components being already taken into account in the individual enthalpies of immersion.

The excess enthalpy h_i^e can be fitted to a simple polynomial expression, but in view of the fact that it is related to $G_m^e(T;p;x^a)$ through the Gibbs–Helmholtz equation (Guggenheim 1967):

$$h_i^e(T;x) = -T^2 \left[\frac{\partial(G_m^e/T)}{\partial T} \right]_x \quad (14)$$

the combination of equations (13) and (14) leads to:

$$\begin{aligned} h_i^e(T;x) = & x(1-x)[a_1 - T(\partial_{a_1}/\partial T)] + x\{a_2 + a_3 + a_4 - a_1 - T(\partial_{a_2}/\partial T) - T(\partial_{a_3}/\partial T) \\ & - T(\partial_{a_4}/\partial T) + T(\partial_{a_1}/\partial T)\} - x^2\{a_4 + a_2 - T(\partial_{a_4}/\partial T) + T(\partial_{a_2}/\partial T)\} \end{aligned} \quad (15)$$

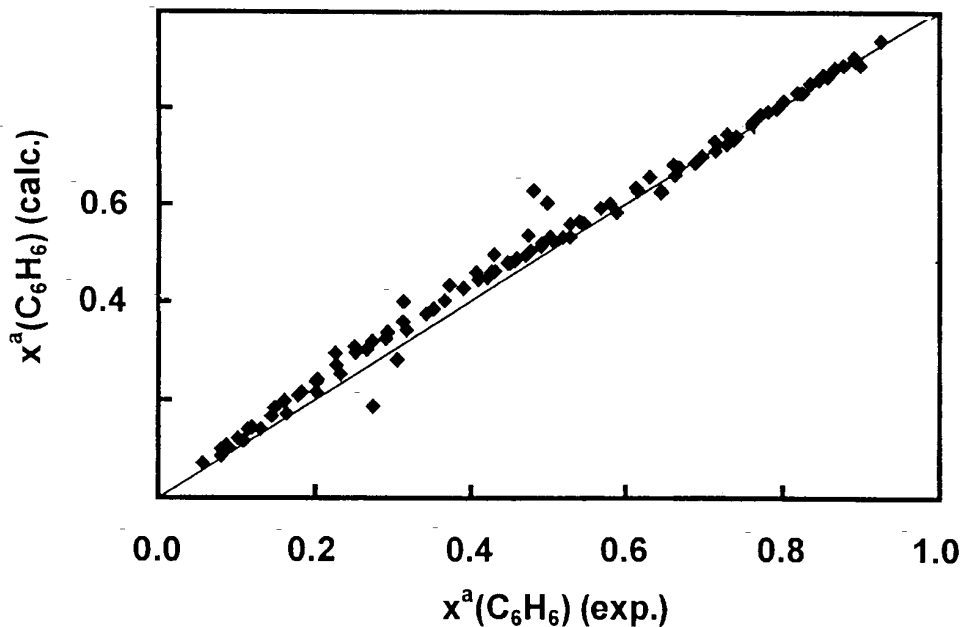


Figure 5. Correlation between the calculated and experimental mole fractions of benzene vapours adsorbed with 1,2-dichloroethane in carbon U0-2 at 293 K. The quantity $x^a(C_6H_6)_{calc}$ was obtained from equation (3) using the corresponding equilibrium vapour pressures and activity coefficients.

The experimental data for $h_i^a(T; x^a)$, given by equation (8), has been fitted to equation (15) and the values of the derivatives $\partial_{a_i}/\partial T$ at $T = 293$ K are given in Table 2.

With the help of the parameters a_i and their derivatives with temperature, it is possible to calculate G^a at temperature close to 293 K. In the present case, it appears that this function did not change significantly between 273 K and 303 K.

As suggested earlier (Stoeckli *et al.* 1997), the activity coefficients in the adsorbed state at degrees of micropore filling θ above 0.3 are probably not too different from those corresponding to the limiting case where $\theta = 1$, i.e. to the solid-liquid equilibrium. This hypothesis can be verified by using the experimental data for the adsorption of vapour mixtures of benzene + 1,2-dichloroethane by carbon U0-2 at 293 K and the activity coefficients γ_i^a (293 K; x^a) given by equations (10) and (11). Introducing into equations (2) and (3) the partial equilibrium pressures p_i , the mole fractions x_i^a and the corresponding values of γ_i^a , one may check for self-consistency by examining the deviation

$$\sigma = \sqrt{\sum[(\psi_{C_6H_6} - \psi_{DCE}) / \psi_{C_6H_6}]^2/n} \quad (16)$$

For a total of $n = 102$ experiments reported earlier (Stoeckli *et al.* 1997), one obtains $\sigma = 0.08$ as opposed to $\sigma = 0.13$ if one uses only the experimental values of p_i and x^a . Obviously, the improvements are most significant in the region of Henry's law for both components. This may be regarded as a satisfactory test of the MPD approach extended to a non-ideal adsorbed state. It also confirms

that the activity coefficients γ_i^s corresponding to the solid–liquid equilibrium can be used with success in calculations of the vapour–solid equilibrium.

Alternatively, if one introduces these activity coefficients in the standard calculation of x_i^s based on the equilibrium pressures p_i and on equation (1), one obtains a much better agreement with the experimental value of x_i^s , as shown in Figure 5 for $x^s(\text{C}_6\text{H}_6)$. Under these circumstances, the standard deviation between the calculated and the experimental values of x^s is 0.03 against 0.05 if one assumes ideality in the adsorbed state (γ^s is equal to unity over the whole range of composition).

These results suggest that the predictions of the MPD model can be improved if the activity coefficient of the liquid–solid equilibrium is known. However, as indicated by preliminary results for benzene + DCLE mixtures adsorbed in zeolite X-13, the activity coefficients γ_i^s also depend on the nature of the solid (one observes quite a different pattern from that shown in Figure 2). This means that the prediction of γ_i^s is still a problem, as opposed to liquid mixtures where empirical correlations can be used.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors wish to thank the Swiss National Science Foundation for the award of a PhD grant to one of them (G.C.).

REFERENCES

- Blackburn, A., Kipling, J.J. and Tester, D.A. (1957) *J. Chem. Soc.* 2373.
Coulson, E.A., Hales, J.L. and Herrington, E.F.G. (1948) *Trans. Faraday Soc.* **44**, 636.
Dubinin, M.M. (1989) *Carbon* **27**, 457.
Fredenslund, A., Gmehling, J. and Rasmussen, P. (1977) *Vapor–Liquid Equilibria Using UNIFAC*, Elsevier, Amsterdam, Chap. 4.
Guggenheim, E.A. (1967) *Thermodynamics*, North Holland, Amsterdam, pp. 191–205.
Kipling, J.J. and Tester, D.A. (1952) *J. Chem. Soc.* 4123.
Lavanchy, A., Stöckli, M., Wirz, C. and Stöckli, F. (1996) *Adsorp. Sci. Technol.* **13**, 537.
Lavanchy, A. and Stöckli, F. (1997) *Carbon* **35**, 1573.
Lavanchy, A. and Stöckli, F. (1999) *Carbon* **37**, 315.
Myers, A.L. and Prausnitz, J.M. (1965) *AIChE J.* **11**, 121.
Stöckli, F., Huguenin, D. and Rebstein, P. (1991) *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **87**, 1233.
Stöckli, F. and Huguenin, D. (1992) *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **88**, 737.
Stöckli, F. (1993) *Adsorp. Sci. Technol.* **10**, 3.
Stöckli, F. (1995) *Porosity in Carbons*, Patrick, J., Ed, Edward Arnold, London, pp. 67–92.
Stöckli, F., Wintgens, D., Lavanchy, A. and Stöckli, M. (1997) *Adsorp. Sci. Technol.* **15**, 677.
Stöckli, F. (1998) *Carbon* **36**, 363.
Valenzuela, D.P. and Myers, A.L. (1989) *Adsorption Equilibrium Data Handbook*, Prentice Hall, New York, pp. 3, 207 and 208.



Co-adsorption of 1,2-dichloroethane and 1-bromo,2-chloroethane on zeolite ZSM-5 from the liquid and vapour phases, using the Myers-Prausnitz-Dubinin model

Bénédicte Garrot ^a, Gaëtan Couderc ^b, Marie-Hélène Simonot-Grange ^a,
Fritz Stoeckli ^{b,*}

^a *Laboratoire de Recherche sur la Réactivité des Solides, Université de Bourgogne-CNRS UMR 5613, BP 47870, 21078 Dijon Cedex, France*

^b *Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Avenue de Bellevaux 51, Case Postale 2, CH-2000 Neuchâtel, Suisse, Switzerland*

Received 17 September 2001; received in revised form 12 December 2001; accepted 11 January 2002

Abstract

The adsorption/co-adsorption of 1,2-dichloroethane (DCA) and 1-bromo,2-chloroethane (BCA) from the vapour and the liquid phases by zeolite ZSM-5 at ambient temperature is reported, using Dubinin's theory and the recent Myers-Prausnitz-Dubinin (MPD) theory. For adsorption from the liquid phase, the activity coefficients in the adsorbed and the liquid states are the same and no selectivity is observed. This is confirmed by the absence of an excess enthalpy of immersion of ZSM-5 into the mixtures. Adsorption from the vapour phase proceeds in two stages, as indicated by double Dubinin-Astakhov (DA) plots. If one considers only the domain of high relative pressure, co-adsorption is described by the MPD theory. The agreement between calculated and experimental compositions of adsorbate can be improved by using, as a first and good approximation, the activity coefficients of the liquid–solid equilibrium at the same composition. A good agreement is also observed between the enthalpies of immersion calculated from the DA equation and the experimental integral heats of adsorption. However, for vapour mixtures ZSM-5 shows selectivity in favour of the more volatile compound, 1-bromo,2-chloroethane. This probably results from adsorption at low pressures and could be due to differences in kinetics. © 2002 Elsevier Science Inc. All rights reserved.

Keywords: Volatile organic compounds; Zeolite ZSM-5; Vapour–solid and liquid–solid adsorption; Kinetics; Immersion calorimetry; Dubinin's theory

1. Introduction

The aim of the present study was to investigate the binary co-adsorption of 1,2-dichloroethane

(DCA) and 1-bromo,2-chloroethane (BCA) at 298 K by zeolite ZSM-5, within the framework of the newly proposed Myers-Prausnitz-Dubinin (MPD) theory [1–3]. This approach combines the formalism developed by Myers and Prausnitz [4,5] for the description of binary and multiple co-adsorption, with the Dubinin-Astakhov (DA) equation [6–8]. The latter has the advantage that it describes

* Corresponding author. Fax: +41-32-718-25-11.
E-mail address: fritz.stoeckli@unine.ch (F. Stoeckli).

Nomenclature

DA	Dubinin-Astakhov equation	θ	filling coefficient defined as N^a/N_0^a
E	characteristic energy of adsorption	x_i^a, x_i^l	mole fractions of i in the adsorbed state and in the liquid mixtures
MPD	Myers-Prausnitz-Dubinin theory	p_i	partial pressure of vapour i
Ψ	specific function of Myers and Prausnitz	p_i^0	reference pressure of vapour i in the adsorbed mixture
α	thermal expansion coefficient of liquids	$p_s, p_{s,i}$	saturation pressure, saturation pressure of i
γ_i^a, γ_i^l	activity coefficient of i in the adsorbed state and liquid mixtures	$V_{m,i}$	molar volume of i in the condensed state
$\gamma_{LS}(i)$	activity coefficient of i for the solid-liquid equilibrium	W_0	total micropore volume
N^a, N_0^a, N_i^a	adsorbed amount, maximum adsorbed amount, adsorbed amount of species i (reduced isotherm)	$\Delta_i H$	enthalpy of immersion
		$\Delta_{ads} H$	integral enthalpy of adsorption

adsorption of vapours by nanoporous solids such as activated carbons, clays and zeolites [6]. In view of the simplicity of the parameters required by Dubinin's theory, predictions can be made for the adsorption over a large range of pressure and temperature. It is also possible to relate the parameters of the adsorption isotherm to the enthalpy of immersion into the corresponding liquids [8]. Interesting results have been obtained in the case of microporous carbons, including the problem of non-ideality in the adsorbed state [3]. As shown in the present study, the MPD formalism can be transposed to zeolites.

2. Theory

Dubinin's theory for the volume filling of micropores (TVFM) is summarized by its fundamental relation, the so-called DA equation, based on the thermodynamic potential $A = RT \ln(p_s/p)$:

$$N^a = N_0^a \exp[-(A/E)^n] \quad (1)$$

N^a is the amount (usually in mmol g^{-1}) adsorbed at temperature T and relative pressure p/p_s , and N_0^a is the limiting amount filling the micropores. Formally, the total micropore volume is $W_0 = N_0^a V_m$, where V_m is the molar volume in the adsorbed state. In the case of zeolites, with relatively

small individual cavities, V_m is not necessarily the same as in the liquid state. The so-called characteristic energy E depends on the system under investigation and in the case of carbons, scaling factors called affinity coefficients can be introduced for the adsorbate, relative to benzene. In the case of zeolites, however, due to variations in the chemical nature of the solid, this approach is limited. It also appears that exponent n varies between 2 and 4–5, as opposed to the domain of 1.5–3 for nanoporous carbons. It has also been shown that E and n are temperature invariant and, therefore, Eq. (1) can be used to predict the adsorption of single vapours over a wide range of pressure and temperature.

As shown in detail elsewhere [8], a thermodynamic treatment of Eq. (1) based on the temperature invariance of parameters E and n , leads to the following relation for $\Delta_i H$, the enthalpy of immersion of the microporous solid into the corresponding liquid:

$$\Delta_i H \text{ (J g}^{-1}\text{)} = N_0^a E (1 + \alpha T) \Gamma (1 + 1/n) \quad (2)$$

In this expression, α represents the expansion coefficient in the adsorbed state (usually assumed to be equal to the value in the liquid state) and Γ is the tabulated 'gamma' function.

Following Myers and Prausnitz [4,5], the fundamental requirement for the co-adsorption equi-

librium of two or several vapours (A, B, i) with partial pressures p_i , is the equality of the integrals Ψ_i of the reduced individual isotherms:

$$\Psi_i = \int_0^{p_i^0} N_i^a(p)/p dp \quad (3)$$

In this expression, p_i^0 is an analogue of the saturation pressure of the pure liquid, p_{si} . Following Myers and Prausnitz, it is linked to the partial pressure of i at adsorption equilibrium, p_i , by an analogue of Raoult's law, so that $p_i = p_i^0 x_i^a \gamma_i^a$.

The quantities x_i^a and γ_i^a denote, respectively, the mole fraction of compound i and its activity coefficient in the adsorbed state. If one used the DA Eq. (1) as the individual isotherm $N_i^a(p)$, one obtains at equilibrium, with partial pressure p_i

$$\Psi_i(p_i) = (N_{0,i}^a E_i / RT) \times (1/n) \Gamma[1/n; (A_i \ln(p_{si} x_i^a \gamma_i^a / p_i))^n] \quad (4)$$

$N_{0,i}^a$ can also be replaced by the quantity W_0/V_{mi} , in agreement with the formalism used for microporous carbons. For binary adsorption, where $x_A^a + x_B^a = 1$, the equilibrium condition $\Psi_A = \Psi_B$ leads to x_A^a , if one postulates that the activity coefficients $\gamma_i^a = 1$ (hypothesis of an ideal adsorbed state (IAS) [5]). In the case of activated carbons, it has been shown that for micropore fillings $\theta = N^a/N_0^a$ above 0.3–0.4, the use of the activity coefficients $\gamma_{SL}^a(i)$ corresponding to the liquid–solid equilibrium (saturation: $\theta = 1$) leads to a very good overall agreement between the experimental and the calculated compositions x_i^a . This is also suggested by the fact that the standard deviation

$$\sigma = \sqrt{\sum [(\Psi_{DCA} - \Psi_{BCA}) / \Psi_{DCA}]^2 / n} \quad (5)$$

is typically around 0.08, when using all experimental parameters (p_i , x_i^a , γ_i^a) against values as high as 0.15 or more, if one assumes IAS [3]. The use of $\gamma_{SL}^a(i)$ reduces considerably the differences in the region of Henry's law. Consequently, there is no reason, why the assumption regarding the activity coefficients should not apply, at least to a first

approximation, to the case of binary co-adsorption by zeolites.

3. Materials and experimental techniques

Zeolite ZSM-5 (Wessalith DAZ; Si/Al > 500), obtained by direct synthesis, was supplied by Degussa AG in the form of pellets containing approximately 20 wt.% of an inert clay binder.

Per unit cell, this zeolite contains a four connected framework composed of straight and sinusoidal channels, all accessible to the volatile organic compounds (VOC) used in the present study. The adsorbed amounts are expressed either in $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ of solid without binder, or in molecules $(1/4 \text{ u.c.})^{-1}$ (molecules per 1/4 of unit cell, i.e. per unity of cavities that is one portion of straight channel, one portion of sinusoidal channel and one intersection).

Adsorption isotherms and heats of adsorption and co-adsorption were determined with the help of a specific experimental device consisting of a Calvet-type differential-flow calorimeter coupled with a volumetric line (manometry), using samples of 0.150 g, as described elsewhere [9,10]. The reversibility of the isotherms was verified by TGA under controlled vapour pressure (Mac-Bain spring balance using around 0.015 g). The measurements were carried out at 25 °C (298 K) on samples previously outgassed at 300 °C under 0.1 Pa (10^{-3} mbar) for 8 h (2% weight of adsorbed water was removed). The experimental uncertainty on the adsorbed amount was 2%, and 1% on the pressure. The relative error on the heats of adsorption was 5%.

Immersion calorimetry was carried out at 298 K on samples of 0.050–0.250 g, as described elsewhere [3,8], the samples being subjected to the same preparation as in the case of vapour adsorption. The experimental uncertainty on the enthalpies was around 2%. The activity coefficients in the adsorbed state at complete micropore filling, $\gamma_{SL}^a(i)$, were determined from the liquid–solid equilibrium by measuring the change in concentration of the liquid phase [3] and by using the mass balance of the two compounds. In the present case, the activity coefficients in the liquid

mixture, γ_i^1 , are calculated following the incremental technique proposed by Fredenslund et al. [11].

4. Results and discussion

4.1. Adsorption of the single compounds at 298 K

4.1.1. Adsorption from the vapour phase

The individual adsorption isotherms of DCA and BCA on zeolite ZSM-5, shown in Fig. 1, are of type I. It appears that BCA, the less volatile compound, is adsorbed more readily than DCA, before reaching the same saturation value of approximately 2.7 molecules $(1/4 \text{ u.c.})^{-1}$. Inspection of the low pressure region suggests an extended domain for Henry's law (Table 1).

More information is provided by the analysis in terms of Dubinin's theory. As illustrated by Fig. 2,

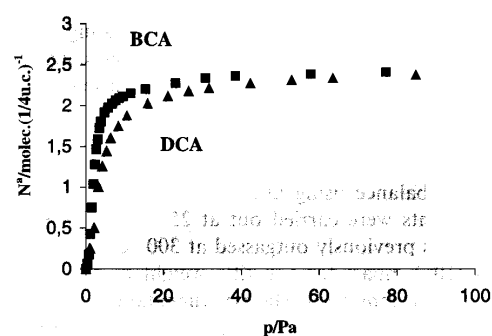


Fig. 1. Adsorption isotherms of DCA and BCA on zeolite ZSM-5 at 298 K.

Table 1
Henry's law for the adsorption of DCA and BCA by zeolite ZSM-5 at 25 °C

Compound	Domain	Inverse of Henry's constant* (molecules $(1/4 \text{ u.c.})^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)
DCA	$\theta \leq 0.42$ or $N^s \leq 1.14$ molecules $(1/4 \text{ u.c.})^{-1}$	0.292
BCA	$\theta \leq 0.59$ or $N^s \leq 1.55$ molecules $(1/4 \text{ u.c.})^{-1}$	0.551

* Slope of isotherm: $1/K_H = N^s/p$.

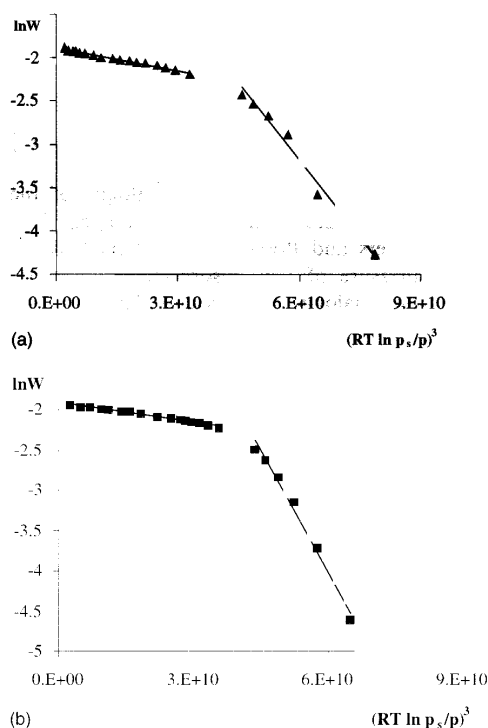


Fig. 2. Logarithmic plots of the DA Eq. (1) for the adsorption of DCA (a) and BCA (b) by zeolites ZSM-5 at 298 K. The best fits lead to $n = 3$ for both adsorbates.

the adsorption of DCA and BCA verifies two linear sections which correspond to Eq. (1) with exponent $n = 3$ in both cases. In the upper section of high pressures (micropore filling $\theta > 0.65$), the characteristic energies are of the same order of magnitude for both compounds (Table 2). This is not too surprising in view of the fact that the two adsorbates have very similar physical properties. On the other hand, for the initial section, at low relative pressures (micropore filling $\theta < 0.65$), one obtains lower values for the characteristic energies E (Table 2). Normally, the initial section should have a higher energy, and consequently a smaller slope than the upper section. This behaviour appears to be in contradiction with the results of immersion enthalpies and may be due to slow adsorption kinetics at low vapour pressures.

Table 2
Parameters of the DA Eq. (1) for the adsorption of DCA and BCA by zeolite ZSM-5 at 298 K with $n = 3.0$ for both adsorbates

Compound	Domain	E (kJ mol ⁻¹)	N_0^a (molecules (1/4 u.c.) ⁻¹)	W_0 (cm ³ g ⁻¹) ^a
BCA	$\theta > 0.64$ or $N^a > 1.75$ molecules (1/4 u.c.) ⁻¹		2.73	
	$0.09 < \theta < 0.64$			
DCA	$\theta > 0.68$ or $N^a > 1.8$ molecules (1/4 u.c.) ⁻¹		2.65	0.15
	$0.03 < \theta < 0.68$			

^a W_0 calculated from the adsorbed species as in the liquid state.

4.1.2. Enthalpies of immersion: comparison with heats of adsorption

The experimental enthalpies of immersion of zeolite ZSM-5 into liquid DCA and BCA at 298 K are, respectively, (in absolute value, the process being exothermic): 54.7 ± 0.8 and 57.7 ± 1.2 J g⁻¹ (gram of zeolite), i.e. 64.4 ± 0.9 and 70.8 ± 1.5 kJ mol⁻¹ (mole of adsorbate). Calculations based on two contributions from Eq. (2), corresponding to both sections of the DA plots (Fig. 2), lead to enthalpies of immersion of 40.0 J g⁻¹ for both DCA and BCA, i.e. 56.3 kJ mol⁻¹ for DCA and 61.8 kJ mol⁻¹ for BCA. These values are much lower than found experimentally. However, if one considers only the section of high pressures extrapolated to low pressures, the calculated values are, respectively, 52.5 and 54.2 J g⁻¹, i.e. 62.9 and 69.5 kJ mol⁻¹, in good agreement with the experimental values. This suggests that in the case of liquids, the micropore filling corresponds to a process reflected by the upper section of the DA plot only.

The integral enthalpies of adsorption of the pure components from the vapour phase near saturation are calculated from the differential enthalpies [10,12]. The corresponding values, 54.6 ± 2.7 kJ mol⁻¹ for DCA and 58.8 ± 2.9 kJ mol⁻¹ for BCA (mole of adsorbate), or 36.5 and 35.3 J g⁻¹ (gram of solid), compared with those calculated from the enthalpies of immersion ($-\Delta_i H + \Delta_{\text{vap}} H$), show differences of 10.0 and 12.0 kJ mol⁻¹. However, they are of the same order of magnitude (slightly smaller and probably due to errors of integration at limits $\theta = 0$ and 1) as calculations based on two contributions from Eq. (2), corresponding to both sections of the DA plots.

These results suggest, that at low pressures the vapours do not see the entire micropore volume

because of a diffusional constraint, as opposed to the liquids, which penetrate into the zeolites under normal atmospheric pressure. Indeed, the study of the adsorption kinetics in the vapour the phase of these compounds, at 298 K and low pressures [10,12], showed particular behaviours, suited to a single-file diffusion process in one-dimensional channels when the guest molecules have dimensions close to those of the channels, as it is the case with many compounds adsorbed in materials with the MFI topology [13].

4.2. Co-adsorption of binary mixtures at 298 K

4.2.1. Solid–liquid equilibrium and enthalpies of immersion

The study of the solid–liquid equilibrium leads to the activity coefficients in the adsorbed state, $\gamma_{\text{SL}}^{\text{a}}$ (BCA) and $\gamma_{\text{SL}}^{\text{a}}$ (DCA), on the basis of the general relation

$$\gamma_{\text{SL}}^{\text{a}}(i) = \gamma_i^{\text{l}} x_i^{\text{l}} / x_i^{\text{a}} \quad (6)$$

Following Fredenslund et al. [11] and with the convention that $x_i = x_{\text{DCA}}$, the activity coefficients are given by

$$\gamma^{\text{l}}(\text{DCA}) = -0.142x^3 + 0.5019x^2 - 0.6027x + 1.2421 \quad (7)$$

$$\gamma^{\text{l}}(\text{BCA}) = -0.0751x^3 + 0.3411x^2 - 0.0623x + 1.005 \quad (8)$$

The fit of the experimental values of $\gamma_{\text{SL}}^{\text{a}}$, shown in Fig. 3, leads to

$$\gamma_{\text{SL}}^{\text{a}}(\text{DCA}) = 0.0663x^3 + 0.0341x^2 - 0.2671x + 1.1668 \quad (9)$$

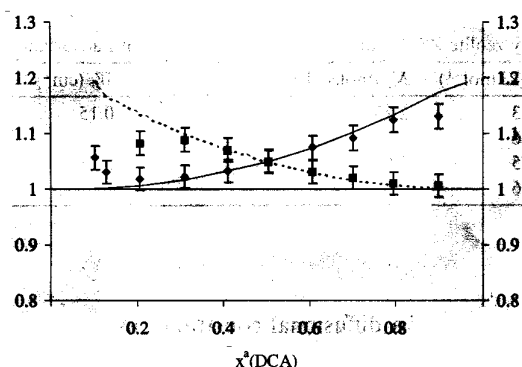


Fig. 3. Activity coefficients of DCA and BCA in the liquid mixtures (curves) and in the adsorbed state (BCA ◆) (DCA ■), at 298 K.

$$\gamma_{\text{SL}}^{\text{a}}(\text{BCA}) = 0.1274x^3 + 0.2871x^2 - 0.0048x + 1.0004. \quad (10)$$

(Note that slightly different expressions are used in the case of thermodynamic treatments involving activity coefficients, as suggested by Guggenheim [14]).

As shown in Fig. 3, in the domain $0.2 < x_{\text{DCA}} < 0.8$ and within experimental uncertainty, the activity coefficients of DCA and BCA are practically the same in the adsorbed phase at complete micropore filling and in the liquid phase, in agreement with the fact that $x_i^{\text{a}} = x_i^{\text{l}}$. It is interesting to point out that this behaviour contrasts with the case of DCA + C₆H₆ mixtures filling the micropores of a typical active carbon at 293 K [3,15]: whereas the liquid mixture is ideal ($\gamma^{\text{l}} = 1$) over the entire range of composition, it appears that $\gamma_{\text{SL}}^{\text{a}}(\text{DCA})$ and $\gamma_{\text{SL}}^{\text{a}}(\text{C}_6\text{H}_6)$ are different from unity. This shows the influence of the adsorbent on the mixture and, in the present case, it suggests that zeolite ZSM-5 does not modify the non-ideality of the DCA + BCA mixture at 298 K.

Following the arguments developed earlier [3], the fact that $\gamma_{\text{SL}}^{\text{a}}(i) = \gamma_i^{\text{l}}$ implies that there should be no excess enthalpy of immersion of ZSM-5 into mixtures of DCA + BCA. For a given composition x^{a} this quantity represents the difference between the experimental enthalpy of immersion and

the linear combination of the enthalpies of immersion into the pure liquids:

$$h_i^{\text{e}}(T; x^{\text{a}}) \text{ J/g} = \Delta_i H_{\text{exp}} - (N_{\text{DCA}}^{\text{a}} V_{\text{m,DCA}}/W_0) \Delta_i H_{\text{DCA}} - (N_{\text{BCA}}^{\text{a}} V_{\text{m,BCA}}/W_0) \Delta_i H_{\text{BCA}}. \quad (11)$$

In this expression, $N_{\text{DCA}}^{\text{a}}$ and $N_{\text{BCA}}^{\text{a}}$ represent the amounts of DCA and BCA adsorbed in the micropores at composition x^{a} . (A small correction due to the wetting of the external surface area can be omitted in the case of zeolites).

It appears, within experimental uncertainty, that $h_i^{\text{e}}(T; x^{\text{a}}) = 0$ over the entire composition range. (In the case of the microporous carbon and DCA + C₆H₆ mixtures, on the other hand, a relatively important excess enthalpy was observed, due to the non-ideality of the adsorbed phase). Immersion calorimetry provides therefore an independent test for self-consistency for the determination of the activity coefficients in the adsorbed state, $\gamma_{\text{SL}}^{\text{a}}$.

4.2.2. Solid–vapour equilibrium

Mixtures of DCA + BCA vapours were adsorbed at three initial compositions of the adsorptive (DCA: 18%, 55%, 67%). In the range of total equilibrium pressures p between 100 and 800 Pa, i.e. in a domain of filling coefficients larger than 0.65, the selectivity diagram $x_{\text{DCA}}^{\text{a}} = f(y_{\text{DCA}})$ shown in Fig. 4 (y_i : mole fraction in the vapour phase) indicates that the selectivity is always in favour of BCA, the more volatile compound. This selectivity is verified by the breakthrough curves [10,12]. For a total equilibrium pressure $p = 400$ Pa corresponding to a micropore filling θ close to 1, the selectivity, classically defined by the ratio:

$$\eta_{\text{DCA/BCA}} = \frac{x_{\text{DCA}}^{\text{a}} y_{\text{BCA}}}{x_{\text{BCA}}^{\text{a}} y_{\text{DCA}}} \quad (12)$$

is around 0.8. This result differs from the case of the liquid–solid system, where it is equal to unity (for any composition, same activity coefficients in both phases).

The integral enthalpies of co-adsorption from the vapour phase as a function of the composition close to the saturation are calculated from the differential enthalpies. Their values show a similar variation with composition as those calculated

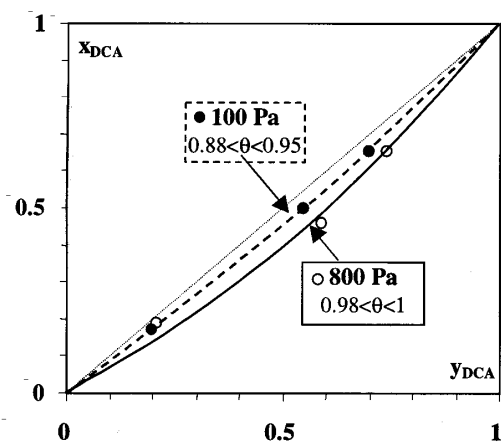


Fig. 4. Diagram of selectivity of DCA + BCA mixture at 298 K.

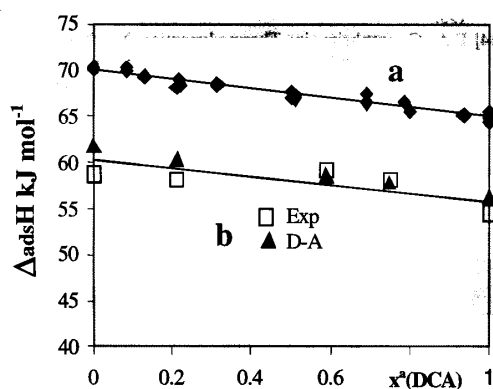


Fig. 5. Integral heats of adsorption for (a) the liquid–solid equilibrium (b) the vapour–solid equilibrium at 298 K, as functions of the average composition x_{DCA} .

from the enthalpies of immersion. However, like the pure compounds, they are lower and similar to those calculated from the DA plots (Fig. 5).

By analogy with the case of microporous carbons [3], the experimental data for co-adsorption of DCA and BCA from the vapour phase can be used to validate the MPD theory. This is done by examining the residual (Eq. 5) for a total of n different experiments. The hypothesis of an IAS,

where $\gamma^a = 1$, leads to $\sigma = 0.05$. On the other hand, if one uses the solid–liquid activity coefficients, $\sigma = 0.03$ (the fit cannot be improved, due to the experimental uncertainty). This indicates that γ_{SL}^a (DCA) and γ_{SL}^a (BCA) can be used as a first and good approximation for the activity coefficients γ_{SG}^a (DCA) and γ_{SG}^a (BCA) when their vapour mixtures are adsorbed at $\theta > 0.65$. This corresponds to the domain where adsorption from the vapour phase and the liquid phase (immersion) are in agreement.

In agreement with the results reported for other systems [3], it appears that for a given composition x^a the activity coefficients in the adsorbed state $\gamma^a(x^a)$ can be approximated by the coefficients $\gamma_{SL}^a(x^a)$. This approximation should be valid at least for degrees of micropore filling $\theta \geq 0.4$. It follows that the predictions based on MPD can also be greatly improved in the case of zeolites, but the problem of the 'a priori' determination of the activity coefficients γ_{SL}^a still remains. However, from the recent work of Berti et al. on selected zeolites, [16] it appears that predictions should be possible. By analogy with the work of Fredenslund et al. [11] on liquid mixtures, the former used a technique based on increments taking into account the chemical composition of the adsorbate and the adsorbent. Although limited to a few cases, this approach seems promising and its combination with MPD would provide a useful tool for the prediction of binary adsorption in microporous solids.

However, for adsorption from the vapour phase, ZSM-5 presents selectivity in favour of BCA. One may postulate that this selectivity results from the adsorption process at low pressures and corresponding to the first step in the DA plot. It probably reflects structural kinetics, which do not affect the liquids penetrating into the pores under atmospheric pressure.

5. Conclusions

The present study shows that the co-adsorption of mixtures of 1,2-dichloroethane + 1-bromo,2-chloroethane by zeolite ZSM-5 at ambient temperature is different in the liquid and the vapour

phases. In the liquid phase, ZSM-5 shows no selectivity, as opposed to the vapour phase where it favours the adsorption of the more volatile compound, 1-bromo,2-chloroethane. This is probably due to differences in adsorption kinetics at low pressures, conditioned by the structure of the zeolite.

Dubinin's theory, combined with enthalpies of immersion, is a very good approach for the study of the adsorption process in zeolites. One obtains a good agreement between the experimental and the calculated enthalpies of immersion of ZSM-5 into the pure liquids. In the case of the vapour mixtures adsorbed at $\theta > 0.65$, the use of the activity coefficients derived from the solid-liquid equilibrium improves the predictions of the MPD approach. However, it is not possible to predict the experimental selectivity, probably due to a specific kinetic behaviour at low pressures.

References

- [1] A. Lavanchy, M. Wirz, F. Stoeckli, *Adsorpt. Sci. Technol.* 13 (1996) 537.
- [2] F. Stoeckli, D. Wintgens, A. Lavanchy, M. Stoeckli, *Adsorpt. Sci. Technol.* 13 (1997) 677.
- [3] F. Stoeckli, G. Couderc, D. Wintgens, A. Lavanchy, P. Girardin, *Adsorpt. Sci. Technol.* 18 (2000) 581.
- [4] A.L. Myers, J.M. Prausnitz, *AIChE J.* 11 (1965) 121.
- [5] D.P. Valenzuela, A.L. Myers, *Adsorption Equilibrium Data Handbook*, Prentice Hall, New York, 1989, pp. 206–212.
- [6] M.M. Dubinin, in: D.A. Cadenhead (Ed.), *Progress in Surface and Membrane Science* 9, Academic Press, New York, 1975, pp. 1–70.
- [7] M.M. Dubinin, *Carbon* 27 (1988) 457.
- [8] F. Stoeckli, in: J. Patrick (Ed.), *Porosity in Carbons – Characterization and Applications*, Arnold, London, 1995, pp. 67–92.
- [9] B. Clausse, B. Garrot, C. Cornier, C. Paulin, M-H. Simonot-Grange, F. Boutros, *Micropor. Mesopor. Mater.* 25 (1998) 169.
- [10] B. Garrot, Thesis, Université de Bourgogne, Dijon, France, 2000.
- [11] A. Fredenslund, J. Gmehling, P. Ramussen, *Vapour-Liquid Equilibria using UNIFAC*, Elsevier, Amsterdam, 1997, pp. 27–38.
- [12] M.-H. Simonot-Grange, B. Garrot, *Langmuir* 17 (2001) 8188.
- [13] L. Song, V.C. Rees, *Micropor. Mesopor. Mater.* 41 (2000) 193.
- [14] E.A. Guggenheim, in: *Thermodynamics*, North Holland, Amsterdam, 1967, p. 191.
- [15] A. Blackburn, J.J. Kipling, D.A. Tester, *J. Chem. Soc.* (1957) 2373.
- [16] C. Berti, P. Ulbig, A. Burdorf, J. Seippel, S. Schulz, *Langmuir* 15 (1999) 6035.

7. Abstract

“ Study of binary adsorption by non-porous and porous carbons ”

As shown by Lavanchy et al., the binary adsorption of vapours by microporous solids can be described by a combination of the theories of Myers and Prausnitz and of Dubinin. The new approach called MPD theory provides a useful basis for the calculations and leads to the prediction of the composition x^a , if one assumes an ideal adsorbed state (IAS). However, as pointed out by Stoeckli *et al.* (1997, 2000), the predictive power of MPD is still limited by the non-ideality of the adsorbed phase.

This means that relatively important deviations may be observed in the region of Henry's law and sometimes beyond. At present, no 'a priori' prediction can be made for the activity coefficient γ_i^a of species 'i' in the adsorbed state, with the exception of certain systems involving specific zeolites (Berti *et al.* 1999). However, the adsorption of benzene + 1,2-dichlorethane mixtures by a typical active carbon at 293 K, from the vapour and the liquid phases (Stoeckli *et al.* 1997, 2000), suggests that the activity coefficients in the adsorbed state, $\gamma_i^a = \gamma_i^a(T; x_i^a)$ are very close to those measured for the solid-liquid equilibrium, γ_{iLS}^a . This corresponds to the complete filling of the micropores ($\theta = 1$) and a composition x_i^a of the benzene and 1,2-dichloroethane in the range $0.05 < x_i^a < 1$ and for the degrees of micropore filling $\theta > 0.3$.

In this work, the results of two more systems of non-ideal liquid mixtures, tetrachloromethane + chlorobenzene and cyclohexane + chlorobenzene, respectively adsorbed by active carbons U02 and U03 are reported and confirm this hypothesis on activity coefficient γ_i^a .

Two systems benzene + 1,2-dichlorethane and cyclohexane + chlorobenzene adsorbed by carbon black N234G are reported and show activity coefficients γ_i^a similar to those obtained for active carbon.

For binary adsorption on active carbons and graphitized carbon blacks, activity coefficients can also be calculated by an iterative method. The results obtained

confirm the hypothesis of taking the activity coefficient of the liquid-solid equilibrium i.e $\gamma_i^a = \gamma_{iLS}^a$.

The adsorption of benzene + 1,2-dichlorethane mixtures by zeolite UC13X at 293 K and of 1-bromo,2-chloroethane +1,2-dichlorethane mixtures by zeolite ZSM-5 at 298 K, from the vapour and the liquid phases, show that the MPD theory can be used to predict binary adsorption. The calculated fraction x^a also depends on the ideality or non-ideality of the adsorbed phase. In this case, the hypothesis $\gamma_i^a = \gamma_{iLS}^a$ for activity coefficients is only applicable for a micropore filling $\theta > 0.7$ (adsorption by UC13X) and $\theta > 0.95$ (adsorption by ZSM-5). We suggest that in the case of zeolites, the activity coefficient γ_i^a could also depend on the degree of micropore filling. Experiments with given degree of micropore filling could confirm this approach.

8. Bibliographie

-
- [1] N.K. Chaney, A.B. Ray and A. St John, *Industrial and engineering chemistry*, **15**, 1244-1255, 1923.
- [2] H. Jankowska, A. Swiatkowski, J. Choma, "Active carbon", military technical academy, Warsaw Poland T.E T.J Kemp, 1991.
- [3] J-B Donnet, R.C. Bansal, M-J. Wang, "Carbon Black 2nd edition revised and expanded", Marcel Dekker, inc 1993.
- [4] B. Garrot, "Influence de la structure zéolithique de type MFI et FAU sur le processus d'adsorption/coadsorption de composés organiques chlorés-bromés", Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Dijon, 2000.
- [5] R. C. Bansal, J.-B. Donnet, F. Stoeckli, "Active Carbon", Marcel Dekker, New York, chap I, 1988.
- [6] R. C. Bansal, J.-B. Donnet, F. Stoeckli, "Active Carbon", Marcel Dekker, New York, chap III, 1988.
- [7] J.V. Smith, *Zeolites*, **4**, 309-310, 1984.
- [8] L. Puppe, *Chemie in unserer Zeit.*, **4**, 117-127, 1986.
- [9] W. Rudzinski et al., *Langmuir*, **13**, 1095-1103, 1997.
- [10] R. Goyal, A.N. Fitch and H. Jobic, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 2878-2884, 2000.
- [11] A.S.T.M. D1765, *Annual book of ASTM Standards*, Vol. 9.01, 135, 1990.
- [12] P.W. Atkins, "Physical Chemistry", 5th Edition, Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [13] A.D. Crowell, "The Solid-Gas Interface volume I", Edward Arnold Ltd, London, 1967.
- [14] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", 2nd Edition, Academic Press, London, 1982.
- [15] International Union of Pure and Applied Chemistry, *Pure & Appl. Chem.*, **57**, 4, 603-619, 1985.
- [16] P.L. Llewellyn et al., *Langmuir*, **9**, 1852-1856, 1993.

- [17] H. Thamm, *J.Phys.Chem.*, **91**, 8-11, 1987.
- [18] O. Talu et al., *J.Phys.Chem.*, **93**, 7294-7298, 1989.
- [19] S. Brunauer, L.E. Copeland, D.L. Kantro, “*The Solid-Gas Interface volume I*”, Edward Arnold Ltd, London, 1967.
- [20] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361-1403, 1918.
- [21] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309-319, 1938.
- [22] M. Polanyi, *Verh. Deut. Physik. Ges.*, **16**, 1012, 1914 ; *ibid*, **18**, 55, 1920 ; *Z. Elektrochem.*, **26**, 370, 1920 ; *Z. Physik*, **2**, 111, 1920.
- [23] M.M. Dubinin, E.D. Zaverina, L.V. Radushkevich, *Zh. Fiz. Khim.*, **21**, 1351, 1947.
- [24] F. Stoeckli, *Carbon*, **36**, 363-368, 1998.
- [25] G.O. Wood, *Carbon*, **39**, 343-356, 2001.
- [26] M.M. Dubinin and E.D. Zaverina, *Izvest. Akad. Nauk SSSR*, **11**, 5, 4, 373, 1971.
- [27] M.M. Dubinin and H.F. Stoeckli, *J. Colloid and Interface Science*, **75** (1), 34-42, 1980.
- [28] F. Stoeckli, in J. Patrick (Ed.), “*Porosity in Carbons-Characterization and Applications*”, Edward Ltd, London, 1995.
- [29] M.G. Kaganer, *Proceedings of the USSR Academy of sciences*, **116**, 603, 1957.
- [30] D. Hugi–Cleary and F. Stoeckli, *Carbon*, **38**, 1309-1313, 2000.
- [31] E.A. Guggenheim, “*Thermodynamics*”, North Holland, p. 191, 1967.
- [32] H.F. Stoeckli and F. Kraehenbuehl, *Carbon*, **19**, 353-356, 1981.
- [33] F. Stoeckli, D. Hugi–Cleary and T. Centeno, *J. Eur. Cer. Soc.*, **18**, 1177-1185, 1998.
- [34] I.S. Gradshteyn, I.M. Ryzhik, *Tables of Integrals, Series and Products*, Academic Press, New York, p 940, 1984.
- [35] H. F. Stoeckli and F. Kraehenbuehl, *Carbon*, **22**, 297-299, 1984.

-
- [36] J. H. Clint, *J. C. S. Faraday I*, 1320-1334, 1973.
- [37] A.L. Myers, J.M. Prausnitz, *AIChE J.* **11**, 121-131, 1965.
- [38] D.P. Valenzuela and A.L. Myers, “*Adsorption Equilibrium Data Handbook*”, Prentice Hall, New York, 1989.
- [39] A. Lavanchy, M. Stöckli, C. Wirz, and F. Stoeckli, *Adsorp. Sci. Technol.* **13**, 537-545, 1996.
- [40] F. Stoeckli, communication à paraître 2003.
- [41] R.H. Ottewill, C.H. Rochester, A.L. Smith, “*Adsorption from solution*”, Academic Press Inc, London, 1983.
- [42] F. Stoeckli, D. Wintgens, A. Lavanchy and M. Stöckli, *Adsorp. Sci. Technol.* **15**, 677-683, 1997.
- [43] A. Fredenslund, J. Gmehling, P. Rasmussen, “*Vapour-Liquid Equilibria using UNIFAC*”, Elsevier, Amsterdam, 1977.
- [44] J.J. Kipling and D.A. Tester, *J. Chem. Soc.*, 4123-4133, 1952.
- [45] A. Blackburn, J.J. Kipling, D.A. Tester, *J. Chem. Soc.*, 2373-2379, 1957.
- [46] J.J. Kipling, “*Adsorption from solutions of non-electrolytes*”, Academic Press Inc, London, 1965.
- [47] R. Van der Vaart et al, *Adsorption*, **6**, 311-323, 2000.
- [48] H.C. Van Ness, *I&EC Fundamentals*, Washington D.C , 464-473, 1968.
- [49] D.S Abrams, J.M. Prausnitz, *AIChE J.* **21**, 117-126, 1975).
- [50] F. Stoeckli, G. Couderc, A. Lavanchy D. Wintgens, and P. Girardin, *Adsorp. Sci. Technol.*, **18**, 581-589, 2000.
- [51] J.A. Roddick and W.B. Bunger, “*Organic Solvents 3rd Edition*”, Wiley&sons, Inc, 1970.
- [52] J.W Mc Bain and A.M. Bakr, *J. Amer. Chem. Soc.*, **48**, 690, 1926.
- [53] D. Wintgens, “*Description de l’adsorption mixte, par les charbons nanoporeux, de vapeurs correspondant à des liquides miscibles et immiscibles*”, Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, Neuchâtel, 1999.

- [54] F. Stoeckli, G. Couderc, R. Sobota, A. Lavanchy, *Adsorp. Sci. Technol.*, **20**, 189-197, 2001.
- [55] ‘‘Vorschrift für Isothermenbestimmung mittels Headspace-Gaschromatographie; Benzol auf Aktivkohle; Messtemperatur 20°C’’, Laboratorium Spiez, CH-3700 Spiez, 1997.
- [56] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, ‘‘Tables of Spectral Data for structure determination of organic compounds’’, Springer Verlag, New York, 1989.
- [57] A. Coulson *et al.*, *Trans. Faraday. Soc.* **44**, 636, 1948.
- [58] C. Berti, P. Ulbig and S. Shulz, *Adsorption*, **6**, 79-91, 2000.
- [59] D.H. Everett, ‘‘Adsorption from solution’’, Academic Press Inc, London, 1983.
- [60] D. Wintgens, A. Lavanchy and F. Stoeckli, *Adsorp. Sci. Technol.*, **17**, 761-769, 1999.
- [61] F. Stoeckli and D. Huguenin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 737-740, **88**(5), 1992.
- [62] B. Bucezk, A. Swiatkowski and J. Gorowek, *Carbon*, **33**, 129-134, 1995.
- [63] J. Seippel, P. Ulbig and S. Shulz, *J. Chem. Eng. Data*, **45**, 780-783, 2000.
- [64] S. Rho, J-K. Park and J-D. Kim, *Chem. Eng. Comm*, **88**, 1-10, 1990.
- [65] E.S. Jakubov and O.G. Larionov, *Adsorp. Sci. Technol.*, **16**, 547-556, 1998.
- [66] A.L. Myers, *AIChE J.*, **29**, 4, 691-693, 1983.
- [67] E. Buss, *Gas Sep. Purif.*, **9**, 189-197, 1995.
- [68] J. Michalek, J. Zajac and W. Rudzinski, *Langmuir*, **6**, 1505-1511, 1990
- [69] M-H. Simonot and B. Garrot, *Langmuir*, **17**, 8188, 2001.
- [70] B. Garrot, G. Couderc, M-H. Simonot and F. Stoeckli, *Microporous and Mesoporous materials*, **52**, 199-206, 2002.
- [71] J. Narkiewicz-Michalek, P. Szabelski and W. Rudzinski, *Langmuir*, **15**, 6091-6102, 1999.
- [72] C. Berti *et al.*, *Langmuir*, **15**, 6035-6042, 1999.

- [73] P. Rebstein, “*Contribution à l’étude de l’adsorption et de la désorption de vapeurs organiques par les charbons actifs en régime de pressions variables*”, Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, Neuchâtel, 1992.
- [74] D. Huguenin, “*Caractérisation des charbons actifs par des techniques d’adsorption et de calorimétrie combinées*”, Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, Neuchâtel, 1992.
- [75] S. Ionnadis and A. Anderko, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 1095-1105, 2000.
- [76] A. Slasli, “*Modélisation de l’adsorption par des charbons microporeux : approches théorique et expérimentale*”, Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, Neuchâtel, 2002.
-