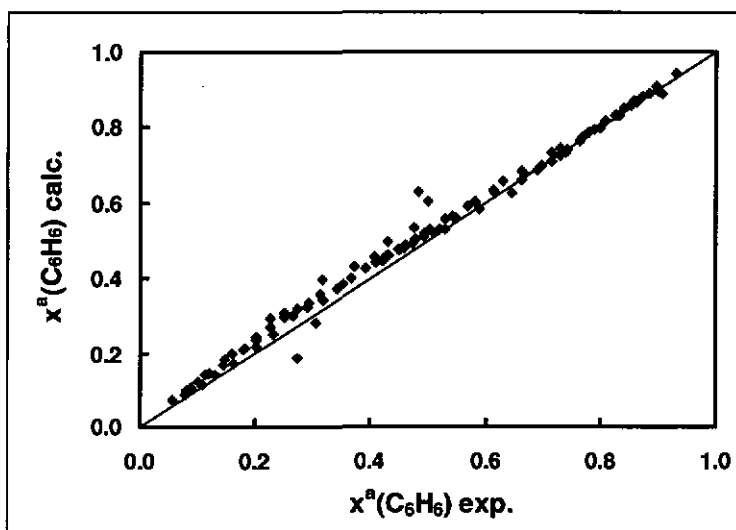


**Description de l'adsorption mixte,
par les charbons nanoporeux,
de vapeurs correspondant à des liquides
miscibles et immiscibles**



Thèse présentée à la faculté des Sciences par

David Wintgens

Chimiste diplômé de l'Université de Bâle
pour l'obtention du titre de
Docteur ès Sciences

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Description de l'adsorption mixte, par les charbons nanoporeux, de vapeurs correspondant à des liquides miscibles et immiscibles

de M. David Wintgens

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES

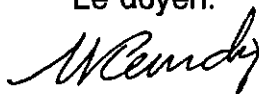
La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel sur le rapport des membres du jury,

MM. F. Stoeckli (directeur de thèse), K. Bernauer,
A. Lavanchy (Spiez) et A. Guillot (Perpignan F)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 1^{er} février 2000

Le doyen:



J.-P. Derendinger

Remerciements

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Fritz Stoeckli de m'avoir accueilli dans son laboratoire et d'avoir proposé ce sujet de thèse. L'intérêt qu'il a porté à mon travail et la confiance qu'il m'a constamment témoignée ont été pour moi très motivants.

J'adresse aussi mes remerciements à Messieurs les Professeurs Klaus Bernauer et André Guillot, ainsi qu'au Dr André Lavanchy, pour leur participation au jury et leurs remarques relatives au manuscrit.

Que soient également remerciés ici, pour leur aide et leur appui, les collaborateurs du groupe "Chimie Physique I". Un merci particulier au Dr Deirdre Hugi-Cleary et à Philippe Girardin, ce dernier pour la contribution directe qu'il a apportée à mon travail dans le cadre de son certificat de Chimie Physique.

Merci enfin à l'Etat de Neuchâtel pour le demi-poste d'assistant qu'il m'a octroyé de 1995 à 2000.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

1. AVANT-PROPOS	1
2. INTRODUCTION	5
2.1. L'ADSORPTION	7
Définition	7
L'adsorption par un solide	7
Les interactions entre le solide et l'adsorbant	7
2.2. LES CHARBONS ACTIFS	9
Propriétés et origine	9
La porosité	10
La surface	10
3. PARTIE THEORIQUE	13
3.1. LES ISOTHERMES D'ADSORPTION GAZ-SOLIDE	15
Définition	15
Classification des isothermes d'adsorption	15
3.2. ADSORPTION D'UN ADSORBANT PUR (1 COMPOSANT)	17
L'équation de Dubinin-Radushkevich	17
L'équation de Dubinin-Astakhov	19
Le multi-DA	22

3.3. L'ADSORPTION MULTIPLE	23
L'équation de Bering–Serpinski	24
La relation de Lewis	26
La théorie de la solution adsorbée idéale	27
L'équation de Myers–Prausnitz–Dubinin	31
L'équation de Myers–Prausnitz–Dubinin–Astakhov.....	32
La co-adsorption indépendante	33
3.4. L'ADSORPTION SOLIDE-LIQUIDE ET LA CALORIMÉTRIE D'IMMERSION	35
L'enthalpie d'immersion	35
Les coefficients d'activité dans la phase adsorbée	37
4. PARTIE EXPERIMENTALE	41
4.1. L'ADSORPTION GAZ-SOLIDE GRAVIMÉTRIQUE (1 COMPOSANT).....	43
Principe	43
Description du montage	43
Préparation d'une expérience	45
Déroulement d'une expérience	46
4.2. L'ADSORPTION MIXTE	46
Généralité	46
Description de la technique Headspace–GC	47
Préparation des échantillons	47
Calibrations	48
Détermination des isothermes	49
Colonnes de séparation utilisées et programme de température	50

4.3. LA CALORIMÉTRIE D'IMMERSION	52
Préparation des ampoules	52
Préadsorption contrôlée de divers adsorbats	53
Le calorimètre de type Tian-Calvet	54
La cellule de mesure	54
Mesure de l'enthalpie d'immersion	55
Calibration du calorimètre	57
4.4. DÉTERMINATION DES ÉQUILIBRES D'ADSORPTION SOLIDE-LIQUIDE ..	58
4.5. CHARBON ACTIF ET LIQUIDES UTILISÉS	58
Charbon actif	58
Liquides	59
5. RESULTATS ET DISCUSSION	61
5.1. VÉRIFICATION DE LA THÉORIE MPD	64
Choix du système	64
Détermination des isothermes individuelles	64
Vérification indirecte des isothermes individuelles	65
Détermination des isothermes mixtes	66
Détermination des coefficients d'activité	71
Introduction des coefficients d'activité dans la théorie MPD	76
Comparaison des coefficients d'activité	77
5.2. APPLICATION DE LA THÉORIE MPDA	78
Choix du système	78

Détermination de l'isotherme d'adsorption de l'acétone	79
Détermination de l'isotherme d'adsorption de l'eau	80
Vérification indirecte des isothermes individuelles	81
Détermination des isothermes mixtes	82
5.3. VÉRIFICATION DE LA THÉORIE DE LA CO-ADSORPTION	
INDÉPENDANTE	86
Choix du système	86
Détermination de l'isotherme d'adsorption de l'eau	86
Vérification indirecte de l'isotherme d'adsorption de l'eau	87
Détermination des isothermes mixtes	88
Analyse des isothermes d'adsorption d'eau en présence d'un adsorbat organique	91
Mise en évidence indirecte de la variation de $E(H_2O)$	95
Introduction d'une énergie E et d'un exposant n variables dans la théorie de la co-adsorption indépendante	97
Comparaison des énergies caractéristiques	98
6. CONCLUSION ET PERSPECTIVES	101
7. ANNEXES	109
Liste des symboles utilisés et définition	111
Propriétés physiques des substances utilisées	114
8. BIBLIOGRAPHIE	117
9. PUBLICATIONS	129

AVANT-PROPOS

1. AVANT-PROPOS

Sous la direction du Professeur Fritz Stoeckli, le laboratoire de Chimie Physique de l'Université de Neuchâtel s'intéresse depuis bientôt 30 ans au phénomène de l'adsorption physique, en particulier par les matériaux carbonés et microporeux.

Les nombreuses recherches effectuées dans ce domaine ont permis d'étendre la théorie de Dubinin à la calorimétrie ainsi qu'à l'adsorption de l'eau et à la filtration en régime dynamique.

Le but de ce travail est de développer – et de tester – les relations nécessaires pour prédire l'adsorption de *deux* et ultérieurement de *plusieurs composants* par un charbon actif. Afin de limiter le nombre d'expériences préliminaires, ces relations devront permettre de simuler les équilibres avec, comme seules données, les isothermes d'adsorption des gaz purs. Ainsi, on n'aura recours qu'à des paramètres connus. Ces relations devront être valables dans un large domaine de température et de pression, et s'appliquer à une large gamme de vapeurs, y compris l'eau.

Ce travail présente un grand intérêt pratique car les modèles décrivant l'adsorption mixte sont indispensables pour la conception des systèmes de séparation de mélanges gazeux par adsorption.

INTRODUCTION

2.1. L'ADSORPTION

Définition

Le terme adsorption désigne l'accumulation d'une (ou de plusieurs) espèces chimiques au voisinage immédiat d'un solide ou d'un liquide.

L'adsorption par un solide

La surface d'un solide représente une discontinuité dans sa structure ; les forces agissant à la surface sont donc insaturées [1]. Par conséquent, lorsque le solide est exposé à un liquide ou à un gaz, les molécules de ce dernier vont s'y attacher sous l'effet d'interactions. L'espèce adsorbée est appelée *adsorbat*, le solide est l'*adsorbant*.

Les interactions entre le solide et l'adsorbat

La nature de l'interaction entre l'adsorbat et le solide permet de distinguer deux types d'adsorption [2] :

- 1) L'adsorption physique, ou physisorption : les forces attractives entre l'adsorbat et le solide sont des forces de dispersion (appelées également forces de London). Ces forces, toujours présentes, sont complétées par des forces de Keesom lorsque l'adsorbat et l'adsorbant sont polaires.
- 2) L'adsorption chimique, ou chimisorption. Dans ce cas, il y a formation d'une liaison chimique (généralement covalente) entre l'adsorbat et le solide. La fixation du monoxyde de carbone CO sur les métaux en est un exemple.

Dans le présent travail, le terme *adsorption* désignera l'adsorption physique.

Grâce aux performances croissantes du matériel informatique, il est de nos jours possible de calculer le potentiel d'adsorption d'un gaz par un solide. Il s'agit d'additionner tous les potentiels de paire, déterminés par exemple à l'aide de la fonction (12-6) de Lennard-Jones, entre la molécule adsorbée et les atomes constituant l'adsorbant. La figure 1 représente cette somme en fonction de la distance entre la molécule et la surface.

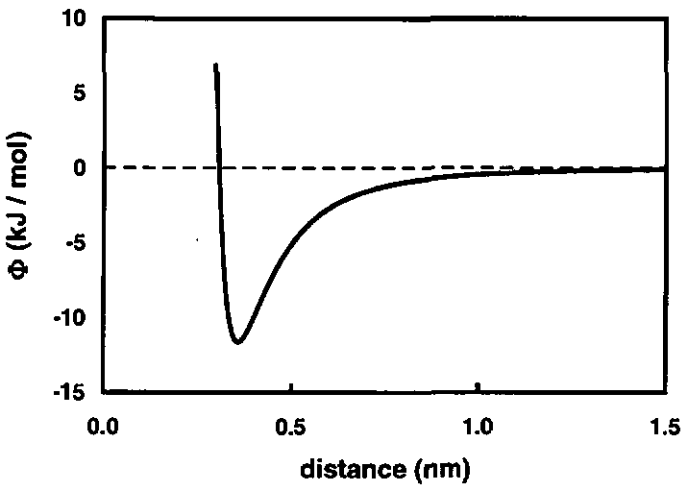


Fig. 1 : Simulation du potentiel d'adsorption Φ d'une molécule de méthane en fonction de sa distance par rapport à une surface de graphite [3].

2.2. LES CHARBONS ACTIFS [4]

Propriétés et origine

Les charbons actifs sont des matériaux constitués essentiellement de carbone amorphe. On peut se les représenter macroscopiquement par un amas de copeaux, comme le montre l'illustration ci-dessous (Figure 2).

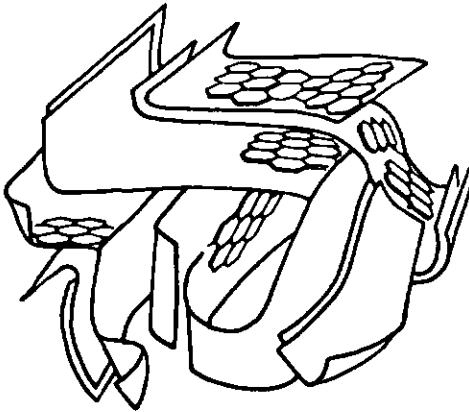


Fig. 2 : Représentation schématique de la microstructure d'un charbon actif [5].

Leurs grandes surfaces spécifiques effectives (jusqu'à $800 - 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) et une microporosité importante (jusqu'à $1 \text{ cm}^3/\text{g}$) en font de très bons adsorbants. Ils sont obtenus par la carbonisation de substances à forte teneur en carbone telles que du bois, des noyaux d'olive, etc. suivie d'une activation. Pour plus de sélectivité et de reproductibilité dans la fabrication des charbons actifs, on préfère de nos jours procéder à une décomposition thermique sous atmosphère inerte suivie d'une activation à l'aide d'un oxydant (gazeux, liquide ou même solide).

La porosité

Un pore est une cavité à la surface d'un solide dont la profondeur est supérieure à la largeur.

L'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) classe les pores en fonction de leur largeur : [6]

Les micropores, plus récemment appelés *nanopores*, ont une largeur inférieure à 2 nm.

Les mésopores, ou pores intermédiaires, ont une largeur comprise entre 2 et 50 nm.

Les macropores ont une largeur supérieure à 50 nm.

La surface

Il est possible de décomposer la surface totale d'un charbon actif – aussi appelée surface spécifique – en deux contributions : la surface microporeuse S_{mi} , qui correspond aux parois des micropores, et la surface externe S_e . Cette dernière est constituée essentiellement par les parois des mésopores et des macropores [7].

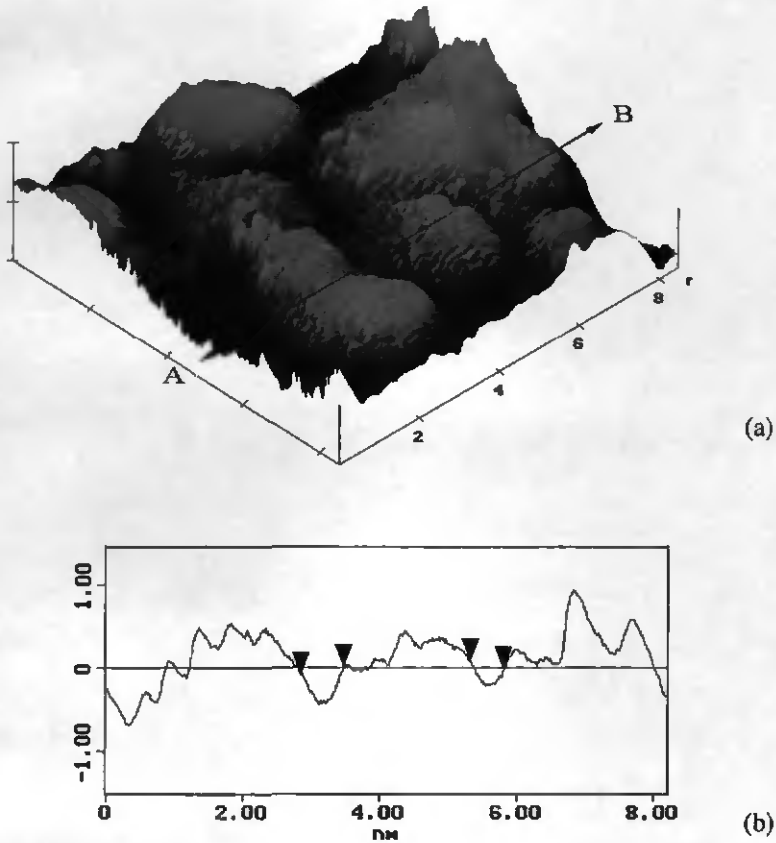


Fig. 3 : (a) Image de la surface du charbon actif CMS obtenue par un microscope à effet tunnel [8]. (b) Profil selon la direction A-B montrant des micropores typiques de 0.85 et 0.65 nm.

PARTIE THEORIQUE

3.1. LES ISOTHERMES D'ADSORPTION GAZ-SOLIDE

Définition

La quantité N_a de gaz adsorbée par un solide dépend essentiellement de 4 facteurs : de la nature du gaz, de sa pression relative p/p_s , de la nature du solide et de la température du système. Ainsi, pour un solide et un gaz donnés, on aura la fonction

$$N_a = f(p/p_s)_T \quad (1)$$

si la température est constante, et

$$N_a = f(T)_p \quad (2)$$

si la pression est constante.

La première relation est appelée une isotherme, la seconde une isobare.

Classification des isothermes d'adsorption

On peut classer la majorité des isothermes expérimentales dans une des six catégories ci-dessous. [6, 9]

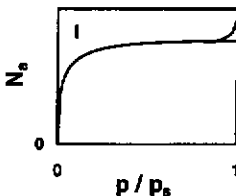


Fig. 4 : Isotherme de type I.

L'isotherme de type I est réversible. Elle est concave : la quantité adsorbée tend vers une valeur limite lorsque la pression relative p/p_s tend vers l'unité. Ce type d'isotherme est caractéristique de solides microporeux à relativement faible surface externe, tels que les charbons actifs et les zéolites.

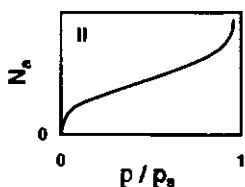


Fig. 5 : Isotherme de type II.

L'isotherme de type II est réversible. Elle caractérise typiquement un solide non-poreux ou macroporeux, avec une capacité d'adsorption multicouche qui n'est pas limitée par un quelconque paramètre volumique.

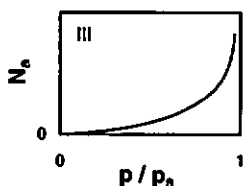


Fig. 6 : Isotherme de type III.

L'isotherme de type III est réversible également. Elle est convexe : les interactions adsorbat-adsorbat y jouent un rôle beaucoup plus important que les interactions adsorbant-adsorbat.

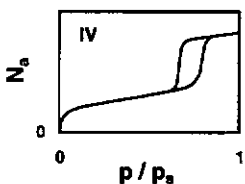


Fig. 7 : Isotherme de type IV.

La principale caractéristique de l'isotherme de type IV est son hystérèse, associée à la condensation de l'adsorbat dans les mésopores. La partie initiale de cette isotherme est identique à la partie correspondante de l'isotherme de type II.

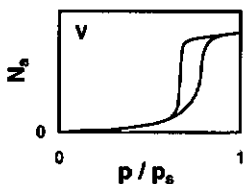


Fig. 8 : Isotherme de type V.

Le type V, comme le type III, reflète une interaction adsorbat-adsorbant plus faible que l'interaction adsorbat-adsorbat.

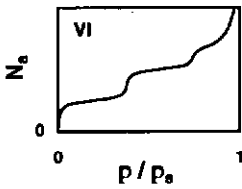


Fig. 9 : Isotherme de type VI.

L'isotherme de type VI présente des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène. A chacune des marches correspond une monocouche adsorbée. Par conséquent, la hauteur de celles-ci reste à peu près constante.

3.2. ADSORPTION D'UN ADSORBAT PUR (1 COMPOSANT)

L'équation de Dubinin-Radushkevich

Se basant sur le potentiel thermodynamique de Polanyi [10],

$$A = -\Delta G = RT \ln (p/p_0) \quad (3)$$

où R est la constante des gaz parfaits et T la température, Dubinin et Radushkevich ont proposé en 1947 une relation permettant de décrire l'adsorption de molécules organiques par un charbon actif [11, 12]. Elle prend la forme (équation de Dubinin-Radushkevich, DR)

$$N_a = N_{a0} \exp \left[-B \left(\frac{T}{\beta} \right)^2 \log^2 (p_s/p) \right] \quad (4)$$

N_{a0} est la quantité limite que le charbon peut adsorber. La constante structurale B dépend du charbon, ou plus particulièrement de la taille

moyenne de ses micropores [13]. Le coefficient d'affinité β est une propriété physique de l'adsorbat. Par convention :

$$\beta(\text{C}_6\text{H}_6) \equiv 1 \quad (5)$$

Pour les autres substances, β peut être calculé soit par le rapport des volumes molaires V_m [14],

$$\beta = \frac{V_m}{V_m(\text{C}_6\text{H}_6)} \quad (6)$$

soit par le rapport des parachores P [15] :

$$\beta = \frac{P}{P(\text{C}_6\text{H}_6)} \quad (7)$$

avec

$$P = M \frac{\sigma^{1/4}}{\rho} \quad (8)$$

où σ est la tension superficielle, ρ la densité et M la masse molaire du liquide considéré.

La quantité limite N_{a0} est propre à chaque adsorbat. On obtient par contre un volume limite W_0 constant en la multipliant par le volume de l'adsorbat dans l'état condensé $V_m^{(s)}$:

$$W_0 = N_{a0} V_m^{(s)} \quad (9)$$

On en déduit que l'adsorption correspond au remplissage d'un volume limite des micropores. On admet en première et bonne approximation que $V_m^{(a)}$ correspond au volume molaire V_m du liquide à la même température. Formellement, à N_a correspond le volume partiel W :

$$W = N_a V_m \quad (10)$$

Relevons également qu'aux pressions élevées, p doit être remplacé par la fugacité f [16]. Cette correction est particulièrement importante lorsque les pressions sont supérieures à 500 kPa [17]. La relation (3) devient alors :

$$A = -\Delta G = RT \ln (f_s/f) \quad (11)$$

L'équation de Dubinin–Astakhov

En 1971, Dubinin et Astakhov ont généralisé la relation (4) pour l'appliquer, entre autres, à l'adsorption de vapeurs par les zéolithes [18]. Par l'introduction d'un exposant n variable, on obtient l'équation de Dubinin–Astakhov (DA) :

$$N_a = N_{a0} \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^n \right] \quad (12)$$

L'exposant n peut varier de 1 à 7. Dans le cas des charbons microporeux, il est normalement compris entre 1.5 et 3, la valeur $n = 2$ étant la plus fréquente (DR).

La relation (12) peut être linéarisée sous la forme :

$$\ln(N_a) = \ln(N_{a0}) - \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^n \quad (13)$$

En représentant graphiquement le logarithme naturel de la quantité adsorbée en fonction de $(A/\beta)^n$, on obtient une section linéaire dont l'ordonnée à l'origine et la pente correspondent respectivement à $\ln(N_{a0})$ et à $1/E_0^n$. La figure 10 représente le cas pour l'adsorption du gaz CO_2 par le charbon actif F-02 à 293.15 K.

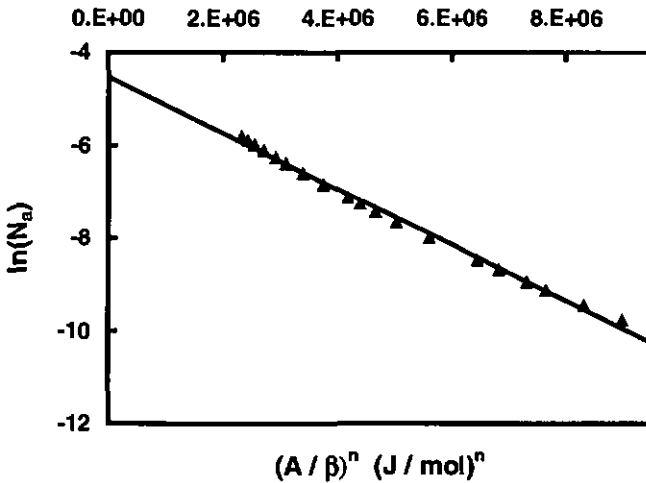


Fig. 10 : Représentation DA avec $n = 1.47$ de l'isotherme d'adsorption du gaz carbonique CO_2 par le charbon actif F-02 à la température de 293.15 K.

Récemment, une analyse mathématique a montré que la relation (12) est sigmoïde [19], la position de son point d'inflexion dépendant de l'énergie

$E = \beta E_0$ (Fig. 11). Cette propriété permet d'inclure dans la théorie de Dubinin l'isotherme d'adsorption de l'eau par les charbons actifs ordinaires.

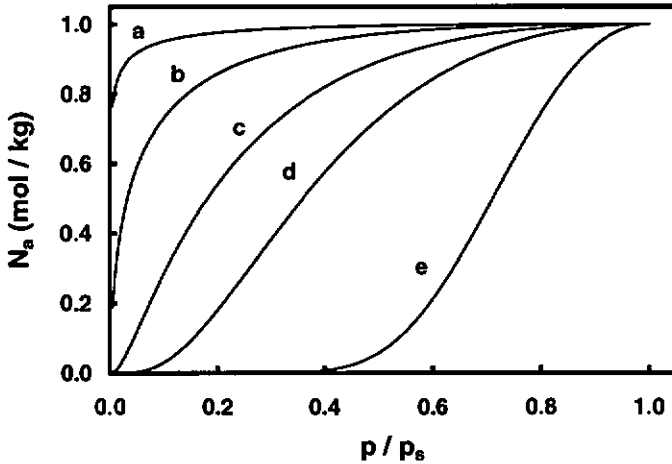


Fig. 11 : Isotherme théorique correspondant à l'équation DA (12), avec $T = 293$ K, $N_{a0} = 1$ mol/kg, $n = 2$ et $E = \beta E_0$ égal à 25 (a), 10 (b), 5 (c), 3 (d) et 1 (e) kJ/mol.

Une isotherme de type 1, dont l'énergie vaut typiquement 20 kJ/mol pour le benzène, possède un point d'inflexion se trouvant à des pressions relatives trop basses pour être observé expérimentalement. Par contre, une faible énergie (de 1 à 2 kJ/mol) conduit à un point d'inflexion parfaitement identifiable et caractéristique d'une isotherme de type V. L'exposant n reflète la pente de l'isotherme au point d'inflexion de l'isotherme, comme l'illustre la figure 12.

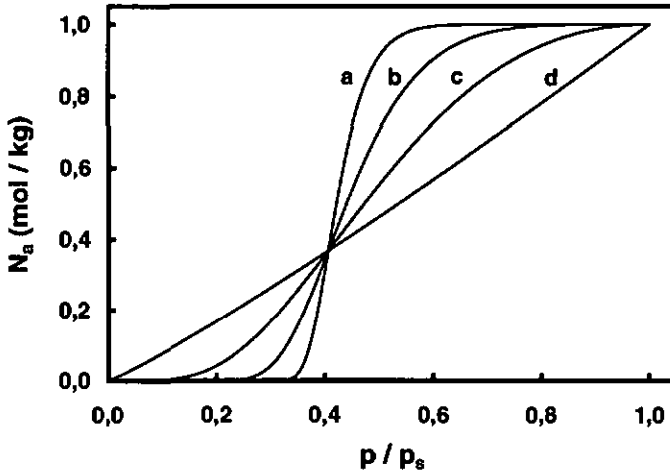


Fig. 12 : Isotherme théorique correspondant à l'équation DA (12), avec $T = 293 \text{ K}$, $N_{a0} = 1 \text{ mol/kg}$, $E = \beta E_0 = 2.2 \text{ kJ/mol}$ et n égal à 8 (a), 4 (b), 2 (c) et 1 (d).

Le multi-DA

Les isothermes de type II, IV ou VI, impossibles à décrire par une seule équation DA, peuvent être considérées comme une somme d'équations DA. Ce modèle s'exprimera formellement par (équation dite du multi-DA, abrégée MDA) [20] :

$$\text{MDA} = \sum_i \text{DA}_i \quad (14)$$

Ainsi, les isothermes d'eau du type IV peuvent être décomposées en deux isothermes, l'une de type I, qui correspond à des sites de Langmuir, l'autre de type V [21, 22, 23].

La relation (12) devient :

$$N_a = N_{a0} \left\{ (1 - \phi) \exp \left[- \left(\frac{A}{E_1} \right)^{n_1} \right] + \phi \exp \left[- \left(\frac{A}{E_2} \right)^{n_2} \right] \right\} \quad (15)$$

Les indices 1 et 2 correspondent aux contributions de type I et V de l'isotherme totale. ϕ est la fraction adsorbée selon une isotherme de type V. Un exemple est montré dans la figure 13.

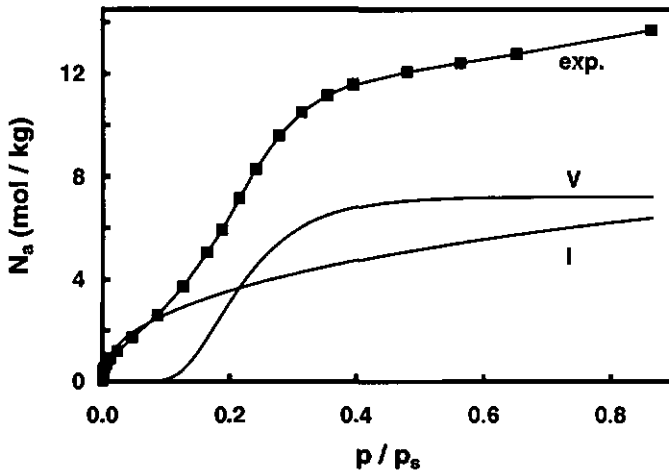


Fig. 13 : Isotherme d'adsorption de l'eau par le charbon actif CMS-ox à 293 K, et sa décomposition en contributions de types I et V.

3.3. L'ADSORPTION MULTIPLE

Bien que les applications pratiques de l'adsorption de mélanges gazeux soient plus nombreuses et économiquement plus importantes que celles de l'adsorption de gaz purs, les connaissances dans ce domaine ont progressé

moins rapidement. De plus, en raison des difficultés théoriques présentées par le problème de l'adsorption multiple, les auteurs se sont fréquemment limités à deux composants. Dans ce cas, le système d'équations à résoudre est :

$$N_{a1} = f_1(p_1, p_2) \quad \text{et} \quad N_{a2} = f_2(p_1, p_2) \quad (16)$$

les indices 1 et 2 désignant les adsorbats 1 et 2.

L'équation de Bering-Serpinski [24, 25, 26, 27]

Dans les années 50, Bering et Serpinski étudient l'adsorption de mélanges gazeux. Après avoir vérifié que les isothermes d'adsorption des composants individuels peuvent être décrites par l'équation DR (4), ils proposent une équation prévoyant le volume microporeux que l'adsorption simultanée des i composants du mélange remplira. Cette relation est une extension empirique de l'équation DR (4),

$$W = \sum_i N_{ai} V_{mi} = W_0 \exp \left[-B \left(\frac{T}{\sum_i x_i^a \beta_i} \right)^2 \sum_i x_i^a \log^2 (p_{si}/p_i) \right] \quad (17)$$

où p_{si} est la pression partielle du composant i dans le mélange liquide dont les vapeurs ont la même composition que celles au-dessus de l'adsorbant (la connaissance des diagrammes de phase est donc nécessaire). x_i^a est la fraction molaire du composant i dans la phase adsorbée définie par :

$$x_i^a = \frac{N_{ai}}{\sum_i N_{ai}} = \frac{N_{ai}}{N_{\text{tot}}} \quad (18)$$

Dans la formulation moderne, correspondant à l'équation DA (12), la relation (17) devient :

$$W = \sum_i N_{ai} V_{mi} = W_0 \exp \left[- \left(\frac{\sum_i x_i^a RT \ln(p_{si}/p_i)}{\sum_i x_i^a E_0 \beta_i} \right)^n \right] \quad (19)$$

Pour un mélange binaire, il s'agit de trouver une équation auxiliaire permettant de calculer N_{a1} et N_{a2} à partir de p_1 et de p_2 . Bering et Serpinski proposent d'utiliser la relation semi-empirique de Lewis [28] :

$$\frac{N_{a1}}{N_{a1}^0} + \frac{N_{a2}}{N_{a2}^0} = 1 \quad (20)$$

que l'on peut également écrire sous la forme :

$$\frac{x_1^a}{N_{a1}^0} + \frac{x_2^a}{N_{a2}^0} = \frac{1}{N_{a1} + N_{a2}} = \frac{1}{N_{a12}} \quad (21)$$

Dans cette expression, N_{ai}^0 représente la quantité du composant i adsorbée à partir du gaz pur lorsque sa pression vaut $p_{i2} = p_1 + p_2$.

Les équations (19) et (20) ont été appliquées aux mélanges $C_2H_5Cl + (C_2H_5)_2O$ et $(C_2H_5)_2O + CH_3Cl$ à différentes températures inférieures aux températures critiques. Les écarts entre les valeurs calculées et expérimentales n'excédaient pas 4%. Les équations (19) et (20) n'ont pas permis l'étude du système $C_2H_5Cl + H_2O$, les isothermes d'adsorption d'eau n'étant pas décrites par l'équation DR (4).

La relation de Lewis

Si la relation de Lewis (20) a été découverte empiriquement, Lee [29] lui a trouvé une justification théorique. A la pression $p_{12} = p_1 + p_2$, on peut définir V_{mm} , le volume molaire du mélange adsorbé par :

$$V_{mm} = \frac{W_0}{N_{a12}} = \frac{W_0}{N_{a1} + N_{a2}} \quad (22)$$

De la même manière, le volume molaire du composant i adsorbé à partir du gaz pur à la même pression p_{12} vaut :

$$V_{mi}^0 = \frac{W_0}{N_{ai}^0} \quad (23)$$

Les deux équations (22) et (23) ci-dessus supposent que les molécules adsorbées occupent la totalité du volume microporeux, et ce quelle que soit la pression. Dans ces conditions, les volumes molaires sont plus grands qu'à l'état liquide et, de plus, il ne sont pas constants.

En admettant que les volumes molaires individuels restent constants lors du mélange, on peut écrire :

$$V_{mm} = \sum_i x_i^a V_{mi}^0 \quad (24)$$

En divisant (24) par V_{mm} , puis en y introduisant (18), (22), et (23), on arrive à la relation de Lewis (20).

La théorie de la solution adsorbée idéale [17, 30, 31]

Si l'on considère la phase adsorbée comme un film d'épaisseur finie séparant le solide de la phase gazeuse, on peut lui appliquer les équations fondamentales de la thermodynamique classique. Ainsi, en substituant la pression p par la pression d'étalement π qui est son équivalent bi-dimensionnel, et le volume V par la surface A , on obtient des équations d'état semblables à celles des fluides. Les changements d'énergie interne dU et d'énergie libre de Gibbs dG s'écrivent par exemple :

$$dU = TdS - \pi dA + \sum \mu_i dn_i \quad (25)$$

et
$$dG = -SdT + Ad\pi + \sum \mu_i dn_i \quad (26)$$

où S est l'entropie et μ le potentiel chimique. La pression d'étalement π définie à l'aide de l'équation (25), est une grandeur thermodynamique très importante. Dans notre cas, elle correspond à la différence entre la tension de surface de l'adsorbant propre σ^0 et sa tension de surface σ lorsqu'il est recouvert ; elle est donc toujours positive :

$$\pi = \sigma^0 - \sigma \quad (27)$$

Lorsque la température est constante, (26) devient :

$$A d\pi = \sum n_i d\mu_i \quad (28)$$

Cette relation porte le nom d'isotherme de Gibbs. L'adsorption d'un gaz pur au comportement idéal s'écrira par conséquent :

$$A d\pi = N_a RT \ln(p) \quad (29)$$

ou

$$\frac{\pi A}{RT} = \int_0^p \frac{N_a}{p} dp = \psi \quad (30)$$

La relation (30) peut être utilisée pour calculer la pression d'étalement à partir de l'isotherme d'adsorption du gaz pur.

L'équilibre d'adsorption pour le composant i d'un mélange implique que le potentiel chimique de la phase gazeuse μ_i^g soit égal au potentiel chimique de la phase adsorbée μ_i^a , donc :

$$\mu_i^g = g_i^0(T) + RT \ln(p_i) \quad (31)$$

$$\mu_i^a = g_i^0(T) + RT \ln(p_i^0) + RT \ln(\gamma_i^a x_i^a) \quad (32)$$

La fonction $g_i^0(T)$ est l'énergie molaire libre de Gibbs du composant i dans l'état gazeux idéal, à la pression d'une atmosphère. p_i^0 représente la pression de la phase gazeuse en équilibre avec l'adsorbat pur i à la température T lorsque la pression d'étalement vaut π . γ_i^a est son coefficient d'activité dans la phase adsorbée. Par conséquent :

$$p_i = x_i^a \gamma_i^a p_i^0 \quad (33)$$

On relèvera l'analogie avec la relation décrivant les équilibres vapeur-liquide ;

$$p_i = x_i^l \gamma_i^l p_{si} \quad (34)$$

où x_i^l est la fraction molaire du composant i dans le mélange liquide et γ_i^l son coefficient d'activité. Dans la relation (34), p_{si} désigne la pression de saturation du liquide i pur à la température de la solution ; il s'agit donc d'une constante indépendante de la composition du mélange. Dans la relation (33), p_i^0 dépend de la pression d'étalement ; elle n'est donc pas constante. Il s'agit d'une différence fondamentale entre ces deux relations.

On parle d'une solution adsorbée idéale (IAS en anglais) dans le cas particulier où les coefficients d'activité sont égaux à 1 sur tout le domaine de composition x . Les relations (32) et (33) se simplifient et conduisent à des relations analogues à la loi de Raoult :

$$p_i = x_i^a p_i^0 \quad (35)$$

Dans une solution adsorbée idéale, toutes les grandeurs extensives peuvent être calculées à partir des valeurs molaires des composants individuels uniquement. Cela revient à dire que la contribution du mélange lui-même est nulle. Ainsi, la surface spécifique occupée par une mole du mélange adsorbé à la pression d'étalement π se calcule à partir des surfaces molaires individuelles a_i^0 :

$$a = \sum_i x_i^a a_i^0 \quad (36)$$

En divisant (36) par

$$A = N_{\text{tot}} a = N_{\text{ai}}^0 a_i^0 \quad (37)$$

on obtient :

$$\frac{1}{N_{\text{tot}}} = \frac{1}{\sum_i N_{\text{ai}}} = \sum_i \frac{x_i^a}{N_{\text{ai}}^0} \quad (38)$$

N_{ai}^0 est la quantité adsorbée à la pression p_i^0 :

$$N_{\text{ai}}^0 = N_{\text{ai}}(T; p_i^0) \quad (39)$$

La similitude de (38) avec la relation de Lewis (21) n'est qu'apparente, N_{ai}^0 étant défini différemment.

Il ressort du choix de l'état de référence que la pression d'étalement π_i^0 ne varie pas lors du mélange. Par conséquent, les intégrales

$$\psi_i^0 = \int_0^{p_i^0} \frac{N_{\text{ai}}^0}{p_i} dp \quad (40)$$

doivent être identiques pour tous les composants adsorbés. Il s'ensuit que :

$$\psi_1^0 = \psi_2^0 = \dots = \psi_i^0 \quad (41)$$

Les relations (35), (38), (40) et (41), combinées à la condition :

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

Constituent la base de la théorie dite de la solution adsorbée idéale.

L'équation de Myers-Prausnitz-Dubinin

Valenzuela et Myers [17] ont utilisé avec succès les expressions de Toth [32] et de Honig [33] comme isothermes locales. Cependant, ces équations contiennent des termes empiriques et dépendant de la température, ce qui limite la prévision de l'adsorption mixte à la température correspondante.

Pour contourner cette limitation, Lavanchy [34] introduit dans (39) la relation de Dubinin-Radushkevich (4) et obtient :

$$N_{si}^0 = \frac{W_0}{V_{mi}} \exp \left[- \left(\frac{RT}{\beta_i E_{oi}} \ln(p_{si} / p_i^0) \right)^2 \right] \quad (43)$$

Cette relation permet de prédire N_{si}^0 sur la base de n'importe quelle isotherme d'adsorption d'un composant pur, même s'il s'agit d'une autre vapeur et d'une autre température. L'intégrale (40) peut ainsi être résolue :

$$\psi_i(p_i^0) = \frac{W_{oi}}{V_{mi}} \frac{\beta_i E_{oi}}{RT} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left\{ \frac{RT}{\beta_i E_{oi}} \ln(p_s / p_i^0) \right\} \right] \quad (44)$$

où erf est la fonction *erreur* définie par [35] :

$$\operatorname{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-t^2} dt \quad (45)$$

Ces équations constituent la première formulation de la théorie dite de Myers–Prausnitz–Dubinin (théorie MPD). Elles ont permis à Lavanchy de calculer avec succès l'adsorption simultanée de vapeurs de tétrachlorure de carbone CCl_4 et de chlorobenzène $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ sur un charbon actif typique. Ces équations ont également été appliquées aux systèmes dynamiques [36]. Les courbes de rupture des systèmes 2-chloropropane + chlorobenzène et tétrachlorure de carbone + chlorobenzène ont ainsi pu être prédites avec une grande précision. Une excellente corrélation entre les courbes de ruptures calculées et expérimentales a également été obtenue pour le système ternaire 2-chloropropane + chlorobenzène + tétrachlorure de carbone [37], sans aucun paramètre d'ajustement entre la théorie et l'expérience.

L'équation de Myers–Prausnitz–Dubinin–Astakhov

La relation DR (4) est un cas particulier de la relation DA (12) où $n = 2$. Dans le cas général, (44) devient [34] :

$$\psi_i(p_i^0) = \frac{W_{oi}}{V_{mi}} \frac{\beta_i E_{oi}}{RT} \frac{1}{n} \Gamma[1/n, \left(\frac{RT}{\beta_i E_{oi}} \ln(p_s / p_i^0) \right)^n] \quad (46)$$

avec :

$$\Gamma[a, u] = \int_u^{\infty} e^{-t} t^{a-1} dt \quad (47)$$

(47) est reliée à la fonction *gamma incomplète* $P(a, u)$ par :

$$1 - P(a, u) = \frac{\Gamma[a, u]}{\Gamma[a]} \quad (48)$$

Il est important de ne pas confondre la fonction *gamma incomplète* avec la fonction *gamma* $\Gamma[a]$ ordinaire :

$$\Gamma[a] = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{a-1} dt \quad (49)$$

A l'aide de ces relations, la théorie de Myers, Prausnitz et Dubinin généralisée (MPDA) devrait donc permettre de simuler l'adsorption simultanée de l'eau (exposant n variable) et d'un composé organique (n voisin de 2), pour autant que les deux liquides soient miscibles.

La co-adsorption indépendante

Si deux liquides sont immiscibles (par exemple l'eau et le benzène), il est probable que la phase adsorbée soit également immiscible. Cette circonstance est confirmée par l'expulsion de l'eau hors du système microporeux des charbon actifs par un composé organique. Les théories

MPD et MPDA, qui sont basées sur des solutions homogènes, ne permettent par conséquent pas la description des équilibres d'adsorption de vapeurs correspondant à des liquides immiscibles. Ainsi, nous avons proposé [38, 39] que chaque vapeur est adsorbée conformément à son équation DA propre, mais que le volume total à disposition de chaque adsorbat est le volume microporeux du charbon actif diminué du volume occupé par l'autre. On écrira donc, pour un composé organique (org) immiscible avec l'eau :

$$W_{\text{org}} = (W_0 - W_{\text{eau}}) \exp \left[- \left(\frac{A_{\text{org}}}{\beta_{\text{org}} E_{0,\text{org}}} \right)^{n_{\text{org}}} \right] \quad (50)$$

et pour l'eau :

$$W_{\text{eau}} = (W_0 - W_{\text{org}}) \left\{ (1 - \phi) \exp \left[- \left(\frac{A_{\text{eau}}}{E_{1,\text{eau}}} \right)^{n_{1,\text{eau}}} \right] + \phi \exp \left[- \left(\frac{A_{\text{eau}}}{E_{2,\text{eau}}} \right)^{n_{2,\text{eau}}} \right] \right\} \quad (51)$$

Cette approche correspond au modèle de la co-adsorption indépendante. Il représente une grande avancée dans la description de la filtration par des systèmes industriels, où il permet de tenir compte de l'humidité de l'air. Comme illustré à la figure 14, la simulation obtenue par Lavanchy [37] de la courbe de rupture du 2-chloropropane dans un air contenant 80% d'humidité a donné des résultats en très bon accord avec l'expérience.

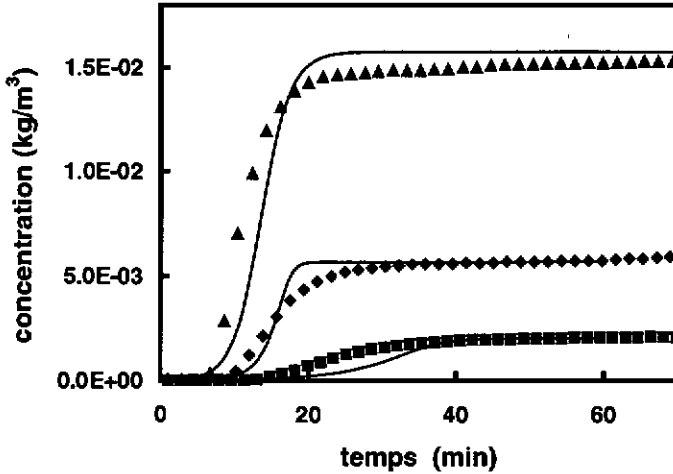


Fig. 14 : Courbes de rupture expérimentales du 2-chloropropane passant dans un flux d'air contenant 80% d'humidité sur un lit de charbon actif U-03 à 295 K. Les concentrations à l'entrée sont de 0.0020 kg/m^3 (\blacksquare), 0.0057 kg/m^3 (\blacklozenge), 0.0154 kg/m^3 (\blacktriangle). Les courbes continues correspondent aux simulations. D'après [37].

3.4. L'ADSORPTION SOLIDE-LIQUIDE ET LA CALORIMETRIE D'IMMERSION

L'enthalpie d'immersion

Lorsque l'on plonge un solide dégazé dans un liquide, on observe un dégagement d'énergie résultant de l'interaction solide-liquide. Thermodynamiquement, cette énergie correspond à l'enthalpie d'immersion ΔH_i . Elle est mesurable à l'aide d'un calorimètre, ce qui fournit des informations complémentaires aux isothermes. En effet, comme l'a montré

Dubinin [40], la combinaison de l'isotherme DA avec la définition de la chaleur d'adsorption isostérique q^{st} :

$$\left(\frac{\partial \ln(p)}{\partial T} \right)_{N_s} = \frac{q^{st}}{RT^2} \quad (52)$$

conduit à :

$$q^{st}(\theta) = \beta E_0 \left[\left(\ln \left(\frac{1}{\theta} \right) \right)^{\frac{1}{n}} + \left(\frac{\alpha T}{n} \right) \left(\ln \left(\frac{1}{\theta} \right) \right)^{\frac{1}{n}-1} \right] + \Delta H_{vap} \quad (53)$$

où θ représente le degré de remplissage des micropores, α est le coefficient d'expansion thermique de l'adsorbat et ΔH_{vap} l'enthalpie de vaporisation du liquide. On remarque que q^{st} est traditionnellement positive, alors que l'expérience révèle un dégagement de chaleur. La relation (54) définit l'enthalpie nette d'adsorption q^{net} :

$$q^{net} = q^{st} - \Delta H_{vap} \quad (54)$$

Différents auteurs [41, 42, 43] ont montré que pour l'adsorption dans des micropores (pas d'interface liquide-vapeur), l'intégrale de q^{net} correspond à $-\Delta H_i$:

$$-\Delta H_i \text{ (J/mol)} = \int_0^1 q^{net}(T; \theta) d\theta \quad (55)$$

Lorsque l'adsorbant microporeux possède une surface externe S_e (m^2/g) non-négligeable, l'enthalpie d'immersion expérimentale comprend également une contribution due au mouillage de cette surface. Par conséquent (55) devient :

$$-\Delta H_i (J/g) = \frac{W_0}{V_m} \int_0^1 q^{act}(T; \theta) d\theta - h_i S_e \quad (56)$$

L'enthalpie spécifique de mouillage h_i (J/m^2) est négative et dépend du couple solide-liquide. L'intégration de (56) conduit à [44, 45] :

$$-\Delta H_i (J/g) = \beta E_0 \frac{W_0}{V_m} (1 + \alpha T) \Gamma(1 + 1/n) - h_i S_e \quad (57)$$

Dans le cas particulier de l'équation DR, $\Gamma(1.5) = \sqrt{\pi}/2$ et la relation (57) devient :

$$-\Delta H_i (J/g) = \beta E_0 W_0 \sqrt{\pi} \frac{(1 + \alpha T)}{2 V_m} - h_i S_e \quad (58)$$

Les coefficients d'activité dans la phase adsorbée

Lorsqu'on immerge un solide microporeux dans un mélange binaire liquide, on constate souvent un appauvrissement de la solution en l'un de ses deux composants. L'équilibre entre les phases liquide et adsorbée est donné par la condition générale :

$$\mu_i^l(T, p, x_i^l) = \mu_i^s(T, p, x_i^s) \quad (59)$$

qui conduit à :

$$x_i^1 \gamma_i^1 = x_i^a \gamma_i^a \quad (60)$$

La fraction molaire x_i^1 du composé i dans la phase liquide se détermine aisément par l'analyse du mélange. Son coefficient d'activité correspondant γ_i^1 peut être trouvé dans la littérature, ou faute de mieux, être estimé par la méthode UNIFAC [46]. Dans le cas d'un mélange binaire (espèces A et B), la fraction molaire x_A^a dans la phase adsorbée est calculée à partir des relations (61), (62) et (63) [47] :

$$n_A^a = \frac{(n_{\text{tot}}^0 \Delta x_A / m_s) + n_B^a x_A^1}{x_B^1} \quad (61)$$

$$n_B^a = \frac{W_0 x_B^1 - (n_{\text{tot}}^0 \Delta x_A / m_s) V_m(A)}{x_A^1 V_m(A) + x_B^1 V_m(B)} \quad (62)$$

$$x_A^a = \frac{n_A^a}{n_A^a + n_B^a} \quad (63)$$

n_A^a et n_B^a représentent les quantités de A et B adsorbées par gramme de charbon, et n_{tot}^0 la quantité totale de A et B dans les phases adsorbées et liquides. Δx_A est la différence entre x_A^0 et x_A^1 , c'est à dire entre la fraction molaire de A dans le mélange liquide avant l'introduction du solide microporeux et sa fraction molaire après :

$$\Delta x_A = x_A^0 - x_A^I \quad (64)$$

Ces paramètres étant connus, il est donc possible de calculer, à l'aide de la relation (60), le coefficient d'activité γ_A^I du constituant A dans la phase adsorbée. Par symétrie, la relation (60) est valable pour le composant B, et l'on calcule γ_B^I de la même manière.

PARTIE EXPERIMENTALE

4.1. L'ADSORPTION GAZ-SOLIDE GRAVIMETRIQUE

(1 COMPOSANT)

Principe

Pour la détermination des isothermes d'adsorption (ou de désorption) d'une vapeur ou d'un gaz par un solide, nos laboratoires se sont équipés d'appareils gravimétriques de type McBain [48] (Fig. 15). Dans ce dispositif, une nacelle contenant le solide étudié est suspendue à un ressort de quartz. L'allongement de ce ressort permet de déterminer la quantité adsorbée par le solide en fonction de la pression, relevée simultanément.

Description du montage

Une nacelle en aluminium (A), contenant l'adsorbant à caractériser est suspendue à un ressort en quartz (B) de très faible constante élastique (dans notre cas $9.27 \cdot 10^{-2}$ N/m, ce qui représente 10.6 cm/g). Ce dernier est thermostaté à 37°C par un circuit externe d'eau (C). L'allongement du ressort est mesuré à l'aide d'une lunette micrométrique mobile LEITZ (D) (résolution de $\pm 2 \cdot 10^{-3}$ mm). Le groupe de pompage se compose d'une pompe turbomoléculaire ALCATEL TPU 100 (E) placée en série avec une pompe primaire à huile ALCATEL PASCAL 05 (F), ce qui permet d'obtenir une pression d'environ 10^{-5} mmHg. La pression est mesurée par deux capteurs capacitifs DATAMETRICS BAROCEL 570A, l'un couvrant les pressions de 10^{-5} à 10 mmHg (G), l'autre de 10^{-3} à 1000 mmHg (H). Ils sont reliés à un analyseur analogique DATAMETRICS 1173 (I) et à un voltmètre digital SOLARTRON 7045 (J). Ce dernier est couplé à un traceur BBC SE 120 (K) permettant de suivre les équilibres de pression. Le gaz stocké dans un ballon rond de 5 litres (L) ou la vapeur provenant du liquide (M) est

introduit dans le système par une vanne de précision L'AIR LIQUIDE RXA-3 (N). Les communications entre les différentes sections sont assurées par des vannes L'AIR LIQUIDE RX12 ou par des robinets à vide en pyrex, lubrifiés par de la graisse APIEZON N. La chambre de mesure est thermostatée par un thermostat LAUDA CS ou par un cryostat. Un bain d'azote liquide permet d'atteindre la température de 77 K.

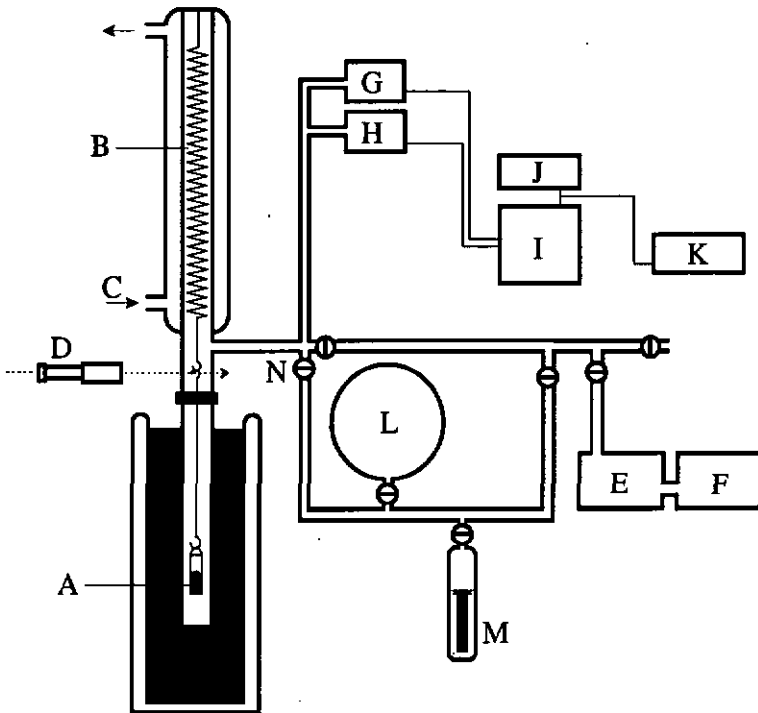


Fig. 15 : Représentation schématique du dispositif de McBain utilisé pour la détermination des isothermes d'adsorption gravimétriques.

Préparation d'une expérience

Le solide à étudier, d'une masse inférieure à 1 gramme, est placé dans une nacelle avec un tampon de laine de verre destiné à éviter la perte de matière lors du dégazage. Celui-ci se fait sous pompage à 10^{-5} mmHg pendant 12 heures au minimum, avec une montée progressive de la température. La température de dégazage souhaitée (habituellement 400°C) est obtenue à l'aide d'un manchon chauffant relié à un rhéostat et à un ampèremètre. On détermine la perte de masse Δm_S par le changement Δl de la longueur du ressort mesuré en divisions du micromètre. La relation de travail est :

$$-\Delta m_S = \frac{|\Delta l| + \Delta l_{pA, atm}}{k} \quad (65)$$

Dans notre cas, la constante de proportionnalité $k = 47986$ divisions du micromètre par gramme. Le terme $\Delta l_{pA, atm}$ correspond à la poussée d'Archimède à la pression atmosphérique p_{atm} (elle est nulle dans le vide). Cette poussée produit une contraction du ressort de :

$$\Delta l_{pA, atm} \approx k \frac{p_{atm} V_{éch}}{RT} M(N_2) \quad (66)$$

où $V_{éch}$ est le volume de l'échantillon, de la nacelle et du ressort et $M(N_2)$ est la masse molaire de l'azote. Les mesures d'adsorption débutent lorsque l'échantillon a été thermostatisé à la température de travail.

Déroulement d'une expérience

On introduit par l'intermédiaire de la vanne (N) une petite quantité de gaz ou de vapeur. On observe une diminution de la pression et un allongement du ressort. Après stabilisation (quelques heures à quelques jours), la pression p et l'allongement Δl du ressort sont relevés. La quantité adsorbée N_a , habituellement exprimée en mmol/g de solide, s'obtient par la relation (67) :

$$N_a(p, T) \text{ (mmol/g)} = \frac{\Delta l + \Delta l_{pA,p}}{m_s M k} \quad (67)$$

m_s est la masse de solide dégazé et M la masse molaire de l'adsorbat (vapeur ou gaz). Comme précédemment, on tient compte de la poussée d'Archimède à la pression d'équilibre. Elle est donnée par la relation :

$$\Delta l_{pA,p} \approx k \frac{p V_{\text{éq}}}{RT} M \quad (68)$$

4.2. L'ADSORPTION MIXTE**Généralité**

L'appareil de type McBain utilisé ici convient essentiellement à la détermination de l'adsorption de vapeurs pures. Pour cette raison, l'adsorption mixte a été étudiée par une technique particulière (Headspace – Gas Chromatography) adaptée à ce type de détermination [34].

Description de la technique Headspace-GC

On introduit dans un flacon (volume = 12.47 cm³) une masse m_s de solide préalablement dégazé (Fig. 16), puis on ajoute des quantités connues d'adsorbats liquides (1) et (2). Lorsque l'équilibre gaz-solide est atteint, la composition de la phase vapeur est déterminée par analyse chromatographique, ce qui permet de calculer les pressions partielles p_1 et p_2 .

Préparation des échantillons

On introduit environ 0.5 g d'adsorbant (C) dans des flacons préalablement tarés (B). Ces échantillons sont dégazés pendant 12 heures au minimum dans une étuve à vide ($p < 5$ mbar, $t = 140^\circ\text{C}$), puis refroidis dans un dessiccateur. Les flacons sont alors scellés à l'aide d'un septum recouvert de téflon et tenu par un anneau d'aluminium (A). Une pesée permet de connaître la masse exacte de charbon dégazé. Les adsorbats (1) et (2) sont ajoutés à l'aide d'une seringue au

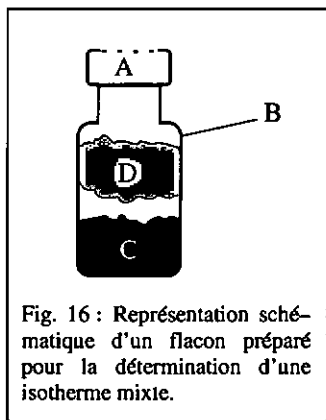


Fig. 16 : Représentation schématique d'un flacon préparé pour la détermination d'une isotherme mixte.

travers du septum et leurs masses sont déterminées par pesée. Les échantillons sont ensuite placés dans l'échantillonneur automatique pour thermostatisation et analyse.

Signalons que dans le cas de l'eau, le contact direct avec le charbon est à éviter. Pour cette raison, l'eau est ajoutée sur un tampon de laine de verre (D) placé au-dessus de l'adsorbant (C). Cette technique permet de réduire des problèmes d'hystérèse.

Calibrations

Les droites de calibrations ont été établies à partir d'échantillons de référence en fonction des adsorbats. Les détails sont donnés ci-dessous.

Calibration pour les composés organiques :

Un récipient de volume connu (1003.1 cm^3) et muni d'un septum est partiellement évacué. On y introduit à l'aide d'une seringue une masse m_1 de liquide suffisamment petite pour qu'elle se vaporise totalement (typiquement : 0.2 g pour le benzène à 293 K). On rétablit ensuite la pression atmosphérique dans le récipient. Un volume défini de vapeur est prélevé à l'aide d'une seringue à gaz et injecté dans un flacon. La concentration relative c/c_s du composé dans ce flacon est calculée par la relation (69) :

$$\frac{c}{c_s} = \frac{m_1}{V_{\text{ballon}}} \frac{\text{volume prélevé}}{V_{\text{flacon}}} \frac{1}{c_s} \quad (69)$$

où c_s représente la concentration de saturation du composé, V_{ballon} le volume du ballon, et V_{flacon} le volume du flacon ($12.47 \pm 0.05 \text{ cm}^3$).

Une autre méthode, plus simple, a également été utilisée :

Un flacon scellé, à moitié rempli du liquide organique, est placé dans un bain thermostatisé à $20.00 \pm 0.01 \text{ }^\circ\text{C}$. Des volumes définis de vapeur sont prélevés à l'aide d'une seringue à gaz et injectés dans des flacons de volume connu. La relation (70) permet de calculer la concentration relative du composé organique dans le flacon :

$$\frac{c}{c_s} = \frac{\text{volume prélevé}}{V_{\text{flacon}}} \quad (70)$$

Calibration utilisée dans le cas de l'eau :

On introduit dans l'échantillonneur automatique du chromatographe des flacons contenant des solutions aqueuses saturées en sels, ce qui correspond à des pressions de vapeur et des concentrations relatives c/c_s connues. Le tableau 1 donne des valeurs typiques à 293.15 K.

Tableau 1 : Sels saturants les solutions aqueuses et concentrations relatives de la vapeur d'eau à 293.15 K

sel saturant	concentration relative c / c_s (H ₂ O)	référence
LiCl · H ₂ O	0.124	[49]
Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	0.549	[49]
KCl	0.860	[50]

Détermination des isothermes

La pression d'équilibre est déterminée par la comparaison de l'aire du pic chromatographique avec la calibration. Cependant, en raison d'un effet d'aérosol, la correspondance n'est pas exactement linéaire.

Les quantités N_a adsorbées par le charbon actif correspondent à la masse m_L de liquide introduite diminuée de la masse en phase vapeur :

$$N_a = \frac{1}{m_s} \left(\frac{m_L}{M} - \frac{p(V_{\text{flacon}} - V_c)}{RT} \right) \quad (71)$$

V_c représente le volume du charbon, calculé à partir de sa densité ($0.98 \cdot 10^3$ kg/m³). L'expérience montre que le second terme de la relation (71) représente au maximum 0.6% de N_a et qu'on peut donc le négliger. Dans le

cas particulier de l'eau, nous avons également tenu compte de l'humidité de l'air (20% en moyenne) pour connaître la quantité adsorbée. La relation (71) devient par conséquent :

$$N_a = \frac{1}{m_s} \left(\frac{m_L}{M} - \frac{(p - 0.2p_{s,\text{eau}})(V_{\text{flacon}} - V_c)}{RT} \right) \quad (72)$$

La correction représente jusqu'à 5% de la quantité adsorbée et ne peut donc être négligée.

Colonnes de séparation utilisées et programme de température

Le tableau 2 regroupe les principales informations sur les conditions de séparation par chromatographie des constituants des mélanges gazeux étudiés dans ce travail.

Tableau 2 : Conditions de séparation par chromatographie en phase gazeuse des constituants du mélange 1,2-dichloroéthane + benzène (1), acétone + eau (2) et benzène + eau (3). Les températures de l'injecteur (inj.) et du détecteur (dét.) sont identiques.

mélange	T(four) initiale (°C)	durée (min.)	rampe de température (°C/min.)	T(four) finale (°C)	durée (min.)	T(inj.) T(dét.) (°C)	colonne de séparation utilisée	détecteur utilisé
(1)	85	2.5	-	-	-	150	Carbowax 20M sur Gas Chrom Q 80/120	FID
(2)	60	4.5	30	165	0.5	180	Porapack PS 80/100	TCD
(3)	85	5	20	180	-	180	Porapack PS 80/100	TCD (6 min.) puis FID

4.3. LA CALORIMETRIE D'IMMERSION

Préparation des ampoules

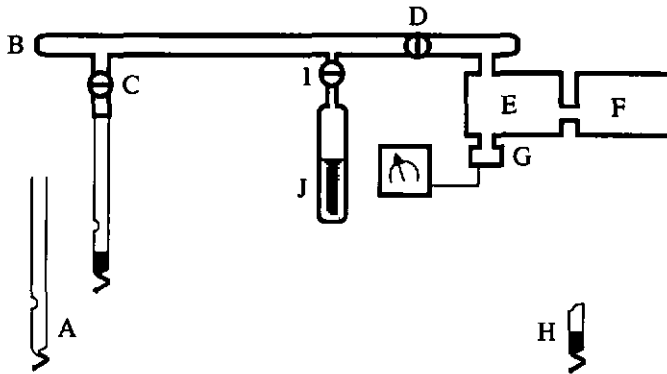


Fig. 17 : Représentation schématique de l'installation utilisée pour conditionner les solides avant leur immersion.

Dans un tube en verre (A) (Fig. 17), terminé à l'une de ses extrémités par un capillaire coudé et scellé, on introduit environ 0.2 g d'adsorbant. Le porte-échantillon est ensuite fixé à une rampe à vide (B). Le groupe de pompage est constitué d'une pompe turbomoléculaire PFEIFER TPH 110 (E) placée en série avec une pompe rotative ALCATEL PASCAL 05 (F), ce qui permet d'obtenir une pression inférieure à 10^{-3} mmHg. La pression est mesurée par un système GRANVILLE-PHILLIPS CONVECTRON 275 à jauge PIRANI couvrant le domaine de 10^{-3} à 1000 mbar (G). Le dégazage a lieu par chauffage avec un four électrique (12 heures au minimum) ou, plus rapidement, à l'aide de la flamme bleu-orange d'un chalumeau gaz-oxygène. Le tube contenant l'échantillon est finalement scellé, puis pesé. Il

se présente sous l'aspect (H). Le taux de dégazage du solide est calculé par la relation (73) :

$$\text{taux de dégazage} = \frac{m_{\text{ini}} - m_{\text{S}}}{m_{\text{ini}}} \cdot 100\% \quad (73)$$

où m_{ini} représente la masse initiale de l'adsorbant et m_{S} sa masse après dégazage.

Préadsorption contrôlée de divers adsorbats

Pour effectuer une préadsorption, on dégaze le solide selon la procédure décrite ci-dessus, puis on l'isole du groupe de pompage (Fig. 17) en refermant la vanne L'AIR LIQUIDE (D). Les robinets (C) et (I) étant ouverts, des vapeurs provenant du liquide (J) sont adsorbées par le solide. L'échantillon est scellé et sa masse totale m_{tot} (masse du solide + masse adsorbée) est déterminée par pesée. La masse m_{ads} de l'adsorbat se calcule par la relation (74) :

$$m_{\text{ads}} = m_{\text{tot}} - m_{\text{S}} \quad (74)$$

La masse du solide dégazé m_{S} est estimée d'après la masse initiale du solide et son taux de dégazage moyen. Dans le cas des solides microporeux, le taux de préadsorption θ correspond au rapport entre le volume de l'adsorbat et le volume des micropores W_0 :

$$\theta = \frac{m_{\text{ads}} V_m}{M W_0 m_{\text{S}}} \quad (75)$$

Le calorimètre de type Tian-Calvet

Le calorimètre de type Tian-Calvet [51] permet de déterminer le flux thermique s'écoulant entre le milieu réactionnel et une masse isotherme externe. Ce flux thermique, détecté par une série de thermocouples, est directement proportionnel à l'énergie dégagée ou absorbée par le phénomène étudié. Le calorimètre est représenté schématiquement à la figure 18.

180 thermocouples (A), branchés en série, sont répartis par moitié sur un tube creux (B) dans lequel sera introduite la cellule de mesure et sur la paroi extérieure (C). Cet ensemble fluxmétrique est entouré de poudre de cuivre (D) afin d'assurer un bon contact thermique avec la masse isotherme externe. Celle-ci est constituée d'un récipient de verre (E) rempli d'une solution d'agar-agar à 2%. Le calorimètre est placé dans un bain maintenu à température constante par un thermostat LAUDA MS. Le laboratoire lui-même est climatisé à 293 K.

La cellule de mesure

Une ampoule de verre (F) est insérée dans l'encoche (G) d'une tige (H) coulissant au travers du couvercle (I) de la cellule de mesure (J). Cette cellule contient 5 ml du liquide d'immersion. Les éléments (G), (H), (I) et (J) sont en alliage non ferreux ARCAP[®], résistant aux acides et aux bases [52]. Un anneau (K) ainsi qu'un couvercle (L) fermant le haut du calorimètre, en téflon, réduisent l'évaporation du liquide et les pertes de chaleur.

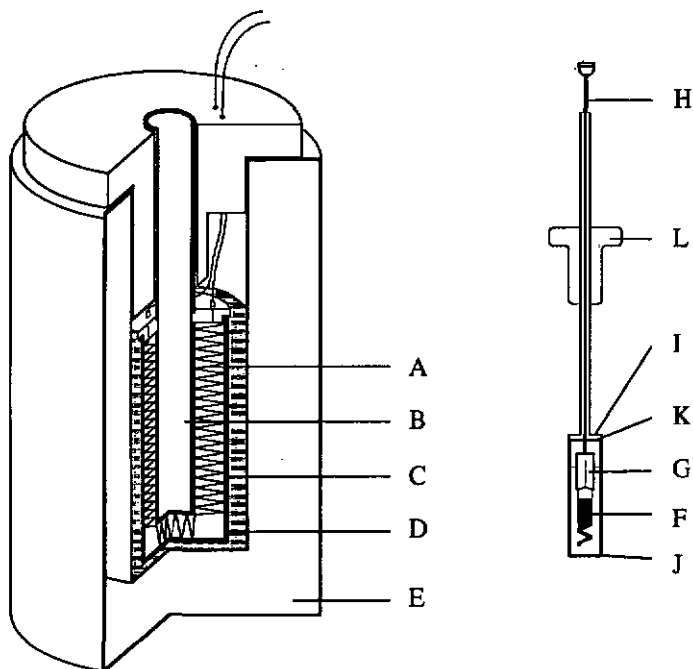


Fig. 18 : Représentation schématique du calorimètre de type Tian-Calvet et de la cellule de mesure utilisés dans nos laboratoires pour la détermination des enthalpies d'immersion.

Mesure de l'enthalpie d'immersion

La mesure de l'enthalpie d'immersion a été automatisée grâce à un programme informatique réalisé dans nos laboratoires [53] :

Dans un premier temps, la cellule de mesure est introduite dans le calorimètre et l'on attend que l'équilibre thermique soit atteint. Toutes les deux secondes, la tension U aux bornes des thermocouples est mesurée par

un voltmètre SOLARTRON 7061 (résolution : $0.1\mu\text{V}$) et enregistrée par un ordinateur (PC DELL Pentium). On admet que l'équilibre thermique est atteint lorsque l'écart entre la moyenne des 25 dernières mesures et celle des 25 mesures précédentes est inférieur à 0.2 microvolts, soit ΔT de $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ K [5].

Déroulement d'une mesure

Le phénomène d'immersion (contact liquide–solide) est déclenché par une pression sur la tige (H) et la rupture du capillaire au bas de l'ampoule. Sous l'effet de la pression, le liquide monte dans l'ampoule. La chaleur dégagée par l'immersion modifie le potentiel U de la batterie de thermocouples, qui évolue comme le montre la figure 19 pour un exemple concret.

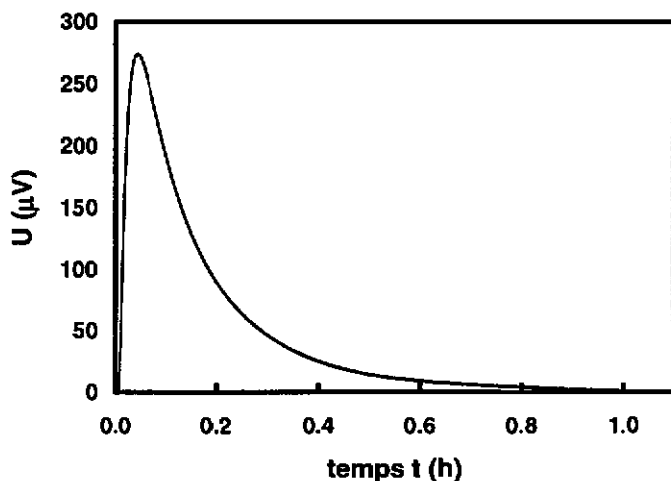


Fig. 19 : Variation de la tension aux bornes du calorimètre enregistrée lors de l'immersion de 0.1270 g de charbon actif U-02 dans le benzène à la température de 293.15 K.

Les mesures sont arrêtées lorsque l'équilibre thermique est atteint, selon le même critère que précédemment, à savoir $\Delta\bar{U} = \pm 0.2 \mu\text{V}$. On calcule alors la somme (à la limite, une intégrale)

$$\sum_i U(t) \Delta t \quad (76)$$

dans laquelle Δt désigne l'intervalle de temps entre chaque mesure (2 secondes). L'enthalpie d'immersion elle-même s'obtient en multipliant l'intégrale par un facteur de calibration.

Calibration du calorimètre

Le facteur de calibration du calorimètre est déterminé par une calibration électrique :

Une résistance de 100 ohms est placée dans la cellule de mesure (J) de la figure 18. Pendant une minute, nous branchons cette résistance à une pile, en relevant à des intervalles Δt de 5 secondes le courant $I(t)$ (environ 60 mA) et la tension $U_{\text{pile}}(t)$ (environ 6 V). L'énergie électrique fournie au système, calculée par

$$E = \sum U_{\text{pile}}(t) I(t) \Delta t \quad (77)$$

est donc d'environ 22 J. Le rapport entre cette énergie et l'intégrale du signal donné par la relation (76) conduit au facteur de calibration. En considérant la moyenne sur 10 mesures, on obtient en général un écart-type inférieur à 1%. Une réaction chimique connue, par exemple la neutralisation de l'hydroxyde de sodium 0.1 M par l'acide acétique 0.1 M permet de contrôler la calibration de manière indépendante.

4.4. DETERMINATION DES EQUILIBRES D'ADSORPTION SOLIDE-LIQUIDE

Pour la détermination des équilibres d'adsorption solide-liquide, nous utilisons des petits flacons (volume = 1.5 cm³) semblables à celui de la figure 16. Environ 0.5 g d'adsorbant, préalablement dégazé, y sont introduits, ce qui correspond approximativement aux deux tiers de la hauteur. Les porte-échantillons sont rapidement scellés puis pesés, ce qui conduit à la masse de charbon. Les liquides A et B sont successivement introduits avec une seringue. Pour qu'ils remplissent les flacons, le volume total doit être d'environ 1.2 ml. La masse de ces liquides est déterminée par pesée. Les échantillons sont ensuite thermostatés dans un bain à 293.15 K. Un vibreur électromécanique de 50 Hz assure l'homogénéité du mélange et chasse les bulles d'air éventuellement retenues entre les particules solides. Après 48 heures au minimum, une petite quantité (~ 0.1 ml) de liquide est prélevée avec une seringue. La mesure de son indice de réfraction nous permet de connaître la composition grâce à une courbe de calibration préalable.

4.5. CHARBON ACTIF ET LIQUIDES UTILISES

Charbon actif

Nous avons uniquement utilisé le charbon actif U-02, qui correspond au produit CWS 12X30 de la firme Chemviron. Les caractéristiques physico-chimiques de ce charbon sont données dans le tableau 18 en annexe.

Liquides

La pureté des liquides utilisés pour les isothermes d'adsorption et les immersions était la suivante :

1,2-dichloroéthane : Uvasol[®] pour spectroscopie pour les isothermes mixtes

> 99% pour les immersions

eau : bi-distillée

benzène : p.a. (puriss) > 99.5%

acétone : p.a. (puriss) > 99.5%

Les caractéristiques physico-chimiques de ces composés sont données dans le tableau 17 en annexe.

RESULTATS ET DISCUSSION

5. RESULTATS ET DISCUSSION

Les quatre liquides utilisés dans le cadre de ce travail peuvent être placés aux sommets d'un tétraèdre. Ses arêtes correspondent alors à leurs mélanges binaires (figure 20).

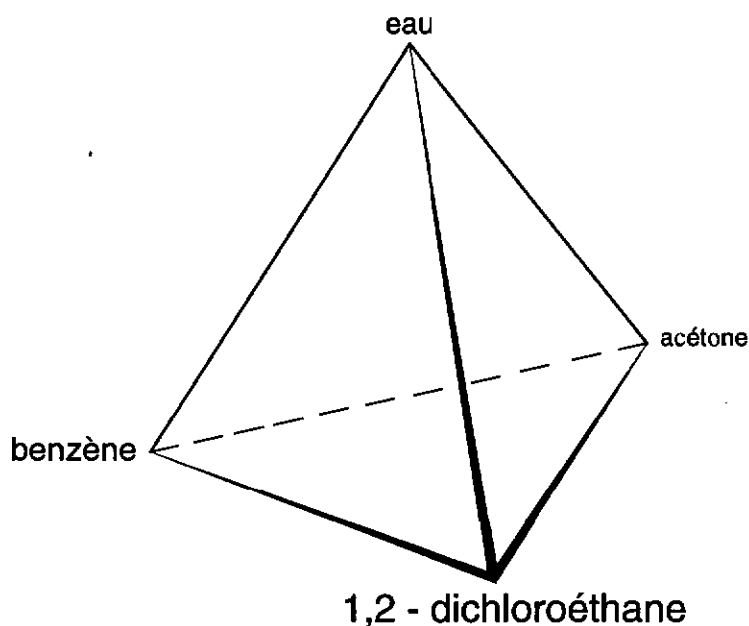


Fig. 20 : Tétraèdre présentant les quatre adsorbats.

A l'état liquide, les systèmes 1,2-dichloroéthane + benzène et acétone + eau sont miscibles et l'adsorption de leurs vapeurs a été décrite par les relations MPD et MPDA. Le benzène et l'eau étant immiscibles, l'adsorption de leurs vapeurs a, par contre, été décrite à l'aide du modèle de la co-adsorption indépendante.

5.1. VERIFICATION DE LA THEORIE MPD

Choix du système

Dans le but de vérifier la théorie MPD, nous avons examiné l'adsorption statique d'un mélange binaire de vapeurs organiques par un charbon actif typique. Le mélange 1,2-dichloroéthane + benzène adsorbé par le charbon actif U-02 à 293.15 K a été choisi pour deux raisons :

- (1) le 1,2-dichloroéthane et le benzène sont miscibles en toute proportion et forment un mélange quasi-idéal à température ambiante [54, 55, 56]
- (2) l'équation DR (4) décrit avec précision l'adsorption de vapeurs organiques par le charbon actif U-02 [57].

Détermination des isothermes individuelles

A l'aide du procédé chromatographique (Headspace-GC) décrit au paragraphe 4.2 de ce travail, nous avons déterminé les isothermes d'adsorption du 1,2-dichloroéthane et du benzène purs par le charbon actif U-02 à 293.15 K. A cet effet, nous avons ajouté à deux séries de 20 échantillons des volumes de liquide de 0.08 à 0.39 ml par gramme de charbon, les incréments étant linéaires sur une échelle logarithmique. Les équilibres sont présentés à la figure 21. Une analyse de ces deux isothermes d'adsorption par l'équation DR (4) fournit les valeurs du tableau 3. De légères différences apparaissent entre les valeurs obtenues pour les deux adsorbats, dues probablement à des facteurs structuraux [58].

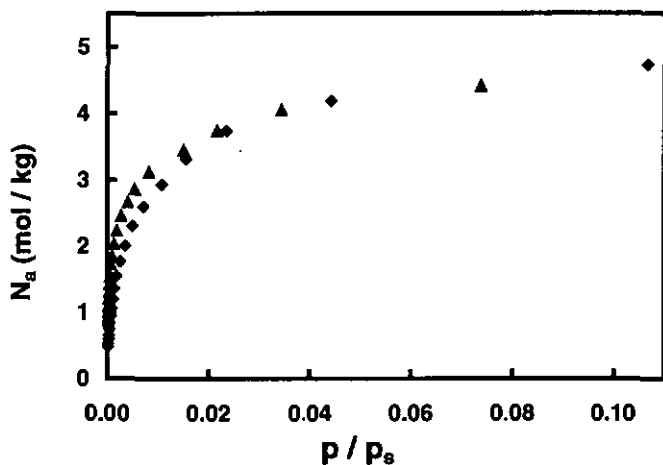


Fig. 21 : Isothermes d'adsorption individuelles du 1,2-dichloroéthane (◆) et du benzène (▲) par le charbon U-02 à 293.15 K.

Tableau 3 : Résultats de l'analyse des isothermes d'adsorption individuelles du 1,2-dichloroéthane et du benzène par l'équation de Dubinin-Radushkevich (4).

adsorbat	$W_0 / m^3 \cdot kg^{-1}$	$E_0 / J \cdot mol^{-1}$
1,2-dichloroéthane	$0.482 \cdot 10^{-3}$	$15.59 \cdot 10^3$
benzène	$0.448 \cdot 10^{-3}$	$17.00 \cdot 10^3$

Vérification indirecte des isothermes individuelles

Les volumes microporeux et les énergies caractéristiques obtenus par les analyses DR des isothermes d'adsorption individuelles peuvent être vérifiés d'une manière indépendante par la calorimétrie d'immersion. Dans ce but,

nous avons déterminé les enthalpies d'immersion du charbon actif U-02 dans le 1,2-dichloroéthane et le benzène à 293.15 K selon la technique décrite au paragraphe 4.3. Les enthalpies d'immersion théoriques sont calculées à l'aide de la relation (58) avec les valeurs du tableau 3. Les enthalpies d'immersion expérimentales et théoriques sont comparées dans le tableau 4.

Tableau 4 : Enthalpies d'immersion expérimentales du charbon actif U-02 dans le 1,2-dichloroéthane et le benzène à 293.15 K et valeurs calculées à l'aide de la relation (58) avec les valeurs du tableau 3.

adsorbat	Enthalpies d'immersion $\Delta H_i / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	
	expérimentales	calculées
1,2-dichloroéthane	-121.5 ± 1.0	-115.5
benzène	-122.7 ± 1.4	-113.0

L'accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées est relativement bon. Le dégazage plus poussé dans le cas de la calorimétrie explique que les enthalpies d'immersion expérimentales soient légèrement supérieures aux valeurs calculées à partir des isothermes. Les paramètres des équations DR sont ainsi confirmés.

Détermination des isothermes mixtes

102 points d'isothermes mixtes ont également été mesurés par chromatographie, après avoir contrôlé que l'ordre dans lequel les deux liquides sont ajoutés n'influence pas les résultats. Quelques exemples typiques sont présentés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Exemples typiques de quantités adsorbées et de pressions d'équilibre pour l'adsorption mixte de 1,2-dichloroéthane (A) et de benzène (B) par le charbon actif U-02 à 293.15 K. Nombre total d'expériences = 102.

$N_a(A) / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$N_a(B) / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$p(A) / \text{Pa}$	$p(B) / \text{Pa}$
2.478	0.303	44.88	1.15
3.740	0.422	196.28	7.23
1.767	0.446	21.35	1.38
3.688	0.940	325.54	37.65
2.483	1.019	91.48	14.14
3.671	1.523	848.10	222.38
0.656	0.451	2.97	0.51
2.432	1.689	179.18	64.20
0.458	0.459	0.96	0.31
2.168	2.200	249.60	158.70
0.457	0.735	1.69	0.70
1.400	2.225	73.44	67.84
0.897	2.237	29.64	43.94
1.334	3.338	244.14	479.90
0.475	2.232	10.08	28.64
0.692	3.347	51.62	203.71
0.249	2.212	3.69	20.81
0.441	4.225	95.67	839.53

Le 1,2-dichloroéthane et le benzène formant un mélange quasi-idéal à l'état liquide, on peut admettre en première approximation qu'il en est de même

dans l'état adsorbé. Pour prédire les quantités adsorbées par le charbon actif U-02 en fonction des pressions d'équilibre, nous utilisons la théorie MPD résumée au paragraphe 3.3. Nous introduisons la relation (35) dans la relation (44), ce qui conduit à :

$$\psi_i(x_i^*) = \frac{W_{0i} \beta_i E_{0i} \sqrt{\pi}}{V_{mi} RT} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left\{ \frac{RT}{\beta_i E_{0i}} \ln(x_i^* p_{si} / p_i) \right\} \right] \quad (78)$$

Selon la relation (41), à l'équilibre les fonctions $\psi_i(x_i^*)$ doivent être égales. La figure 22 représente l'évolution des fonctions $\psi(1,2\text{-dichloroéthane})$ et $\psi(\text{benzène})$ en fonction de la fraction molaire x^* du benzène pour un couple de pressions relatives p/p_s donné (les pressions p_i sont 73.44 Pa pour le 1,2-dichloroéthane et 67.84 Pa pour le benzène). On obtient donc pour le 1,2-dichloroéthane (DCLE) :

$$\Psi_{\text{DCLE}}(x_{\text{C}_2\text{H}_4}^*) = \quad (79)$$

$$\frac{W_{0,\text{DCLE}} \beta_{\text{DCLE}} E_{0,\text{DCLE}} \sqrt{\pi}}{V_{m,\text{DCLE}} RT} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left\{ \frac{RT}{\beta_{\text{DCLE}} E_{0,\text{DCLE}}} \ln \left(\frac{(1 - x_{\text{C}_2\text{H}_4}^*) p_{s,\text{DCLE}}}{p_{\text{DCLE}}} \right) \right\} \right]$$

et pour le benzène :

$$\Psi_{\text{C}_6\text{H}_6}(x_{\text{C}_6\text{H}_6}^*) = \quad (80)$$

$$\frac{W_{0,\text{C}_6\text{H}_6} \beta_{\text{C}_6\text{H}_6} E_{0,\text{C}_6\text{H}_6} \sqrt{\pi}}{V_{m,\text{C}_6\text{H}_6} RT} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left\{ \frac{RT}{\beta_{\text{C}_6\text{H}_6} E_{0,\text{C}_6\text{H}_6}} \ln \left(\frac{x_{\text{C}_6\text{H}_6}^* p_{s,\text{C}_6\text{H}_6}}{p_{\text{C}_6\text{H}_6}} \right) \right\} \right]$$

L'intersection des deux fonctions correspond à la fraction molaire $x^a(\text{C}_6\text{H}_6)$ de l'équilibre. Cette intersection est déterminée par itérations en utilisant un algorithme basé sur la méthode de Newton ; on obtient dans notre exemple $x^a(\text{C}_6\text{H}_6) = 0.607$. Le tableau 6 regroupe les fractions molaires expérimentales et les résultats du calcul. On constate qu'elles sont en bon accord.

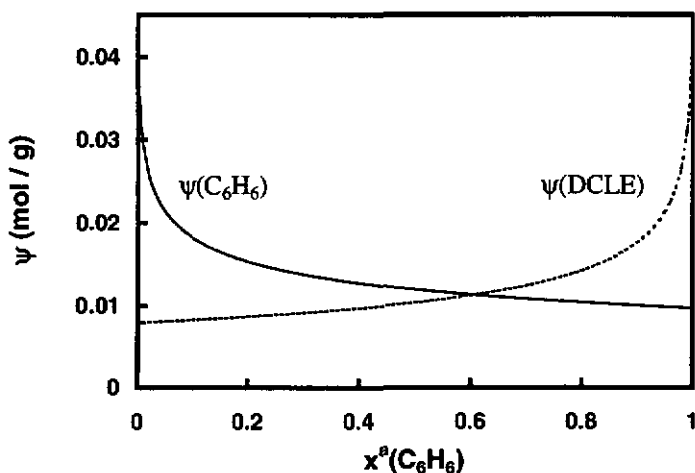


Fig. 22 : Evolution des fonction ψ (79) et (80) pour le 1,2-dichloroéthane (DCLE) et le benzène en fonction de la fraction molaire du benzène dans le mélange adsorbé.

Les fractions molaires étant connues, il s'agit de déterminer les quantités adsorbées totales $N_{\text{tot}} = N_a(\text{C}_6\text{H}_6) + N_a(\text{DCLE})$, sur la base de l'équation complémentaire (38). Un certain nombre de valeurs calculées et expérimentales typiques sont données dans le tableau 6. Comme le montre la figure 23, l'accord global (102 équilibres) est très bon.

Tableau 6 : Exemples typiques de valeurs expérimentales de $x^a(\text{C}_6\text{H}_6)$ et de valeurs calculées à l'aide de la théorie MPD pour le système 1,2-dichloroéthane + benzène adsorbé par le charbon actif U-02 à 293.15 K. Les quantités N_{tot} sont également comparées.

$x^a(\text{C}_6\text{H}_6)$ exp.	$x^a(\text{C}_6\text{H}_6)$ calc.	N_{tot} exp. (mol · kg ⁻¹)	N_{tot} calc. (mol · kg ⁻¹)
0.109	0.053	2.781	2.755
0.101	0.057	4.163	4.046
0.202	0.139	2.213	2.198
0.203	0.144	4.628	4.484
0.291	0.221	3.503	3.428
0.293	0.234	5.194	5.169
0.407	0.375	1.107	1.103
0.410	0.356	4.122	4.056
0.500	0.566	0.917	0.750
0.504	0.469	4.369	4.372
0.617	0.597	1.193	1.001
0.614	0.607	3.625	3.561
0.714	0.734	3.133	3.077
0.715	0.708	4.672	4.566
0.825	0.853	2.706	2.650
0.829	0.853	4.039	3.877
0.899	0.925	2.461	2.376
0.905	0.911	4.666	4.549

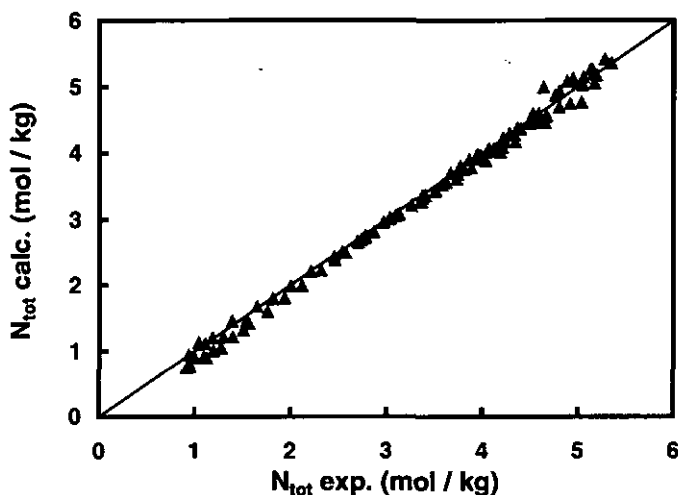


Fig. 23 : Comparaison des quantités totales calculées et expérimentales pour l'adsorption de vapeurs de 1,2-dichloroéthane et de benzène par le charbon U-02 à 293.15 K.

Détermination des coefficients d'activité

La comparaison des fractions molaires adsorbées $x^a(\text{C}_6\text{H}_6)$ calculées et expérimentales du tableau 6, illustrée par la figure 24, montre une déviation effective aux valeurs inférieures à 0.7 environ. Par contre, cette déviation semble indépendante du taux de remplissage θ des micropores. Cette déviation est donc due au fait que l'approche décrite au paragraphe 3.3 considère, en première approximation, que le mélange adsorbé est idéal. Par analogie avec le cas des mélanges liquides (déviations de la loi de Raoult), il s'agit d'introduire un coefficient d'activité pour chaque composant, $\gamma_i^a(x_i^a; T)$. La relation (78) devient alors :

$$\Psi_i(\gamma_i^* x_i^*) = \frac{W_{oi}}{V_{mi}} \frac{\beta_i E_{oi}}{RT} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left\{ \frac{RT}{\beta_i E_{oi}} \ln(\gamma_i^* x_i^* p_{si} / p_i) \right\} \right] \quad (81)$$

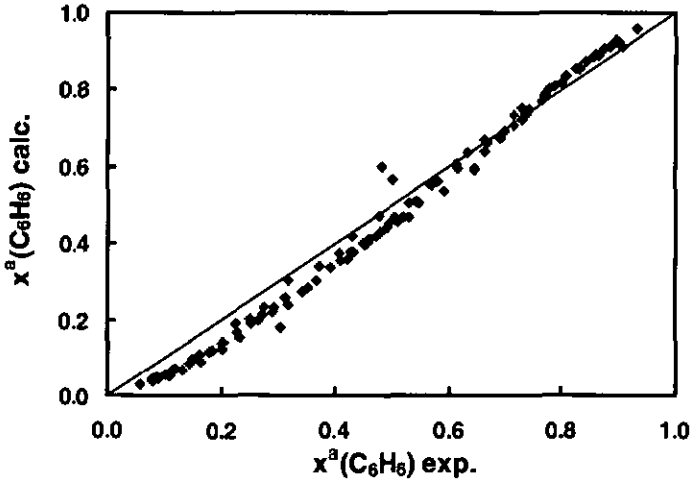


Fig. 24 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées grâce à la théorie MPD pour la fraction molaire du benzène adsorbé en présence de 1,2-dichloroéthane par le charbon actif U-02 à la température de 293.15 K.

La condition d'équilibre pour un mélange binaire adsorbé s'écrit à présent :

$$\Psi_A(\gamma_A^* x_A^* / p_A) = \Psi_B(\gamma_B^* x_B^* / p_B) \quad (82)$$

Les coefficients d'activité γ_A^* et γ_B^* n'étant pas connus a priori, il s'agit de les déterminer. Dans ce but, nous avons analysé d'une manière indépendante les équilibres d'adsorption solide-liquide. Implicitement, nous admettons que γ^* ne dépend pas de θ , comme suggéré par la corrélation entre les fractions molaires $x^a(\text{C}_6\text{H}_6)$ calculées et expérimentales (cf. figure 24).

Une vingtaine d'échantillons ont été préparés selon le mode opératoire décrit au paragraphe 4.4. La composition du mélange liquide a été déterminée avant et après l'immersion. Les coefficients d'activité des constituants de la phase adsorbée sont obtenus à l'aide de la relation (60), sachant que pour le système 1,2-dichloroéthane + benzène $\gamma_i^1 = 1$. Le volume microporeux W_0 utilisé dans la relation (62) était une moyenne pondérée de $W_0(1,2\text{-dichloroéthane}) = 0.482 \text{ cm}^3/\text{g}$ et de $W_0(\text{benzène}) = 0.448 \text{ cm}^3/\text{g}$ en fonction de x_A^0 . Le tableau 7 présente quelques résultats typiques, couvrant tout le domaine des fractions molaires.

Tableau 7 : Résultats typiques pour les coefficients d'activité γ_i^A de l'équilibre d'adsorption solide-liquide de 1,2-dichloroéthane (A) et de benzène (B) sur le charbon actif U-02 à 293.15 K.

x_A^0	n_D	x_A^1	x_A^A	γ_A^A	γ_B^A
0.9000	1.4497	0.9140	0.8311	1.100	0.509
0.8004	1.4545	0.8242	0.6889	1.196	0.565
0.7007	1.4601	0.7200	0.6131	1.174	0.724
0.6506	1.4631	0.6646	0.5800	1.146	0.796
0.5203	1.4705	0.5294	0.4781	1.107	0.902
0.4279	1.4758	0.4340	0.3966	1.094	0.938
0.3093	1.4827	0.3122	0.2946	1.060	0.975
0.2155	1.4887	0.2087	0.2498	0.835	1.054
0.1209	1.4941	0.1178	0.1378	0.855	1.023
0.0230	1.5000	0.0212	0.0320	0.664	1.011

Dans la figure 25, nous représentons les coefficients d'activité individuels en fonction de la fraction molaire du benzène adsorbé.

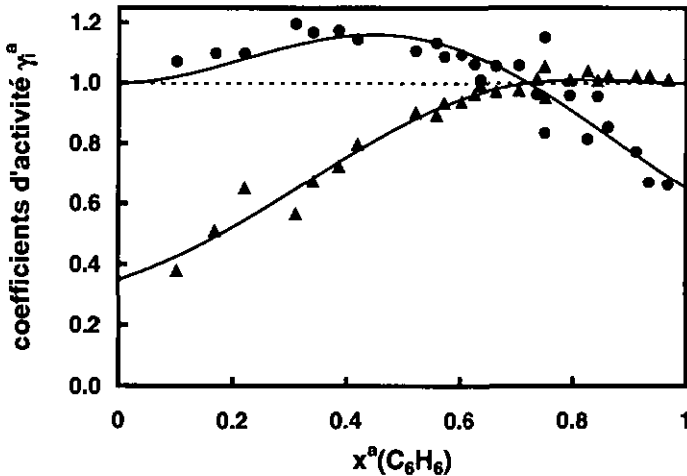


Fig. 25 : Coefficients d'activités expérimentaux du 1,2-dichloroéthane (●) et du benzène (▲) adsorbés par le charbon actif U-02 à la température de 293.15 K et en équilibre avec la phase liquide. La valeur $\gamma = 1$ correspond à un mélange idéal. Les courbes sont obtenues par un lissage polynomial du quatrième degré.

Comme pour les liquides (loi de Raoult), le coefficient d'activité γ_i d'un adsorbat tend vers l'unité lorsque sa fraction molaire x_i^a tend vers 1. On observe également un analogue de la loi de Henry lorsque x_i^a tend vers 0.

Il est possible de vérifier l'évolution générale de ces coefficients d'activité à partir des résultats expérimentaux de l'adsorption mixte. En remarquant que le coefficient d'activité $\gamma_A^a \cong 1$ lorsque $x_A^a > 0.7$, la relation (82) devient :

$$\Psi_A(x_A^a / p_A) = \Psi_B(\gamma_B^a x_B^a / p_B) \quad (83)$$

Les pressions partielles p_A et p_B ainsi que les fractions molaires x_A^a et x_B^a étant connues, il est possible de déterminer γ_B^a . Par symétrie, une expression similaire est valable pour le composant B et l'on trouve γ_A^a pour le domaine $x_B^a > 0.7$. Les résultats sont présentés dans le tableau 8. Ils sont comparés avec les valeurs lissées de l'adsorption solide-liquide. On constate que ces valeurs sont en bon accord, ce qui confirme l'hypothèse selon laquelle les coefficients d'activité sont indépendants du taux de remplissage θ des micropores à une valeur de x^a donnée [59].

Tableau 8 : Coefficients d'activité moyens γ_{MPD}^* du 1,2-dichloroéthane (DCLE) et du benzène adsorbés par le charbon actif U-02 à $T = 293.15$ K déterminés par la relation (83), et coefficients d'activité lissés γ_{SL}^* pour l'équilibre solide-liquide.

$x^a(C_6H_6)$	$\gamma_{MPD}^*(DCLE)$	$\gamma_{SL}^*(DCLE)$	$\gamma_{MPD}^*(C_6H_6)$	$\gamma_{SL}^*(C_6H_6)$
0.091	1.000	1.019	0.494	0.416
0.155	1.000	1.046	0.569	0.475
0.194	1.000	1.067	0.605	0.515
0.238	1.000	1.091	0.703	0.563
0.280	1.000	1.112	0.717	0.612
0.359	1.000	1.146	0.762	0.706
0.793	0.867	0.916	1.000	1.011
0.836	0.808	0.861	1.000	1.011
0.869	0.750	0.817	1.000	1.009
0.898	0.728	0.780	1.000	1.007

Introduction des coefficients d'activité dans la théorie MPD

L'introduction des coefficients d'activité γ_{SL}^* (solide-liquide) dans la relation (78) améliore la qualité de la détermination des fractions molaires adsorbées, comme le montre la figure 26. Dans ces conditions, on obtient une déviation globale de $\sigma_x = \pm 0.03$ contre $\sigma_x = \pm 0.05$ dans l'hypothèse de l'état adsorbé idéal.

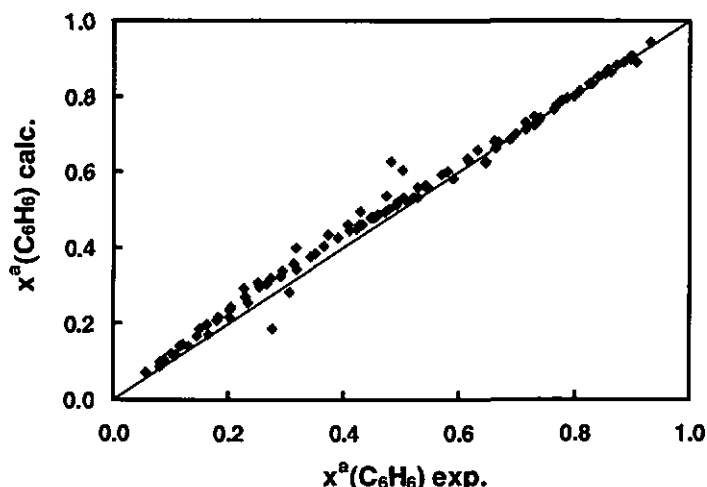


Fig. 26 : Adsorption de vapeurs de 1,2-dichloroéthane + benzène par le charbon actif U-02 à 293.15 K. Comparaison des fractions molaires $x^a(\text{C}_6\text{H}_6)$ calculées par la relation formelle (82), en tenant compte des coefficients γ_{SL}^a (solide-liquide).

Sur le plan pratique, l'introduction des coefficients d'activité permet d'améliorer le résultat des simulations par la théorie MPD.

Comparaison des coefficients d'activité

Sur la base des travaux de Kipling et Tester [60], Blackburn et al. [61] ont calculé les coefficients d'activité pour l'équilibre solide-liquide du mélange 1,2-dichloroéthane + benzène adsorbé par un charbon actif à base de noix de coco. Les coefficients d'activités γ_i^a présentés dans la figure 27 sont très proches de ceux de la figure 25. Cette circonstance peut être due au fait que le charbon étudié par ces auteurs est de type industriel et par conséquent semblable au charbon actif U-02.

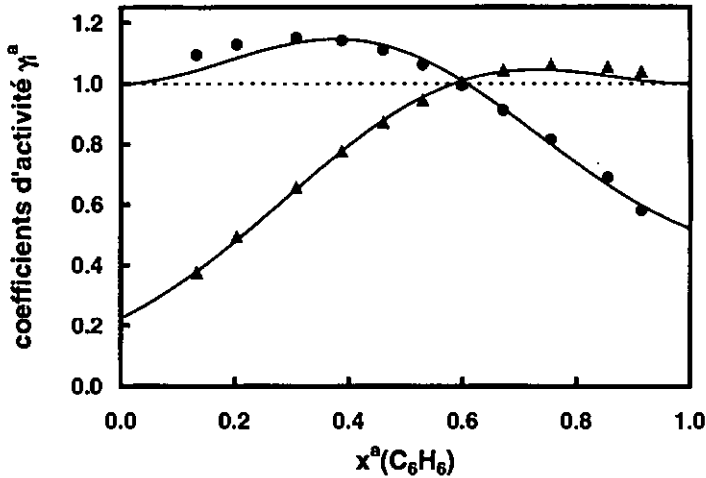


Fig. 27 : Coefficients d'activités γ_{SL}^a (solide-liquide) du 1,2-dichloroéthane (●) et du benzène (▲) adsorbés à 293.15 K par un charbon actif à base de noix de coco [61].

5.2. APPLICATION DE LA THEORIE MPDA

Choix du système

Dans le but de vérifier la théorie MPDA, nous avons examiné l'adsorption statique du mélange de vapeurs d'acétone et d'eau par le charbon actif U-02 à 293.15 K. Dans l'état liquide, l'acétone et l'eau sont miscibles en toute proportion mais forment un mélange non-idéal [62, 63, 64].

Détermination de l'isotherme d'adsorption de l'acétone

A l'aide du procédé chromatographique (Headspace-GC) décrit au paragraphe 4.2, nous avons déterminé l'isotherme d'adsorption de l'acétone pur par le charbon actif U-02 à 293.15 K. A cet effet, nous avons ajouté à 20 échantillons des volumes de liquide de 0.07 ml à 0.39 ml par gramme de charbon. Les équilibres d'adsorption sont présentés à la figure 28. Une analyse de cette isotherme d'adsorption par l'équation DR (4) fournit les valeurs du tableau 9. On constate que cette équation DR convient parfaitement au lissage de l'isotherme expérimentale.

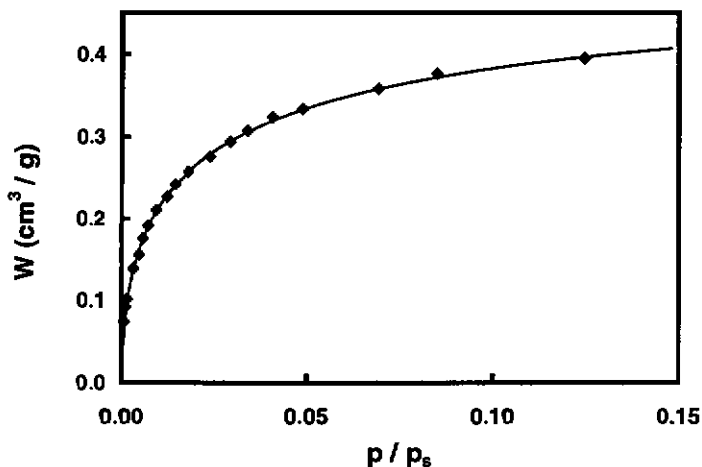


Fig. 28 : Isotherme d'adsorption de l'acétone par le charbon actif U-02 à 293.15 K (♦). La courbe correspond à l'équation DR (4) avec $W_0 = 0.465 \text{ cm}^3/\text{g}$ et $E_0 = 16.24 \text{ kJ/mol}$.

Détermination de l'isotherme d'adsorption de l'eau

Les isothermes d'eau sont délicates à mesurer pour deux raisons :

- (1) la cinétique d'adsorption d'eau est lente [65, 66]
- (2) le charbon vieillit au contact de l'humidité [67], car sa surface s'oxyde.

Cette oxydation modifie peu à peu les caractéristiques d'adsorption de substances polaires et, en particulier, de l'eau [68].

Pour déterminer l'isotherme d'adsorption de l'eau pure, nous avons ajouté à 20 échantillons des volumes de liquide de 0.002 ml à 0.459 ml par gramme de charbon. Les pressions ont été mesurées par chromatographie après 24 heures de contact et après 18 jours. Les résultats sont présentés à la figure 29.

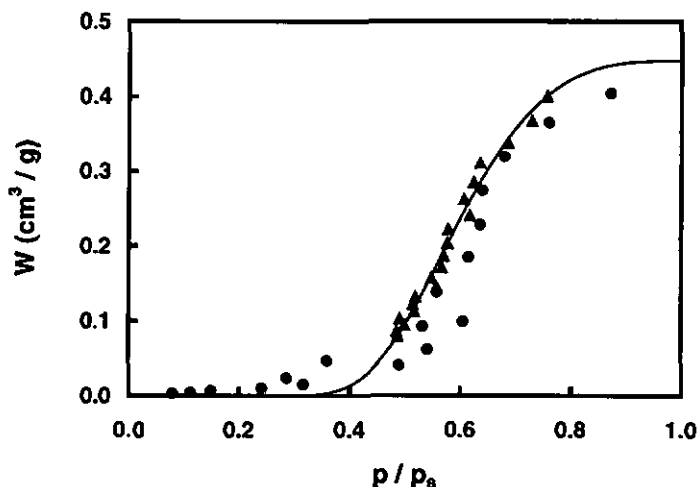


Fig. 29 : Isothermes d'adsorption de l'eau par le charbon actif U-02 à 293.15 K après 24 heures (●) et 18 jours (▲) de contact. La ligne continue est obtenue par un lissage de (▲) selon la relation DA (12).

Les isothermes mixtes ayant toutes été déterminées après un long contact entre le charbon et les adsorbats (16–21 jours), la seconde série de pressions est utilisée pour déterminer l'isotherme de référence. Les pressions mesurées sont lissées selon l'équation DA (12). Les paramètres obtenus sont regroupés dans le tableau 9.

Tableau 9 : Résultats de l'analyse des isothermes d'adsorption individuelles de l'acétone et de l'eau par le charbon actif U-02 à 293.15 K. Equations DR (4) et DA (12).

adsorbat	$W_0 / \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$	$E_0 / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$E / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	exposant n
acétone	$0.465 \cdot 10^{-3}$	$16.24 \cdot 10^3$	–	2
eau	$0.448 \cdot 10^{-3}$	–	1450	2.9

Vérification indirecte des isothermes individuelles

Les volumes microporeux et les énergies caractéristiques obtenus par les analyses DR et DA des isothermes d'adsorption individuelles ont été vérifiés expérimentalement par la calorimétrie d'immersion. Les enthalpies d'immersion théoriques sont calculées à l'aide des relations (57) et (58) avec les valeurs du tableau 9. Les enthalpies d'immersion expérimentales et théoriques sont comparées dans le tableau 10.

Tableau 10 : Enthalpies d'immersion expérimentales du charbon actif U-02 dans l'acétone et dans l'eau à 293.15 K et valeurs calculées à l'aide des relations (57) et (58) avec les valeurs du tableau 9.

adsorbat	Enthalpies d'immersion $\Delta H_i / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	
	expérimentales	calculées
acétone	-120.3 ± 1.7	-116.9
eau	-36.3 ± 1.0	-39.5

Selon Vartapetyan [69], la fixation des molécules d'eau lors de l'adsorption se fait par des ponts hydrogènes sur des sites primaires oxygénés. Ces groupes oxygénés sont stables sous vide mais disparaissent sous forme de CO_2 , de H_2O et de CO lorsque la température de dégazage est élevée [5]. La température de dégazage supérieure dans le cas de la calorimétrie explique que l'enthalpie d'immersion expérimentale est légèrement plus faible que la valeur calculée à partir de l'isotherme [70]. L'accord général étant satisfaisant, les paramètres des équations DR et DA sont confirmés.

Détermination des isothermes mixtes

60 points d'isothermes mixtes ont été mesurés par la technique chromatographique. Quelques exemples typiques de volumes adsorbés et de pressions d'équilibre sont présentés dans le tableau 11.

Les fractions molaires de l'acétone et de l'eau adsorbés par le charbon actif U-02 peuvent être estimées par la théorie MPDA présentée au paragraphe

3.3. La fonction $\psi(C_3H_6O)$ est obtenue par la combinaison des relations (35) et (44), ce qui conduit à :

$$\psi_{C_3H_6O}(x_{C_3H_6O}^a) = \quad (84)$$

$$\frac{W_{0,C_3H_6O} \beta_{C_3H_6O} E_{0,C_3H_6O} \sqrt{\pi}}{V_{m,C_3H_6O} RT} \left[1 - \operatorname{erf} \left\{ \frac{RT}{\beta_{C_3H_6O} E_{0,C_3H_6O}} \ln \left(\frac{x_{C_3H_6O}^a P_{s,C_3H_6O}}{P_{C_3H_6O}} \right) \right\} \right]$$

Par analogie, la fonction $\psi(H_2O)$ est obtenue par la combinaison des relations (35) et (46).

$$\psi_{H_2O}(1 - x_{C_3H_6O}^a) = \quad (85)$$

$$\frac{W_{0,H_2O} E_{H_2O}}{V_{m,H_2O} RT} \frac{1}{n_{H_2O}} \Gamma[1/n_{H_2O}, \left(\frac{RT}{E_{H_2O}} \ln(p_{s,H_2O}(1 - x_{C_3H_6O}^a)/p_{H_2O}) \right)^{n_{H_2O}}]$$

Comme précédemment (paragraphe 5.1.), l'intersection des deux fonctions correspond à la fraction molaire $x^a(C_3H_6O)$ de l'équilibre. Cette intersection est déterminée par itérations en utilisant un algorithme basé sur la méthode de Newton. Le tableau 11 présente quelques fractions molaires expérimentales et les résultats du calcul. La figure 30 compare les valeurs obtenues pour l'ensemble des équilibres mesurés. On constate que l'accord est insatisfaisant.

Tableau 11 : Exemples typiques de volumes adsorbés et de pressions d'équilibre pour l'adsorption mixte d'acétone (A) et d'eau (B) par le charbon actif U-02 à 293.15 K, ainsi que comparaison entre les valeurs expérimentales de x_A^* et les valeurs calculées à l'aide de la théorie MPDA.

W(A) (cm ³ g ⁻¹)	W(B) (cm ³ g ⁻¹)	p(A) (Pa)	p(B) (Pa)	x_A^* exp.	x_A^* calc.
0.196	0.019	181.67	832.74	0.720	0.544
0.196	0.031	212.68	888.84	0.610	0.527
0.196	0.043	192.80	950.17	0.531	0.492
0.190	0.067	201.55	1014.91	0.411	0.465
0.196	0.092	216.88	1123.26	0.345	0.423
0.195	0.128	236.02	1262.22	0.273	0.373
0.198	0.166	291.29	1408.61	0.227	0.335
0.173	0.197	206.10	1427.58	0.178	0.300
0.130	0.193	79.89	1356.63	0.143	0.252
0.095	0.196	30.69	1303.33	0.106	0.207
0.072	0.198	16.64	1332.59	0.083	0.157
0.048	0.134	4.72	1328.73	0.082	0.090
0.035	0.171	2.66	1356.41	0.049	0.058
0.036	0.267	3.14	1605.69	0.032	0.022
0.036	0.286	3.20	1675.66	0.030	0.016

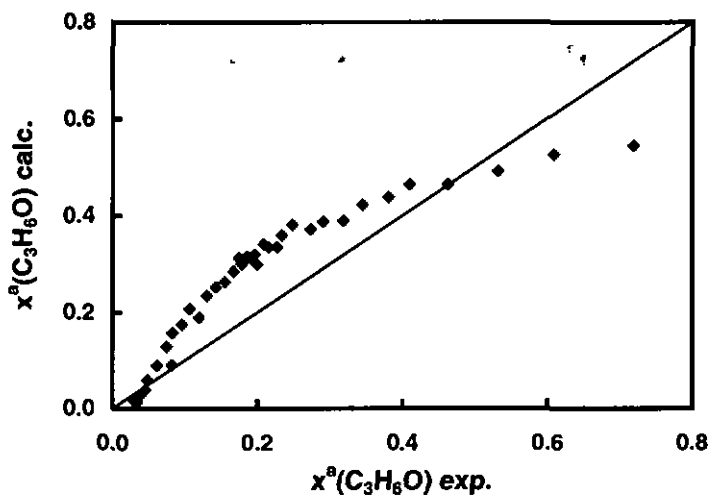


Fig. 30 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées grâce à la théorie MPDA pour la fraction molaire de l'acétone adsorbé par le charbon actif U-02 à 293.15 K, en présence d'eau.

Nous pensons que, comme dans le cas du système 1,2-dichloroéthane + benzène, l'écart entre les valeurs expérimentales de $x^a(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$ reflète la non-idéalité de la phase adsorbée et peut être réduit par l'introduction des coefficients d'activité $\gamma_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}}^a$ et $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^a$. La condition d'équilibre sera donnée par la relation (82) rappelée ici :

$$\Psi_A(\gamma_A^a x_A^a / p_A) = \Psi_B(\gamma_B^a x_B^a / p_B) \quad (82)$$

Les coefficients d'activité $\gamma_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}}^a$ et $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^a$, indispensables à la vérification définitive de la théorie MPDA, sont actuellement déterminés par des mesures séparées d'adsorption solide-liquide.

5.3. VERIFICATION DE LA THEORIE **DE LA CO-ADSORPTION INDEPENDANTE**

Choix du système

Dans le but de vérifier la théorie de la co-adsorption indépendante, nous avons examiné l'adsorption statique du mélange de vapeurs de benzène et d'eau par le charbon actif U-02 à 293.15 K. A cette température, le benzène et l'eau sont pratiquement immiscibles dans l'état liquide, les solubilités pondérales étant de 0.14% pour le benzène dans l'eau et de 0.057% pour l'eau dans le benzène [71].

Détermination de l'isotherme d'adsorption de l'eau

La durée de contact entre le charbon actif et les adsorbats ayant été fixé à 24 heures pour l'ensemble des mesures de co-adsorption indépendante, l'isotherme d'adsorption individuelle de l'eau diffère de celle utilisée dans le paragraphe 5.2. L'isotherme de type IV obtenue après 24 heures de contact (figure 29) est analysée par l'équation du multi-DA (15) avec $n_1 = 2$ (imposé). Les paramètres obtenus sont présentés dans le tableau 12.

Tableau 12 : Résultats de l'analyse par l'équation (15) de l'isotherme d'adsorption de l'eau par le charbon actif U-02 à 293.15 K.
Temps de contact = 24 heures.

$W_0 / m^3 \cdot kg^{-1}$	n_1	$E_1 / J \cdot mol^{-1}$	n_2	$E_2 / J \cdot mol^{-1}$	ϕ
$0.448 \cdot 10^{-3}$	2	$4.37 \cdot 10^3$	3.8	$1.20 \cdot 10^3$	0.948

Vérification indirecte de l'isotherme d'adsorption de l'eau

Les paramètres de l'équation multi-DA décrivant l'isotherme d'adsorption de l'eau par le charbon actif U-02 à 293.15 K après 24 heures de contact ont été vérifiés expérimentalement par la calorimétrie d'immersion. Comme cette isotherme a été décomposée en contributions de type I et de type V, l'enthalpie d'immersion théorique $\Delta H_i(\text{H}_2\text{O})$ du charbon dans l'eau est calculée avec les valeurs du tableau 12 par la relation :

$$\Delta H_i(\text{H}_2\text{O}) = \Delta H_i(\text{H}_2\text{O}, \text{type I}) + \Delta H_i(\text{H}_2\text{O}, \text{type V}) + h_i(\text{H}_2\text{O}) S_c \quad (86)$$

avec :

$$-\Delta H_i(\text{H}_2\text{O}, \text{type I}) = E_1 W_{0,\text{H}_2\text{O}} (1 - \phi) \sqrt{\pi} \frac{(1 + \alpha_{\text{H}_2\text{O}} T)}{2 V_{m,\text{H}_2\text{O}}} \quad (87)$$

$$-\Delta H_i(\text{H}_2\text{O}, \text{type V}) = E_2 \frac{W_{0,\text{H}_2\text{O}}}{V_{m,\text{H}_2\text{O}}} \phi (1 + \alpha_{\text{H}_2\text{O}} T) \Gamma(1 + 1/n_2) \quad (88)$$

L'enthalpie d'immersion calculée selon la relation (86) vaut -37.8 J/g. Elle est légèrement supérieure à la valeur expérimentale de (-36.3 ± 1.0) J/g. Ce léger écart est probablement dû à des températures de dégazage différentes, comme commenté au paragraphe 5.2. Les paramètres de l'équation multi-DA (15) sont ainsi vérifiés.

Détermination des isothermes mixtes

150 points d'isothermes mixtes ont été mesurés par la technique chromatographique décrite au paragraphe 4.2. La figure 31 montre l'ensemble des couples de volumes individuels adsorbés à l'équilibre.

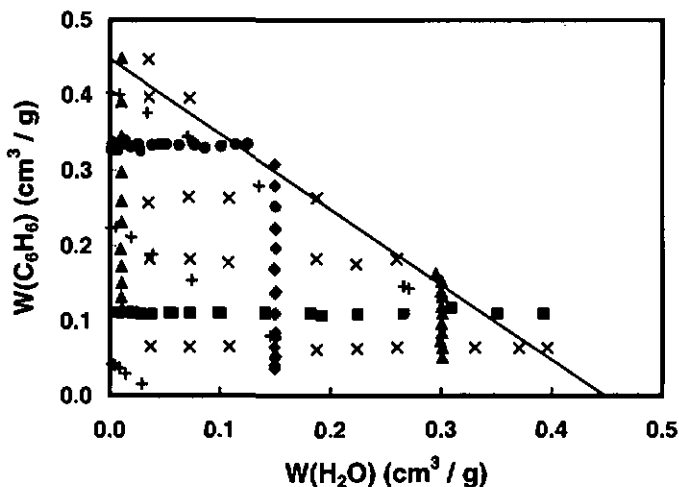


Fig. 31 : Volumes de benzène et d'eau adsorbés par le charbon actif U-02 à 293.15 K pour chacun des points d'isothermes mixtes mesurés. Les volumes au-delà de la diagonale dépassent le volume microporeux W_0 du charbon.

Quelques volumes adsorbés ainsi que les pressions relatives d'équilibre correspondantes sont présentés dans le tableau 13.

Les volumes adsorbés sont introduits dans les relations (50) et (51) et la résolution de ces deux équations permet de calculer les pressions relatives de chacun des adsorbats. Quelques résultats sont présentés dans le tableau 13. Les figures 32 et 33 comparent les pressions relatives expérimentales et les valeurs calculées pour les 150 points d'isothermes.

Tableau 13 : Volumes adsorbés et pressions relatives d'équilibre expérimentales (exp.) et calculées (calc.) pour le benzène (A) et l'eau (B) adsorbés par le charbon actif U-02 à 293.15 K.

W(A) (cm ³ g ⁻¹)	W(B) (cm ³ g ⁻¹)	p/p _s (A) exp.	p/p _s (A) calc.	p/p _s (B) exp.	p/p _s (B) calc.
0.054	0.150	8.56 · 10 ⁻⁵	1.08 · 10 ⁻⁴	0.676	0.608
0.111	0.150	1.05 · 10 ⁻³	9.64 · 10 ⁻⁴	0.732	0.622
0.169	0.149	4.95 · 10 ⁻³	5.11 · 10 ⁻³	0.780	0.642
0.224	0.150	1.47 · 10 ⁻²	2.38 · 10 ⁻²	0.864	0.675
0.111	0.007	2.62 · 10 ⁻⁴	2.80 · 10 ⁻⁴	0.220	0.184
0.110	0.101	5.14 · 10 ⁻⁴	5.67 · 10 ⁻⁴	0.665	0.588
0.111	0.182	1.23 · 10 ⁻³	1.45 · 10 ⁻³	0.712	0.643
0.110	0.266	3.33 · 10 ⁻³	7.03 · 10 ⁻³	0.879	0.710
0.110	0.301	5.73 · 10 ⁻³	2.31 · 10 ⁻²	0.897	0.753
0.051	0.301	2.65 · 10 ⁻⁴	7.74 · 10 ⁻⁴	0.751	0.701
0.133	0.301	1.10 · 10 ⁻²	1.06 · 10 ⁻¹	0.961	0.801
0.334	0.025	2.66 · 10 ⁻²	3.40 · 10 ⁻²	0.679	0.568
0.333	0.063	4.29 · 10 ⁻²	7.07 · 10 ⁻²	0.846	0.646
0.334	0.114	4.51 · 10 ⁻²	8.92 · 10 ⁻¹	0.935	0.929
0.063	0.224	2.97 · 10 ⁻⁴	3.90 · 10 ⁻⁴	0.610	0.653
0.064	0.301	6.33 · 10 ⁻⁴	1.76 · 10 ⁻³	0.722	0.709
0.064	0.370	1.55 · 10 ⁻³	4.57 · 10 ⁻²	0.811	0.812

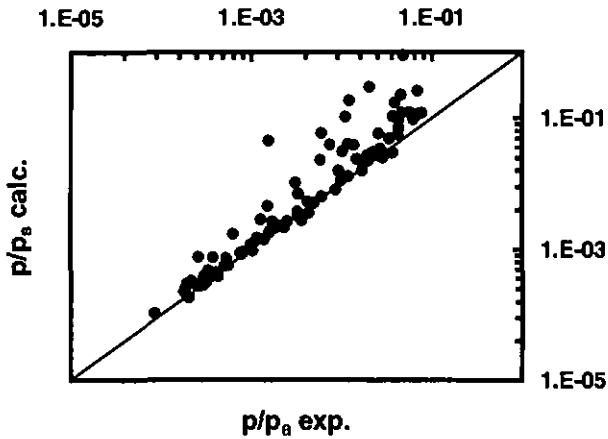


Fig. 32: Comparaison entre les pressions relatives d'équilibre p/p_a expérimentales et calculées pour le benzène adsorbé par le charbon actif U-02 à 293.15 K en présence de quantités variables d'eau.

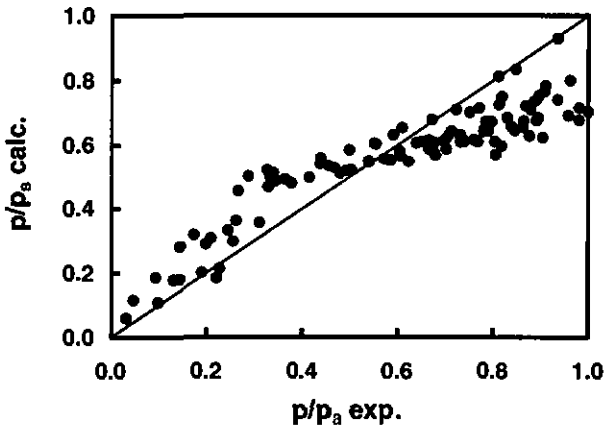


Fig. 33: Comparaison entre les pressions relatives d'équilibre p/p_a expérimentales et calculées pour l'eau adsorbée par le charbon actif U-02 à 293.15 K en présence de quantités variables de benzène. L'énergie $E_2(\text{H}_2\text{O})$ et l'exposant n_2 sont supposés constants.

La figure 32 révèle une bonne corrélation entre les pressions relatives expérimentales et les pressions relatives calculées pour le benzène. De grandes divergences (souvent supérieures à 100%) apparaissent toutefois lorsque $W(\text{H}_2\text{O})$ dépasse $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$. Dans le cas de l'eau (figure 33), on constate une déviation systématique des points par rapport à la droite idéale. Comme les adsorbats ne se mélangent pas dans les micropores, les écarts constatés ne peuvent pas être attribués à des coefficients d'activité et une autre explication doit être trouvée.

Analyse des isothermes d'adsorption d'eau en présence d'un adsorbat organique

La figure 31 montre que les points alignés verticalement correspondent à des volumes d'eau co-adsorbée identiques; ils déterminent des isothermes d'adsorption de benzène. De même, les points alignés horizontalement permettent de déterminer des isothermes d'eau. La figure 34 présente deux isothermes de l'eau adsorbée en présence de benzène; l'isotherme d'eau seule (pas d'autre adsorbat) est rappelée pour comparaison.

On constate que les isothermes d'eau correspondant à des volumes de benzène co-adsorbé croissants ne sont pas affines avec l'isotherme initiale. Elles sont déplacées vers des pressions relatives plus élevées, ce qui indique une diminution de l'énergie caractéristique $E_2(\text{H}_2\text{O})$. La pente des isothermes au point d'inflexion décroît également, ce qui correspond à une diminution de l'exposant n_2 . Les volumes de benzène co-adsorbé et les pressions relatives d'équilibre étant connus, les paramètres de la relation (51) ont été déterminés pour chaque isotherme. Les résultats sont présentés dans le tableau 15.

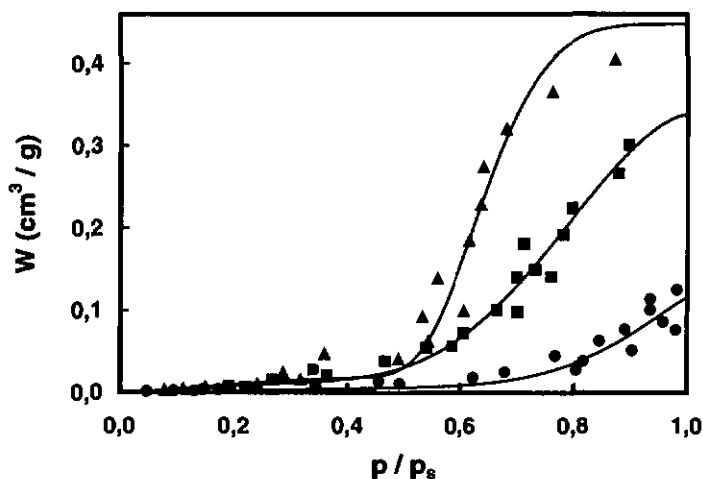


Fig. 34 : Isothermes d'adsorption de l'eau par le charbon actif U-02 à 293.15 K avec différentes quantités de benzène co-adsorbé. Les fractions du volume total des micropores rempli par le benzène sont de $\theta(C_6H_6) = 0.00$ (\blacktriangle), 0.25 (\blacksquare) et 0.74 (\bullet). Les courbes continues correspondent au lissage des points selon la relation (51).

Au début des années 90, l'adsorption de l'eau par le charbon actif U-03, très semblable au charbon U-02, a été étudiée dans nos laboratoires. Les paramètres de l'équation multi-DA (15) pour l'adsorption de l'eau pure par U-03 sont présentés dans le tableau 14.

Tableau 14: Résultats de l'analyse de l'isotherme d'adsorption de l'eau par le charbon actif U-03 à 293.15 K selon l'équation multi-DA (15).

$W_0 / m^3 \cdot kg^{-1}$	n_1	$E_1 / J \cdot mol^{-1}$	n_2	$E_2 / J \cdot mol^{-1}$	ϕ
$0.450 \cdot 10^{-3}$	2	$4.40 \cdot 10^3$	4.0	$1.12 \cdot 10^3$	0.978

Des isothermes déterminées à 293.15 K après préadsorption de différents volumes de *n*-undécane sont présentées dans la figure 35. La méthode gravimétrique utilisée dans ce cas, plus précise que la technique chromatographique, explique la faible dispersion des points d'équilibre.

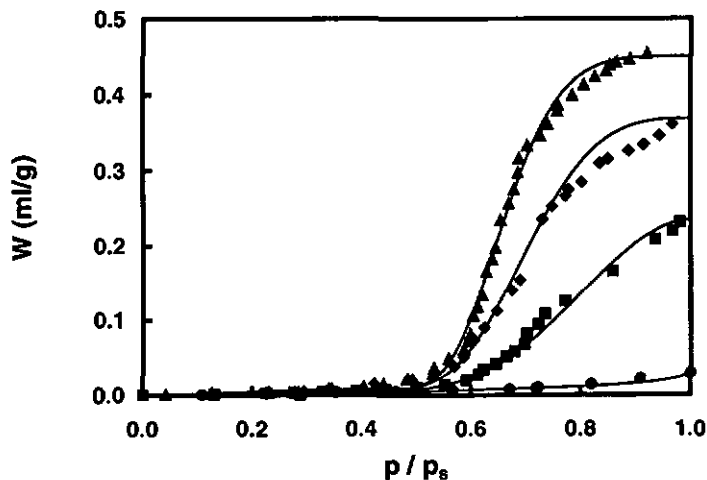


Fig. 35 : Isothermes d'adsorption de l'eau par le charbon actif U-03 à 293.15 K après préadsorption de *n*-undécane. Les fractions du volume total des micropores rempli par le *n*-undécane sont de $\theta(\text{C}_{11}\text{H}_{24}) = 0.00$ (▲), $\theta(\text{C}_{11}\text{H}_{24}) = 0.20$ (◆), $\theta(\text{C}_{11}\text{H}_{24}) = 0.48$ (■), $\theta(\text{C}_{11}\text{H}_{24}) = 0.90$ (●).

On constate que les isothermes obtenues pour le charbon U-03 suivent une évolution similaire à celle observée pour le charbon actif U-02. L'analyse de ces isothermes par la relation (51) avec W_{org} = volume préadsorbé de *n*-undécane conduit aux résultats du tableau 15.

Tableau 15: Energies caractéristiques E_2 (H_2O) et exposant n_2 de l'équation (51) pour l'adsorption de l'eau à 293.15 K par les charbons actifs U-02 (co-adsorption de benzène) et U-03 (préadsorption de n-undécane).

U-02			U-03		
$\theta(C_6H_6)$	E_2 (H_2O) ($J \cdot mol^{-1}$)	n_2	$\theta(C_{11}H_{24})$	E_2 (H_2O) ($J \cdot mol^{-1}$)	n_2
0.00	$1.20 \cdot 10^3$	3.8	0.00	$1.12 \cdot 10^3$	4.0
0.14	$1.47 \cdot 10^3$	2.2	0.20	$1.00 \cdot 10^3$	2.9
0.25	$0.85 \cdot 10^3$	1.6	0.35	$0.87 \cdot 10^3$	1.9
0.40	$0.88 \cdot 10^3$	1.7	0.48	$0.75 \cdot 10^3$	1.8
0.74	$0.44 \cdot 10^3$	1.2	0.71	$0.35 \cdot 10^3$	0.9
			0.90	$0.45 \cdot 10^3$	0.5

La décroissance de l'énergie caractéristique E_2 en fonction du taux de remplissage θ est représentée pour les deux charbons dans la figure 36.

En première et bonne approximation, la variation de E_2 peut être représentée empiriquement par une droite. Les valeurs de n_2 , par contre, correspondent à un polynôme du deuxième degré. Pour le charbon actif U-02, on obtient respectivement

$$E_2(\text{U-02}; \theta) = (-1187 \theta + 1333) J \cdot mol^{-1} \quad (89)$$

et

$$n_2(\text{U-02}; \theta) = 7.72 \theta^2 - 8.83 \theta + 3.59 \quad (90)$$

Pour le charbon actif U-03 :

$$E_2(U-03; \theta) = (-879 \theta + 1144) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (91)$$

et

$$n_2(U-03; \theta) = 2.61 \theta^2 - 6.20 \theta + 3.98 \quad (92)$$

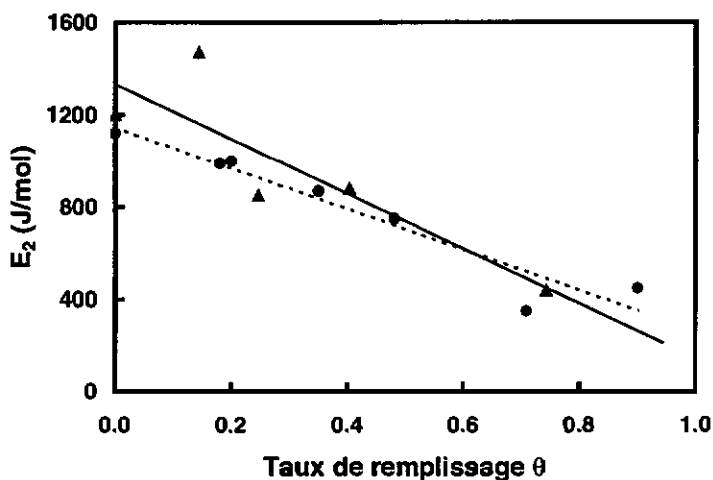


Fig. 36 : Variation de l'énergie caractéristique E_2 de la relation (51) pour l'adsorption de l'eau à 293.15 K par le charbon actif U-02 (\blacktriangle , droite continue) et U-03 (\bullet , traitillé) en fonction du taux de remplissage (par préadsorption ou co-adsorption) θ de leurs micropores par un composé organique.

Mise en évidence indirecte de la variation de $E(H_2O)$

La décroissance de l'énergie caractéristique $E_2(H_2O)$ avec le taux de préadsorption θ d'un composé organique peut être mise en évidence à l'aide de la calorimétrie d'immersion. Dans ce but, les enthalpies d'immersion expérimentales du charbon actif U-03 dans l'eau après préadsorption de

n-nonane ou de n-undécane [72] ont été comparées aux valeurs théoriques. Ces valeurs théoriques sont obtenues en introduisant le taux de préadsorption θ dans les relations (87) et (88) qui deviennent :

$$-\Delta H_i(\text{H}_2\text{O}, \text{type I}, \theta) = (1 - \theta) E_1 W_{0, \text{H}_2\text{O}} (1 - \phi) \sqrt{\pi} \frac{(1 + \alpha_{\text{H}_2\text{O}} T)}{2 V_{\text{m}, \text{H}_2\text{O}}} \quad (93)$$

$$-\Delta H_i(\text{H}_2\text{O}, \text{type V}, \theta) = \quad (94)$$

$$(1 - \theta) E_2(\theta) \frac{W_{0, \text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{m}, \text{H}_2\text{O}}} \phi (1 + \alpha_{\text{H}_2\text{O}} T) \Gamma(1 + 1/n_2)$$

L'enthalpie d'immersion dans l'eau en fonction du taux de préadsorption θ d'un composé organique est obtenue par la somme des contributions de type I, de type V et de la surface externe :

$$\Delta H_i(\text{H}_2\text{O}, \theta) = \quad (95)$$

$$\Delta H_i(\text{H}_2\text{O}, \text{type I}, \theta) + \Delta H_i(\text{H}_2\text{O}, \text{type V}, \theta) + h_i(\text{H}_2\text{O}) S_e$$

La figure 37 compare les enthalpies d'immersion théoriques et expérimentales. La bonne corrélation obtenue confirme la variation de l'énergie $E_2(\text{H}_2\text{O})$ avec le degré de préadsorption θ d'un composé organique. La variation de l'exposant n_2 apparaissant dans la fonction $\Gamma(1+1/n_2)$ n'a que peu d'influence sur l'enthalpie d'immersion. Par conséquent, elle ne peut pas être mise en évidence par cette méthode.

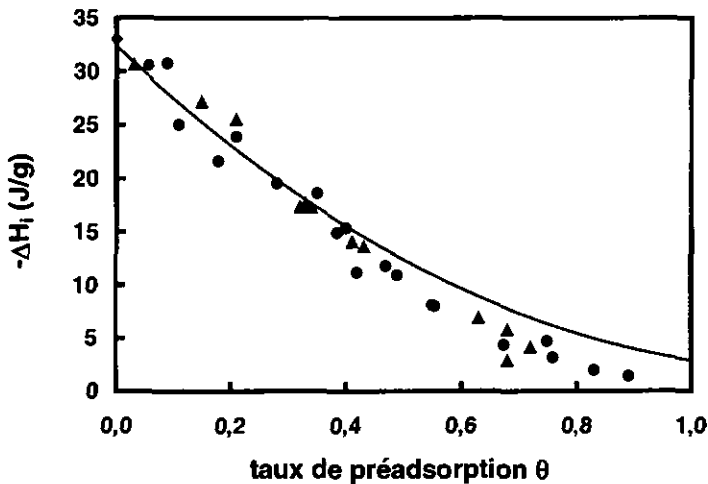


Fig. 37 : Enthalpies d'immersion du charbon actif U-03 dans l'eau à 293,15 K, après préadsorption de n-nonane C_9H_{20} (▲) et de n-undecane $C_{11}H_{24}$ (●). La courbe correspond à l'enthalpie d'immersion calculée, en supposant que l'énergie $E_2(H_2O)$ décroît lorsque le taux de préadsorption θ augmente. Dans le cas présent, l'exposant $n_2 = 4,0$.

Introduction d'une énergie E et d'un exposant n variables dans la théorie de la co-adsorption indépendante

Les pressions relatives d'équilibre de l'eau adsorbée sur le charbon actif U-02 en présence de benzène ont été recalculées en tenant compte de la variation de E_2 et de n_2 en fonction de θ . Les relations (89) et (90) ont été introduites dans la relation (51). La figure 38 représente les pressions relatives de l'eau calculées, en fonction des valeurs expérimentales. Une comparaison avec la figure 33 montre l'amélioration de l'accord entre les valeurs expérimentales et calculées. Ainsi, l'hypothèse de la variation de

l'énergie E_2 et de l'exposant n_2 améliore le modèle de la co-adsorption indépendante.

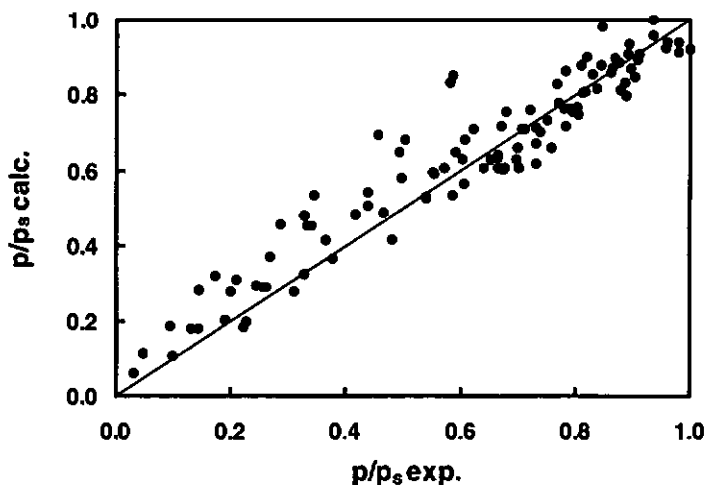


Fig. 38 : Comparaison entre les pressions relatives d'équilibre p/p_s expérimentales et calculées pour l'eau adsorbée par le charbon actif U-02 à 293.15 K en présence de quantités variables de benzène. L'énergie $E_2(\text{H}_2\text{O})$ et l'exposant n_2 varient en fonction de la quantité de benzène co-adsorbée.

Comparaison des énergies caractéristiques

L'adsorption de l'azote à 77 K par le charbon actif U-03 après préadsorption de *n*-nonane a été étudiée par Stoeckli et Huguenin [73, 74]. Une analyse des isothermes obtenues selon l'équation DR (4) révèle une décroissance de l'énergie caractéristique de 17.2 à 11 kJ/mol lorsque le taux de préadsorption θ augmente de 0 à 0.77 (tableau 16).

Tableau 16 : Energies caractéristiques $E_0(N_2)$ en fonction du taux de préadsorption θ de n-nonane pour l'adsorption de l'azote à 77 K par le charbon actif U-03.

$\theta(C_9H_{20})$	0.00	0.09	0.18	0.37	0.63	0.77
E_0 (kJ/mol)	17.2	16.9	16.4	15.3	13.1	11.0

L'énergie caractéristique est reliée à la largeur moyenne des micropores L par la relation (96) [75] :

$$E_0 \text{ (kJ/mol)} = \frac{10.8}{L \text{ (nm)}} + 11.4 \quad (96)$$

La décroissance de l'énergie caractéristique reflétée dans les tableaux 15 et 16 indique que la largeur moyenne des micropores restés inoccupés augmente, et donc que la préadsorption (ou la co-adsorption) d'un adsorbant organique a lieu dans les pores les plus étroits.

La disparition de sites primaires oxygénés, localisés à l'intérieur des micropores les plus étroits du charbon actif, peut également expliquer la décroissance de l'énergie caractéristique E_2 (tableau 15). L'influence respective de ces deux contributions doit encore être étudiée.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

7. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Dans ce travail, nous avons essayé de comprendre l'adsorption de mélanges binaires de vapeurs par un charbon actif nano- ou microporeux.

Dans ce but, la théorie de Dubinin du remplissage des micropores, décrite par la relation fondamentale (12), a été étendue à l'adsorption gaz-solide de mélanges. Deux modèles ont été proposés :

- (1) le modèle MPD ou MPDA s'appliquant aux vapeurs de liquides miscibles
- (2) le modèle de la co-adsorption s'appliquant à des vapeurs de liquides immiscibles (par exemple benzène + eau).

Ces modèles ont été vérifiés par des mesures expérimentales, effectuées principalement à l'aide de la technique chromatographique "Headspace-GC". Trois mélanges binaires ont été choisis.

A. Approches MPD et MPDA

Les approches MPD et MPDA ont été appliquées au mélange 1,2-dichloroéthane + benzène, idéal à l'état liquide, ainsi qu'au mélange acétone + eau, fortement non-idéal à l'état liquide. Les fractions molaires x_i^n des adsorbats ont été calculées à partir de leurs pressions partielles et comparées aux valeurs expérimentales. L'accord obtenu est bon pour le premier système mais insatisfaisant pour le second. Cela indique qu'il n'est possible d'estimer des équilibres d'adsorption que dans le cas où les coefficients d'activité des adsorbats sont proches de l'unité. En effet, les

relations utilisées supposent que le mélange adsorbé est idéal et que la loi de Raoult est transposable aux adsorbats.

Les coefficients d'activité γ_i^s du 1,2-dichloroéthane et du benzène adsorbés par le charbon actif U-02 ont été déterminés à partir des équilibres solides-liquides (figure 24). Il a été observé que :

- 1) En première approximation, les coefficients d'activité des adsorbats sont indépendants du taux de remplissage θ des micropores (tableau 8), ce qui permet leur comparaison avec ceux de l'équilibre solide-liquide.
- 2) A compositions égales, les coefficients d'activité de la phase adsorbée sont différents de la phase liquide. Dans le cas du mélange 1,2-dichloroéthane + benzène, la phase adsorbée n'est plus idéale.
- 3) Contrairement à certaines observations [76, 77], les coefficients d'activité de la phase adsorbée peuvent être supérieurs à l'unité. Des déviations positives ont en effet été mesurées pour l'équilibre solide-liquide du système 1,2-dichloroéthane + benzène adsorbés par le charbon actif U-02. Des déviations similaires ont été signalées pour ce système dans le cas d'un charbon actif à base de noix de coco [61].
- 4) L'utilisation des coefficients d'activité γ_i^s expérimentaux permet d'améliorer l'accord entre les fractions molaires expérimentales et calculées à l'aide de la théorie MPD. Les relations de base décrivent ainsi l'adsorption de solutions réelles.

B. Co-adsorption indépendante

Le modèle de la co-adsorption indépendante a été appliqué au mélange de vapeurs de benzène et d'eau, deux liquides immiscibles. Pour l'eau, les pressions d'équilibre calculées à partir des quantités adsorbées ne sont en bon accord avec les valeurs expérimentales que si l'on tient compte de la diminution de l'énergie d'adsorption E et de l'exposant n de l'isotherme d'adsorption. Les isothermes du benzène adsorbé en présence d'eau sont, par contre, bien décrites par la relation (50) avec une énergie caractéristique constante, et ce jusqu'à une pression relative de benzène $p/p_s = 0.02$ environ. Il s'agit donc de la limite de validité de cette relation. Elle est légèrement inférieure à la limite de validité généralement admise pour la relation DA ($p/p_s = 0.05$) [78].

Les volumes microporeux accessibles au composé organique et à l'eau, $(W_0 - W_{H_2O})$ et $(W_0 - W_{org})$, sont en bon accord avec les valeurs des isothermes expérimentales. Lorsque ces volumes sont dépassés, l'eau est éliminée des micropores et sa pression correspond à la pression de saturation.

Le présent travail montre qu'en première et bonne approximation, les équilibres d'adsorption mixte peuvent être évalués sur la base du volume microporeux W_0 et de l'énergie caractéristique d'adsorption E_0 du solide, du volume molaire V_m , de la pression de saturation p_s et du coefficient d'affinité β des adsorbats. Cette approche convient également à la description de l'adsorption en régime dynamique [37]. Pour obtenir une meilleure corrélation entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées, il s'agit de tenir compte des coefficients d'activité lorsque les adsorbats sont

miscibles. Dans le cas de la co-adsorption mixte, par contre, le modèle peut être amélioré par la décroissance de l'énergie d'adsorption $E(\text{H}_2\text{O})$ en fonction de θ .

Pour l'avenir immédiat, nous suggérons d'étendre la présente approche aux cas suivants :

1. Mesures en régime dynamique (PSA)

Les travaux de Rebstein [79] ont montré l'accord entre l'équation DA (12) et la quantité maximale adsorbée en régime PSA (Pressure-Swing-Adsorption). Il s'agit à présent de vérifier si les approches MPD et de la co-adsorption indépendante permettent de décrire l'adsorption de mélanges de produits volatiles en régime de pressions variables.

2. Variation des adsorbants

Il s'agira de tester par des mesures statiques et calorimétriques l'influence des caractéristiques du charbon actif (homogénéité de la surface, taille moyenne des micropores) sur les coefficients d'activité. Blackburn et al. mentionnent que la porosité d'un charbon ne modifie pas l'adsorption du système benzène + cyclohexane par rapport à une surface ouverte [61]. Cette observation peut être vérifiée par l'étude de l'adsorption mixte du système 1,2-dichloréthane + benzène sur des surfaces ouvertes (noirs de carbone).

3. Adsorption multiple

Pour des raisons de temps, notre étude s'est limitée à l'adsorption de mélanges binaires en régime statique. Ainsi, les coefficients d'activité des mélanges binaires peuvent être lissés par les équations semi-empiriques de

Wilson [80] ou UNIQUAC [81] puis être utilisés dans le cas de systèmes ternaires [76]. La condition d'équilibre (97) s'écrira :

$$\psi_1(\gamma_1^* x_1^* / p_1) = \psi_2(\gamma_2^* x_2^* / p_2) = \psi_3(\gamma_3^* x_3^* / p_3) \quad (97)$$

ANNEXES

Liste des symboles utilisés et définition

a	surface molaire spécifique d'un adsorbant
A	Potentiel d'adsorption selon Polanyi
A	Surface d'un adsorbant
B	Constante structurale de l'équation DR
c	Concentration dans la phase gazeuse
c_s	Concentration de saturation dans la phase gazeuse
erf	Fonction <i>erreur</i>
E	Energie d'adsorption
E_0	Energie caractéristique d'adsorption
f	Fugacité
f_s	Fugacité de saturation
g	Energie molaire libre de Gibbs
G	Energie libre de Gibbs
h_i	Enthalpie d'immersion spécifique d'une surface non-poreuse
ΔH_i	Enthalpie d'immersion
ΔH_{vap}	Enthalpie de vaporisation d'un liquide
I	Intensité du courant électrique
k	constante de proportionnalité d'un ressort
Δl	Allongement d'un ressort
L	Largeur moyenne d'un micropore en forme de fente
m	masse
M	Masse molaire
n	Exposant variable de l'équation DA / Quantité chimique
N_a	Quantité adsorbée par un solide
N_{a0}	Quantité limite pouvant être adsorbée par un solide
p	Pression

p_s	Pression de saturation
P	Parachore
P	Fonction gamma incomplète
q^{net}	Chaleur nette d'adsorption
q^{st}	Chaleur isostérique d'adsorption
R	Constante des gaz parfaits
S	Entropie
S_e	Surface externe d'un solide
S_{mi}	Surface microporeuse d'un solide
Δt	Intervale de temps
T	Température absolue
U	Tension / Energie interne
V	Volume
V_m	Volume molaire
V_{mm}	Volume molaire d'un mélange
W	Volume microporeux occupé par un adsorbat
W_0	Volume microporeux d'un solide
x	Fraction molaire

Lettres grecques

α	Coefficient d'expansion thermique
β	Coefficient d'affinité d'un adsorbat
γ	Coefficient d'activité
Γ	Fonction <i>gamma</i>
θ	Taux de remplissage des micropores d'un solide
μ	Potentiel chimique
π	Pression d'étalement
ρ	densité

σ	Tension superficielle
ϕ	Paramètre de l'équation multi-DA
Φ	Potentiel d'adsorption
Ψ	Intégrale psi (modèle IAS)

Exposants

^a	Phase adsorbée
^l	Phase liquide
^g	Phase gazeuse
⁰	Composant pur / Etat de référence

Indices

A	Composant A d'un mélange
B	Composant B d'un mélange
i	Composant i
ini	Initial
L	Liquide
S	Solide
tot	Total
1	Composant 1 d'un mélange
2	Composant 2 d'un mélange

Tableau 17 : Propriétés physiques des substances utilisées à 293,15 K.

	benzène	1,2-dichloroéthane	eau	acétone
masse molaire / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	78.11	98.96	18.02	58.08
volume molaire / $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$88.97 \cdot 10^{-6}$	$78.92 \cdot 10^{-6}$	$18.08 \cdot 10^{-6}$	$73.31 \cdot 10^{-6}$
densité / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$0.878 \cdot 10^3$	$1.254 \cdot 10^3$	$0.9963 \cdot 10^3$	$0.7923 \cdot 10^3$
concentration de saturation / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$322.0 \cdot 10^{-3}$	$340.6 \cdot 10^{-3}$	$17.31 \cdot 10^{-3}$	$602.8 \cdot 10^{-3}$
pression de saturation / Pa	9985	8339	2337	$2.471 \cdot 10^4$
coefficient d'affinité β	1.000	0.912	0.257^{b}	0.784
coefficient d'expansion thermique α / K^{-1}	$1.132 \cdot 10^{-3}$	$1.165 \cdot 10^{-3}$	$2.585 \cdot 10^{-4}$	$1.425 \cdot 10^{-3}$
enthalpie spécifique h_i / $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$	-0.114	$-0.117 \pm 0.005^{\text{b}}$	-0.048 [82]	-0.147

- a) La valeur $\beta = 0.257$ a été déterminée par la relation (7). Une comparaison entre $E(\text{H}_2\text{O})$ et l'énergie caractéristique $E_0 = E/\beta$ obtenue par une isotherme d'adsorption de benzène fournit une valeur $\beta \approx 0.06$ [83] pour les charbons faiblement oxydés.
- b) L'enthalpie spécifique du 1,2-dichloroéthane a été déterminée par immersion d'un solide non-poreux de surface connue. Nous avons utilisé pour cela le noir de carbone NG-2700, dont la surface vaut $90 \text{ m}^2/\text{g}$ [84].

Tableau 18 : Paramètres structuraux des charbons actifs U-02 [81, 85] et U-03 [73].

Charbon	W_0 (cm^3/g)	E_0 (kJ/mol)	L (nm)	S_{mi} (m^2/g)	S_e (m^2/g)
U-02	0.43	20.0	1.30	662	105
U-03	0.519	17.2	1.86	568	62

BIBLIOGRAPHIE

8. BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. T. Yang, "*Gas Separation by Adsorption Processes*", Butterworths, Boston, 1987.
- [2] P. W. Atkins, "*Physical Chemistry*", 5th Edition, Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [3] P. N. Aukett, N. Quirke, S. Riddiford and S. R. Tennison, *Carbon*, **30**, 913, 1992.
- [4] H. Jankowska, A. Swiatkowski and J. Choma, "*Active Carbon*", Ellis Horwood, New York, 1991.
- [5] R. C. Bansal, J.-B. Donnet, F. Stoeckli, "*Active Carbon*", Marcel Dekker, New York, 1988.
- [6] International Union of Pure and Applied Chemistry, *Pure & Appl. Chem.*, **57**, 603, 1985.
- [7] H. F. Stoeckli and F. Kraehenbuehl, *Carbon*, **22**, 297, 1984.
- [8] F. Stoeckli, D. Hugi-Cleary and T. A. Centeno, *J. Eur. Cer. Soc.*, **18**, 1177, 1998.
- [9] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, "*Adsorption, Surface Area and Porosity*", 2nd Edition, Academic Press, London, 1982.

- [10] M. Polanyi, *Verh. Deut. Physik. Ges.*, **16**, 1012, 1914 ; *ibid*, **18**, 55, 1920 ; *Z. Elektrochem.*, **26**, 370, 1920 ; *Z. Physik*, **2**, 111, 1920.
- [11] M. M. Dubinin, E. D. Zaverina and L. V. Radushkevich, *Zh. Fiz. Khim.*, **21**, 1351, 1947.
- [12] M. M. Dubinin and E. D. Zaverina, *Zh. Fiz. Khim.*, **21**, 1373, 1947 ; *ibid*, **23**, 57, 1949.
- [13] M. M. Dubinin and E. D. Zaverina, *Zh. Fiz. Khim.*, **23**, 1129, 1949.
- [14] D. M. Young and A. D. Crowell, "*Physical Adsorption of Gases*", Butterworths, London, 1962.
- [15] M. M. Dubinin and E. D. Zaverina, *Zh. Fiz. Khim.*, **72**, 319, 1950.
- [16] A. Guillot, S. Follin and L. Poujardieu, "*Proceedings of the COPS IV*", 573, 1996.
- [17] D. P. Valenzuela and A. L. Myers, "*Adsorption Equilibrium Data Handbook*", Prentice Hall, New York, 1989.
- [18] M. M. Dubinin and V. A. Astakhov, *Izvest. Akad. Nauk SSSR (ser. khim.)*, **11**, 5, 4, 1971.

- [19] F. Stoeckli, T. Jakubov and A. Lavanchy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90**, 783, 1994.
- [20] L. Currit, "Développement et application d'une méthode généralisée pour l'adsorption solide-liquide et solide-gaz", Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, Neuchâtel, 1995.
- [21] R. Sh. Vartapetyan, A. M. Voloschchuk, M. M. Dubinin, N. S. Polyakov and V. V. Serpinski, *Izv. Akad. Nauk SSSR (Ser. Khim.)*, 1215, 1982.
- [22] F. Stoeckli, L. Currit, A. Laederach and T. A. Centeno, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90**, 3689, 1994.
- [23] F. Carrasco-Marin, A. Mueden, T. A. Centeno, F. Stoeckli and C. Moreno-Castilla, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **93**, 2211, 1997.
- [24] B. P. Bering, V. V. Serpinski and S. I. Surinova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **153**, 129, 1963.
- [25] B. P. Bering, V. V. Serpinski and S. I. Surinova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, (ser. khim.)*, **5**, 769, 1965.
- [26] B. P. Bering, O. N. Kabanova, V. V. Serpinski, S. I. Surinova and T. S. Yakubov, *Izvest. Akad. Nauk SSSR (ser. khim.)*, **12**, 2641, 1971.
- [27] B. P. Bering and V. V. Serpinski, *J. Phys. Chem.*, **26**, 877, 1952.

- [28] W. K. Lewis, E. R. Gilliland, B. Chertow and W. P. Cadogan, *Industr. Eng. Chem.*, **42**, 1319, 1950.
- [29] A. K. K. Lee, *Can. J. Chem. Eng.*, **51**, 688, 1973.
- [30] A. L. Myers and J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, **11**, 121, 1965.
- [31] H. C. Van Ness, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **8**, 464, 1969.
- [32] J. Toth, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **69**, 311, 1971.
- [33] J. M. Honig and L. H. Reyerson, *J. Phys. Chem.*, **56**, 140, 1952.
- [34] A. Lavanchy, M. Stöckli, C. Wirz and F. Stoeckli, *Adsorp. Sci. Technol.*, **13**, 537, 1996.
- [35] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling and B. P. Flannery, "Numerical Recipes in FORTRAN", 2nd Edition, Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
- [36] A. Lavanchy and F. Stoeckli, *Carbon*, **35**, 1573, 1997.
- [37] A. Lavanchy and F. Stoeckli, *Carbon*, **37**, 315, 1999.
- [38] F. Stoeckli, A. Lavanchy and D. Hugi-Cleary, in "Fundamentals of Adsorption (FOA6)", Elsevier, Amsterdam, 1998.

- [39] D. Wintgens, A. Lavanchy and F. Stoeckli, *Adsorp. Sci. Technol.*, **17**, 761, 1999. . .
- [40] M. M. Dubinin, *Progress in Surface and Membrane Science*, **9**, 1, 1975.
- [41] J. J. Chessick and A. C. Zettlemoyer, *Adv. Catalysis*, **11**, 263, 1959.
- [42] S. S. Barton, G. L. Boulton, J. R. Dacey, M. J. B. Evans and B. H. Harrison, *J. Coll. Interface Sci.*, **44**, 50, 1973.
- [43] J. H. Clint, *J. C. S. Faraday I*, 1320, 1973.
- [44] H. F. Stoeckli and F. Kraehenbuehl, *Carbon*, **19**, 353, 1981.
- [45] F. Krähenbühl, "*Etude des charbons actifs par la calorimétrie d'immersion et les cinétiques d'adsorption gaz-solide*", Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, Neuchâtel, 1983.
- [46] A. Fredenslund, J. Gmehling, P. Rasmussen, , "*Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC*", Elsevier, Amsterdam, 1977.
- [47] J. J. Kipling, "*Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes*", Academic Press, London, 1965.
- [48] J. W. McBain and A. M. Bakr, *J. Amer. Chem. Soc.*, **48**, 690, 1926.

- [49] D. Sonntag, "*Hygrometrie, ein Handbuch der Feuchtigkeitsmessung in Luft und anderen Gasen*", 1. Lieferung, Akademie-Verlag, Berlin, 1966.
- [50] Landolt-Börnstein, "*Wärmetechnische Messverfahren, thermodynamische Eigenschaften homogener Stoff*", 4. Teil, Bandteil a, Springer-Verlag, Berlin, 1967.
- [51] W. Hemmiger and G. Höhne, "*Calorimetry*", Verlag Chemie, Weinheim, 1984.
- [52] Spécifications techniques du fournisseur (CLAL MSX, F-60540 Bornel, France).
- [53] A. Domjan, "*Etude de surface d'EMD ainsi que développement d'un programme informatique de calorimétrie d'immersion*", Travail de diplôme, Université de Neuchâtel, Neuchâtel, 1998.
- [54] J. S. Rowlinson, "*Liquids and Liquid Mixtures*", Second Edition, Butterworth, London, 1969.
- [55] J. von Zawidzki, *Phys. Chem.*, **35**, 129, 1900.
- [56] L. Sieg, J. L. Crützen and W. Jost, *Z. Phys. Chem.*, **198**, 263, 1951.
- [57] A. Perret, "*Adsorption statique et dynamique de vapeurs et de gaz par des charbons microporeux de moyenne et forte activation*", Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, Neuchâtel, 1977.

- [58] F. Stoeckli, D. Wintgens, A. Lavanchy and M. Stöckli, *Adsorp. Sci. Technol.*, **15**, 677, 1997.
- [59] F. Stoeckli, A. Lavanchy and D. Wintgens, in "Adsorption by Porous Solids", Fortschr.-Ber. VDI Reihe 3 Nr. 555, VDI Verlag, Düsseldorf, 1998.
- [60] J. J. Kipling and D. A. Tester, *J. Chem. Soc.*, 4123, 1952.
- [61] A. Blackburn, J. J. Kipling and D. A. Tester, *J. Chem. Soc.*, 2373, 1957.
- [62] A. S. Brunjes and M. J. P. Bogart, *Industr. Eng. Chem.*, **35**, 255, 1943.
- [63] D. O. Hanson and M. Van Winkle, *J. Chem. Eng. Data*, **5**, 30, 1960.
- [64] H. T. French, *J. Chem. Thermodynamics*, **21**, 801, 1989.
- [65] F. Stoeckli, T. A. Centeno and D. Wintgens, in "XXI REUNION IBERICA DE ADSORCION", Universidad de Granada, Granada, 1996.
- [66] F. Stoeckli, *Carbon*, **36**, 363, 1998.
- [67] L. B. Adams, C. R. Hall, R. J. Holmes and R. A. Newton, *Carbon*, **26**, 451, 1988.

- [68] B. R. Puri, K. Murari and D. D. Singh, *J. Phys. Chem.*, **65**, 37, 1961.
- [69] R. Sh. Vartapetyan, A. M. Voloschchuk and M. M. Dubinin, *Izvest. Akad. Nauk SSSR (ser. khim.)*, **5**, 972, 1987.
- [70] B. R. Puri, D. D. Singh and L. R. Sharma, *J. Phys. Chem.*, **62**, 756, 1958.
- [71] "International Critical Tables of Numerical Data, Physics Chemistry and Technology", 389, Volume III, 1. Edition, McGraw-Hill Book Company, London, 1928.
- [72] F. Stoeckli, D. Huguenin and P. Rebstein, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 1233, 1991.
- [73] F. Stoeckli and D. Huguenin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 737, 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] H. F. Stoeckli, P. Rebstein and L. Ballerini, *Carbon*, **28**, 907, 1990.
- [76] E. Costa, J. L. Sotelo, G. Calleja and C. Marrón, *AIChE J.*, **27**, 5, 1981.

- [77] A. L. Myers, *AIChE J.*, **29**, 691, 1983.
- [78] H. F. Stoeckli, in "*Porosity in Carbons*", 2nd Edition, Cambridge University Press, London, 1995.
- [79] 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.
- [80] G. M. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 127, 1964.
- [81] D. S. Abrams and J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, **21**, 116, 1975.
- [82] F. Stoeckli and T. A. Centeno, *Carbon*, **35**, 1097, 1997.
- [83] P. Lodewyckx and E. F. Vansant, *Carbon*, **37**, 1647, 1999.
- [84] H. F. Stoeckli, D. Huguenin and A. Laederach, *Carbon*, **32**, 1359, 1994.
- [85] L. Ballerini, D. Huguenin, P. Rebstein and F. Stoeckli, *J. Chim. Phys.*, **87**, 1709, 1990.

Les références [39], [58], [59] et [65] sont reproduites aux pages suivantes (Publications).

PUBLICATIONS

INFLUENCIA DE LA OXIDACIÓN CON HNO₃ DE CARBONES ACTIVOS SOBRE LA ADSORCIÓN DE HEXANO, METANOL Y AGUA

Fritz Stoeckli, Teresa A. Centeno y David Wintgens
Institut de Chimie, Av. De Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel, Suiza

La mayoría de los carbones activos son materiales hidrófobos y presentan valores de entalpía específica de inmersión en agua, $-h_i$ (H₂O), comprendidos en el rango 45-65 mJ/m². Sin embargo, el tratamiento químico de los carbones activos con distintos agentes oxidantes e, incluso, la oxidación natural, pueden aumentar el valor de este parámetro y modificar el comportamiento de estos materiales. Con el fin de estudiar este efecto, se oxidaron una serie de carbones activos comerciales con HNO₃(aq) a una temperatura alrededor de 100°C [1]. La caracterización de las muestras se realizó mediante calorimetría de inmersión en líquidos de distinta naturaleza (hexano, benceno, metanol, propanol y agua) y adsorción de vapores lo que permitió obtener información complementaria acerca de la estructura porosa y la naturaleza de la superficie tanto de los carbones originales como de los oxidados. El tratamiento de los datos experimentales se realizó de acuerdo con la teoría de Dubinin y su extensión a la calorimetría [2].

Principales características de los carbones activos antes y después de la oxidación con HNO₃

Carbón	U-O3		PC-9411		CMS	
	Original	Oxidado	Original	Oxidado	Original	Oxidado
W ₀ (cm ³ /g)	0.547	0.574	0.486	0.480	0.282	0.280
E ₀ (kJ/mol)	17.7	17.3	24.6	20.6	28.7	27.1
L (nm)	1.7	1.8	0.9	1.2	0.7	0.7
S _m (m ² /g)	630	630	1100	810	670	770
S _{ext} (m ² /g)	60	60	10-20	10-20	30-50	60
S _{tot} (m ² /g)	690	690	1120	830	700	830
-Δh _i (n-C ₆ H ₁₄) (J/g)	122	111	142	118	60	76
-Δh _i (C ₆ H ₆) (J/g)	126	115	139	142	95	92
-Δh _i (CH ₃ OH) (J/g)	117	110	149	145	60	102
-Δh _i (propanol) (J/g)	125	130	151	147	93	102
-Δh _i (H ₂ O) (J/g)	35	88	54	109	27	82
-h _i (H ₂ O) (mJ/m ²)	51	127	49	135	40	102
Centros ácidos (mmol/g)	0.07	1.61	<0.1	1.96	0.40	1.90

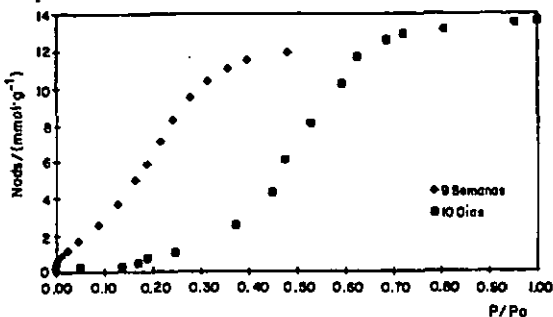
De los resultados obtenidos por adsorción y calorimetría de inmersión (ver tabla) se deduce que el tratamiento de oxidación con HNO₃ a 100°C no modifica significativamente la estructura de los carbones activos estudiados.

Sin embargo, tras el proceso de oxidación se observa un desplazamiento de la isoterma de adsorción de agua hacia el origen y un notable incremento de la entalpía de inmersión en este líquido. Así, como se muestra en la tabla, la entalpía específica $-h_i$ (H₂O) aumenta en un factor en torno a 2-2.5, dependiendo del carbón original. Adicionalmente el tiempo que se requiere para alcanzar el equilibrio en la adsorción de agua es más largo tras la oxidación del carbón activo. En la figura se muestran las distintas isotermas de adsorción de agua para el carbón CMS oxidado, obtenidas, respectivamente, en 10 días y 9 semanas.

En este último caso, se observa una notable contribución de la adsorción a bajas presiones, la cual está asociada a centros de alta energía (sección tipo I) [3]. Como se ha mostrado en estudios previos[3], la isoterma de agua puede ser descrita por la ecuación de Dubinin-Astakhov [4], aunque sea de tipo V o IV. En este caso, la isoterma se puede descomponer en dos secciones (tipo I y V), con sus contribuciones específicas a la entalpía de inmersión. De acuerdo con la ecuación general[2,4]

$$\Delta h_i \text{ (J/g)} = -EW_s(1+\alpha T) \Gamma(1+1/n)/V_m$$

la contribución de ambas secciones calculada a partir de la isoterma de adsorción de equilibrio (9 semanas) es de 41 y 29 J/g, respectivamente. Estos resultados conducen a un valor total calculado de $-\Delta h_i = 70 \text{ J/g}$, comparado con el experimental de 82 J/g. Por otro lado, el valor calculado a partir de la isoterma obtenida tras 10 días es de sólo 29 J/g, lo que indica claramente que no se alcanzó el equilibrio a bajas presiones. Así pues, la calorimetría de inmersión es una técnica muy útil para comprobar los datos obtenidos a partir de la adsorción de vapores.



Adsorción de H₂O en el carbón CMS oxidado

El incremento de la entalpía de inmersión en agua, $-\Delta h_i \text{ (H}_2\text{O)}$, parece estar relacionado con el aumento del número total de centros ácidos presentes en la superficie de los carbones tras el proceso de oxidación y que han sido determinados por titración. Los datos de la tabla sugieren una contribución media de aproximadamente 30 kJ/mol de centros ácidos.

El metanol parece ser un caso intermedio entre los compuestos puramente orgánicos y el agua. Tras la oxidación, la isoterma de adsorción de metanol es diferente y se ajusta a la ecuación de Dubinin-Astakhov con $n=1.5$. Otra modificación es el cambio del coeficiente de afinidad β del metanol, relativo a la referencia $\beta(\text{C}_2\text{H}_6)=1$. Esto probablemente refleja un cambio en la energía de adsorción resultante de la interacción entre los grupos -OH y los grupos superficiales creados durante el proceso de oxidación.

1. N.S. Polyakov, G.A. Petukhova, F. Stoeckli, A. Lavanchy and T.A. Centeno, *Izvestiya Akademii Nauk* (en prensa)
2. F. Stoeckli en "Porosity in Carbons" (J.W. Patrick, Ed.), Edward Arnold, Londres (1995)
3. F. Stoeckli, L. Currit, A. Laederach and T.A. Centeno, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90, 3689 (1994)
4. F. Stoeckli, T.S. Jakubov and A. Lavanchy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90, 783 (1994)

Binary Adsorption of Vapours in Active Carbons Described by the Combined Theories of Myers–Prausnitz and Dubinin (II)

F. Stoeckli^{1*}, D. Wintgens¹, A. Lavanchy² and M. Stöckli² (1) *Chemistry Department of the University, CH-2000 Neuchâtel, Switzerland.* (2) *NC-Laboratory, CH-3700 Spiez, Switzerland.*

(Received 14 March 1997; accepted 3 May 1997)

ABSTRACT: The new MPD method, described recently, has been applied to the adsorption of benzene + 1,2-dichloroethane vapours by a typical active carbon at 293 K. A total of 102 experiments have been carried out for adsorbed mole fractions between 0.06 and 0.94. Good agreement was found between the experimental and calculated values of the selectivity of the carbon for benzene, which decreased as the mole fraction of benzene increased. This variation reflects the heterogeneity of the carbon, which is taken into account by the DR equation. Although the liquid mixture is ideal, deviations from Raoult's law are observed in the adsorbed state, indicating a clear preference for benzene. The values of the activity coefficients obtained from the liquid/solid equilibrium improve the fit of the MPD method.

INTRODUCTION

As shown recently by Lavanchy *et al.* (1996), the binary adsorption of vapours in active carbons can be described by a combination of the theories of Myers–Prausnitz and Dubinin (MPD). Results have already been reported for the static adsorption of the system chlorobenzene + carbon tetrachloride by a typical industrial active carbon at 298 K. This system had been chosen in view of the large differences between the vapour pressures of the two components (a ratio of 1:10 near 298 K), which represents a realistic case in industrial filtration.

The MPD formalism has also been applied successfully to the calculation of the dynamic adsorption of different systems by active carbon beds and an excellent agreement has been found between the experimental and calculated breakthrough curves (Lavanchy and Stoeckli 1997).

In order to extend our study of binary adsorption within the framework of MPD and to test the experimental technique, we examined the system benzene + 1,2-dichloroethane adsorbed by a typical active carbon at 293 K. This system was chosen in view of the fact that the liquid mixture is almost ideal near room temperature (Coulson *et al.* 1948; Kipling and Tester 1952). Moreover, Blackburn *et al.* (1957) determined the surface activity coefficients of this mixture on the basis of adsorption from the liquid state, measured earlier by Kipling and Tester (1952). These experiments corresponded to the limiting case where the micropores are completely filled by the adsorbed mixture. On the other hand, adsorption from the vapour phase usually corresponds to an incomplete filling of the micropores, but a comparison can still be made with the liquid/solid equilibrium.

As described below, at low concentrations the activity coefficients in the adsorbed state, γ^s , are smaller than unity for both components, which reflects the influence of the carbon on the system. This has been observed for adsorption from the liquid and the vapour phases (Minka and Myers 1973; Costa *et al.* 1981; Myers 1983).

*Author to whom all correspondence should be addressed.

THEORETICAL

As shown by Myers and others (Myers and Prausnitz 1965; Van Ness 1968; Valenzuela and Myers 1989), the adsorption equilibrium of different species requires that the following integrals of the individual isotherms $n_i(p)$ must be equal,

$$\Psi_i(p_i^0) = \int_0^{p_i^0} n_i(p)/p \, dp \quad (1)$$

By analogy with the case of liquid mixtures, the vapour pressure of an adsorbed component i , p_i , is related to the pressure p_i^0 through

$$p_i = x_i^* \gamma_i^* p_i^0 \quad (2)$$

where x_i^* is the mole fraction of i in the adsorbed mixture and γ_i^* is the corresponding activity coefficient. The pressure p_i^0 depends on the total amount adsorbed and becomes equal to the saturation pressure $p_{i,s}$ when the whole micropore system is filled by the adsorbed mixture. Under these circumstances, the equilibrium between the adsorbed mixture and the liquid leads to

$$x_i^* \gamma_i^* = x_i^l \gamma_i^l \quad (3)$$

In the case of microporous solids, the most convenient isotherm is given by the Dubinin–Astakhov equation (Dubinin 1989; Stoeckli 1995),

$$N_i = N_{i,\infty} \exp[-(A/\beta E_{\alpha})^2] \quad (4)$$

where $A = RT \ln(p_i/p)$. The quantity N_i (usually in mmol/g of solid) is the amount adsorbed at pressure p and $N_{i,\infty}$ is the limiting amount adsorbed in the micropores. The latter is related to the actual micropore volume $W_0 = N_{i,\infty} V_m$, where V_m represents the molar volume of the liquid-like adsorbate. The characteristic energy of adsorption, E_{α} , depends on the solid and β is a scaling factor depending on the adsorptive (it is equal to unity for benzene, by convention).

As shown previously (Lavanchy *et al.* 1996), the use of the classical DR equation leads to an analytical solution for equation (1),

$$\Psi_i(p_i^0) = (W_{\alpha}^0/V_m)(\beta E_{\alpha}/RT)(\pi^{1/2})[1 + \operatorname{erf}\{(RT/\beta E_{\alpha}) \ln(p_i^0/p_{i,s})\}] \quad (5)$$

Taking into account equation (2) and assuming an ideal adsorbed state, the adsorption equilibrium for a binary mixture of vapours is given by the condition

$$\Psi_1(p_1/x_1^*) = \Psi_2(p_2/x_2^*) \quad (6)$$

From this, the mole fractions x_1^* and $x_2^* = 1 - x_1^*$ can be calculated by an iterative procedure, the partial pressures p_1 and p_2 being known. Finally, the actual amounts adsorbed, n_1^* and n_2^* , are obtained as described elsewhere (Lavanchy *et al.* 1996; Myers and Prausnitz 1965).

EXPERIMENTAL

The adsorption of the pure components, benzene and 1,2-dichloroethane, was carried out at 293 K on carbon U-02, a typical active carbon of industrial origin, used in the previous study. The main characteristics of the adsorptives and of the solid (DR equation) are given in Table 1.

Parameters E_{α} and W_0 were obtained from the individual adsorption isotherms, determined under the same experimental conditions as the mixture (Headspace–Gas Chromatography, described earlier). It appears that slightly different values of W_0 and E_{α} are obtained, which is probably due to structural factors and to the presence of air.

TABLE 1. Structural Characteristics of Carbon U-02 and of the Adsorptives at 293 K

Adsorptive	C ₆ H ₆ (293 K)	1,2-C ₂ H ₄ Cl ₂ (293 K)
Micropore volume, W ₀ (m ³ /kg)	0.448 × 10 ⁻³	0.482 × 10 ⁻³
Characteristic energy, E ₀ (J/mol)	17.0 × 10 ³	15.6 × 10 ³
Affinity coefficient, β	1.000	0.912
Saturation pressure, p _i (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

For the system benzene + 1,2-dichloroethane adsorbed on carbon U-02, the vapour/solid equilibrium was determined at 293 K by using the Headspace-Gas Chromatography technique described in detail previously (Lavanchy *et al.* 1996) by adding 0.5–3 mmol of liquid to 0.5–0.6 g of carbon contained in vials of known volume (12.50 ± 0.05 cm³). The equilibrium pressures and the amounts adsorbed were determined from standard GSC chromatography techniques. A total of 102 experiments were performed on this system, covering the range of mole fractions 0.06 < x¹ < 0.93. The total amounts adsorbed (0.9–5.4 mmol/g) correspond to adsorbed volumes W_{ads} between 0.08 and 0.44 cm³/g.

The liquid/solid equilibrium at 293 K was examined separately by a classical technique based on the change of refractive index in the solution and the mass balance between the two phases. This allows the determination of the affinity coefficients γ^{1,2} of the two components in the adsorbed phase in equilibrium with the liquid mixture for the composition range 0.1 < x¹ < 0.95.

RESULTS AND DISCUSSION

Table 2 shows a selection of typical results obtained for the mixed adsorption of benzene + 1,2-dichloroethane vapours by active carbon U-02 at 293 K. The best fit is obtained if one uses the individual values W_{0i} and E_{0i} of the adsorptives as requested by the theory. (In the case of the system C₆H₅Cl + CCl₄, examined previously, the micropore volumes W_{0i} and the characteristic energies E_{0i} were much closer and it was possible to use average values, respectively 0.468 × 10⁻³ m³/kg and 16.1 kJ/mol.)

The data listed in Table 2 show that the calculated and experimental values of the total amounts adsorbed, n_{tot}, are in good agreement. This may be regarded as a first test of the MPD approach. Table 2 also gives information on the selectivity of the carbon for benzene relative to 1,2-dichloroethane, a quantity defined (Valenzuela and Myers 1989) by the ratio

$$s_{1,2} = (x^1/y_1)/(x^2/y_2) \quad (7)$$

The calculated and experimental values of s_{1,2} show the same trend and it appears that the selectivity is highest for small values of x¹(C₆H₆) and small amounts adsorbed n_{tot}, or the corresponding volume W_{ads}. The variation of s_{1,2} with x¹ can be explained in terms of the heterogeneity of the adsorbent (Myers 1983; Sircar 1991) and of the influence of the pore size, as illustrated by the simulations of Tan and Gubbins (1992). In the final analysis, the two approaches are complementary since pore sizes and adsorption energies are related. This has been examined by different authors, for example Stoeckli (1974), Everett and Powl (1976), Stoeckli *et al.* (1982), Horvath and Kawazoe (1983), and Rudzinski and Everett (1992).

TABLE 2. Experimental and Calculated Data for the Mixed Adsorption of C_6H_6 (1) and $C_2H_4Cl_2$ (2) Vapours by Active Carbon U-02 at 293 K^a

P_1 (Pa) exp.	P_2 (Pa) exp.	y_1 exp.	n_{tot} (mol/kg) exp.	n_{tot} (mol/kg) calc.	x_1 exp.	x_1 calc.	$s_{1,2}$ exp.	$s_{1,2}$ calc.	W_{ad} (cm ³ /g) exp.
1.15	44.88	0.025	2.781	2.797	0.109	0.053	4.77	2.20	0.222
7.23	196.28	0.036	4.163	4.029	0.101	0.057	3.06	1.64	0.333
1.38	21.35	0.061	2.213	2.232	0.202	0.139	3.92	2.51	0.179
37.65	325.54	0.104	4.628	4.448	0.203	0.144	2.20	1.45	0.375
14.14	91.48	0.134	3.503	3.423	0.291	0.221	2.66	1.84	0.287
222.38	848.10	0.208	5.194	5.128	0.293	0.234	1.58	1.16	0.425
0.51	2.97	0.147	1.107	1.077	0.407	0.375	4.00	3.49	0.092
64.20	179.18	0.264	4.122	4.044	0.410	0.356	1.94	1.54	0.342
0.31	0.96	0.243	0.917	0.689	0.500	0.566	3.12	4.06	0.077
158.70	249.60	0.389	4.369	4.379	0.504	0.469	1.60	1.39	0.367
0.70	1.69	0.293	1.193	0.930	0.617	0.597	3.88	3.58	0.102
67.84	73.44	0.480	3.625	3.547	0.614	0.607	1.72	1.67	0.308
43.94	29.64	0.597	3.133	3.038	0.714	0.734	1.68	1.86	0.270
479.90	244.14	0.663	4.672	4.633	0.715	0.708	1.27	1.23	0.402
28.64	10.08	0.740	2.706	2.578	0.825	0.853	1.65	2.05	0.236
203.71	51.62	0.798	4.039	3.908	0.829	0.853	1.23	1.47	0.352
20.81	3.69	0.849	2.461	2.282	0.899	0.925	1.58	2.19	0.216
839.53	95.67	0.898	4.666	4.670	0.905	0.911	1.09	1.17	0.411

^aThe MPD calculations are based on the hypothesis of an ideal adsorbed state. W_{ad} is given in cm³/g.

It has been shown that a good fit can be obtained for $s_{1,2}$ by using a Langmuir equation with either a two-site model (Myers 1983) or an energy distribution (Sircar and Myers 1988; Sircar 1991). From a formal point of view, the latter is in agreement with our approach based on Dubinin's theory, since it can be shown that its fundamental equation (4) results from an integral transform of a local isotherm and an adsorption energy distribution (Stoeckli *et al.* 1982; Rudzinski and Everett 1992). The variation of $s_{1,2}$ with the degree of micropore filling, θ , is also a direct consequence of the variation of the adsorption potential with the degree of micropore filling, $\theta = W_{ad}/W_{ad}^0$, as predicted by Dubinin's theory.

This illustrates the advantage of using the Dubinin–Radushkevich equations in the framework of the Myers–Prausnitz approach to describe multiple adsorption in microporous carbons. Moreover, the Dubinin–Astakhov equation allows additional flexibility through its variable exponent n .

In spite of the good agreement observed for the selectivity $s_{1,2}$, Table 2 reveals systematic deviations between the calculated and experimental mole fractions for $x^* < 0.3$ –0.4. Since the deviations are larger than the experimental uncertainties, one may assume that Raoult's law is not followed in the adsorbed state, as observed for the adsorption from the liquid mixture (Kipling and Tester 1952). Consequently, equation (6) should take the form

$$\psi_1(p_1/(y_1^* x_1^*)) = \psi_2(p_2/(y_2^* x_2^*)) \quad (8)$$

There are two additional unknowns, g_1^* and g_2^* , and therefore equation (8) is not sufficient even if the pressures and the compositions are known. However, a first estimate can be obtained by assum-

ing that g_2^* , the activity coefficient of 1,2-dichloroethane, is close to unity for $x_2^* > 0.6-0.7$ and equation (8) becomes

$$\Psi_1(p_1/(\gamma_1^* x_1^*)) = \Psi_2(p_2/x_2^*) \quad (9)$$

By introducing the experimental data for the mole fractions x_1^* and $x_2^* = 1 - x_1^*$ (Table 2), equation (9) can be solved for g_1^* , the activity coefficient of benzene at mole fractions $x_1^* < 0.35$. A symmetrical procedure can be applied to 1,2-dichloroethane at mole fractions $x_2^* < 0.25$ to calculate g_2^* . The two sets of approximate activity coefficients, g_{MPD}^* , are given in Table 3. It appears, that to a first approximation, g_{MPD}^* does not depend on the degree of micropore filling q . The accuracy of these coefficients lies within 10% and it appears that at low concentrations they are both smaller than unity.

Table 3 also shows the values of the activity coefficients γ_{LS}^* obtained from the study of the liquid/solid equilibrium. It appears that the values obtained for the regions of low concentrations are very similar to γ_{MPD}^* . This suggests that in the adsorbed phase the activity coefficient depends more on the composition than on the degree of micropore filling θ , at least for $\theta > 0.1$. The activity coefficients γ_{LS}^* obtained in this study are similar to those reported by Blackburn *et al.* (1957) on the basis of the work of Kipling and Tester (1952). The latter investigated the liquid/solid equilibrium for the mixture of benzene + 1,2-dichloroethane adsorbed on an activated coconut charcoal. Although no information is available for this carbon, it may be assumed that it was similar to our material and had relatively wide pores.

TABLE 3. Average Activity Coefficients, γ_{MPD}^* , of Benzene and of 1,2-Dichloroethane (DCE) Adsorbed in Carbon U-02 at 293 K, Calculated from the Experimental Values of x^* via Equation (9) and Assuming that Raoult's Law holds for the Solvent. The Activity Coefficients, γ_{LS}^* , Correspond to the Adsorbed State in Equilibrium with the Liquid Mixture, also at 293 K

$x^*(C_6C_2)$	0.091	0.155	0.194	0.238	0.280	0.359	0.793	0.836	0.869	0.898
$\gamma^*(C_6C_2)_{MPD}$	0.494	0.569	0.605	0.703	0.717	0.762	1.000	1.000	1.000	1.000
$\gamma^*(C_6C_2)_{LS}$	0.416	0.475	0.515	0.563	0.612	0.706	1.011	1.011	1.009	1.007
$\gamma^*(DCE)_{MPD}$	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.867	0.808	0.750	0.728
$\gamma^*(DCE)_{LS}$	1.019	1.046	1.067	1.091	1.112	1.146	0.916	0.861	0.817	0.780

The agreement between the calculated and experimental values of the mole fractions x^* can be improved by introducing into equation (8) the experimental, and therefore independent, values of the activity coefficients γ_{LS}^* . Under these conditions, as illustrated by Figure 1, the overall fit leads to a standard deviation $\sigma_s = \pm 0.03$, against ± 0.05 in the case of an ideal adsorbed state (Table 2).

The present study illustrates the possibilities offered by the MPD method for the prediction of static adsorption of vapour mixtures by active carbon beds and consequently by microporous adsorbents in general. This approach has already been applied to the description of dynamic adsorption by computer simulation, where a good agreement has been observed between the calculated and the experimental breakthrough curves for a number of binary vapour mixtures (Lavanchy and Stoekli 1997).

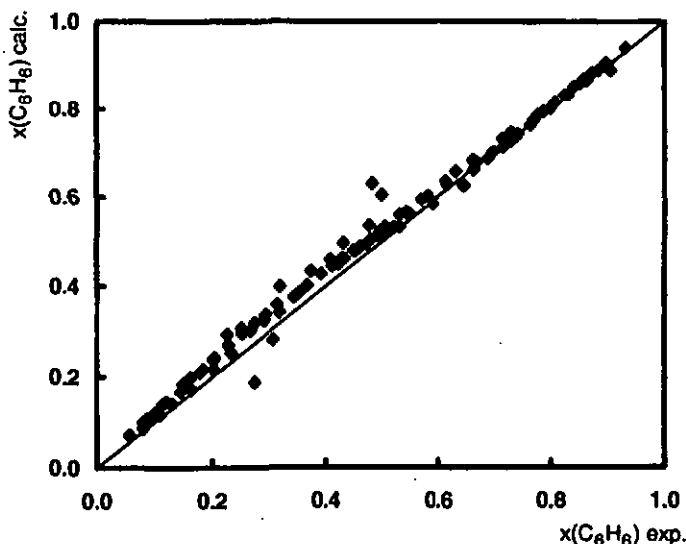


Figure 1. Correlation between the calculated mole fractions of benzene in the adsorbed state, using the activity coefficients γ_{L_2} in equation (8), and the experimental values of x' .

ACKNOWLEDGEMENT

The authors wish to thank Mr Ph. Girardin for technical assistance in the determination of the liquid/solid activity coefficients.

REFERENCES

- Blackburn, A., Kipling, J.J. and Tester, D.A. (1957) *J. Chem. Soc.* 2373.
 Costa, E., Sotello, J.L., Calleja, G. and Marrón, C. (1981) *AIChE J.* 27, 5.
 Coulson, E.A., Hales, J.L. and Herrington, E.F.G. (1948) *Trans. Faraday Soc.* 44, 636.
 Dubinin, M.M. (1989) *Carbon* 27, 457.
 Everett, D.H. and Powl, J. (1976) *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 72, 619.
 Horvath, G. and Kawazoe, K. (1983) *J. Chem. Eng. Jpn.* 16, 470.
 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*, submitted for publication.
 Minka, C. and Myers, A.L. (1973) *AIChE J.* 19, 453.
 Myers, A.L. and Prausnitz, J.M. (1965) *AIChE J.* 11, 121.
 Myers, A.L. (1983) *AIChE J.* 29, 691.
 Rudzinski, W. and Everett, D.H. (1992) *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*, Academic Press, London, p. 154.
 Sircar, S. and Myers, A.L. (1988) *Surf. Sci.* 205, 353.
 Sircar, S. (1991) *Ind. Eng. Chem., Res.* 30, 1032.
 Stöckli, F. (1974) *Helv. Chim. Acta* 57, 2195.

Stoeckli, F., Lavanchy, A. and Kraehenbuehl, F. (1982) *Adsorption at the Gas-Solid and Liquid-Solid Interface*, Rouquerol, J., Sing, K.S.W., Eds, Elsevier, Amsterdam, pp. 201-209.

Stoeckli, F. (1995) *Porosity in Carbons*, Patrick, J.W., Ed, Edward Arnold, London, pp. 67-92.

Tan, Z. and Gubbins, K.E. (1992) *J. Phys. Chem.* **96**, 845.

Valenzuela, D.P. and Myers, A.L. (1989) *Adsorption Equilibrium Data Handbook*, Prentice Hall, New York, pp. 3, 207 and 208.

Van Ness, H.C. (1968) *Ind. Eng. Chem., Fundam.* **8**, 464.

ADSORPTION OF VAPOUR MIXTURES IN ACTIVE CARBONS DESCRIBED BY THE MYERS- PRAUSNITZ-DUBININ METHOD

F. Stoeckli¹, A. Lavanchy² and D. Wintgens¹

¹ Chemistry Department of the University, Avenue de Bellevaux 51,
CH-2000 Neuchâtel, Switzerland

² NC-Laboratory, CH-3072 Spiez, Switzerland

Introduction

At the present time, the description of single vapour adsorption by porous and non-porous solids has reached a high degree of sophistication and a variety of approaches are available in the literature [1]. On the other hand, the description of mixed adsorption has not been as rapid in the area of industrial filtration, where simple and reliable predictions are required to deal with the elimination of vapour mixtures from air.

This paper presents and discusses the recent work of the authors in the field of mixed adsorption by active carbons, based on the combination of the theories of Myers and Prausnitz and of Dubinin, and known as the MPD approach [2,3]. Although experimental and theoretical work is still in progress, success has already been reported in the prediction of binary adsorption under static and dynamic conditions [4]. For the latter, the new approach was combined with a simulation model developed earlier [5] and adapted to multicomponent systems. In this approach, the relatively simple -but efficient- theory proposed by Dubinin more than 50 years ago, plays a key role.

Dubinin's theory

Developed in successive stages between 1947 and 1970, this approach is summed up by the equation of Dubinin and Astakhov (DA) [6,7],

$$N_s = N_{\infty} \cdot \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta \cdot E_0} \right)^n \right] \quad (1)$$

N_s is the amount of vapour adsorbed at temperature T and relative pressure p/p_s , and A is the thermodynamic potential $A = RT \ln(p/p_s)$. Parameters β (affinity coefficient) and E_0 (characteristic energy) depend respectively on the vapour and on the solid. In the case of active carbons, exponent n is usually close to 2, but depending on the type of micropore system, n may vary between 3 (homogeneous) to 1.5 (strongly activated and therefore very heterogeneous system). The case where $n=2$ corresponds to the classical equation of Dubinin and Radushkevich (DR), postulated in 1947 [7,8].

Provided that no molecular-sieve effects are present, it appears that the limiting amount adsorbed, N_{∞} , is related to the total volume of the micropore system $W_0 = N_{\infty} V_m$, where V_m is the molar volume of the adsorbate in the liquid state. Molecular-sieve effects, present in special carbons or at low degrees of activation (burn-off), confirmed the small dimensions of the micropores associated with Dubinin's theory. It has also been shown that these pores are slit-shaped, locally at least [9] and in the case of the DR equation, their average width L is given by

$$L(\text{nm}) = \frac{10,8}{(E_0 - 11,4 \text{ kJ mol}^{-1})} \quad (2)$$

It follows that the surface area of the micropore walls is approximately

$$S_m(\text{m}^2 \text{ g}^{-1}) = \frac{2000 W_0(\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})}{L(\text{nm})} \quad (3)$$

It has been shown by Stoeckli, Jakubov and Lavanchy [10] that the DA equation (1) also describes type V isotherms when $E = \beta E_0$ is around 1-2 kJ mol⁻¹, as opposed to 15-25 kJ mol⁻¹ in the classical case of type I isotherms. The case of type IV water isotherms, as a sum of type I and V isotherms, has also been considered [11,12]. Consequently, it is now possible to include in the formalism of Dubinin's theory the description of water adsorption by active carbons.

Dubinin's theory is based on the thermodynamic potential $A = RT \ln(p/p_s)$ and therefore it has important consequences in the field of immersion calorimetry [9].

As discussed in detail elsewhere [13], it follows that this theory is a very useful tool for the characterization of active carbons, as for the prediction of single vapour adsorption.

The simplicity of the parameters used in the theory is one of its advantages and it has led to the successful combination with the formalism developed by Myers and Prausnitz for binary and multiple adsorption, as discussed below.

The new MPD approach

In 1952, Bering and Serpinski proposed an empirical relation, based on the Dubinin-Radushkevich equation, to describe the adsorption equilibrium of binary vapour mixtures on active carbons [14]. In the modern formalism it becomes

$$N_{\text{tot}} = \left(\frac{W_0}{\sum x_i V_{mi}} \right) \exp \left\{ - \frac{\left[\sum x_i RT \ln \left(\frac{p_i}{p_i^0} \right) \right]^2}{\left[\sum E_0 x_i \beta_i \right]^2} \right\} \quad (i = 1, 2) \quad (4)$$

where N_{tot} is the total amount adsorbed and x_i represents the mole fraction of species (i)

This approach had a limited success, owing to the choice of an unsatisfactory subsidiary equation, and the case of binary and multiple adsorption remained a challenge.

In 1965, Myers and Prausnitz [15,16] proposed a general formalism to deal with the adsorption equilibrium of two or more components between the vapour phase and the solid. Their approach led to the general criterion summed up by the condition that

$$\Psi_1 = \Psi_2 = \dots = \Psi_i \quad (5)$$

where the functions Ψ are integrals of the isotherms of individual components of the mixture,

$$\Psi_i = \int_0^{p_i^0} \frac{N_i(p)}{p} dp \quad (6)$$

By analogy with the case of liquid mixtures, the vapour pressure p_i of an adsorbed component (i) is related to a formal reference pressure p_i^0 through

$$p_i = x_i \cdot \gamma_i \cdot p_i^0 \quad (7)$$

where x_i is the mole fraction of component (i) in the adsorbed phase and γ_i the corresponding activity coefficient.

As shown by Lavanchy et al. [2,3], it is possible to find an analytical solution to integral (6), when using the Dubinin-Astakhov (1) equation for $N_i(p)$. Taking into account equation (7), one obtains finally

$$\Psi_i = \left(\frac{W_{ad}}{V_{m,ad}} \right) \left(\frac{\beta_i E_{ad}}{RT} \right) \left(\frac{1}{n} \right) \cdot \Gamma \left[\frac{1}{n}; \left[\left(\frac{RT}{\beta_i E_{ad}} \right) \cdot \ln \left(\frac{p_{ad} x_i \gamma_i}{p_i} \right) \right]^n \right] \quad (8)$$

where Γ is the „incomplete“ Gamma function. For the special case of the DR equation,

$$\Psi_i = \left(\frac{W_{ad}}{V_{m,ad}} \right) \left(\frac{\beta_i E_{ad}}{RT} \right) \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2} \right) \cdot \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left[\left(\frac{RT}{\beta_i E_{ad}} \right) \cdot \ln \left(\frac{p_{ad} x_i \gamma_i}{p_i} \right) \right] \right\} \quad (9)$$

It appears that the combination of Dubinin's theory with the formalism of Myers and Prausnitz provides an analytical expression, from which the equilibrium in the adsorbed phase can be calculated, provided that either the activity coefficients γ_i are known, or by assuming ideality in the adsorbed state. Since the equilibrium pressures p_i are known, or can be calculated on the basis of a mass balance in the system, it is possible to obtain x_i and the amounts N_i adsorbed in the micropores, by using a procedure described by Valenzuela and Myers [16]. It is based on two subsidiary equations,

$$\frac{1}{N_{tot}} = \frac{x_1}{N_1^0} + \dots + \frac{x_i}{N_i^0} \quad (10)$$

and

$$N_i = x_i N_{tot} \quad (11)$$

where N_{tot} is the total amount adsorbed and N_i^0 the amount of species (i) adsorbed alone at the formal pressure p_i^0 . Taking into account equation (7), this means that

$$N_i^0 = \left(\frac{W_a}{V_m} \right) \cdot \exp \left\{ - \left[\frac{RT \ln \left(\frac{p_i^0}{p} \right)}{\beta_i E_a} \right]^2 \right\} \quad (12)$$

This new approach is called MPD (Myers-Prausnitz-Dubinin) and its possibilities are illustrated in the next section.

Adsorption of mixtures under static and dynamic conditions

The MPD method has been tested with different systems [2-4], under static and dynamic conditions. The adsorption of benzene + 1,2-dichloroethane vapours by a typical active carbon [3] provides an interesting example for the study of static equilibrium, the liquid mixture itself being ideal at room temperature. The experimental conditions, based on the so-called Headspace-Gas Chromatography technique, are described in detail elsewhere[2]. Separate experiments were also carried out on the solid-liquid equilibrium, leading to γ_{iLS}^* the activity coefficients in the adsorbed state at complete micropore-filling (see Table 2). Therefore, all the relevant parameters (N_1 , N_{tot} , x_1 , p_1 and γ_{iLS}^*) were available, which allowed us to check the validity of the MPD approach (Table 1).

Table 1. Experimental and calculated data for the mixed adsorption of C_6H_6 (1) and $C_2H_4Cl_2$ (2) vapours by active carbon U-02 at 293 K. Selected data from ref. [3]. The MPD calculations are based on the hypothesis of an ideal adsorbed state (N_{tot} given in mmol g⁻¹).

p_1 (Pa)	p_2 (Pa)	y_1	N_{tot}	N_{tot}	x_1	x_1
exp.	exp.	exp.	exp.	calc.	exp.	calc.
7.23	196.28	0.036	4.163	4.029	0.101	0.057
1.38	21.35	0.061	2.213	2.232	0.202	0.139
37.65	325.54	0.104	4.628	4.448	0.203	0.144
14.14	91.48	0.134	3.503	3.423	0.291	0.221
222.38	848.10	0.208	5.194	5.128	0.293	0.234
64.20	179.18	0.264	4.122	4.044	0.410	0.356
0.31	0.96	0.243	0.917	0.689	0.500	0.566
158.70	249.60	0.389	4.369	4.379	0.504	0.469
0.70	1.69	0.293	1.193	0.930	0.617	0.597
67.84	73.44	0.480	3.625	3.547	0.614	0.607
43.94	29.64	0.597	3.133	3.038	0.714	0.734
28.64	10.08	0.740	2.706	2.578	0.825	0.853
203.71	51.62	0.798	4.039	3.908	0.829	0.853
20.81	3.69	0.849	2.461	2.282	0.899	0.925
839.53	95.67	0.898	4.666	4.670	0.905	0.911

Adsorption of vapour mixtures in active carbons described by the Myers-Prausnitz-Dubinin method 137

As shown in the table, the assumption of an ideal adsorbed state ($\gamma_i^* = 1$) leads to a relatively good agreement between the calculated and the observed total amounts adsorbed N_{tot} . On the other hand, for the mole fractions x_i , the agreement is satisfactory only for $x_i > 0.25-0.30$, which reflects the non-ideality of the adsorbed state. This is confirmed by the comparison of the activity coefficients γ_{MPD}^* recalculated from the MPD equation (8) by using the experimental values of x_i and assuming that Raoult's law holds for the other component. As shown in Table 2, these values are close to those obtained for the solid-liquid equilibrium, where the liquid mixture fills the entire micropore volume W_0 of the carbon.

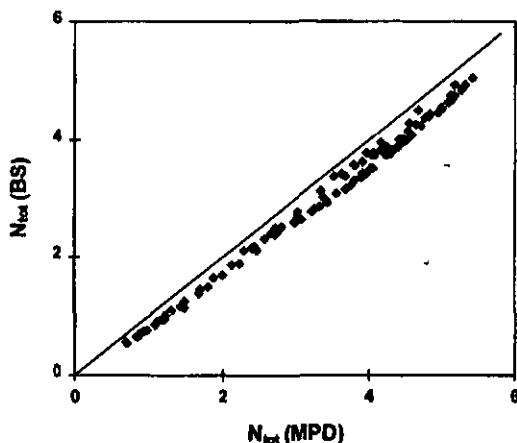
Table 2. Average activity coefficients γ_{MPD}^* of benzene and 1,2-dichloroethane (DCE) adsorbed in carbon U-02 at 293 K, calculated from the experimental values of x^* and assuming that Raoult's law holds for the solvent. The activity coefficients γ_{LS}^* correspond to the adsorbed state in equilibrium with the liquid mixture, also at 293 K.

$x^*(C_6H_6)$	0.091	0.155	0.194	0.238	0.280	0.359	0.793	0.836	0.898
$\gamma^*(C_6H_6)_{MPD}$	0.494	0.569	0.605	0.703	0.717	0.762	1.000	1.000	1.000
$\gamma^*(C_6H_6)_{LS}$	0.416	0.475	0.515	0.563	0.612	0.706	1.011	1.011	1.007
$\gamma^*(DCE)_{MPD}$	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.867	0.808	0.728
$\gamma^*(DCE)_{LS}$	1.019	1.046	1.067	1.091	1.112	1.146	0.916	0.861	0.780

The relatively good agreement found throughout between the experimental and the calculated total amounts adsorbed, N_{tot} , is probably due to a compensation effect to the range $x < 0.3$ and $x > 0.7$.

It is also interesting to compare the predictions for N_{tot} based on MPD, with those obtained through the Bering-Serpinski equation (4), using the experimental data for x_i and p_i . This correlation, shown in Figure 1 (below), indicates that equation (4) is a good assumption and confirms that the limited success of this approach is caused by the subsidiary equation used by these authors. It appears that a combination of the Bering-Serpinski equation (4) with equations (10)-(12) might be an alternative to MPD. The possibility of a formal link between the two approaches is under investigation and results will be published in due course.

Figure 1. Comparison of the total amounts adsorbed N_{tot} calculated with the Bering-Serpinski equation (4), using the experimental data for x_i and p_i given in Table 1, and the values obtained from the MPD method.



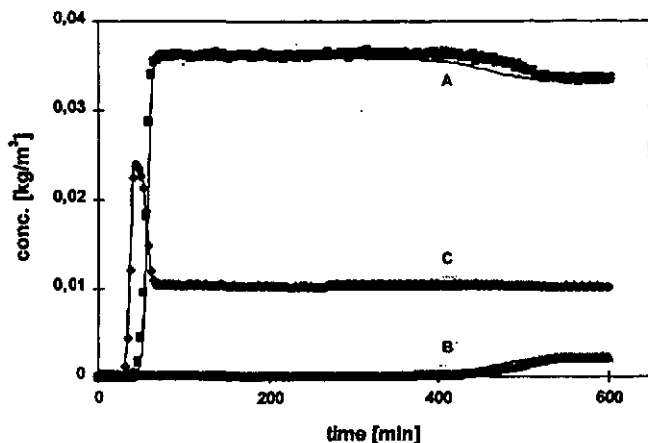
These results show that the new MPD approach is of great help in the prediction of adsorption equilibrium for vapour mixtures. However, the non ideality of the adsorbed state remains a variable to be considered, in particular in the region of Henry's law.

The MPD approach has also been considered in the problem of filtration processes, where vapours are removed under dynamic conditions from a stream of air passing over active carbon beds. For single vapours, success had already been achieved by using the DR equation in connection with a computer simulation model proposed by Ladugie *et al.* [5]. Consequently, the MPD formalism has been adapted to an extended version of the model [4] and success has been reported for a variety of binary mixtures.

Recently, the behaviour of the ternary mixture of carbooo tetrachloride, chlorobenzene and 2-chloropropane over an active carbon bed has been investigated. As shown in Figure 2, a very

good agreement is observed between the calculated breakthrough curves and the experimental data. Surprisingly, the assumption of an ideal adsorbed state does not seem to have a great influence on the final result. This had also been observed for the binary systems.

Figure 2. Breakthrough curves for a mixture of carbon tetrachloride (A), chlorobenzene (B) and 2-chloropropane (C), in a stream of dry air and over carbon U-02 at 293 K. The relative concentrations c/c_s are 0.04, 0.005 and 0.036. The curves correspond to the simulations and the points to the experimental data.



Conclusion

We have shown that the combination of Dubinin's theory with the formalism developed by Myers and Prausnitz leads to interesting developments in the prediction of binary and multiple adsorption under static and dynamic conditions. For the latter case, it was also necessary to develop and to adapt a specific model to be used in the computer simulation.

The success obtained here -and in particular the prospects of the new MPD approach- are a direct consequence of the simplicity of Dubinin's theory and its basic equation (1), which requires a limited number of parameters to describe adsorption over a large range of pressures

and temperatures. Moreover, these parameters are readily available. It is therefore remarkable, that Dubinin's theory, which has been proposed more than fifty years ago, still leads to interesting and useful achievements in adsorption science and in filtration technology.

Bibliography

1. W. Rudzinski and D.H. Everett, *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*,
2. A. Lavanchy, M. Stöckli, C. Wirz and F. Stöckli, *Adsorption, Science & Technology* 13(6), 537 (1996).
3. F. Stöckli, D. Wintgens, A. Lavanchy and M. Stöckli, *Adsorption, Science & Technology*, 15(9), 677 (1997).
4. A. Lavanchy and F. Stöckli, *Carbon* 35(10-11), 1573 (1997).
5. P. Ladugie, A. Lavanchy and R. Touzani, *Moith. Eng. Ind.* 3, 247 (1992).
6. M.M. Duboin, *Carbon* 27, 457 (1989).
7. F. Stöckli, *Adsorption, Science & Technology* 10, 3 (1993).
8. M.M. Dubinin, E.D. Zaverina and L.V. Radushkevich, *Zh. Fiz. Kim.* 21, 1351 (1947).
9. F. Stöckli, in *Porosity in Carbons* (Ed. J. Patrick), Arnold, London, 1995, chap. 3
10. F. Stöckli, T. Jakubov and A. Lavanchy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90, 783 (1994).
11. F. Stöckli, L. Currit, A. Laederach and T.A. Centeno, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90, 2211 (1994).
12. F. Carasco-Marin, A. Mueden, T.A. Centeno, F. Stöckli and C. Moreno-Castilla, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93, 121 (1997).
13. F. Stöckli and T.A. Centeno, *Carbon* 35, 1097 (1997).
14. B.P. Bering and V.V. Serpinski, *Zh. Fiz. Khim.* 26, 253 (1952).
15. A.L. Myers and J.M. Prausnitz, *AIChE J.* 11, 121 (1965).
16. D.P. Valenzuela and A.L. Myers, *Adsorption Equilibrium Handbook*, Prentice Hall, New York, 1989.

Static Adsorption, by Activated Carbons, of Vapour Mixtures Corresponding to Immiscible Liquids

D. Wintgens¹, A. Lavanchy² and F. Stoeckli^{1*} (1) Chemistry Department of the University, Avenue de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel, Switzerland. (2) NC-Laboratory, 3700 Spiez, Switzerland.

(Received 21 September 1999; accepted 29 October 1999)

ABSTRACT: It is shown that the static adsorption of benzene and water vapours by a typical industrial active carbon can be described by the model of independent co-adsorption proposed for compounds which are not miscible in the liquid state. The model assumes that the vapours are adsorbed according to their respective DA isotherms, each component using the micropore volume left unoccupied by the other. A good agreement is found between the calculated and the experimental adsorption, but in the case of water the model must take into account the decrease of the characteristic energy $E(\text{H}_2\text{O})$ with increasing co-adsorption of benzene. This behaviour is confirmed by earlier studies of water adsorption and of immersion calorimetry into water, following variable pre-adsorption of n-nonane.

INTRODUCTION

As shown recently (Lavanchy *et al.* 1996; Stoeckli *et al.* 1997), the adsorption of binary and ternary vapour mixtures by active carbon beds can be described successfully by combining the Dubinin equation with the theory of Myers and Prausnitz (1965). A major advantage of this new approach, called the Myers–Prausnitz–Dubinin (MPD) theory, lies in the simplicity of the parameters required to describe the adsorption of vapour mixtures over a wide range of pressures and temperatures. Moreover, the combination of MPD with a computer simulation model developed by Ladugie *et al.* (1992) extends the theory to the case of dynamic adsorption by active carbon beds (Lavanchy and Stoeckli 1997). This extension has been successful, and therefore an important step has been achieved in the field of industrial filtration.

However, in real systems, water is often present and it is well known that in the liquid state it is not miscible with typical organic and inorganic compounds. Static and dynamic experiments also show that water can be expelled from the micropore system of activated carbons, which indicates that the adsorbates are not miscible in the adsorbed state. This means that the MPD approach is no longer valid and a new model must be considered to describe the simultaneous adsorption of vapours corresponding to immiscible liquids (for example, benzene and water). The present study presents an approach based on the concept of independent co-adsorption and illustrates its possibilities under static conditions for mixtures of benzene and water vapours at 293 K.

*Author to whom all correspondence should be addressed.

THEORETICAL

Physical adsorption of vapours by active carbons is well described by Dubinin's theory for the volume filling of micropores (Dubinin 1989; Stoeckli 1993, 1995). Its fundamental expression is the Dubinin-Astakhov equation:

$$N_1 = N_{m0} \exp[-(A/E)^n] \quad (1)$$

where N_1 represents the amount (in mmol/g of solid) adsorbed at relative pressure P/P_0 and temperature T , and N_{m0} is the limiting amount adsorbed in the micropores. The latter is related to the micropore volume $W_0 = N_{m0} V_m$, where V_m is the volume of the liquid-like adsorbate. The quantity $A = RT \ln(P_0/P)$, and E is the so-called characteristic energy of the system under investigation. It has been shown that E depends on the micropore system and on the adsorbate. The effect of the latter can be expressed by a specific coefficient β , called the affinity coefficient, such that $E = \beta E_0$. By convention, the reference vapour is benzene, for which $\beta = 1$, and consequently $E(C_6H_6) = E_0$. For nitrogen at 77 K, $\beta = 0.33$. For activated carbons of low and medium burn-off (up to 35–40%), the exponent n is equal to 2, which corresponds to the classical equation of Dubinin and Radushkevich.

It can be shown (Stoeckli 1995) that the DA equation leads to an exact relation for Δh_1 , the enthalpy of immersion of a microporous carbon into a liquid, whose vapour is adsorbed according to equation (1). One obtains:

$$\Delta h_1 \text{ (J/g)} = -EN_{m0}(1 + \alpha T)\Gamma(1 + 1/n) + h_1 S_e \quad (2)$$

where α is the expansion coefficient of the liquid, Γ is the tabulated 'Gamma' function and h_1 (< 0) is the heat of wetting of the external surface area S_e of the carbon. The last term is only a fraction of Δh_1 .

Traditionally, the DA equation (1) has been used in connection with adsorption isotherms of type I or II and water, which corresponds to a type IV isotherm, has been fitted to other models (Dubinin and Serpinski 1981). However, as described more recently (Stoeckli *et al.* 1994a; Stoeckli 1995, 1997), water adsorption also follows Dubinin's theory. The main difference is the low value of $E(H_2O)$, typically between 1 and 3 kJ/mol, as opposed to values of 15 to 30 kJ/mol for benzene.

As the oxygen content of the surface increases, the characteristic energy $E(H_2O)$ also increases and the inflexion point of the S-shaped isotherm is shifted toward lower values of the relative pressure P/P_0 . Exponent n , on the other hand, reflects the slope of the isotherm at the inflexion point.

In the case of water adsorption, the characteristic energy E depends essentially on the specific interactions between this molecule and the oxygen content of the surface. This means that there exists no definite affinity coefficient for water.

On the basis of immersion calorimetry, it has been shown recently (Lopez-Ramón *et al.* 1999) that the dispersive interactions between water and microporous carbons correspond on average to 0.8 kJ/mol of water, against 12.1 kJ/mol for the specific interaction with the oxygen atoms of the surface complexes. It is also found that the water isotherm may present a small initial section of the Langmuir type (Vartepetyan *et al.* 1982; Stoeckli *et al.* 1994b; Carrasco-Marin *et al.* 1997), for which $E(H_2O)$ is ca. 7 kJ/mol and $n \sim 2$.

Since water also follows the DA equation (1), the MPD theory may be used in the case of vapour mixtures containing water and an organic compound miscible with it in the liquid state. This appears to be the case for the system water + acetone at 293 K, currently under investigation. On the other hand, for a system such as water + benzene, MPD is no longer valid and an alternative approach

must be found. A relatively simple, but plausible description is the model of independent co-adsorption (Stoeckli *et al.* 1998). It assumes, to a first approximation, that each component is adsorbed according to its specific DA equation (1), but that the corresponding micropore volume is the total volume of the carbon W_0 reduced by the volume occupied by the other component. For an organic vapour (1) and water (2), one obtains, respectively:

$$W_1 = N_{a1} V_{m1} = (W_0 - W_2) \exp[-(A_1/E_1)^n] \quad (3)$$

$$W_2 = N_{a2} V_{m2} = (W_0 - W_1) \{ (1 - \phi) \exp[-(A_2/E_{21})^n] + \phi \exp[-(A_2/E_{22})^n] \} \quad (4)$$

Indices 21 and 22 refer to the type I and V contributions to the overall isotherm and ϕ is the fraction of water adsorbed as a type V isotherm.

EXPERIMENTAL

The co-adsorption of water and benzene vapours by carbon U-02 has been carried out at 293 K by the Headspace-Gas Chromatography technique described in detail earlier (Lavanchy *et al.* 1996). More than 150 experiments were performed on samples of ca. 0.6 g of carbon using variable amounts of water (0.001–0.300 ml) and benzene (0.015–0.450 ml). The liquids were not put in direct contact with the solid in the vials in order to avoid hysteresis effects. The adsorption equilibrium was established through the gas phase over a period of 24 h.

Pre-adsorption of n-nonane and n-undecane, followed either by immersion into water at 293 K or the determination of nitrogen adsorption isotherms at 77 K, was carried out as described in detail by Stoeckli *et al.* (1991, 1992).

The main characteristics of the carbons and the adsorbates are listed in Table 1.

TABLE 1. Main Characteristics of Carbons U0-2 and U0-3 and of the Adsorbates at 293 K

Adsorbive		C ₆ H ₆ (293 K)	H ₂ O (293 K)
Micropore volume, W_0 (m ³ /kg)	U0-2	0.448 × 10 ⁻³	0.448 × 10 ⁻³
	U0-3	0.495	0.450
Characteristic energy, E (kJ/mol)	U0-2	17.00	1.20
	U0-3	16.95	1.12
External surface area, S_e (m ² /g)	U0-2	105	
	U0-3	60	
Saturation pressure, P_s (Pa)		9985	2337
Thermal expansion coeff., α (10 ⁻³ K ⁻¹)		1.132	0.2585
Molar volume of the liquid, V_m (m ³ /mol)		88.97 × 10 ⁻⁶	18.08 × 10 ⁻⁶

RESULTS AND DISCUSSION

The analysis of the adsorption data for the system benzene + water on carbon U0-2 at 293 K leads to Figures 1 and 2 which depict the calculated and experimental relative pressures of the individual components for the various amounts adsorbed. One observes a good agreement for benzene, but in

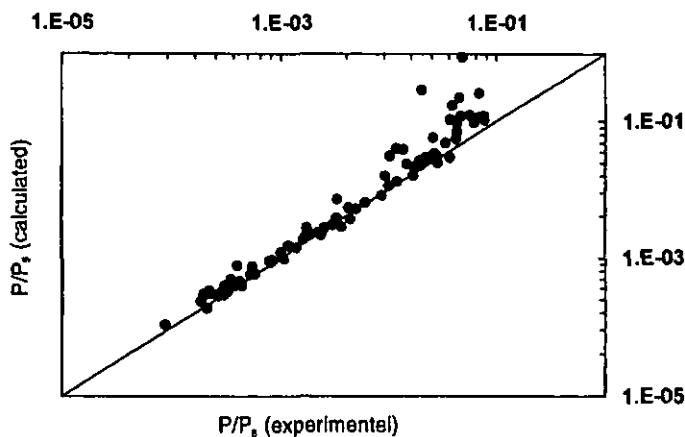


Figure 1. Comparison of the calculated and experimental equilibrium relative pressures, P/P_s , for benzene adsorbed by carbon UO-2 at 293 K in the presence of variable amounts of water.

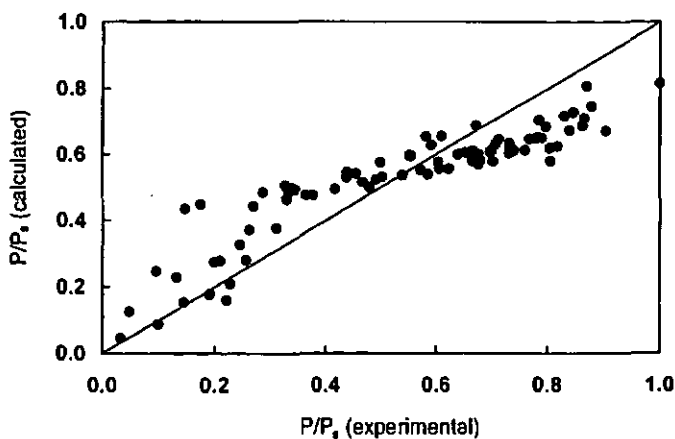


Figure 2. Comparison of the calculated and experimental equilibrium relative pressures, P/P_s , for water adsorbed by carbon UO-2 at 293 K, in the presence of variable amounts of benzene. It is assumed that $E(H_2O)$ is constant.

the case of water the data show a smooth deviation from the straight line corresponding to an ideal correlation. Since the two components do not mix in the micropores, the discrepancy observed for water cannot be explained in terms of an activity coefficient and another explanation must be found.

It may be assumed that the description of the water isotherm in the presence of another component (benzene) may be oversimplified. Consequently, the individual water isotherms were re-calculated from the mixed adsorption data and compared with the initial isotherm in the absence of benzene. As shown in Figure 3, the water isotherms corresponding to successive amounts of co-adsorbed benzene are not affine with the original isotherm. It appears that they are moved to higher relative pressures and become flat, which indicates a decrease in the characteristic energy $E(H_2O)$ and in exponent n of the DA equation (1). The values are given in Table 2.

TABLE 2. Characteristic Energies, $E(H_2O)$, and Exponents, n , for Water Adsorption at 293 K on Carbons U0-2 (Co-adsorption of Benzene) and U0-3 (Pre-adsorption of *n*-Undecane)

Parameters	Carbons studied										
	U0-2					U0-3					
$\theta(C_6H_6)$ or $\theta(C_{11}H_{24})$	0.00	0.14	0.25	0.40	0.74	0.00	0.20	0.35	0.48	0.71	0.90
$E(H_2O)$ (kJ/mol)	1.20	1.47	0.85	0.88	0.44	1.12	1.00	0.87	0.75	0.35	0.45
n	3.8	2.2	1.6	1.7	1.2	4.0	2.9	1.9	1.8	0.9	0.5

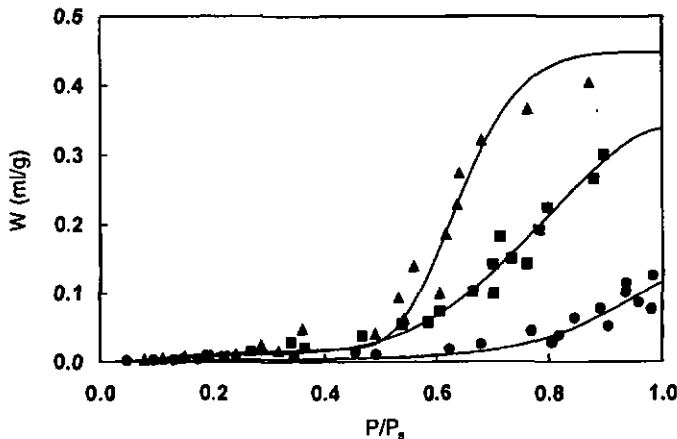


Figure 3. Isotherms of water adsorbed at 293 K by carbon U0-2 in the presence of various amounts of benzene. The fraction of the total micropore volume filled by benzene $\theta(C_6H_6) = 0.00$ (\blacktriangle), $\theta(C_6H_6) = 0.25$ (\blacksquare), $\theta(C_6H_6) = 0.74$ (\bullet).

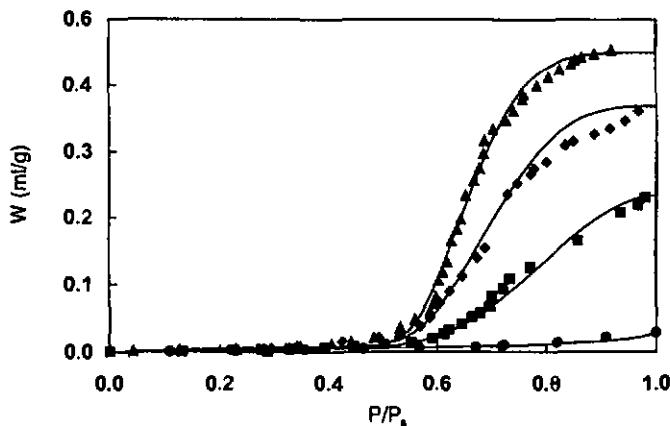


Figure 4. Isotherms of water adsorbed at 293 K on carbon UO-3 following the pre-adsorption of variable amounts of *n*-undecane. The fraction of the micropore volume filled by *n*-undecane $\theta(C_{11}H_{24}) = 0.00$ (▲), $\theta(C_{11}H_{24}) = 0.20$ (◆), $\theta(C_{11}H_{24}) = 0.48$ (■), $\theta(C_{11}H_{24}) = 0.90$ (●).

These results were compared with a new examination of data obtained some years ago for the static adsorption of water at 293 K on carbon UO-3, following the pre-adsorption of variable amounts of *n*-nonane and *n*-undecane. The enthalpies of immersion into water, as a function of the degree of prefilling, have also been determined at 293 K. As seen in Figure 4, the water isotherms follow a pattern similar to that observed for carbon UO-2 (Figure 3). The corresponding values of $E(H_2O)$ and of n are also given in Table 2. There is less dispersion in the case of water on carbon UO-3 due to the fact that these isotherms were determined directly. The data for carbons UO-2 and UO-3 can be fitted, to a first and good approximation, to the simple linear relations

$$E(H_2O)_\theta = (1 - \theta)E^0(H_2O) \quad (5)$$

and

$$n(\theta) = (1 - \theta)n^0 \quad (6)$$

where $E^0(H_2O)$ and n^0 correspond to the adsorption of water alone on these carbons.

The variation of exponent n and of $E(H_2O)$ with the degree of pre-adsorption θ of the organic component, for example $\theta(C_9H_{20})$ on carbon UO-3, is confirmed by the agreement obtained between enthalpy of immersion into water $\Delta h_1(H_2O)$, calculated on the basis of variable parameters E and n , and the experimental enthalpy (see Figure 5).

In the case of carbon UO-3, nitrogen isotherms were also measured at 77 K following the pre-adsorption of *n*-nonane (Stoekli *et al.* 1992), and analysed with equation (1) in the DR form ($n = 2$). As shown in Table 3, E_0 decreased from 17.2 kJ/mol to 11 kJ/mol as θ increased from 0 to 0.77. This indicates that, under equilibrium conditions, *n*-nonane occupies preferentially the smaller micropores. Consequently, with increasing pre-adsorption (or co-adsorption), only the wider micropores become available to the second component.

Another reason for the decrease of $E(H_2O)$ in the case of pre-adsorption or co-adsorption is the

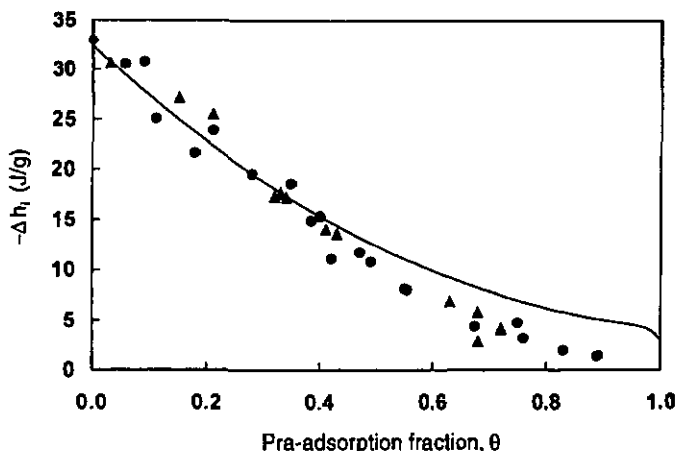


Figure 5. Enthalpy of immersion of carbon UO-3 into water at 293 K following the pre-adsorption of variable amounts of n-nonane C_9H_{20} (Δ) and of n-undecane $C_{11}H_{24}$ (\bullet). The curve corresponds to the calculated enthalpy, assuming variable energies $E(H_2O)$ (see Table 2).

TABLE 3. Characteristic Energy, E_o , Calculated from the N_2 (77 K) Isotherms on Carbon UO-3 Following Variable Degrees of Pre-adsorption, θ , of n-Nonane

$\theta(C_9H_{20})$	0.00	0.09	0.18	0.37	0.63	0.77
E_o (kJ/mol)	17.2	16.9	16.4	15.3	13.1	11.0

location of the oxygen complexes within the solid and, at this stage, it is difficult to assess its importance. (This question is currently under investigation and will be reported in due course.)

As illustrated by Figure 6, taking the variation of parameters $E(H_2O)$ and n into account leads to a much better correlation between the calculated and experimental data for the independent co-adsorption of water by carbon UO-2 in the presence of benzene. The variation of parameter E and of exponent n improves the model corresponding to equations (3) and (4). It may therefore be suggested that, to a first and probably good approximation, a linear decrease of E and n with the degree of micropore filling occurs, as suggested by equations (5) and (6). However, as shown by equation (2), parameter n has only a small influence on the adsorption energies.

The adsorption of water and benzene mixtures by active carbon UO-3, at 298.2 K and under dynamic conditions, has recently been examined by Lavanchy and Stoeckli (1999) on the basis of equations (3) and (4) and a computer simulation model (Ladugie *et al.* 1992). The calculated breakthrough times are in good agreement with the experimental values, in spite of the fact that $E(H_2O)$ and n were not modified. A possible explanation is the fact that under dynamic conditions, as opposed to static conditions, benzene occupies the micropore system more randomly, which means that $E(H_2O)$ is closer to the value for the adsorption of pure water.

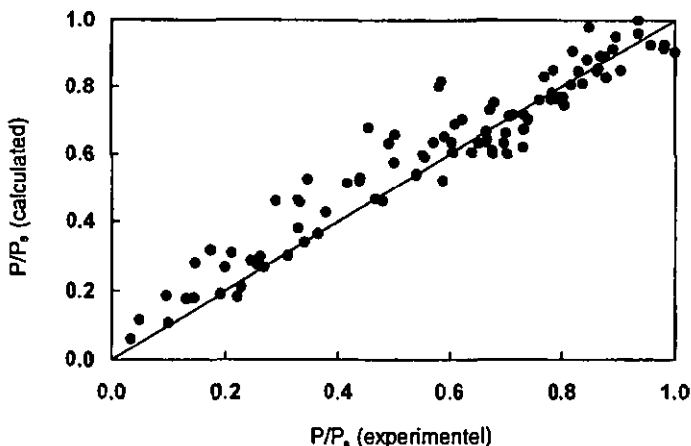


Figure 6. Comparison of the calculated and experimental equilibrium relative pressures, P/P_s , for water adsorbed on carbon UO-2 at 293 K in the presence of benzene, taking into account the variation of $E(H_2O)$ and exponent n (see also Figure 2).

In conclusion, the present study shows that it is now possible to predict the adsorption of vapour mixtures corresponding to miscible and immiscible liquids, the first corresponding to the MPD approach and the second to the model of independent co-adsorption, with the improvement regarding the variation of the characteristic energy $E(H_2O)$ and of exponent n . The intermediate case, combining both theories, corresponds to the adsorption of water in the presence of two organic compounds, immiscible with water in the liquid state. This will be investigated and the results will be presented in due course.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank Mr. M. Stöckli (NC-Laboratory Spiez) for technical assistance.

REFERENCES

- Carrasco-Marín, F., Mueden, A., Centeno, T.A., Stöckli, F. and Moreno-Castilla, C. (1997) *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**, 2211.
- Dubinín, M.M. (1989) *Carbon* **27**, 457.
- Dubinín, M.M. and Serpinski, V.V. (1981) *Carbon* **19**, 402.
- Ladugle, P., Lavanchy, A. and Touzani, R. (1992) *Math. Eng. Ind.* **3**, 247.
- Lavanchy, A. and Stöckli, F. (1997) *Carbon* **35**, 1573.
- Lavanchy, A. and Stöckli, F. (1999) *Carbon* **37**, 315.
- Lavanchy, A., Stöckli, M., Wirz, C. and Stöckli, F. (1996) *Adsorp. Sci. Technol.* **13**, 537.
- Lopez-Ramón, V., Stöckli, F., Moreno-Castilla, C. and Carrasco-Marín, F. (1999) *Carbon* **37**, in press.
- Myers, A.L. and Prausnitz, J.M. (1965) *AIChE J.* **11**, 1921.
- 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. (1997) *Carbon* **36**, 363.
- Stöckli, F. and Huguenin, D. (1992) *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **88**, 737.

- Stoeckli, F., Huguenin, D. and Rebstein, P. (1991) *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **87**, 1233.
- Stoeckli, F., Jakubov, T. and Lavanchy, A. (1994a) *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **90**, 783.
- Stoeckli, F., Lavanchy, A. and Hugi, D. (1998) *Fundamentals in Adsorption (FOA6)*, Meunier, F., Ed, Elsevier, Amsterdam, pp. 75–80.
- Stoeckli, F., Currit, L., Laederach, A. and Centeno, T.A. (1994b) *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **90**, 3689.
- Stoeckli, F., Wintgens, D., Lavanchy, A. and Stöckli, M. (1997) *Adsorp. Sci. Technol.* **15**, 667.
- Vartepetyan, Sh., Voloshchuk, A.M., Dubinin, M.M., Polyakov, N.S. and Serpinski, V.V. (1982) *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1215.