

Thèse présentée à la faculté des Sciences par

Mohammed Abdelbassat SLASLI

Physicien diplômé
de l'université de Namur
pour l'obtention du grade
de Docteur ès Sciences
Chimie-Physique

**Modélisation de l'adsorption par les charbons
microporeux : Approches théorique et
expérimentale**

Soutenue le 3 décembre 2002,

Jury

Prof. F. STOECKLI	Directeur de thèse
Dr. D. HUGI-CLEARY	Chargée de cours
Prof. H. STOECKLI-EVANS	(Université de Neuchâtel, CH.)
Prof. N. SEATON	(Université d'Eidembourg, UK.)
Dr. A. GUILLOT	(Université de Perpignan, F.)

IMPRIMATUR POUR LA THESE

**Modélisation de l'adsorption par les charbons
microporeux: approches théorique et
expérimentale**

de M. Mohammed Abdelbassat SLASLI

UNIVERSITE DE NEUCHATEL

FACULTE DES SCIENCES


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

Mme H. Stoeckli-Evans,
MM. F. Stoeckli (directeur de thèse),
N. Seaton (Edinburgh NK) et
A. Guillot (Perpignan F)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 14 février 2003

Le doyen:

A handwritten signature in black ink, consisting of a horizontal line with a large, stylized flourish on the right side and a vertical stroke on the left.

F. Zwahlen

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'exprime toute ma reconnaissance envers tous les membres de mon jury, Madame le professeur Helen Stoeckli-Evans, Monsieur le Professeur Nigel Seaton et Monsieur le Docteur André Guillot.

Je tiens à remercier tout particulièrement Madame Deirdre Hugi-Cleary pour ses conseils, et pour son amitié à mon égard ainsi que pour son côté humain et professionnel, sa présence était pour moi indispensable.

La petite famille du laboratoire de Chimie-Physique qui m'a accueilli et intégré pendant toute la durée de ma thèse. Elena Fernandez, Gaetan Couderc (skipi), Suzana Gotovac et Jean-Francois Duma ont tous contribué à leur manière à cette thèse. Que dire sinon leur témoigner toute ma gratitude pour tout le bonheur qu'ils m'ont apporté. Merci aussi pour la bonne humeur que vous avez assurée tout au long de ses années.

Je remercie tout particulièrement Monsieur le Docteur André Guillot pour les discussions fructueuses que nous avons eu pendant mon séjour à Perpignan.

Mes remerciements les plus vifs vont tout particulièrement à mes parents qui ont joué évidemment un très grand rôle dans cette thèse en me donnant un environnement idéal dans mon enfance et en m'enseignant les valeurs d'humilité et d'honnêteté avec lesquels j'ai essayé d'aborder mon travail scientifique. Leur soutien moral et matériel

m'a été indispensable tout au long de ces années. J'espère que ce travail leurs témoignent toute ma reconnaissance et mon estime à leurs égards.

Finalement je remercie toute ma famille et mes amis.

Table des matières

<u>Introduction</u>	1
----------------------------------	---

Partie théorique

1. Caractéristiques de l'adsorption 7

1.1. Adsorption physique	7
1.2. Adsorption chimique	9
1.3. Isothermes d'adsorption	9
1.4. Potentiels d'adsorption	12

2. Caractéristiques des adsorbants de ce travail..... 13

2.1. Caractéristiques générales	13
2.1.1. Charbons actifs	13
2.1.1.1. La pyrolyse	14
2.1.1.2. L'activation	14
2.1.2. Les Zéolithes	16
2.2. Classification de la porosité	17
2.3. La distribution de la taille des pores	18
2.4. La surface spécifique des adsorbants	18

3. Théories de l'adsorption 20

3.1. Théories de Langmuir et BET	20
3.2. Théorie de Dubinin	22
3.2.1. L'origine de la théorie de Dubinin	22
3.2.2. Les conséquences thermodynamiques de la théorie de Dubinin	24
3.2.3. Application de la théorie de Dubinin à l'adsorption de l'eau	26

3.2.4. Application de la théorie de Dubinin à l'adsorption des mélange :	
Théorie du MPD.....	26

4. Simulations numériques du type Monte Carlo..... 29

4.1. Généralités.....	29
4.2. Méthode de Monte Carlo.....	30
4.2.1. Principe général.....	30
4.2.2. Algorithme de Metropolis	31
4.2.3. L'ensemble grand-canonique (μ , V, T).....	32
4.2.4. Méthode de Monte Carlo dans le cas de l'adsorption gaz-solide.....	33
4.2.4.1. Conditions aux limites périodiques	33
4.2.4.2. Détail d'une simulation	35
4.2.4.3. Schéma du principe de la méthode Monte Carlo	38
4.3. Model de pore utilisé.....	39
4.4. Largeur effective des micropores.....	41

Partie expérimentale

1. Description des techniques de mesure..... 45

1.1. Mesures d'isothermes individuelles par méthode gravimétrique.....	45
1.2. Mesures d'isothermes par méthode volumétrique	46
1.2.1. Description du montage du banc volumétrique.....	46
1.2.2. Déroulement de la mesure.....	48
1.2.2.1. Dégazage de l'échantillon	48
1.2.2.2. Uniformité de la température :	48
1.2.2.3. Mesures des pressions	49
1.2.2.4. Calcul des volumes.....	49
1.2.2.5. Suivi informatique des mesures	49
1.3. Calorimétrie d'immersion	50

2. Stations de calcul et logiciels utilisés	52
--	----

Résultats et discussions

1. L'adsorption du dioxyde de carbone à 273K	57
---	----

1.1. Introduction	57
-------------------------	----

1.2. Modélisation de l'adsorption dans des pores idéaux.....	59
--	----

2. Validation des isothermes modèles	64
---	----

2.1. Calcul des paramètres d'interactions gaz-solide	64
--	----

2.2. Validation de l'invariance de température	66
--	----

2.3. Analyse des isothermes modèles.....	68
--	----

3. Calcul de la distribution de la taille des pores (PSD)	70
--	----

3.1. Calcul par la technique de Monte Carlo.....	70
--	----

3.1.1. La méthode analytique	71
------------------------------------	----

3.1.2. La méthode numérique : Méthode de Régularisation	72
---	----

3.2. Détermination par la technique des enthalpies d'immersion	74
--	----

3.3. Calcul par la relation « ST-Gamma ».....	77
---	----

4. Caractérisations	79
----------------------------------	----

4.1. Détermination de la surface externe d'un charbon actif	79
---	----

4.2. Comparaison des fonctions de distribution de la taille des pores	83
---	----

4.2.1. Les charbons à distribution large	83
--	----

4.2.2. Tamis moléculaire, Porosité interne.....	87
---	----

4.2.3. Les noirs de carbone.....	93
----------------------------------	----

5. L'adsorption de l'eau	98
---------------------------------------	----

5.1. Introduction	98
-------------------------	----

5.2.	Calcul de l'isotherme d'adsorption de l'eau par une équation de Dubinin-Astakhov modifiée.....	100
5.3.	Calcul de l'isotherme d'adsorption de l'eau par modélisation (type V pur).....	104
5.4.	L'invariance de la température.....	106
5.5.	Effet de la structure microporeuse sur l'isotherme d'adsorption de l'eau	108
5.6.	Comparaison entre les isothermes simulées et les isothermes expérimentales de type V	112
6.	L'adsorption par les zéolithes	114
6.1.	Prévision de l'adsorption de mélanges par simulation.....	115
6.2.	Vérification de la théorie MPD	118

Conclusions et Perspectives

Introduction

1. Introduction

Ce travail a été réalisé dans le département de Chimie-Physique de l'Université de Neuchâtel sous la direction de Monsieur le Professeur Fritz Stoeckli. Le champ d'activité principal de ce département est l'étude des phénomènes physico-chimiques de surface, en particulier celles des charbons actifs.

Le présent travail, qui s'inscrit dans un nouveau cadre de recherche, s'intéresse principalement à la modélisation du phénomène d'adsorption par les solides microporeux au moyen de la technique de Monte Carlo. Cette méthode de simulation numérique, dont les fondements s'appuient sur la mécanique statistique, permet de faire un lien intéressant entre certains paramètres microscopiques et des grandeurs macroscopiques mesurables par l'expérience. En effet, grâce à la méthode de Monte Carlo, on peut désormais calculer des grandeurs telles que la température, la pression ou la masse volumique d'un ensemble composé de molécules à partir de paramètres fondamentaux tels que tailles et masses des atomes ainsi que différentes interactions propre aux système. Dans le cas du phénomène d'adsorption, la méthode de Monte Carlo permet de calculer des isothermes à partir des paramètres d'interactions gaz-solide et gaz-gaz. L'analyse de ces isothermes permettra par la suite de déterminer la structure des adsorbants, particulièrement des charbons actifs.

Les charbons actifs sont des adsorbants. Ils sont constitués d'un matériau carboné essentiellement amorphe, doté d'une porosité très développée. Ils peuvent être obtenu à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone d'origine végétale, animale ou minérale.

Leurs procédés de fabrication se regroupent en deux catégories :

- L'activation physique qui consiste en une carbonisation suivie d'une oxydation à haute température ;

- L'activation chimique qui met en jeu un agent chimique favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles.

En fonction du matériau d'origine, du type d'activation et des conditions de sa mise en œuvre, toute une gamme de charbons actifs est obtenue. Leurs surfaces spécifiques peuvent s'étendre de 400 à 2000 m²/g, leurs distributions de microporosité sont variées et peuvent être adaptés à différents usages.

Les propriétés d'adsorption des charbons actifs liées à leurs porosités et à leurs surfaces spécifiques sont exploitées dans de nombreuses applications en phase liquide ou gazeuse. Les applications en phase liquide comptent le traitement de l'eau potable, le traitement de nappes phréatiques, la décoloration, la rétention d'impureté dans différents procédés chimiques et dans les fabrications alimentaires, la séparation de composés pharmaceutiques ou de composés miniers. Les applications en phase gazeuse sont tout aussi diverses : la récupération de solvants, la protection contre des polluants atmosphériques, la séparation de composés gazeux, le stockage de gaz et enfin la catalyse.

La structure microporeuse de ce matériau adsorbant est un élément clef pour la mise en œuvre de toutes ces applications industrielles. La description quantitative de la structure des pores en terme de distribution de la taille des micropores PSD (Pore Size Distribution) joue un rôle très important dans la prédiction de l'adsorption par les charbons actifs. En règle générale la distribution de la taille des micropores d'un solide poreux est évaluée à partir de l'analyse des isothermes d'adsorption. Pour calculer cette fonction, toutes les méthodes d'analyse ont été basées sur des équations dérivées de la thermodynamique classique. En revanche, pour les pores ayant des largeurs comparables au diamètre des molécules adsorbées, la thermodynamique classique n'est plus applicable et le recours à une nouvelle approche s'est révélé indispensable. Une approche plus moderne pour évaluer cette distribution est basée sur la combinaison de la thermodynamique statistique et de la modélisation moléculaire. Le

calcul des isothermes individuelles dans des pores models (idéaux) par la technique de Monte Carlo permettra de décrire l'adsorption dans chaque classe de pore et, par conséquent, de prédire une isotherme totale par pondération sur toutes les isothermes individuelles. La comparaison de cette isotherme avec l'isotherme expérimentale permettra de calculer la distribution de la taille des micropores.

Dans la première partie de ce travail nous présenterons le cadre théorique de notre étude. Nous commençons par introduire le phénomène de l'adsorption avec ces différents aspects, après nous présentons les caractéristiques des différents adsorbants que nous avons étudiés. Ensuite, nous abordons l'aspect thermodynamique de l'adsorption en présentant les différentes théories qui régissent ce phénomène tout en mettant l'accent sur la théorie de Dubinin que nous allons utiliser tout au long de ce travail. Enfin nous présenterons une description générale de la méthode de Monte Carlo et nous expliquerons comment nous l'avons utilisé dans le cas de l'adsorption pour calculer des isothermes individuelles et comment nous avons validé le choix de nos modèles.

Dans la deuxième partie, qui constitue la partie expérimentale de ce travail, nous présentons brièvement les différentes techniques utilisées et les différents équipements, nous citons également les stations de calculs et les logiciels utilisés.

La troisième et dernière partie de ce travail fera l'objet de résultats et discussions, elle sera divisée en trois parties : la première partie sera consacrée à l'étude de l'adsorption du dioxyde de carbone à 273K. Nous montrons comment calculer la distribution de la taille des micropores à partir des isothermes modèles et nous caractérisons par la suite quelques charbons actifs ainsi qu'un noir de carbone microporeux. La deuxième partie traitera l'adsorption de l'eau à différentes températures, nous allons expliquer le rôle de la structure microporeuse sur l'adsorption de l'eau. Enfin la troisième et dernière partie sera consacrée aux zéolithes. A chaque étape, les résultats de simulation seront comparés aux résultats expérimentaux obtenus par nous-mêmes ou par le laboratoire du Professeur André Guillot à Perpignan.

En conclusion, nous mettons en évidence la nécessité de combiner des approches théoriques et expérimentales afin de mieux décrire l'adsorption sur les solides microporeux. Nous terminons par donner des perspectives pour le futur proche.

Partie théorique

1. Caractéristiques de l'adsorption

1.1. Adsorption physique

L'adsorption d'un gaz (adsorbat) sur un solide (adsorbant) se traduit par une augmentation de la densité du gaz à l'interface des deux phases. L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de gaz. Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du gaz.

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion du gaz dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de gaz.

L'adsorption physique repose sur le potentiel de paire $U(r)$, décrivant l'énergie potentielle de deux particules, identique ou non. Ce potentiel est relié aux forces intermoléculaires $F(r)$ par

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

Ces forces mises en jeu se résument en :

- (a) forces de dispersion de London, qui s'exercent entre molécules possédant des dipôles fluctuants instantanés, ces forces (énergies) varient en $1/r^6$;

- (b) forces de Keesom, qui s'exercent entre des molécules possédant des dipôles permanents et qui varient également en $1/r^6$;
- (c) forces d'induction de Debye, qui s'exercent entre une molécule possédant un dipôle permanent et une molécules possédant un dipôle induit par le précédent, elles varient aussi en $1/r^6$.
- (d) forces de répulsion, qui s'exercent entre les nuages électroniques des molécules. Ces forces agissent à courtes distances.

Les interactions de London donnent naissance à des liaisons qui maintiennent ensemble des molécules ne possédant pas de charges électriques permanentes. Ces interactions sont aussi appelées forces de Van Der Waals. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Un petit dipôle local peut induire sur une autre molécule un autre dipôle instantané orienté de sorte que l'interaction entre les deux dipôles soit attractive.

Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van Der Waals. Ces interactions sont importantes entre molécules polaires ou ioniques. La polarisation des molécules du gaz à l'intérieur du champ électrique de la surface du solide produit un potentiel d'interaction très important. Ce potentiel dépend de l'intensité du champ électrique à la surface de l'adsorbant et de la polarisabilité des molécules de gaz. Ce type d'interaction se rencontre dans le cas des adsorbants contenant des ions (zéolithe) ou dans le cas d'adsorbants qui présentent des groupements de surface comme nous le verrons plus tard.

Dans certains cas, l'interaction entre les atomes du solide et les molécules de gaz conduit à la formation de liaisons chimiques. Il s'agit alors de chimisorption.

1.2. Adsorption chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 kJ/mole (~ 20 kJ/mole dans le cas de l'adsorption physique). Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée des liaisons fortes avec le gaz adsorbé. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat.

Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager différents types de liaisons :

- (a) soit une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons ;
- (b) soit une liaison covalente.

La présentation la plus utilisée de cet équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption qui, à température constante, donne la quantité de gaz adsorbée par le solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz. Il s'agit de la source essentielle d'informations thermodynamiques pour l'interface gaz-solide.

1.3. Isothermes d'adsorption

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

$$N_a = f(p, T, \text{gaz}, \text{solide}) \quad (2)$$

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

$$N_a = f(p)_{T, \text{gaz}, \text{solide}} \quad (3)$$

Selon le couple adsorbat-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente. La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon leur allure.

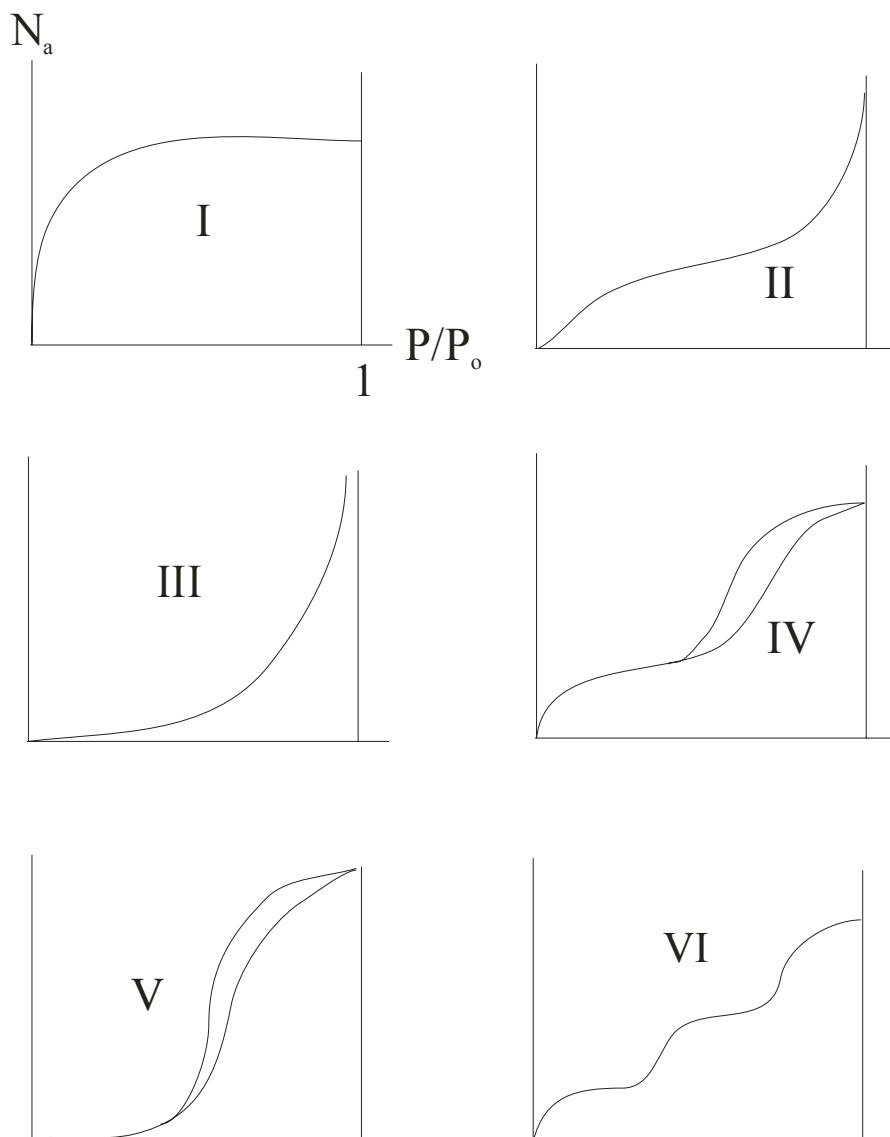


Figure 1 : Classification des isothermes selon Brunauer *et al*[1,2]

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant [3].

Les isothermes de type I sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes.

Les isothermes de type II, au contraire, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

Les isothermes de type III reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant, et des interactions adsorbant-adsorbant relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène).

Les isothermes de type IV peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène [4,5].

Les isothermes de type V reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérèse au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

Les isothermes de type VI présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène.

1.4. Potentiels d'adsorption

Comme indiqué au paragraphe 1.1, l'adsorption des gaz par les solides est le résultat de l'existence de forces et par conséquent, d'énergies intermoléculaires. Ces forces d'interaction entre molécules (ou atomes) sont le plus souvent trop complexes pour être décrites par un modèle de potentiel simple. Toutefois, dans le cas des molécules simple, il existe une représentation de l'énergie appelée le potentiel de Lennard-Jones [6].

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (4)$$

Il s'agit de la combinaison d'un terme global attractif ($1/r^6$), dominant aux distances relativement grandes, et d'un terme répulsif ($1/r^{12}$) devenant important aux faibles distances. A titre d'exemple, dans le cas de l'interaction entre deux atomes d'Argon, la forme de ce potentiel est montrée sur la figure ci-dessous :

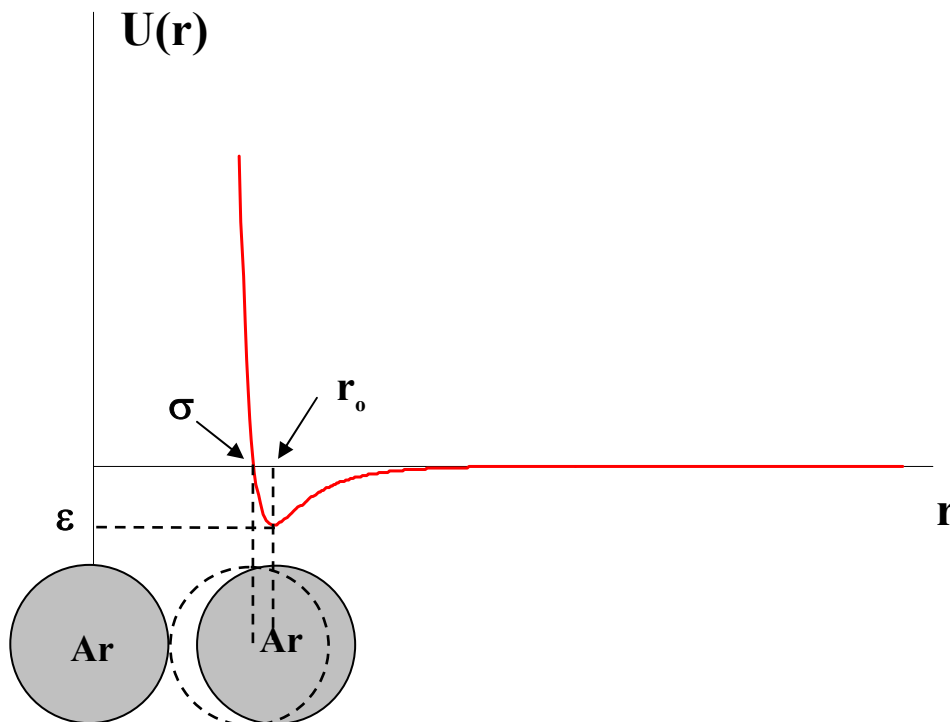


Figure 2 : Potentiel de Lennard-Jones 12-6

Les grandeurs ε , σ et r_0 étant des valeurs particulières, montrées sur la figure 2 :

ε : Minimum de l'énergie potentielle (pour certains auteurs ε_0)

σ : Distance de contact des molécules définie par $\sigma = \frac{r_0}{1.12}$

r_0 : Distance intermoléculaire correspondant à ε (ou ε_0).

Le potentiel de Lennard-Jones, appelé potentiel « 6-12 », est souvent utilisé dans les programmes de modélisation moléculaire [7 , 8] pour calculer les interactions adsorbat-adsorbat. Dans le cas des carbones à structure lamellaire (plans graphitiques), l'interaction adsorbat-adsorbant est calculée par le potentiel de Steele « 10-4-3 »[9]. Dans notre travail, toutes les interactions ont été calculées par le potentiel « 6-12 », nous montrerons plus loin que ce potentiel est semblable au potentiel « 10-4-3 » utilisé par Steele *et al.*

2. Caractéristiques des adsorbants de ce travail

2.1. Caractéristiques générales

2.1.1. Charbons actifs

Comme signalé dans l'introduction, le charbon actif est, historiquement parlant, le premier matériau adsorbant utilisé à grande échelle. C'est un matériau obtenu par pyrolyse du bois, noix de coco, charbon, lignite, et en général tout composé organique, suivi d'une oxydation à haute température par le dioxyde de carbone ou par la vapeur d'eau (un mode de préparation alternatif, par activation chimique, existe également).

2.1.1.1. *La pyrolyse*

La pyrolyse est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 1000°C. Les hétéro atomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone restants se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé.

Les différents paramètres déterminant la qualité, les propriétés et le rendement du pyrolisat sont :

- la vitesse du chauffage du four ;
- la température finale de pyrolyse ;
- le temps de résidence dans le four;
- la nature du matériau du départ.

Le produit obtenu par la pyrolyse ne possède qu'une porosité rudimentaire et ne peut pas être employé comme adsorbant sans une activation supplémentaire.

2.1.1.2. *L'activation*

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume et, dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores. L'activation supprime les structures carbonées désorganisées, exposant ainsi les feuillets aromatiques aux agents d'activation. La structure interne du composé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de «cristallites» de type graphitique, appelés par la suite Unités Structurales de Base (USB). L'espace entre ces unités constitue la microporosité du charbon.

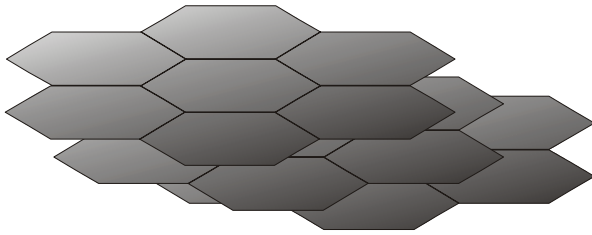


Figure 3 : Modèle de l'USB



Figure 4 : Représentation de la microstructure d'un charbon actif [10]

Il existe deux procédés d'activation, l'activation physique et l'activation chimique.

- L'activation physique consiste en une oxydation à haute température (750-1000°C) du carbonisat par un agent oxydant gazeux. Les gaz principalement utilisés, seuls ou en mélange, dans ce procédé sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet, à basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de taille de pore homogène dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité.

- L'activation chimique est un procédé alternatif qui met en jeu un agent chimique tel que H_3PO_4 favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans le procédé ci-dessus. La pyrolyse et l'activation sont concentrées en une seule étape. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation. Plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand [11].

2.1.2. Les Zéolithes

Les zéolithes sont également des matériaux adsorbants microporeux. Le nom de zéolithe lui-même est dérivé de la capacité de conserver les molécules d'eau bien au delà de la température d'ébullition. Quand les molécules d'eau sont libérées des cages de zéolithes sous l'effet de la température, le cristal semble bouillir. Le nom « zéolithe » vient du grec « zein »-bouillir et « lithos »-pierre.

Structuralement, une zéolithe est un assemblage cristallin de cages d'aluminosilicates cristallisées. La maille élémentaire est un assemblage de tétraèdres associant, dans des proportions variables, des complexes d'oxydes d'aluminium $[AlO_4]^{5-}$ et d'oxyde de silicium $[SiO_4]^{4-}$, et partageant les atomes d'oxygène. Les charges anioniques sont équilibrées par la présence de cations alcalins ou alcalino-terreux (Na, K, Li, Ca).

L'organisation cristalline en anneaux de plusieurs tétraèdres élémentaires confère au matériau des propriétés poreuses spécifiques. En effet, les anneaux ont des ouvertures de taille définie, ce qui entraîne des effets de tamis moléculaire. La taille des pores ainsi définie est variable selon la taille et la nature du cation compensant la valence des tétraèdres de départ.

Actuellement, plus de 120 types de structures élémentaires naturelles ou synthétiques ont été signalées. Elles sont classées selon un code par *l'International Zeolite Association* [12].

La zéolithe examinée dans ce travail est la zéolithe ZSM-5. C'est une zéolithe de topologie MFI (Mobil type Five). Sa charpente correspond à un arrangement d'unités «pentasilés», elles-mêmes constituées d'un assemblage de tétraèdres SiO_4 ou AlO_4 . L'association de ces unités pentasilés forme des chaînes. La porosité de cette zéolithe est constituée par des canaux droits parallèles, interconnectés à des canaux sinusoïdaux. La maille élémentaire est constituée de 4 canaux droits (sites II), 4 canaux sinusoïdaux (sites I) et 4 intersections (sites III). Une unité de cavité est définie

par une portion de canal droit, une portion de canal sinusoïdal et une intersection (Figure 5). Les dimensions sont données approximativement par :

Sites I : $0.51 \times 0.55 \times 0.66$ nm

Sites II : $0.54 \times 0.56 \times 0.45$ nm

Sites III : diamètre de l'ordre de 0.8 à 0.9 nm [13].

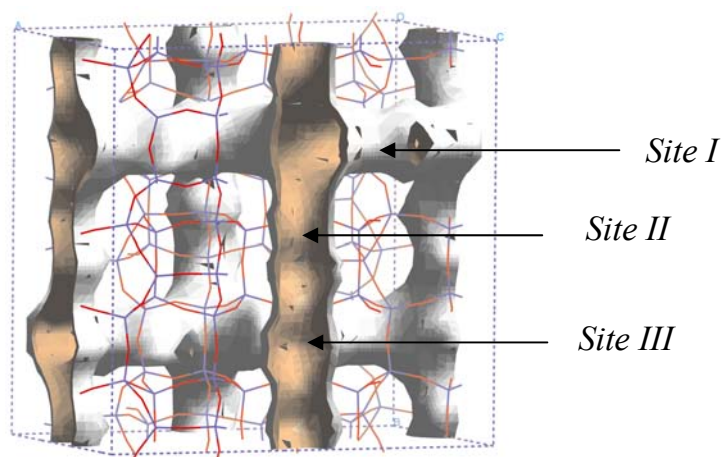


Figure 5 : Localisation des sites géométriques de la zéolithe ZSM5

2.2. Classification de la porosité

La classification de IUPAC définit trois types de porosité :

- (a) les pores de largeur excédant 50 nm appelés macropores ;
- (b) les pores de largeur comprise entre 2 et 50 nm appelés mesopores ;
- (c) les pores de largeur inférieure à 2 nm appelés micropores (ou nanopores).

La présence de micropores dans un adsorbant a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité d'adsorption (volume libre W_0 par unité de masse). De plus, le recouvrement des champs de force générés par les parois des nanopores conduit à une augmentation du potentiel d'adsorption à l'intérieur de ces cavités. Par conséquent, l'adsorption dans les nanopores est beaucoup plus grande que sur la

surface des mesopores. L'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle dans les nano et mesopores.

2.3. La distribution de la taille des pores

La distribution de la taille des pores (en anglais Pore Size Distribution), reflète la structure interne des adsorbants microporeux.

$$f(L) = \frac{dW}{dL} = \frac{dN}{dL} \quad (5)$$

où L est le rayon (cylindre) ou la largeur (fente) du pore.

Le nombre total de molécules $N(P_i)$ adsorbé à une pression donnée P_i est égale à la somme des molécules adsorbées simultanément dans les différents types de pores. Dans nos travaux, la distribution de taille des micropores $f(L)$ est recalculée à partir de l'équation d'adsorption suivante :

$$N(P_i) = \int \rho(L, P_i) f(L) dL \quad i = 1 \dots n \quad (6)$$

où $\rho(L, P_i)$ est la quantité adsorbée dans un pore modèle (isotherme modèle) de largeur L à une pression P_i , $f(L)$ est la distribution de la taille des pores et n est le nombre total d'équilibres d'adsorption considérés dans l'analyse.

2.4. La surface spécifique des adsorbants

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m^2/g . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption N_{am} de l'adsorbant en question,

correspondant à un adsorbat donné ; la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption [14].

Il est nécessaire de distinguer la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (Figure 6). La première est la surface microporeuse S_{mi} représentée par les parois des micropores ; elle peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme et est reliée au volume W_o et à la largeur L par une simple relation géométrique [15]

$$S_{mi} (m^2 / g) = \frac{2 \cdot 10^3 W_o (cm^3 \cdot g^{-1})}{L (nm)} \quad (7)$$

La deuxième est la surface non-microporeuse ou la surface externe S_e qui comprend les parois des mesopores et des macropores, ainsi que la surface des feuillets aromatiques. Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 10 et 200 m^2/g environ.

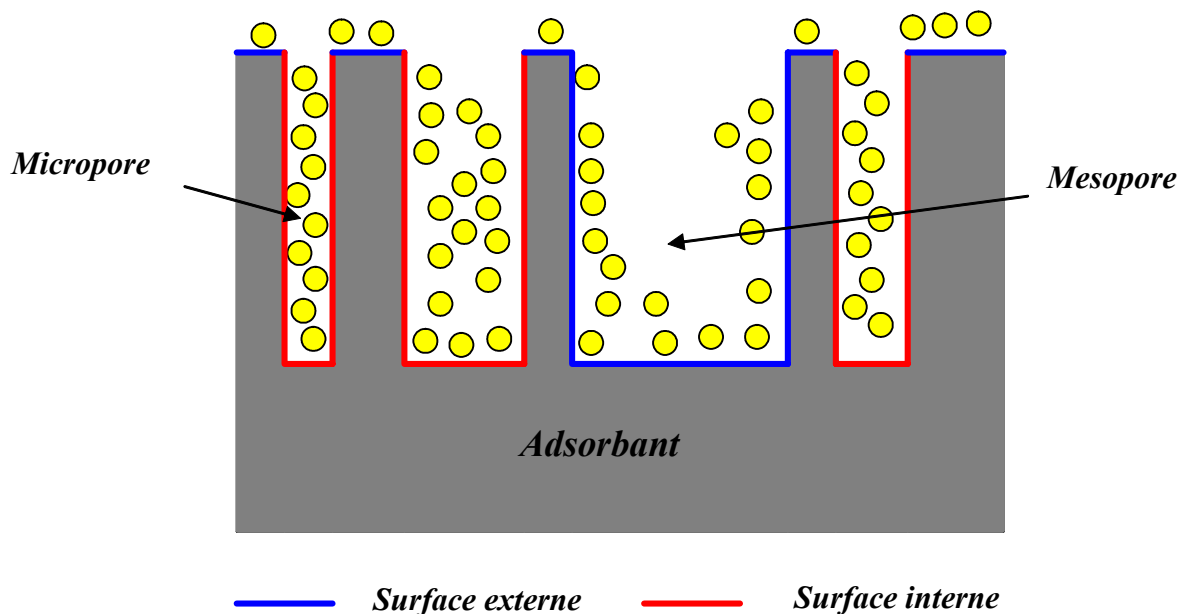


Figure 6 : représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif

3. Théories de l'adsorption

3.1. Théories de Langmuir et BET

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir [16] en 1918. Le modèle repose sur trois hypothèses:

- (a) l'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche;
- (b) tous les sites sont équivalents et la surface est uniforme ;
- (c) il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

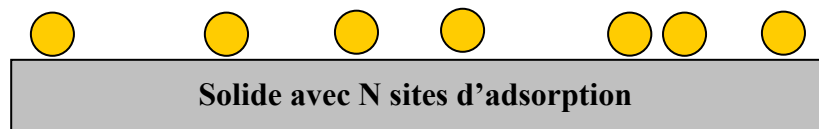


Figure 7 : Modèle d'adsorption en monocouche

La variation de l'adsorption avec la pression résulte de la mise en place graduelle d'une monocouche (figure 7). L'équilibre dynamique entre les molécules qui atteignent la surface (molécules adsorbées) et celles qui la quittent (molécules désorbées) permet d'évaluer l'adsorption. En effet, le changement du taux d'adsorption est proportionnel à la pression P et au nombre de sites vacants $N(1-\theta)$, où N est le nombre total de sites et θ le taux de recouvrement :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a P N (1 - \theta) \quad (8)$$

D'un autre côté, la quantité désorbée est proportionnelle au nombre de molécules adsorbées $N\theta$:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_d N \theta \quad (9)$$

A l'équilibre dynamique, les quantités adsorbées et desorbées sont égales et la combinaison des équations (8) et (9) conduit à l'isotherme de Langmuir :

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad \text{Avec} \quad b = \frac{k_a}{k_d} \quad (10)$$

En insérant $\theta = N_a/N_{am}$ dans l'équation (10), l'isotherme peut être écrite sous la forme

$$\frac{P}{N_a} = \frac{P}{N_{am}} + \frac{1}{bN_{am}} \quad (11)$$

La pente de $P/N_a = f(P)$ donne N_{am} , ce qui permet de déterminer la surface spécifique à condition de connaître la surface occupée par une molécule d'adsorbat.

Pour généraliser la théorie de Langmuir, Brunauer, Emmet et Teller [17] ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle de BET. Il tient compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées : les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante (figure 8).

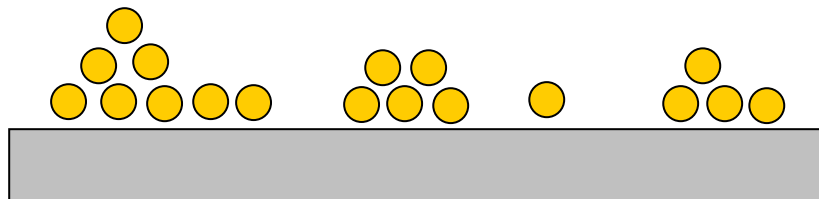


Figure 8: Modèle d'adsorption multicouches

Ce modèle est décrit par l'équation dite du BET :

$$\frac{P}{N_a(P_o - P)} = \frac{1}{N_{am} \cdot c} + \frac{c-1}{N_{am} \cdot c} \frac{P}{P_o} \quad (12)$$

où P est la pression à l'équilibre, P_o la pression de saturation, N_a représente la quantité de gaz adsorbée, N_{am} la quantité de gaz correspondante à la monocouche recouvrant tout le solide et c la constante BET donnée (approximativement) par l'équation suivante,

$$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (13)$$

E₁ est la chaleur d'adsorption de la première couche et E_L la chaleur de liquéfaction. La constante c est un indicateur de l'affinité de la molécule adsorbée pour le solide. L'équation (12) est en général valable dans le domaine $0.05 \leq P/P_o \leq 0.3$ où l'on obtient une droite. La surface spécifique $S_{BET} = N_{am} \times A_m \times N_{AV}$ et le paramètre c peuvent se déduire des isothermes d'adsorption en traçant $P/(N_a(P_o - P)) = f(P/P_o)$.

3.2. Théorie de Dubinin

3.2.1. L'origine de la théorie de Dubinin

La théorie du remplissage des micropores développée par M.M.Dubinin dans les années 40 a contribué d'une façon considérable à la description de l'adsorption sur les solides microporeux. L'avantage majeur de cette équation vient du fait qu'elle utilise des paramètres bien définis indépendants de la température à l'exception de P_o ce qui permet de décrire les isothermes d'adsorption avec un minimum de données.

L'origine de cette théorie est basée sur la corrélation entre la quantité adsorbée et le potentiel thermodynamique de Polanyi [18] :

$$A = RT \ln \left(\frac{P_o}{P} \right) = -\Delta G \quad (14)$$

Ce potentiel représente le changement d'énergie libre de Gibbs entre la phase liquide (à température T et à pression de saturation P_o) et l'état adsorbé (à température T et à pression d'équilibre P).

La théorie de Dubinin essentiellement utilisée dans le cas du remplissage des micropores, peut aussi être utilisée dans le cas de l'adsorption sur certaines surfaces non poreuses (équation de Dubinin-Radushkevich-Kaganer). Dubinin a montré que pour un système adsorbat-adsorbant donné, on obtient une seule courbe, appelée courbe caractéristique, si l'on représente le taux d'adsorption N_a/N_{ao} en fonction de A. De plus, pour un charbon donné, les courbes caractéristiques de différents adsorbats peuvent être superposées au moyen d'un paramètre spécifique β appelé *coefficient d'affinité*. Par convention, le benzène est la référence et $\beta(C_6H_6)=1$. L'influence de l'adsorbant est reflétée par le paramètre E_o , appelé énergie caractéristique du solide. Ce dernier est une fonction inverse de la largeur L des pores [19] :

$$L = \frac{10.8}{E_o - 11.4} \quad (15)$$

En 1947, Dubinin et Radushkevich ont proposé la relation permettant de décrire l'adsorption de molécules organiques par les charbons actifs [20,21]. Sous sa forme moderne, l'équation de Dubinin-Radushkevich (DR) s'écrit :

$$N_a = N_{ao} \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_o} \right)^2 \right] \quad (16)$$

N_{ao} est la quantité limite que le charbon peut adsorber, β est le coefficient d'affinité et E_o l'énergie caractéristique du solide. En l'absence d'effets de tamis, N_{ao} est reliée au volume des micropores $W_o = N_{ao} \cdot V_m$, avec V_m le volume molaire de l'adsorbat.

En 1971, Dubinin et Astakhov ont généralisé la relation (16) en introduisant un exposant n variable, ce qui permet de décrire l'adsorption par les zéolithes [22]. Cette nouvelle équation dite de Dubinin-Astakhov (DA) s'écrit:

$$N_a = N_{ao} \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_o} \right)^n \right] \quad (17)$$

L'exposant n reflète l'hétérogénéité du solide. En effet, plus il est élevé, plus la structure du solide est homogène. Dans le cas des charbons actifs, il est normalement compris entre 1.5 et 3, la valeur $n = 2$ étant la plus fréquente (DR).

Même si l'équation de Dubinin-Astakhov a été souvent appliquée à l'adsorption sur des solides microporeux, il a été démontré que cette approche est également valable pour décrire l'adsorption sur des surfaces non-poreuses. En effet, suivant les travaux de Dubinin, Radushkevich et Kaganer, Stoeckli et Hugli-Cleary [19] ont montré que cette équation décrit bien l'adsorption de dichlorométhane sur une surface de dioxyde de manganèse $\alpha\text{-MnO}_2$ à des températures différentes. Ceci a été confirmé par d'autres travaux réalisés avec le benzène à 298K et l'azote à 77K. Dans ce cas l'adsorption limite N_{ao} correspond à la monocouche N_{am} .

3.2.2. Les conséquences thermodynamiques de la théorie de Dubinin

La caractéristique principale de l'équation de Dubinin-Astakhov est l'invariance de température des paramètres E_o et n . Cette caractéristique a permis de tirer des

conséquences thermodynamiques très importantes. En effet, la chaleur isostérique d'adsorption peut être exprimée en fonction du taux de remplissage $\theta = N_a/N_{am}$ [23] :

$$q^{st} = \beta E_o \left[\left(\ln \frac{1}{\theta} \right)^{\frac{1}{n}} + \left(\frac{\alpha T}{n} \right) \left(\ln \frac{1}{\theta} \right)^{\frac{1}{n-1}} \right] + \Delta H_{vap} \quad (18)$$

où α est le coefficient d'expansion thermique de l'adsorbat. A partir de cette relation, il est possible de déduire une expression pour l'enthalpie d'immersion d'un solide microporeux dans des liquides organiques dont leurs vapeurs suivent l'équation de Dubinin-Astakhov,

$$-\Delta_i H (J/g) = \beta E_o N_{ao} (1 + \alpha T) \Gamma \left(1 + \frac{1}{n} \right) + h_i S_e \quad (19)$$

où Γ est la fonction Gamma. Pour les solides qui présentent une surface externe S_e , $h_i S_e$ représente son mouillage et h_i est une enthalpie spécifique de l'ordre de 0.1 J/m^2 .

En résumé, la calorimétrie d'immersion est une technique qui permet de mesurer l'énergie dégagée sous forme de chaleur (enthalpie). Ce dégagement de chaleur est directement proportionnel à la surface d'un solide (S_e) dans le cas d'une surface ouverte (par exemple graphites ou noirs de carbone). Connaissant la chaleur dégagée par unité de surface pour un liquide donné, la calorimétrie d'immersion permet de déterminer de manière très simple la surface d'un solide non poreux. Pour les charbons actifs, le dégagement de chaleur dépend de la structure et du volume des micropores ainsi que de la surface externe du solide. Cette technique permet également, par le biais des enthalpies d'immersion dans l'eau, de fournir d'importants renseignements sur l'état d'oxydation de la surface d'un charbon actif.

3.2.3. *Application de la théorie de Dubinin à l'adsorption de l'eau*

Initialement, l'équation Dubinin-Astakhov a été utilisée pour décrire l'adsorption des vapeurs organiques correspondant aux isothermes de type I (solides microporeux). Dans les cas de l'adsorption de l'eau sur les charbons actifs (isothermes de type IV et V), Dubinin et Serpinski ont développé un modèle cinétique permettant de décrire les isothermes de type V [24].

En 1994, Stoeckli, Jakubov et Lavanchy [25] ont montré que l'équation DA peut également décrire des isothermes convexes du type V tandis que l'isotherme de type IV peut être traitée comme une somme de types I et V [5]. Ces auteurs ont observé le passage de l'isotherme de type I à l'isotherme de type V quand la valeur de $E = \beta E_0$ passe de 20 à 1-2 kJ.mol^{-1} . Dans une étude plus systématique, ils ont montré que l'adsorption de l'eau peut être décrite par l'équation DA avec un exposant « n » variant de 2 à 7 et que l'invariance de température est vérifiée dans le domaine de 275-300K. Cette nouvelle description de l'adsorption de l'eau par les charbons actifs a été également confirmée par le parfait accord entre les valeurs des enthalpies d'immersion expérimentales et celles calculées par l'équation (11).

3.2.4. *Application de la théorie de Dubinin à l'adsorption des mélange :*

Théorie du MPD

Dans les années 50, Bering et Serpinski [26,27] ont adapté la théorie de Dubinin à l'adsorption binaire, mais avec un succès limité. Sur la base du formalisme proposé par Myers et Prausnitz en 1965 [28], Valenzuela et Myers ont montré en 1989 [29] qu'il est possible de décrire l'équilibre d'adsorption d'un mélange de vapeurs. Si l'on considère un mélange de m vapeurs adsorbés à l'équilibre thermodynamique, la fraction molaire de la substance i dans l'état adsorbé s'écrit :

$$x_i = \frac{n_i}{n_t} \quad (20)$$

où n_i est le nombre de moles de la substance i et n_t est le nombre total de moles adsorbées. Dans la phase vapeur, la pression partielle du composé (i) est :

$$P_i = y_i P \quad (21)$$

où y_i représente sa fraction molaire et P est la pression totale.

Par analogie avec le cas d'un mélange liquide, la pression partielle peut être reliée à une pression de référence P_i^o définie par :

$$P_i = x_i \gamma_i P_i^o \quad (22)$$

La quantité gamma γ_i est le coefficient d'activité de la substance (i) dans le mélange adsorbé. Dans le cas d'un mélange idéal, ce coefficient est égal à l'unité. Dans le cas des mélanges liquides, la pression de référence P_i^o correspond à la pression de saturation du liquide quelle que soit la composition du mélange. Par contre, dans le cas de l'adsorption, cette grandeur est une fonction de la quantité adsorbée n_i^o donnée par l'isotherme individuelle $N_{ai} = N_{ai}(T, P)$.

$$N_{ai}^o = N_{ai}(T, P_i^o) \quad (23)$$

Cette quantité, qui permet de calculer en retour l'état de référence de la substance i dans le mélange, joue un rôle très important dans la description de l'adsorption mixte. Il ressort du choix de cet état de référence que la pression d'étalement définie ci-dessous ne varie pas en fonction du mélange. On montre que [30,30],

$$\frac{\pi A}{RT} = \int_0^P \frac{N_a}{P} dP \quad (24)$$

où π est la pression d'étalement. Il s'agit de l'équation de Gibbs.

A l'équilibre, il faut que les grandeurs

$$\psi_i^o = \int_0^P \frac{N_{ai}^o}{P_i} dP \quad (25)$$

soient identiques pour tous les composants adsorbés, donc,

$$\psi_1^o = \psi_2^o = \dots = \psi_i^o \quad (26)$$

Valenzuela et Myers ont utilisé avec succès les expressions de Toth et de Honig [31] comme isothermes locales. Cependant, ces isothermes contiennent des termes empiriques et dépendants de la température, ce qui limite la prévision de l'adsorption mixte à la température correspondante. Pour contourner cette limitation Lavanchy introduit dans (22) la relation de Dubinin-Radushkevich et obtient :

$$N_{ai}^o = \frac{W_o}{V_{mi}} \exp \left[- \left(\frac{RT}{\beta_i E_{oi}} \ln \left(\frac{P_{si}}{P_i^o} \right) \right)^2 \right] \quad (27)$$

Cette équation permet de prédire, sur la base de données simples, n'importe quelle isotherme d'adsorption d'un composant pur dans un large domaine de températures et

de pressions. Une analyse mathématique poussée montre que l'intégrale (25) peut ainsi être résolue :

$$\psi_i(P_i^0) = \frac{W_{0i}}{V_{mi}} \frac{\beta_i E_{0i}}{RT} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left\{ \frac{RT}{\beta_i E_{0i}} \ln \left(\frac{P_{si}}{P_i^0} \right) \right\} \right] \quad (28)$$

Les équations correspondent à l'extension de la théorie de Myers-Prausnitz appelée théorie de Myers-Prausnitz-Dubinin (MPD) [32]. La relation DR (27) est un cas particulier et l'utilisation de l'équation de Dubinin-Astakov conduit à la relation générale suivante :

$$\psi_i(P_i^0) = \frac{W_{0i}}{V_{mi}} \frac{\beta_i E_{0i}}{RT} \frac{1}{n} \Gamma \left[\frac{1}{n} * \left(\frac{RT}{\beta_i E_{0i}} \ln \left(\frac{P_{si}}{P_i^0} \right) \right)^n \right] \quad (29)$$

4. Simulations numériques du type Monte Carlo

4.1. Généralités

Les techniques de Monte Carlo sont utilisées depuis longtemps, mais depuis l'avènement des ordinateurs, l'utilisation systématique remonte à Ulam, Metropolis et Von Neumann (Los Alamos 1949). Le nom "Monte Carlo" est dû à Metropolis, inspiré par l'intérêt de Ulam pour le poker, la méthode de Monte Carlo ayant pour origine les similarités avec les jeux de hasard. Les travaux de Los Alamos consistaient à simuler directement les problèmes de dispersion et d'absorption de neutrons dans les matériaux fissibles. Le développement de ces méthodes a suivi le progrès de l'informatique. En effet, en 1945 déjà, J. von Neumann conjecturait le potentiel des

ordinateurs pour la simulation, les techniques de Monte Carlo ont été utilisées systématiquement à partir des années 50.

4.2. Méthode de Monte Carlo

4.2.1. Principe général

Cette méthode de simulation numérique, dont les fondements s'appuient sur la mécanique statistique, permet de relier certains paramètres microscopiques et des grandeurs macroscopiques mesurables par l'expérience. En effet, grâce à la méthode de Monte Carlo, on peut désormais calculer des grandeurs telles que la température, la pression ou la masse volumique d'un ensemble composé de molécules à partir de paramètres fondamentaux tels que tailles et masses des atomes ainsi que différentes interactions propre aux systèmes.

Il s'agit d'établir une suite de configurations de l'ensemble (appelé chaîne de Markov), et une base statistique sur laquelle on pourra effectuer des moyennes. La réussite dépend de la rigueur employée pour construire un ensemble aussi représentatif que possible de l'espace complet des configurations. Ainsi, la difficulté de la méthode de Monte Carlo est de générer un algorithme capable d'atteindre toutes les configurations accessibles par le système, sans favoriser certaines de ces configurations par rapport aux autres. Si les différentes configurations choisies apparaissent dans l'ensemble statistique selon leur probabilité (pondération) Boltzmannienne, la moyenne thermodynamique d'une grandeur $A(a_i)$ est égale à sa moyenne sur les n configurations possibles a_i :

$$\langle A \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n A(a_i) \quad (30)$$

En acceptant les configurations avec leur probabilité Boltzmannienne, on donne un poids plus important aux configurations probables, donc les plus stables du système. Ainsi, elles interviennent de manière prépondérante dans la moyenne. L'une des méthodes pour choisir une des configurations dans l'espace des phases selon sa probabilité Boltzmannienne, est l'algorithme de Metropolis (1953).

4.2.2. Algorithme de Metropolis

Cet algorithme consiste à générer, à partir d'une configuration de départ, de nouvelles configurations par la modification aléatoire des coordonnées d'une ou plusieurs particules. La nouvelle configuration a_j ainsi formée à partir de l'ancienne a_i est acceptée selon la condition:

$$P_{Boltzmann}(a_i)P_{acc}(a_i \rightarrow a_j) = P_{Boltzmann}(a_j)P_{acc}(a_j \rightarrow a_i) \quad (31)$$

où $P_{acc}(a_i \rightarrow a_j)$ est la probabilité d'accepter le passage de a_i à a_j .

La condition (31) revient à dire que la réversibilité microscopique du système est respectée. En effet, le système qui passe de l'état i à l'état j peut revenir à tout moment à l'état i , à condition que les lois des probabilités soient respectées. Metropolis donne une méthode pour relier la probabilité de transition d'un état à un autre du système à leur densité de probabilité au sein de l'ensemble [33,34].

Pour satisfaire à la condition (31), l'algorithme de Metropolis propose de prendre

$$P_{acc}(a_i \rightarrow a_j) = \min\left(1, \frac{P_{Boltzmann}(a_i)}{P_{Boltzmann}(a_j)}\right) \quad (32)$$

Pratiquement, on compare le rapport des probabilités de Boltzmann ci-dessus à un nombre aléatoire compris entre 0 et 1. Par conséquent, le déplacement de Monte Carlo est accepté uniquement si ce nombre est plus petit que le rapport considéré.

On remarque que lorsque les configurations ne sont pas générées aléatoirement, c'est à dire lorsque les déplacements Monte-Carlo, (ou les 'pas'), ne sont pas entièrement aléatoires, les probabilités de générer deux configurations successives ne sont pas égales. Le critère de Metropolis devient alors :

$$P_{acc}(a_i \rightarrow a_j) = \min \left(1, \frac{P_{Boltzmann}(a_j) P_{gen}(a_j \rightarrow a_i)}{P_{Boltzmann}(a_i) P_{gen}(a_i \rightarrow a_j)} \right) \quad (33)$$

Dans la méthode de Monte Carlo, on explore uniquement l'espace des configurations, donc seulement une partie de l'espace des phases. En effet, l'espace de phases peut être séparé en deux sous-espaces, le premier dont les dimensions représentent les positions (q), et le deuxième dont les dimensions sont les quantités de mouvement (p). Ce deuxième sous-espace qui représente la partie cinétique du système n'intervient pas dans les probabilités d'acceptation. Par conséquent, lorsqu'on utilise la méthode de Monte Carlo, on effectue uniquement le calcul de l'énergie potentielle.

Finalement, il convient de relever que $P_{Boltzmann}$ varie en fonction de l'ensemble dans lequel on étudie le système. Dans le cas de l'adsorption examinée dans le présent travail, l'ensemble correspondant est l'ensemble grand-canonique (μ, V, T).

4.2.3. L'ensemble grand-canonique (μ, V, T)

L'ensemble grand canonique permet de décrire les propriétés d'un système en équilibre avec un réservoir de chaleur et de particules. Le réservoir est supposé suffisamment grand pour que les échanges de chaleur et de particules avec le système étudié ne modifient ni sa température, ni son potentiel chimique [35].

Dans le cas de l'adsorption gaz-solide l'ensemble grand-canonique convient le mieux. Dans cet ensemble appelé aussi ensemble (μ, V, T), la température, le volume et le

potentiel chimique sont fixés. D'un point de vue expérimental, le gaz adsorbé est en équilibre avec le gaz dans le réservoir. L'équilibre est atteint lorsque la température et le potentiel chimique du gaz à l'intérieur et à l'extérieur de l'adsorbant sont égaux. Le gaz en contact avec l'adsorbant est considéré comme un réservoir qui impose sa température et son potentiel chimique au gaz adsorbé. Par conséquent, la connaissance de la température et du potentiel chimique de ce réservoir est suffisante pour déterminer la concentration d'équilibre à l'intérieur de l'adsorbant, autrement dit le nombre de molécules adsorbées.

4.2.4. Méthode de Monte Carlo dans le cas de l'adsorption gaz-solide

4.2.4.1. Conditions aux limites périodiques

La simulation est réalisée dans un élément de volume appelé maille élémentaire, dans laquelle sont placées les molécules de gaz en présence de l'adsorbant. L'application des conditions aux limites périodiques à cette boîte permet de supprimer les effets de bords. Pour expliquer cette propriété très importante dans les calculs de Monte Carlo supposons une boîte de simulation carrée (nous prenons le cas de deux dimensions pour faciliter l'explication), de côté L , et entourons-la de carrées semblables, soit 8 carrées, chaque molécule de la boîte (2D) ayant une image translatée de $\pm L$ dans les deux directions. Au total, il y a 9 cellules. Au cours de la simulation, lorsqu'une particule se déplace dans la boîte centrale, ses images dans les 8 cubes périphériques se déplacent exactement de la même manière. De cette manière, lorsqu'une particule quitte la boîte, une particule image entre simultanément par la face opposée. Les conditions périodiques sont les mêmes pour les cellules images que pour la boîte centrale, de sorte que la couche suivante comprend 27 cellules. En continuant l'opération, c'est un réseau infini de cellules qui est ainsi constitué. Un arrangement bidimensionnel est représenté sur la figure 9.

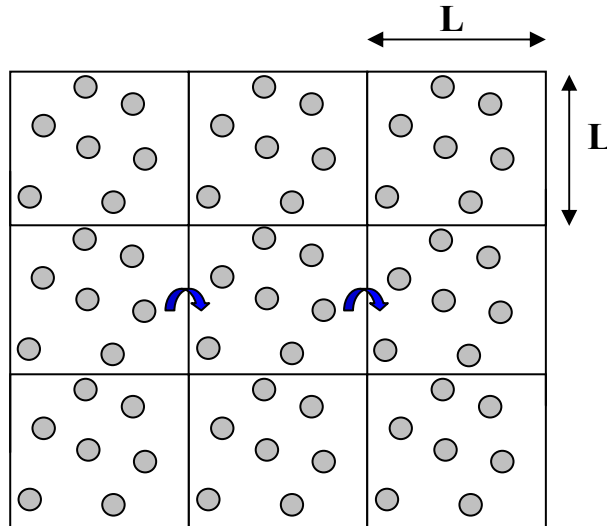


Figure 9 : schéma en deux dimensions représentant les conditions aux limites périodiques

Chaque particule de la cellule centrale interagit avec toutes les autres du réseau périodique. Cependant, pour ne pas allonger inutilement les calculs, on ne prend en compte que les interactions entre particules éloignées de moins d'une certaine distance déterminée selon une convention, appelée la convention d'image minimum autrement dite, la convention de *troncature sphérique* (figure 10).

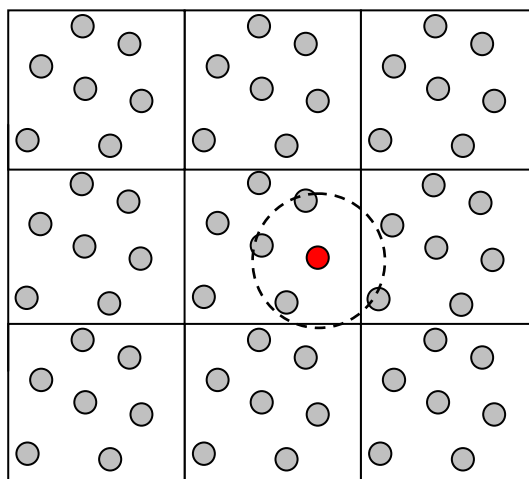


Figure 10 : convention de la troncature sphérique

La convention de *troncature sphérique* schématisée ci-dessus, consiste à centrer une sphère d'interaction de rayon r_t (en deux dimensions, la sphère est schématisée par un cercle sur la figure ci-dessus), sur chacune des molécules et à ne prendre en considération que les molécules ou images situées à l'intérieur de cette sphère. Typiquement, r_t est choisi de l'ordre de $L/2$ ou inférieur, ce qui correspond à environ trois diamètres moléculaires ; au delà de cette distance les interactions sont pratiquement nulles (Figure 11). Cette convention permet une économie dans le nombre de particules prises en compte. Il s'agit d'un facteur non négligeable fournissant la rapidité des calculs.

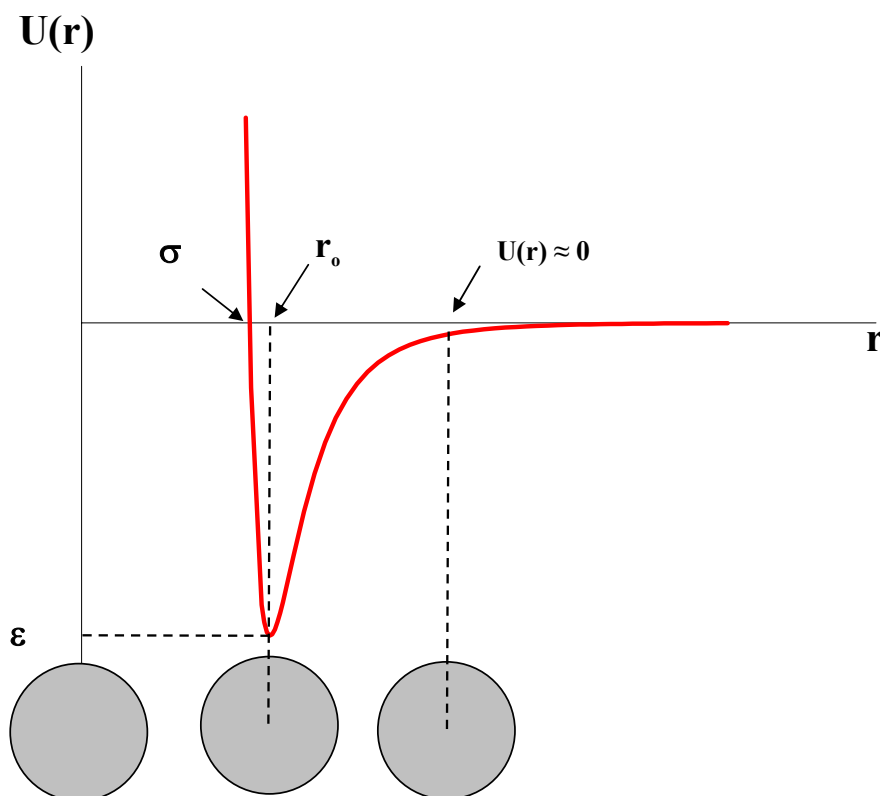


Figure 11 : Schéma montrant la variation de l'énergie d'interaction. Au delà de trois diamètres moléculaires $U(r) \approx 0$.

4.2.4.2. *Détail d'une simulation*

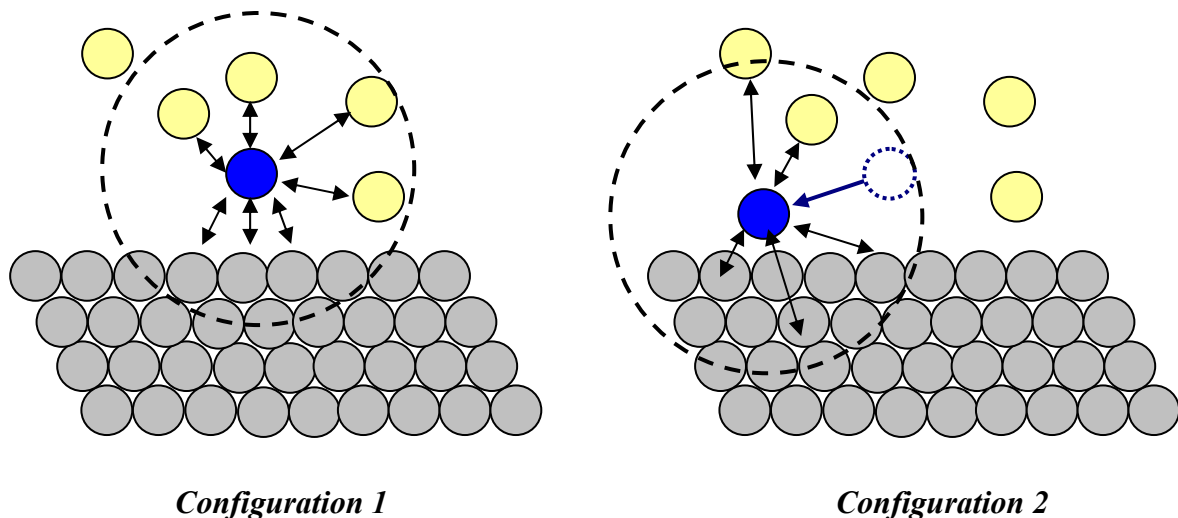
Pour ce type de simulation, une séquence de configurations des molécules de gaz est générée par des changements d'états successifs aléatoires (nombre et position de la

molécule du gaz). Toutes les configurations ne sont pas acceptées, la décision d'accepter ou de rejeter une configuration est prise de manière à ce que l'espace des configurations soit échantillonné selon la densité de probabilité de Boltzmann définie par :

$$P = \exp\left(-\frac{U_N}{kT}\right) \quad (34)$$

où k est la constante de Boltzmann et U l'énergie potentielle du système de N particules.

Partant d'une configuration initiale donnée, la méthode consiste à changer pas à pas les coordonnées des N molécules de la maille. On procède par essais, en produisant de petits déplacements molécule par molécule obtenus en ajoutant à leurs coordonnées des petits incréments choisis au hasard. Ces déplacements doivent satisfaire à deux conditions, d'une part l'espace disponible pour chaque molécule doit être complètement exploré et, d'autre part, deux molécules voisines doivent se déplacer sans se chevaucher.



Ayant créé un déplacement élémentaire de la configuration 1 vers la configuration 2, on calcule la variation d'énergie $\Delta U_N = U_N(2) - U_N(1)$ produite par cet essai par rapport à

la configuration antérieure. Il n'est pas nécessaire de calculer chaque fois toutes les interactions dans le système ; il suffit de calculer, pour la molécule choisie, les interactions à l'intérieur de sa *sphère de troncation*.

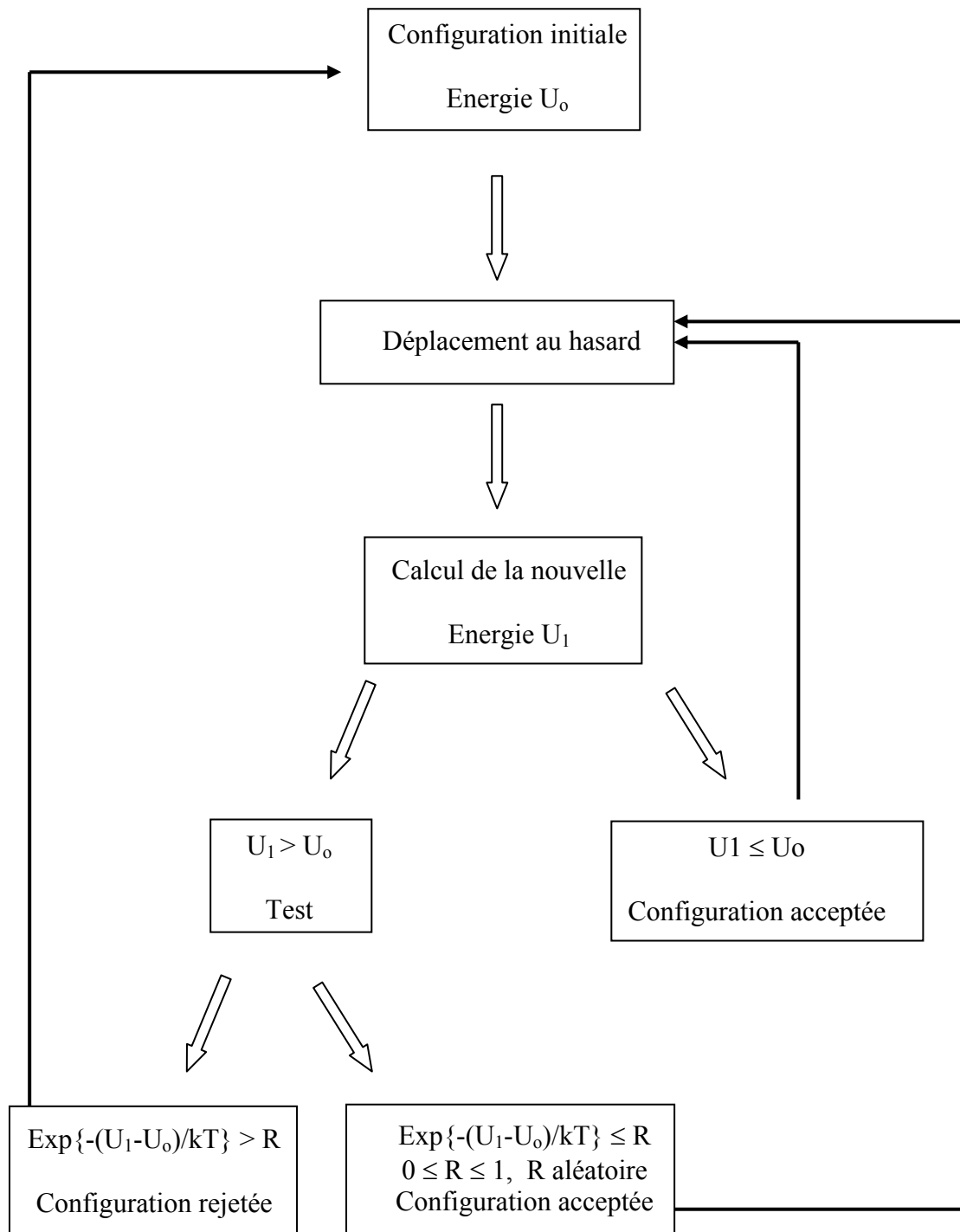
La différence d'énergie ΔU_N est ensuite utilisée comme critère d'acceptation ou de rejet de la nouvelle configuration. Si le déplacement ne modifie pas l'énergie ou la diminue, il est accepté et on recommence l'opération à partir de cette nouvelle configuration. Si l'énergie augmente, la nouvelle configuration n'est acceptée que dans une proportion de cas déterminée par le rapport des probabilités P_1 et P_2 , soit:

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{\exp(-\beta U_N^2)}{\exp(-\beta U_N^1)} = \exp(-\beta \Delta U_N) \quad (35)$$

Pour obtenir cette proportion dans les déplacements du deuxième type (augmentation d'énergie), on choisit au hasard un nombre R dans une distribution aléatoire de valeurs sur l'intervalle $(0,1)$ et les nouvelles configurations ne sont acceptées que si $\exp(U/kT) > R$. Dans le cas contraire, on retourne à la configuration de départ, puis on poursuit l'échantillonnage avec un nouvel essai.

En résumé, on crée ainsi une chaîne de configurations de type Markovien (le résultat de chaque essai ne dépend pas du résultat de l'essai précédent) avec une probabilité de chaque configuration toujours proportionnelle à son facteur de Boltzmann. En effet si $U(1) < U(2)$ le transfert de la configuration 1 vers la configuration 2 se fait toujours avec une probabilité variable, tandis que le transfert de 2 vers 1 se fait toujours avec une probabilité de 1. Selon la précision recherchée, un grand nombre de déplacements est ainsi produit : il se trouve entre 10^3 et 10^7 déplacements, avec un taux d'acceptation qui varie généralement entre 0.1 et 0.7, selon l'amplitude des déplacements et la nature du système modélisé. En revanche, il s'agit de trouver un compromis entre un taux élevé correspondant aux très petits déplacements (mais avec un échantillonnage lent) et un taux faible correspondant à des déplacements grands, mais peu probables et par conséquent, rarement acceptés.

4.2.4.3. Schéma du principe de la méthode Monte Carlo



4.3. Model de pore utilisé

Pour décrire les micropores des charbons actifs, nous avons considéré dans ce travail une structure en forme de fente (Figure 12). Il s'agit de la structure la plus simple, mais d'autres géométries sont également envisageables [36,37].

Chaque paroi du pore est constituée de quatre couches de graphite, séparées par une distance H . Classiquement, la largeur H utilisée dans les calculs correspond à la distance entre les atomes de carbone des plans de surface des parois opposées.

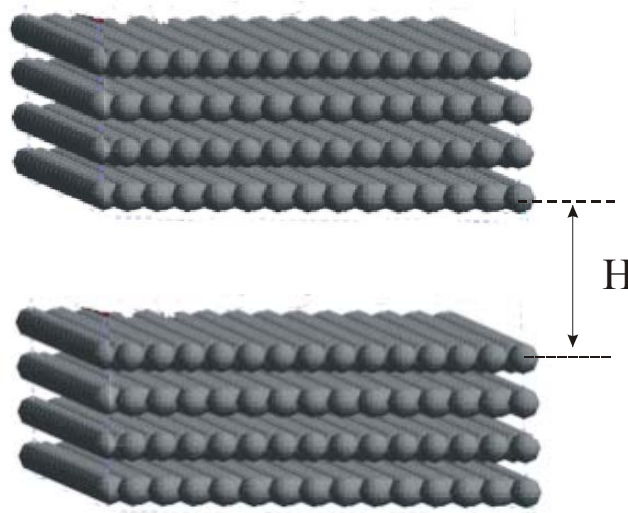


Figure 12 : Géométrie de pore en forme de fente

L'adsorption est due au recouvrement des forces sur les deux parois du pore. Au fur et à mesure que la largeur du pore H augmente, le potentiel d'adsorption diminue. A la limite, le pore correspond à deux surfaces graphitiques distinctes (Figure 13).

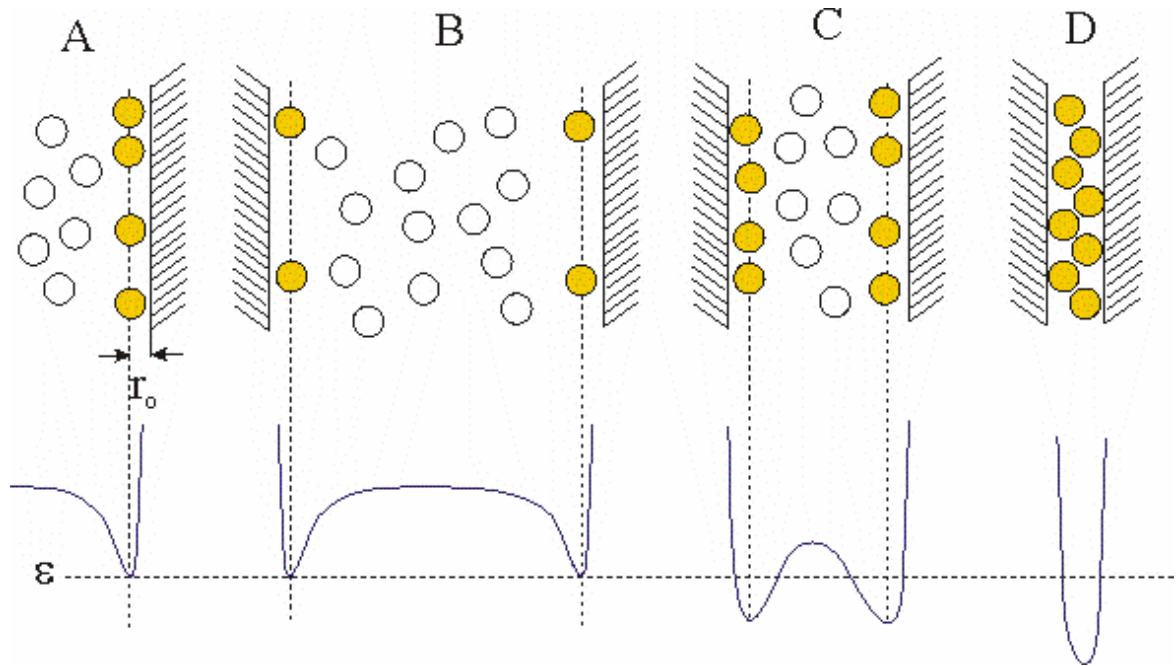


Figure 13 : Schématisation de l'adsorption sur une surface ouverte (A), un macropore (B), un micropore (C) et un petit micropore (D)

L'hypothèse de pores en forme de fente à été vérifiée par la microscopie électronique à haute résolution et champ noir et également par la technique de la microscopie à effet tunnel [38]. Nos propres observations par STM montrent des pores en forme de fentes pouvant aller jusqu'à 30 nm de longueur.

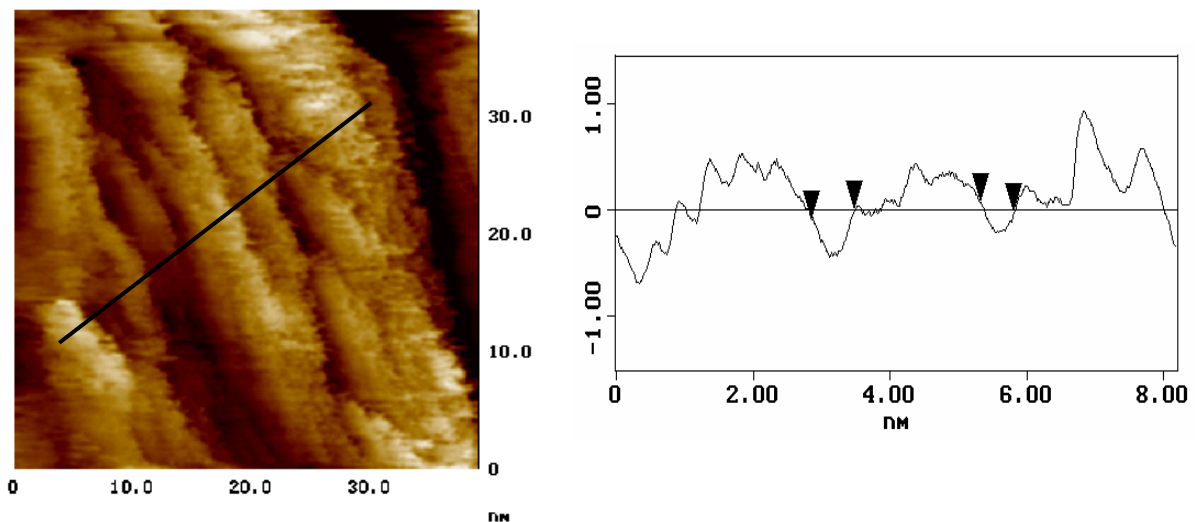


Figure 14 : image et profil STM pour le charbon actif TAKEDA montrant les pores en forme de fente

4.4. Largeur effective des micropores

Dans les applications pratiques de nos simulations, nous avons utilisé la largeur effective L du pore, donnée par Gusev et al [39]

$$L = H - 0.24nm \quad (36)$$

0.24 nm représente le diamètre effectif des atomes de carbone. L semble également conduire à un meilleur accord avec les distributions de porosité expérimentales. Cette valeur proposée par Everett et Powl [40] a également été suggérée par des mesures de microscopie électronique [41]. Notons que cette valeur est plus petite que la valeur de 0.34 nm utilisée par différents auteurs.

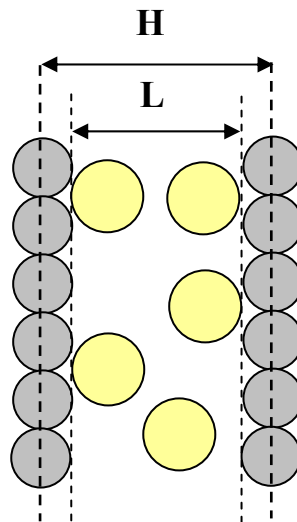


Figure 15 : Largeur H (atome-atome) et L (effective)

Partie expérimentale

1. Description des techniques de mesure

1.1. Mesures d'isothermes individuelles par méthode gravimétrique

Cette méthode simple dite méthode de McBain [42], est basée sur l'augmentation de la masse de l'adsorbant lors de l'adsorption. L'échantillon à caractériser est placé dans une nacelle en aluminium (A), le tout est suspendu à un ressort en quartz (B) de très faible constante élastique. Avant le début de chaque expérience nous procédons à un dégazage de l'échantillon. Le traitement de dégazage dépend de l'échantillon, un traitement classique pour un charbon correspond à chauffer pendant 12 heures à 300°C. Après dégazage, nous ajustons un système de thermogravimétrie, ce dernier est assuré par un bain thermostaté avec de l'eau qui circule dans un Dewar et maintient la température de l'échantillon à la température voulue. Ensuite, nous introduisons le gaz (L) ou la vapeur d'un liquide ou d'un solide (M) dans le système. L'adsorption sur l'échantillon provoque l'allongement du ressort que l'on mesure au moyen d'une lunette micrométrique mobile (D). Le pompage est assuré par une pompe turbomoléculaire (E) couplée à une pompe primaire à huile (F), qui permettent d'atteindre une pression de l'ordre de 10^{-5} mmHg. Cette dernière est mesurée par deux capteurs capacitifs (G,H) (BAROCEL), couvrant un domaine de 10^{-5} à 10^3 mmHg ($1.3 \cdot 10^{-3}$ à 133322 Pa).

Cette technique a été utilisée pour mesurer les isothermes d'adsorption de l'eau et du benzène à différentes températures. En revanche toutes les isothermes d'adsorption du dioxyde de carbone ont été réalisées à l'aide d'un montage volumétrique qui permet d'atteindre la pression de saturation du gaz en question. Ces isothermes ont été mesurées à l'Institut des Matériaux et Procédés IMP à Perpignan, sous la direction du Monsieur le Professeur André Guillot.

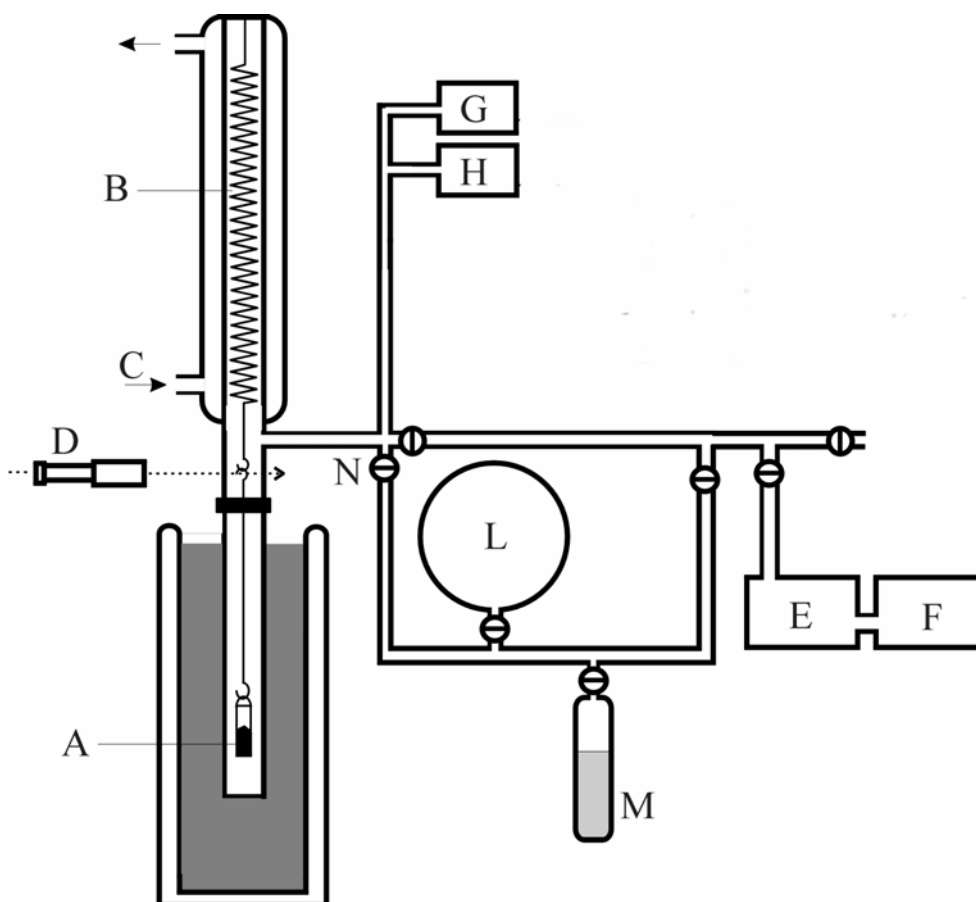


Figure 16 : Représentation schématique du montage utilisé pour la détermination des isothermes d'adsorption gravimétrique

1.2. Mesures d'isothermes par méthode volumétrique

1.2.1. Description du montage du banc volumétrique

La méthode consiste à déterminer une quantité de gaz adsorbée par l'échantillon, en se basant sur le principe de la conservation du nombre de moles, lors d'une détente du gaz sur le matériau adsorbant. Le schéma ci-dessous illustre ce principe.

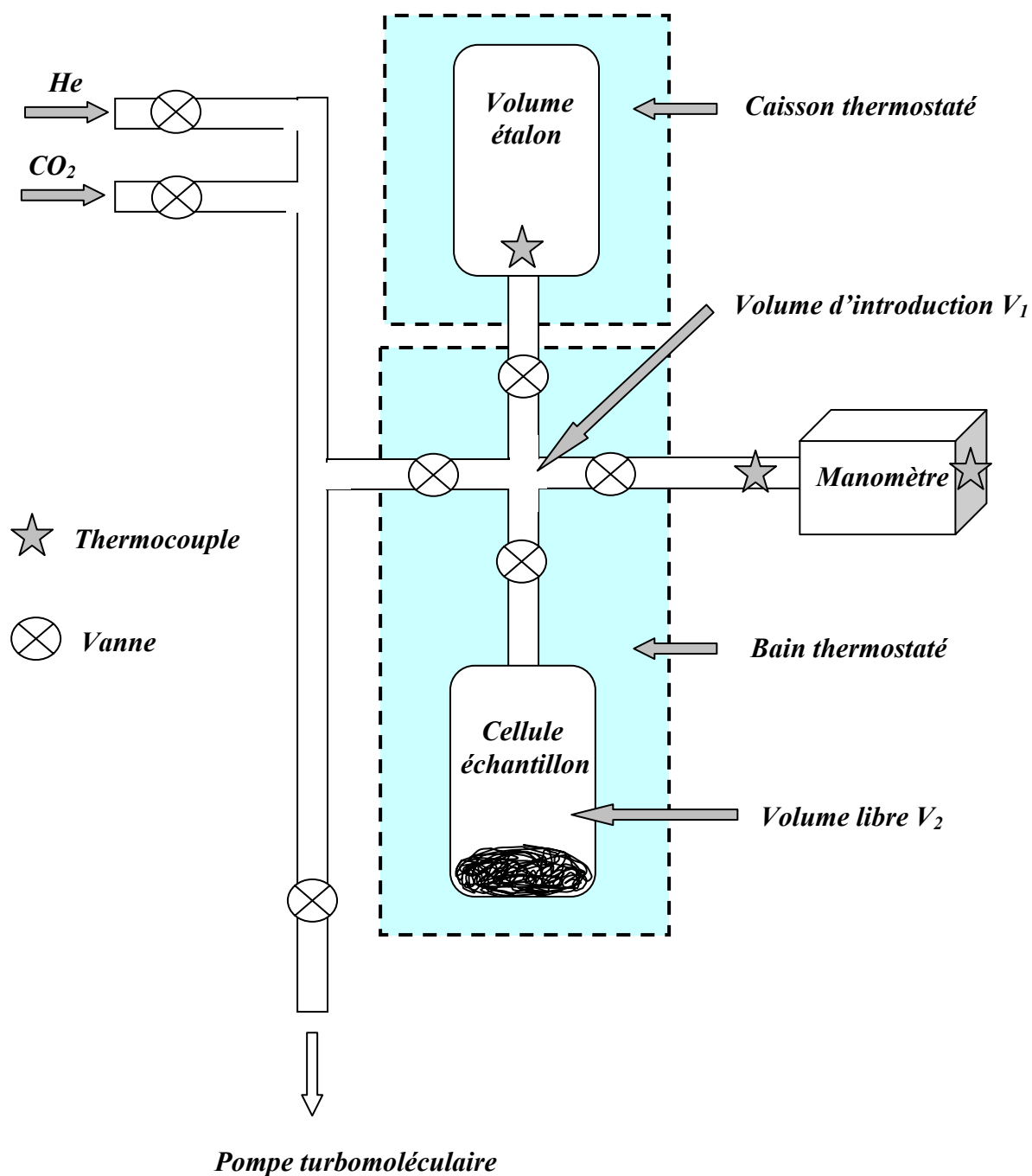


Figure17 : Représentation schématique du montage utilisé pour la détermination des isothermes d'adsorption volumétrique (Labo IMP/CNRS Perpignan)

Un volume d'introduction parfaitement calibré V_1 est rempli d'un nombre de moles de gaz N_1 . Ce nombre initial est calculé par l'équation d'état des gaz $PV = NZRT$, où Z est le coefficient de compressibilité. Le gaz est ensuite détendu dans la cellule contenant l'échantillon de volume libre V_2 . Après l'équilibre, une partie du gaz est adsorbée par l'échantillon et le nombre de moles restant dans la phase gazeuse est calculé sur la base de la pression dans le système et le volume.

Dans le cas du CO_2 , le nombre de moles adsorbées est égale à :

$$N_{\text{adsorbées}} = N_1 - N_2 = \frac{(P_1 \cdot V_1) - P_2 \cdot (V_1 + V_2)}{ZRT} \quad (37)$$

1.2.2. Déroulement de la mesure

1.2.2.1. Dégazage de l'échantillon

L'adsorbant est nettoyé par un dégazage réalisé au moyen d'une pompe turbo moléculaire permettant d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-6} mbar à une température de 273K.

Le montage est réalisé avec des raccords à joints métalliques VCR et des vannes à étanchéité totale à membrane, garantissant un excellent comportement aux fortes pressions comme aux vides poussés.

1.2.2.2. Uniformité de la température :

Le montage est immergé dans un bain thermostaté présentant une excellente stabilité et une excellente homogénéité de la température, mesurée par une sonde de platine. Le manomètre est situé au dessus du bain. Sa température, ainsi que celle de la ligne le reliant à la partie thermostatée du montage, sont mesurées avec des thermocouples. Ces températures qui affectent les volumes respectifs du capteur et de la ligne, sont

prises en compte dans les bilans volumétriques. Cette partie du montage peut être ventilée ou placée dans un caisson thermostaté pour une meilleure homogénéité des températures.

1.2.2.3. Mesures des pressions

Un manomètre 0-20 bars absolus est employé, sa précision globale est de 0.04% de la pleine échelle, soit 8 mbar. Le capteur est ventilé ou isolé thermiquement dans sa meilleure plage de mesure de manière à réduire les dérives thermiques du zéro et de la sensibilité.

1.2.2.4. Calcul des volumes

Cette étape représente l'élément clé de la mesure. L'étalonnage des volumes est réalisé par la détente d'hélium à partir d'un volume étalon variable 0-200 cm³ par pas de 0.04 cm³. Le volume étalon est isolé thermiquement et sa température est mesurée à l'aide des thermocouples.

L'utilisation de vannes à membrane, à très faible déplacement interne, ainsi que d'un manomètre à membrane rigide, permet d'éviter des augmentations de volume.

1.2.2.5. Suivi informatique des mesures

Les capteurs de mesures sont reliés à un micro ordinateur assurant la saisie des données, l'interface est assurée par une carte analogique numérique dédiée pour les thermocouples et le manomètre.

Le logiciel de traitement des données permet de suivre l'évolution des équilibres, d'effectuer les calculs de correction et de suivre le tracé de l'isotherme.

1.3. Calorimétrie d'immersion

Pour la mesure des enthalpies d'immersion, nous avons utilisé un calorimètre de type Tian-Calvet [43], schématisé ci-dessous :

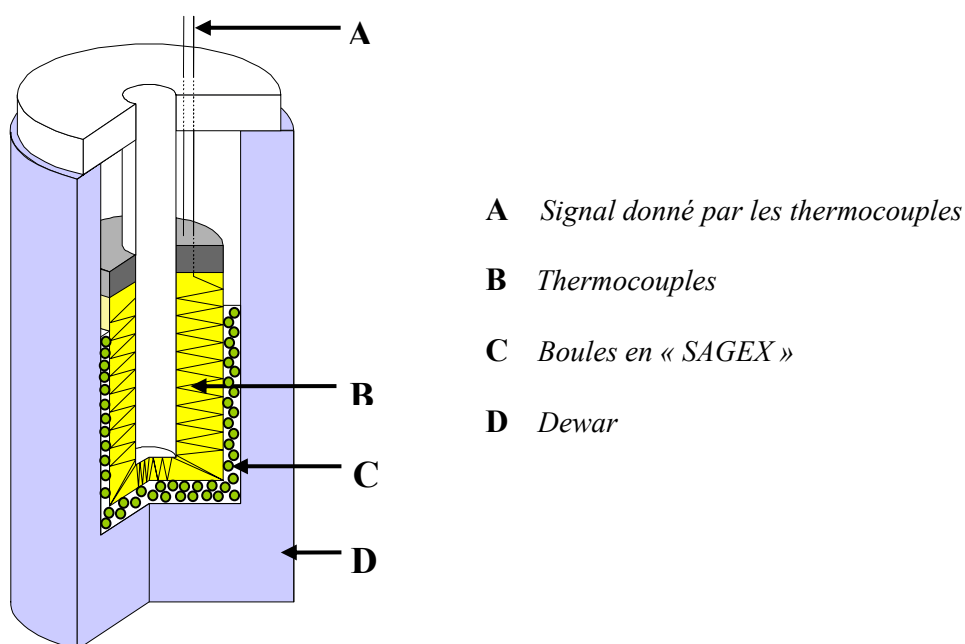


Figure18 : Représentation schématique du calorimètre du type Tian-Calvet

La première étape avant l'immersion consiste à dégazer l'échantillon. A cet effet, nous introduisons environ 0.2 g d'adsorbant dans une ampoule de verre et nous chauffons avec un four électrique (minimum 12 heures) sous un vide allant de 10^{-3} à 10^{-4} Torr. L'ampoule est ensuite scellée et par pesée on détermine la perte de poids résultant du dégazage.

La seconde étape consiste à introduire l'ampoule dans une cellule de mesure contenant 5 ml du liquide choisi (figure 19).

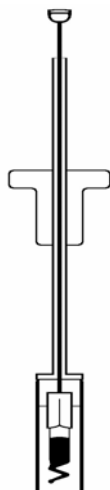


Figure19 : schéma de la cellule de mesure utilisée pour la détermination des enthalpies d'immersion

Cette cellule est placée dans le calorimètre thermostatisé à 20°C. Lorsque l'équilibre thermique est atteint, l'ampoule est brisée par pression sur la tige de la cellule. Le dégagement de chaleur provoqué par l'immersion de l'adsorbant dans le liquide est suivi par un nanovoltmètre. Un ordinateur enregistre la courbe de tension en fonction du temps (Figure 20) et calcule la valeur de $\Delta H_i(\text{exp})$ via la relation :

$$\Delta H_i(\text{exp}) [J.g^{-1}] = \frac{S}{f.m} \quad (38)$$

Ou S est l'aire de la courbe $U[\mu V] = f(t)$, f est le facteur de calibration du calorimètre $[\mu V.s.g^{-1}]$ et m est la masse de l'adsorbant dégazé.

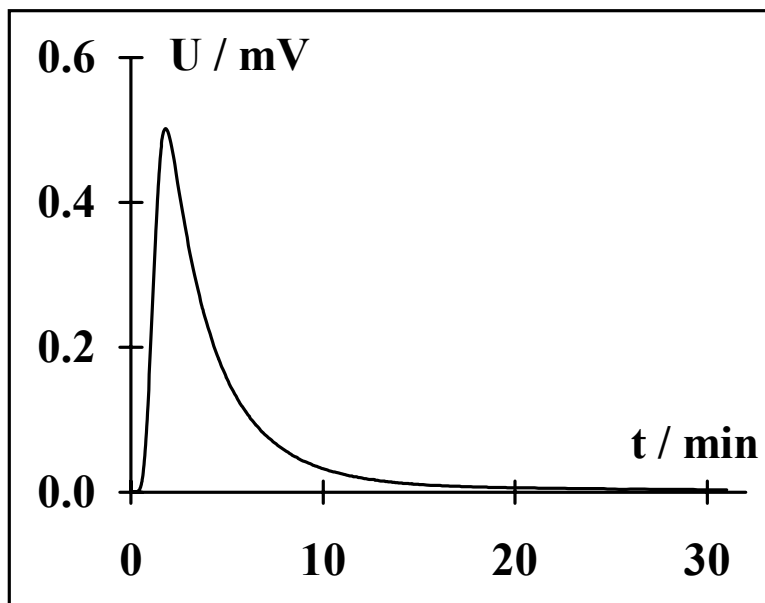


Figure 20 : Courbe de variation de la tension aux bornes du calorimètre en fonction du temps.

2. Stations de calcul et logiciels utilisés

Les simulations numériques ont été réalisées sur :

(a) une station de travail « *Silicon Graphics Power Indigo2XZ* » dotée d'un processeur 1200 MHz et d'une mémoire globale de 192Mo.

(b) une station de travail « *Sun Solaris* » équipée d'un processeur « *SUN-Blade-100* » avec 512 Mo RAM et 1416 Mo SWAP.

Les simulations numériques de l'adsorption du dioxyde de carbone ont été réalisées sur la station de travail Silicon Graphics au moyen du logiciel *Cerius2*. Toutes nos simulations sont basées sur l'ensemble grand canonique contenu dans le module SORPTION (méthode *Fixed Pressure*).

En revanche, toutes les simulations de l'adsorption de l'eau ont été réalisées sur la station Sun Solaris au moyen d'un programme conçu par Miguel Jorge doctorant à l'Université d'Edimbourg (groupe de Monsieur le Professeur Nigel Seaton).

Résultats et discussions

1. L'adsorption du dioxyde de carbone à 273K

1.1. Introduction

Dans la littérature, plusieurs adsorbats ont été proposés pour caractériser les solides microporeux [44]. On retrouve notamment l'azote, le dioxyde de carbone, l'argon, l'hélium, le méthane et le benzène. Ces adsorbats présentent souvent des caractéristiques communes :

- (a) ils sont chimiquement inertes ;
- (b) ils ont une pression de saturation assez élevée, par conséquent, une grande plage de pression relative peut être utilisée ;
- (c) à l'exception du benzène, leurs géométries moléculaires sont souvent proches d'une sphère pour éviter les erreurs commises lors de l'estimation du volume des micropores.

Parmi les gaz, l'azote à 77K est le plus fréquemment utilisé, l'avantage majeur de cette adsorbats étant qu'il peut couvrir une plage de pressions relatives allant de 10^{-8} à 1. L'inconvénient c'est qu'il présente des problèmes de diffusion dans les petits micropores ($L < 0.7\text{nm}$). Pour surmonter ce problème, d'autres adsorbats ont été suggérés, principalement l'hélium à 4.2K [45] et le dioxyde de carbone à 273K et 298K [46].

L'hélium à 4.2K a été utilisé en raison de sa géométrie simple (molécule sphérique monoatomique). Kuwabara *et al* ont montré que l'hélium estime correctement le volume des micropores [47]. En revanche, la mesure des isothermes demande un appareillage sophistiqué et toutes les isothermes doivent être mesurées dans un intervalle de 8h, le temps de maintenir la température de l'échantillon à 4.2K. Ces conditions expérimentales plus au moins compliquées, rendent cette molécule moins compétitive que le dioxyde de carbone.

Dans le cas du dioxyde de carbone, les dimensions de la molécule sont semblables à celles de l'azote et la température d'adsorption plus élevée (273K, 298K) a pour effet une énergie cinétique plus élevée, ce qui permet aux molécules d'atteindre les pores les plus étroits [48]. En revanche, en raison de sa pression de saturation assez élevée (3.5 MPa à 273K), l'adsorption jusqu'à pressions atmosphérique (0.1 MPa) correspond à un faible taux de recouvrement dans les micropores d'où la nécessité d'utiliser cet adsorbat à haute pression. Dans cette optique, Guillot *et al* ont étudié l'adsorption de cette molécule à haute pression et ont montré que l'adsorption sur une variété de charbon actifs conduit à une seule courbe caractéristique dans la gamme de température 260-350K, en accord avec la théorie de Dubinin [49].

Pour déterminer le volume des micropores à partir de l'adsorption du CO₂ à haute pression, il est nécessaire de connaître sa densité dans l'état adsorbé. La détermination exacte de cette valeur est encore sujet à débat, en particulier pour 298K [50,51] où les valeurs utilisées se situent dans un intervalle allant de 0.0159 à 0.0234 mol/cm³. La première valeur correspond à la densité du CO₂ dans l'état liquide et la deuxième à l'état adsorbé en accord avec l'approche de Dubinin [52]. En revanche, à 273K la densité se situe entre 0.021 à 0.0234 mol/cm³, donc l'écart est plus petit que celui à 298K. Par conséquent, l'erreur commise sur le calcul du volume des micropores est plus petite à 273K.

Dans cette optique tous les charbons actifs utilisés ont été caractérisés par l'adsorption du CO₂ à 273K sur la base d'isothermes expérimentales à haute pression. La densité utilisée est de 0.0233 mol/cm³, calculée par la formule d'Ozawa [53]. A cause de la compressibilité des molécules à hautes pressions, toutes les pressions utilisées dans nos analyses ont été remplacées par les fugacités.

1.2. Modélisation de l'adsorption dans des pores idéaux

La première approche utilisée pour calculer l'adsorption dans des pores modèles fut la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) du mot anglais *Density Functional Theory*. Dans cette approche, les interactions entre molécules sont divisées en deux parties, une partie répulsive à courte portée et une partie attractive à longue portée. Ces deux parties sont traitées séparément [54]. Walton et Quirke [55] ont montré que pour des pores larges, la théorie conduit à des résultats satisfaisants, contrairement aux pores étroits où les résultats sont moins bons. En effet, dans cette dernière classe de pores, les interactions à courte portée et à grande portée sont extrêmement corrélées et ne peuvent pas être traitées séparément.

Avec le progrès de l'informatique, les simulations numériques de type Monte Carlo sont devenues courantes. Ainsi, Gusev *et al* ont été les premiers à utiliser les simulations numériques de Monte Carlo dans l'ensemble Grand Canonique (GCMC) pour calculer la fonction de distribution des micropores [56]. Un nombre intéressant de publications a suivi, notamment pour l'adsorption du dioxyde de carbone [57,58], l'azote [59,60,61], et le méthane[39,56].

Les simulations GCMC calculent le nombre de molécules adsorbées dans un pore modèle en prenant une moyenne sur les différentes configurations moléculaires. Les variables indépendantes dans ce genre de simulations sont :

- Le volume du système représenté par le volume de la cellule élémentaire V ;
- La température du système T ;
- Le potentiel chimique de l'adsorbat μ . Pratiquement, cette grandeur est calculée à partir de la température et la pression du système par le moyen d'une équation d'état appropriée.

Les algorithmes utilisés dans ces simulations ont été décrits plus en détails dans la partie théorique de ce travail (paragraphe 4). La partie principale de ces algorithmes est basée sur le calcul de l'énergie potentielle en fonction des différentes

configurations de l'adsorbat. Celle-ci est déterminée en utilisant un potentiel d'interactions adéquat qui représente les forces d'attraction et de répulsion entre les adsorbats d'un côté, et entre les adsorbats et les atomes de carbones constituant les parois du pore d'un autre côté.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressé à l'adsorption du CO₂ à 273K. Cette molécule a été assimilée à une sphère non polaire, représentée par un seul site. Les interactions entre les molécules du CO₂ (interactions gaz-gaz) sont calculées au moyen du potentiel de Lennard-Jones 12 :6.

$$U_{gg} = 4\epsilon_{gg} \left[\left(\frac{\sigma_{gg}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{gg}}{r} \right)^6 \right] \quad (39)$$

où ϵ_{gg} est le minimum de l'énergie potentiel, σ_{gg} la distance de contact et r la distance entre deux molécules de CO₂.

Pour déterminer le potentiel d'interactions entre les molécules de CO₂ et les atomes de carbones constituant les parois des pores (interactions gaz-solide), il est nécessaire de définir une géométrie adéquate de pore modèle. Dans le cas de l'adsorption par les charbons actifs, nous avons adopté la géométrie en forme de fente qui, en plus de sa simplicité, permet de simplifier l'interprétation de la fonction de distribution des micropores qui sera calculée ultérieurement.

Comme nous l'avons signalé dans la partie expérimentale de ce travail (paragraphe 6), toutes nos isothermes modèles ont été calculées par le logiciel commercial (*CERIUS-2, from Molecular Simulation Ltd*). Les interactions gaz-solide dans ce logiciel sont également calculées par le potentiel de Lennard-Jones 12 :6

$$U_{gs} = 4\epsilon_{gs} \left[\left(\frac{\sigma_{gs}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{gs}}{r} \right)^6 \right] \quad (40)$$

où ε_{gs} est le minimum de l'énergie potentiel, σ_{gs} la distance de contact et r la distance entre une molécule de CO_2 et un atome de carbone du solide.

Les paramètres ε_{gs} et σ_{gs} ont été calculés par les règles de Lorentz-Berthelot :

$$\varepsilon_{gs} = \sqrt{\varepsilon_{gg} \cdot \varepsilon_{ss}} \quad (41)$$

et

$$\sigma_{gs} = \frac{\sigma_{gg} + \sigma_{ss}}{2} \quad (42)$$

Pour calculer les interactions gaz-gaz et gaz-solide, un rayon de *troncature sphérique* de 1.9 nm a été utilisé. A cette distance le potentiel d'interaction $U(r)$ est inférieur à 0.05 pour les deux interactions gaz-gaz et gaz-solide.

Il est important de signaler que dans les différents travaux de la littérature, l'interaction gaz-solide est souvent calculée par le potentiel de Steele appelé potentiel 10-4-3 [62] :

$$U(z) = 2\pi\varepsilon_{gs}\rho_s\sigma_{gs}^2\Delta \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma_{gs}}{z} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{gs}}{z} \right)^4 - \frac{\sigma_{gs}^4}{3\Delta(z + 0.61\Delta)^3} \right] \quad (43)$$

où ρ est le nombre d'atomes de carbone par unité de surface dans la couche de graphite, Δ est la distance entre les plans graphitiques (0.34 nm) et z la distance entre le centre de la molécule et celui d'un atome de carbone de la surface.

Les dimensions de la maille élémentaire dans les deux directions x et y ont été fixés à 3.9 nm, ce qui correspond à peu près à dix fois le diamètre de la molécule du CO_2 . L'adsorption dans les pores modèles a été calculée en variant la dimension z de 0.74 à 2.74 nm (figure 21)

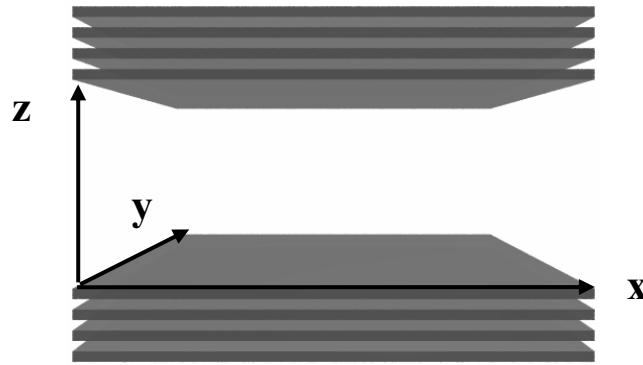


Figure 21 : Maille élémentaire utilisée dans les simulations GCMC

Les isothermes modèles ainsi obtenues représentent le nombre de molécules de CO₂ adsorbées dans chaque classe de pores. Ce nombre doit être corrigé pour tenir compte de la différence entre une isotherme simulée et une isotherme expérimentale. En effet, l'adsorption calculée par les simulations de Monte Carlo est appelée *isotherme absolue*, et représente le nombre total de molécules adsorbées dans un pore de volume donné. En revanche, une isotherme expérimentale est une *isotherme d'excès*, elle représente la différence entre le nombre total de molécules adsorbées et le nombre de molécules qui peuvent exister dans le même volume en l'absence d'interaction gaz-solide.

Pour convertir l'isotherme absolue en une isotherme d'excès, Seaton *et coll* proposent l'équation suivante [7,63]:

$$N_{ex}(L,P) = N_{abs}(L,P) - \rho_g(P)V_g \quad (44)$$

où $N_{ex}(L,P)$ est le nombre de molécules adsorbées (isotherme d'excès) dans un pore de largeur L à une pression P , $N_{abs}(L,P)$ est le nombre total de molécules adsorbées (isotherme absolue), V_g est le volume accessible aux molécules du gaz et ρ_g est la densité du gaz dans le *bulk*. Cette densité est calculée par l'équation d'état de Peng-Robinson.

Dans notre travail, le nombre de molécules adsorbées dans le volume V_g en l'absence d'interaction gaz-solide a été calculé directement par le logiciel *CERIUS-2*. En effet, Il suffit de prendre une maille élémentaire de volume V_g sans aucun atome de carbone, et de définir la température et la pression correspondantes. Comme le montre la figure 22 ce nombre de molécules (b) est soustrait du nombre totale adsorbé dans le pore (a) pour avoir le nombre de molécules adsorbées en excès dans le pore (c).

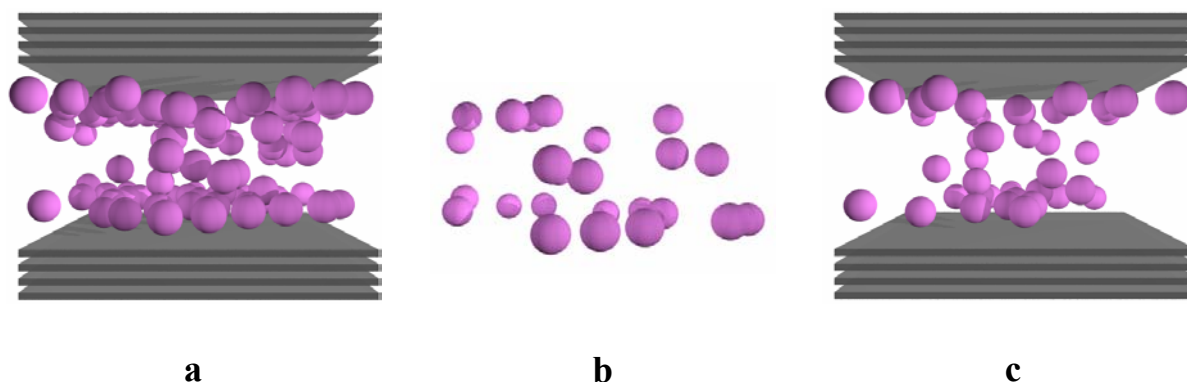


Figure 22 : Isotherme absolue (a) et isotherme d'excès (c)

Une fois les isothermes absolues converties en isothermes d'excès, le nombre de molécules adsorbées en excès est transformé en une densité d'excès par l'équation suivante :

$$N_{ex} \left(\frac{\text{mmole}}{\text{cm}^3} \right) = \frac{N_{ex} \left(\frac{\text{molécules}}{\text{maille}} \right)}{V_g \left(\text{cm}^3 \right) N_{AV}} \quad (45)$$

où N_{av} est le nombre d'avogadro.

En accord avec les travaux de Seaton *et al*, le volume V_g correspond au volume réel de la maille élémentaire, pris à partir du centre des atomes de carbone de la première couche.

$$V_{réel} = V_g = H \times A \quad (46)$$

où A est la surface du parois du pore, $A = 3.9 \text{ nm} \times 3.9 \text{ nm}$

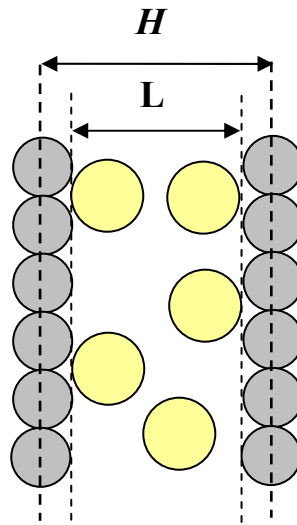


Figure 23 : Largeur H (atome-atome) et L (effective)

Ce volume est différent du volume effectif utilisé par Nicholson *et al* [64,65].

$$V_{eff} = L \times A \quad (47)$$

L'avantage d'utiliser le volume réel réside dans le fait que la fonction de distribution des micropores ne dépend pas de la largeur effective du pore L (cette valeur est différente selon les adsorbats) et, par conséquent, elle est indépendante de la nature de l'adsorbat.

2. Validation des isothermes modèles

2.1. Calcul des paramètres d'interactions gaz-solide

La première étape de validation des isothermes modèles consiste à trouver le groupe de paramètres adéquat (ϵ, σ) définissant les interactions gaz-solide. Pour se faire,

plusieurs approches ont été proposées. Stubos *et coll* [58] ont comparé la chaleur isostérique d'adsorption du CO₂ calculée avec les données expérimentales. Gusev *et al* [56] de leur côté, déterminent les paramètres d'interaction gaz-solide à partir de la constante de Henry de l'isotherme d'adsorption sur une surface de noir de carbone. L'inconvénient de cette approche c'est qu'à haute pression, les isothermes sont nettement en dehors du domaine de linéarité. Une approche alternative consiste à comparer les isothermes simulées aux isothermes expérimentales prises sur une surface de référence pour toute la gamme de pression considérée. Nous avons adopté cette dernière approche pour valider nos isothermes modèles en comparant les isothermes calculées par le Logiciel *CERIUS-2* avec les isothermes expérimentales déterminée pour Vulcan-3G [66], un noir de carbone bien caractérisé.

Pour modéliser l'adsorption sur une surface ouverte, nous avons considéré un pore modèle de largeur $H = 10$ nm. Pour un tel pore, le recouvrement des champs de force de deux parois est négligeable et, par conséquent, le pore peut être traité comme deux surfaces graphitiques distinctes. Nous avons ensuite calculé la densité d'excès qui s'exprime en nombre de moles par mètre carré. Pour pouvoir comparer les résultats de la simulation aux résultats expérimentaux, cette densité est convertie en une densité qui s'exprime en nombre de moles par gramme :

$$N_{sim}(\text{mmol.g}^{-1}) = N_{sim}(\text{mmol.m}^{-2})S_e(\text{m}^2.\text{g}^{-1}) \quad (48)$$

avec $S_e(\text{Vulcan-3G}) = 71 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

Le résultat de cette comparaison est illustré sur la figure 24 et les paramètres correspondants sont donnés dans le tableau ci-dessous.

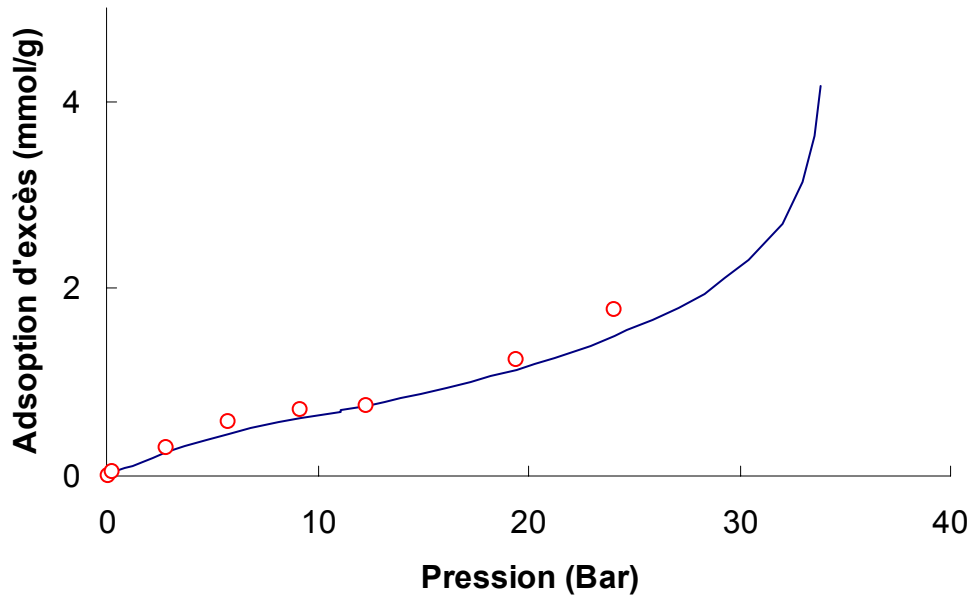


Figure 24 : Comparaison de l'isotherme expérimentale du CO₂ à 273K sur le Vulcan-3G (—) et l'isotherme calculée par Cerius-2 (○)

	$\epsilon/K_B (K)$	$\sigma (nm)$
CO ₂ -CO ₂	190	0.39
CO ₂ -Adsorbant	72.9	0.365
Adsorbant	28	0.34

Tableau 1: Paramètres de Lennard-Jones utilisées dans nos simulations

2.2. Validation de l'invariance de température

Un deuxième test pour valider nos isothermes modèles consiste à vérifier l'invariance de température de l'adsorption du CO₂ à deux températures, 273K et 293K. Nous avons déterminé cinq isothermes modèles pour T = 273 K correspondantes à des pores de 0.5, 0.9, 1.3, 1.7 et 2.1 nm à 273K, et cinq autres isothermes pour les mêmes largeurs de pores à 293 K. Nous avons ensuite choisi une fonction de distribution des micropores arbitraire centré autour de 1.3 nm avec un volume total de 1 cm³/g (figure 25).

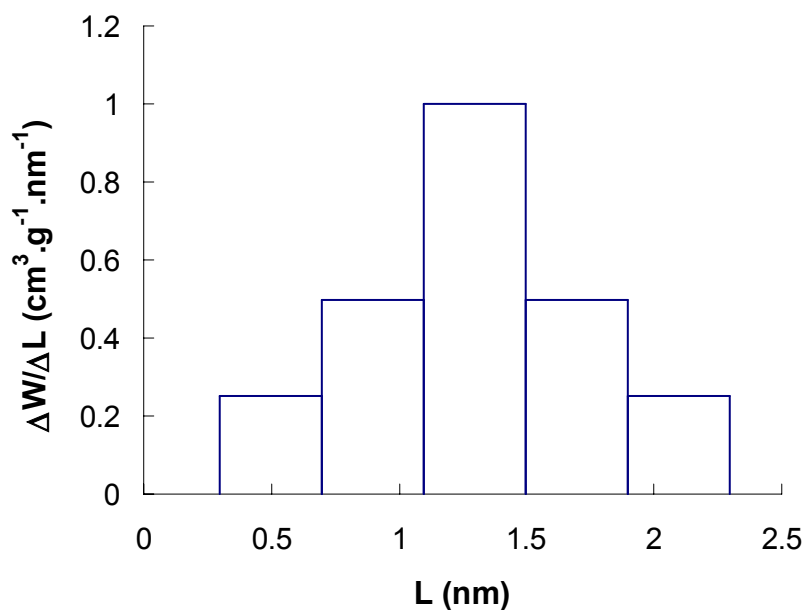


Figure 25 : fonction de distribution arbitraire avec un volume total de 1 cm³/g

A chaque bloc de la distribution ci-dessus correspond une classe de pore de volume donné. La pondération des isothermes modèles sur les cinq classes de pores conduit à deux isothermes globales, l'une pour 273 K et l'autre pour 293 K. la forme logarithmique de ces deux isothermes donnée par l'équation de Dubinin-Astakhov est représentée sur la figure ci-dessous

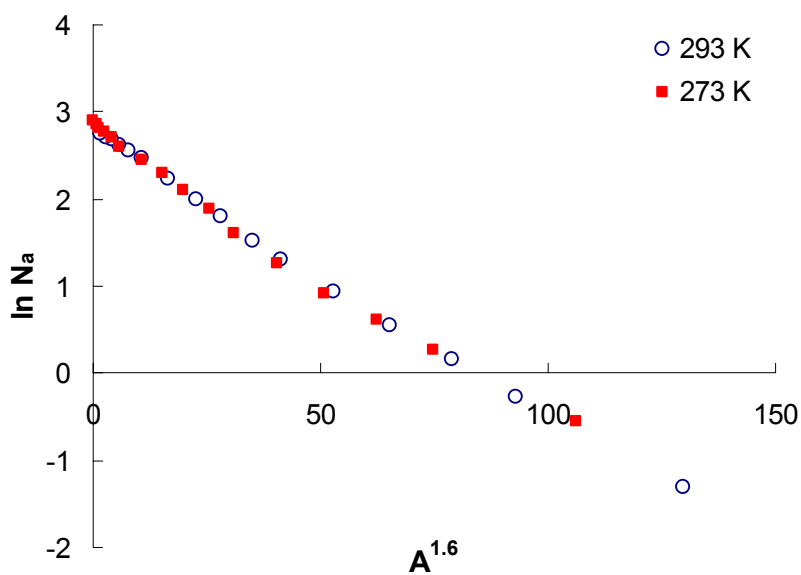


Figure 26: Représentation Dubinin-Astakhov correspondante à l'adsorption du CO₂ à 273K et 293K

L'aspect général de l'invariance de température montre que les isothermes modèles calculées par les simulation de Monte Carlo sont parfaitement décrite par la théorie de Dubinin, ce qui renforce leurs validités.

2.3. Analyse des isothermes modèles

Les isothermes modèles appelées aussi isothermes de Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique (GCMC), ont été calculées pour des pores modèles couvrant toute la gamme de la microporosité (0.5 nm à 2.5 nm), avec un intervalle de 0.1 nm. La figure ci-dessous présente six isothermes d'excès pour les pores de 0.5, 0.7, 0.9, 1.2, 1.6 et 2.3 nm.

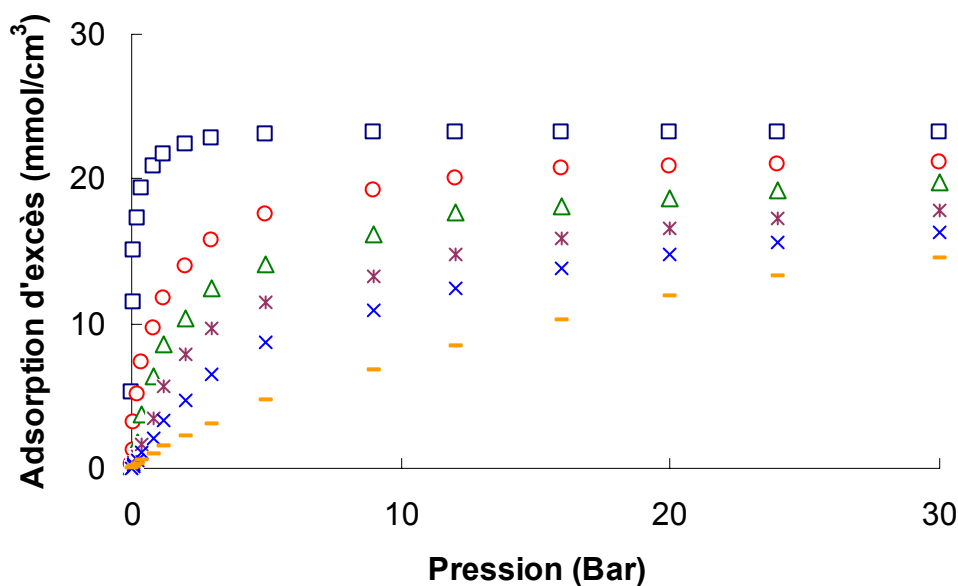


Figure 27 : Isothermes d'excès de CO₂ à 273K dans quelques pores modèles (□) : 0.5 nm, (○) : 0.7 nm, (△) : 0.9 nm, (*) : 1.2 nm, (×) : 1.6 nm, (—) : 2.3 nm

A première vue, toutes les isothermes modèles sont de type I en accord avec la classification IUPAC, ce qui est caractéristique d'une adsorption dans les micropores. A faible pression, l'adsorption est plus forte dans les petits micropores en raison des fortes interactions gaz-solide. Par exemple, l'isotherme de 0.5 nm présente une forte adsorption à faible pression, suivie d'une asymptote horizontale. Elle correspond au

remplissage de ce micropore qui ne peut contenir plus d'une monocouche de molécules (figure 28).

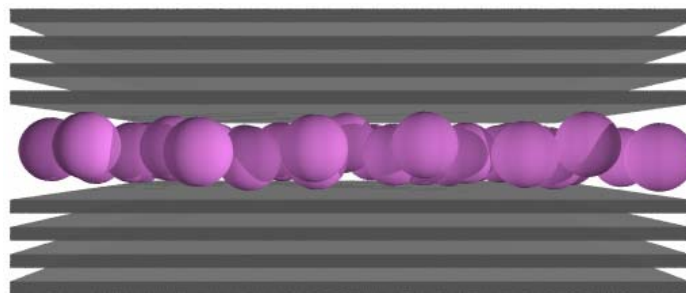


Figure 28 : isotherme modèle CO₂ à 273 K dans un pore de L = 0.5 nm

Au fur et à mesure que la largeur du pore augmente, les interactions gaz-solide décroissent et par conséquent l'adsorption est moins forte. L'isotherme pour un pore de 0.9 nm présente une adsorption moins forte pour les faibles pressions, mais en augmentant la pression, la quantité adsorbée augmente. Au delà de 30 Bar, cette isotherme passe au dessus de l'isotherme de 0.7 nm ce qui s'explique par la formation d'une deuxième monocouche dans le pore (figure 29)

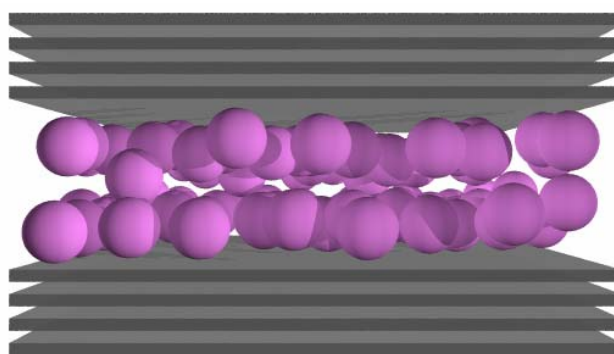


Figure 29: modèle CO₂ à 273 K dans un pore de L = 0.9 nm

A partir de 2 nm, les isothermes deviennent pratiquement semblables. Dans ce type de pore l'adsorption peut avoir lieu au milieu du pore ou sur ses parois et au fur et à

mesure que la pression augmente, le pore se remplit jusqu'à sa capacité maximale (figure 30).

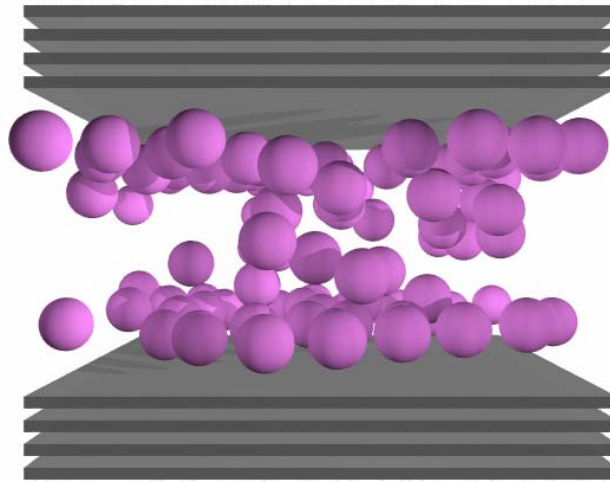


Figure 30 : modèle CO_2 à 273 K dans un pore de $L = 1.6$ nm

3. Calcul de la distribution de la taille des pores (PSD)

3.1. Calcul par la technique de Monte Carlo

La caractérisation de la structure interne des charbons actifs repose sur la détermination de la distribution de la taille des pores. Cette fonction est une représentation simple de la structure poreuse. Dans notre étude, il s'agit d'une structure idéalement en forme de fentes pour toutes les classes de pores. Toutes les méthodes de calcul de cette fonction sont basées sur la résolution de l'intégrale générale d'adsorption (en anglais General Adsorption Integral GAI),

$$N(P_i) = \int f(L) \rho(L, P_i) dL \quad i = 1, \dots, n \quad (49)$$

où $\rho(L, P_i)$ est la densité d'excès adsorbée dans un pore modèle (isotherme modèle) de largeur L à une pression P_i , $f(L)$ est la distribution de la taille des pores et n est le nombre total de points expérimentaux considérés dans l'analyse.

L'équation (49) est une équation de Fredholm de type I [67]. Le problème qui se pose lors de sa résolution résulte du fait qu'il s'agit d'un problème mathématique *mal défini* (*en anglais ill-posed*). En effet, un simple changement dans la valeur de $N(P_i)$ peut entraîner une grande perturbation dans la solution. En plus, l'équation peut avoir une infinité de solutions [68]. Un tel problème d'analyse fonctionnelle n'a pas de solution directe et nécessite, soit des simplifications, soit des transformations. Les méthodes développées pour résoudre ce problème sont classées en deux grandes catégories, la méthode analytique et la méthode numérique.

3.1.1. La méthode analytique

Parmi les différentes méthodes développées pour résoudre le problème ci-dessus, on trouve la méthode de l'intégration directe (Method of direct integration), utilisée par Sircar [69]. Elle consiste à écrire la fonction de distribution de la taille des pores sous forme d'une fonction analytique avec des paramètres que l'on peut déduire des données expérimentales. Dans ce cas, l'intégrale peut être calculée analytiquement et, par conséquent, on peut obtenir $N(P_i)$. L'adaptation de cette expression aux valeurs expérimentales permet de déduire les paramètres utilisés dans l'expression de la fonction de distribution et par conséquent d'en déduire la solution.

La méthode de transformée d'intégrale (Method of integral transforms) est l'inverse de la méthode d'intégration directe. Elle consiste à écrire $N(P_i)$ sous une forme analytique avec des paramètres qu'on peut déduire des données expérimentales. En connaissant $\rho(L, P_i)$, l'intégrale peut être inversé pour donner la fonction $f(L)$.

Parmi ces approches analytiques, la méthode la plus souvent utilisée est celle dite de l'approximation de condensation (Condensation Approximation Method) [70]. Dans cette approche, l'isotherme locale est une fonction échelle (step fonction) et l'isotherme totale ($N(P)$) est donnée par l'équation de Dubinin-Radushkevich DR. La dérivation de cette équation DR permet de déduire la distribution de la taille des pores.

3.1.2. La méthode numérique : Méthode de Régularisation

La méthode la plus utilisée pour résoudre l'équation (49) est la méthode de régularisation [37]. Dans cette approche, purement numérique, il s'agit de minimiser la fonction suivante :

$$F = \sum_{P_{\text{exp}}} \left[N(P) - \int_{L_{\text{min}}}^{L_{\text{max}}} f(L) \rho(L, P) dL \right]^2 \quad (50)$$

Pour simplifier la fonction, la distribution de la taille des pores sous sa forme continue est transformée en une distribution discrète et l'équation (50) devient :

$$F = \sum_{P_{\text{exp}}} \left[N(P_i) - \sum_{L_{\text{min}}}^{L_{\text{max}}} f(L_j) \rho(L_j, P_i) \Delta L_j \right]^2 \quad (51)$$

où $f(L_j)$ est le volume d'un pore modèle de largeur L_j en cm^3/g , $\rho(L_j, P_i)$ est le nombre de moles adsorbées (mmol/cm^3) dans un pore modèle de largeur L_j à une pression P_i , $N(P_i)$ est le nombre de moles adsorbées expérimentalement (mmol/g) à la même pression P_i . L_{min} et L_{max} sont les largeurs de pores limites utilisées dans l'analyse. Dans notre étude, ces bornes ont été fixé à 0.5 nm pour L_{min} et 2.5 nm pour L_{max} .

En terme d'algèbre linéaire, l'équation (51) correspond à une série d'équations linéaires à n inconnues, où n est le nombre de pores utilisées dans l'analyse. Pour

résoudre cette équation il s'agit de disposer au minimum d'autant d'équations que d'inconnues. Pour cette raison, toutes les isothermes expérimentales que nous avons utilisées dans nos analyses ont été interpolées pour obtenir au minimum 16 points, ce chiffre représente le nombre de pore modèles utilisés dans l'analyse, et par conséquent, le nombre d'inconnues.

Comme nous l'avons signalé plus haut, la minimisation de la fonction F est un problème mal défini. En effet, le moindre changement dans les données expérimentales ($N(P_i)$) peut modifier les différents facteurs de pondérations ($f(L_j)$). De plus plusieurs distributions ($f(L)$) peuvent conduire à la même isotherme totale $N(P)$. Dans ce cas le choix de la distribution finale est difficile.

Pour remédier à ce problème, une approche mathématique plus rigoureuse est utilisée. Il s'agit de la méthode de régularisation. Pour donner un sens physique à la résolution du problème, cette approche rajoute une série de contraintes. D'abord, tous les facteurs de pondérations doivent être positifs (contrainte de non-négativité). Ensuite, la distribution doit être lissée, car logiquement pour tous les charbons actifs la distribution est plutôt continue que fragmentée. Pour le lissage de la fonction de distribution des pores, on introduit un paramètre appelé paramètre de lissage Φ et l'équation (51) devient :

$$F = \sum_{P_{\text{exp}}} \left[N(P_i) - \sum_{L_{\text{min}}}^{L_{\text{max}}} f(L_j) \rho(L_j, P_i) \Delta L_j \right]^2 + \phi \sum_{L_{\text{min}}}^{L_{\text{max}}} f''(L_j)^2 \Delta L_j \quad (52)$$

où $f''(L_j)$ est la dérivée seconde au pore j de la fonction de distribution $f(L_j)$. Elle est donnée par :

$$f''(L_j) = \frac{\frac{f(L_{j+2}) - f(L_{j+1})}{L_{j+2} - L_{j+1}} - \frac{f(L_{j+1}) - f(L_j)}{L_{j+1} - L_j}}{L_{j+1} - L_j} \quad (53)$$

L'avantage de cette méthode de régularisation réside dans le fait qu'elle permet de stabiliser la solution et, par conséquent, la distribution de la taille des pores est moins sensible aux perturbations des données expérimentales.

Dans notre travail, cette approche a été adoptée pour calculer la distribution des charbons que nous avons caractérisé. Tous nos calculs ont été faits avec le logiciel *Mathcad* moyennant un algorithme de minimisation.

3.2. Détermination par la technique des enthalpies d'immersion

L'enthalpie d'immersion d'un charbon microporeux dans un liquide organique est donnée par la relation (19). Connaissant l'énergie caractéristique E_o et la surface externe S_e du charbon, on peut calculer le volume $W(L)$ des micropores remplis par les molécules d'un liquide donné [71],

$$W(L) = - \frac{[\Delta_i H(\text{exp}) - h_i S_e] \cdot 2V_m}{\beta E_o \sqrt{\pi} (1 + \alpha T)} \quad (54)$$

En répétant la mesure avec une série de molécules organiques de taille croissante, on peut calculer une succession de valeurs $W(L)$. Ces différentes valeurs permettent ensuite de construire les histogrammes correspondant à la distribution de la taille des pores $f(L) = dW/dL$. Le calcul se fait au moyen de la relation suivante,

$$\frac{\Delta W}{\Delta L} = \frac{W(L_{i+1}) - W(L_i)}{L_{i+1} - L_i} \quad (55)$$

où L_i est la grandeur d'une molécule d'un adsorbat ($L_i < L_{i+1}$) et où $W(L_i)$ correspond au volume des micropores remplis par la molécule (adsorbat liquide) de taille L_i ($W(L_i) > W(L_{i+1})$).

A titre d'exemple le tableau ci-dessous représente les enthalpies d'immersions du charbon actif DCG5 dans différents adsorbats organiques, ainsi que les volumes correspondants.

Adsorbat	L (nm)	$-\Delta_i H$ (J.g ⁻¹)	W(L) (cm ³ .g ⁻¹)
Trixylylphosphate	1.5	33	0.130
Tetrabutyl-o-titanate(monomere)	1.3	41	0.168
Tetraisopropyl-o-titanate	1.05	114.3	0.325
1,5,9-cyclododécatriène	0.76	120.6	0.502
CCl ₄	0.65	142.7	0.512
Cyclohexane	0.44	121	0.521
Benzene	0.41	150.9	0.523
Dichlorométhane	0.33	154	0.523

Tableau 2 : Enthalpies d'immersion et volumes correspondants sur le charbon actif DCG5

A partir de ces valeurs, nous obtenons l'histogramme correspondant à la distribution de la taille des pores pour le charbon actif DCG5.

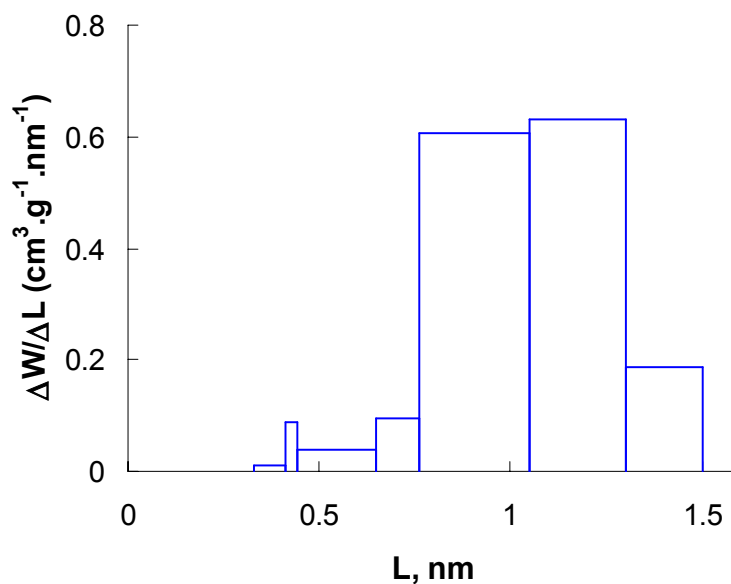


Figure 31 : Distribution de la taille des pores du charbon actif DCG5 calculée à partir des enthalpies d'immersion

Pour améliorer cette représentation nous avons adopté une approche qui consiste à construire un histogramme avec des blocs de même largeur (0.1 nm). Dans ce cas, on procède au lissage des données expérimentales, puis on interpole à des valeurs régulières de L .

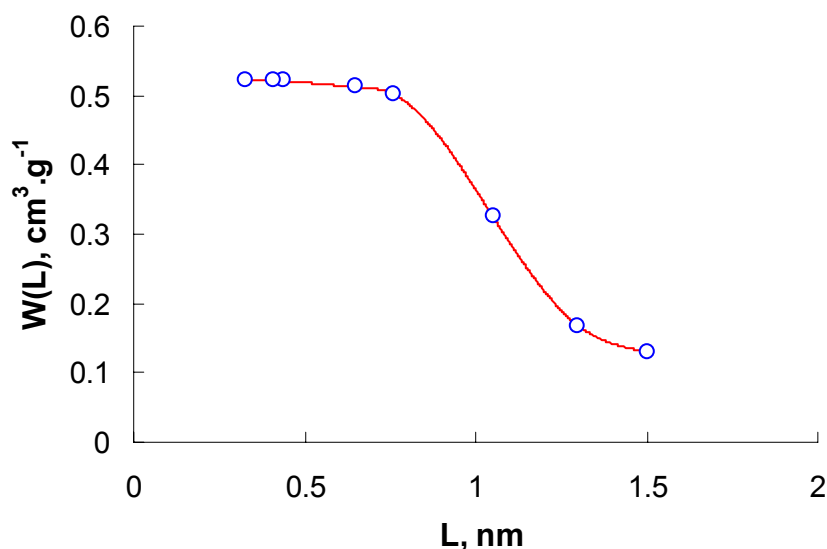


Figure 32 : Volume déduit à partir des enthalpies d'immersion du charbon actif DCG5 en fonction de la taille des molécules organiques : (○) expérience (—) lissage

La figure (32) montre la décroissance du volume rempli par les molécules organiques en fonction de leurs tailles. La mise en équation de cette courbe nous permet de déduire le volume correspondant à chaque dimension. En prenant des tailles de molécules croissantes avec des pas de 0.1 nm, et en se servant de la relation (55), nous arrivons à tracer un nouveau histogramme qui représente la distribution de la taille des pores avec des blocs de même largeur. Cette approche facilite la comparaison entre les résultats de l'immersion et les résultats de la simulation.

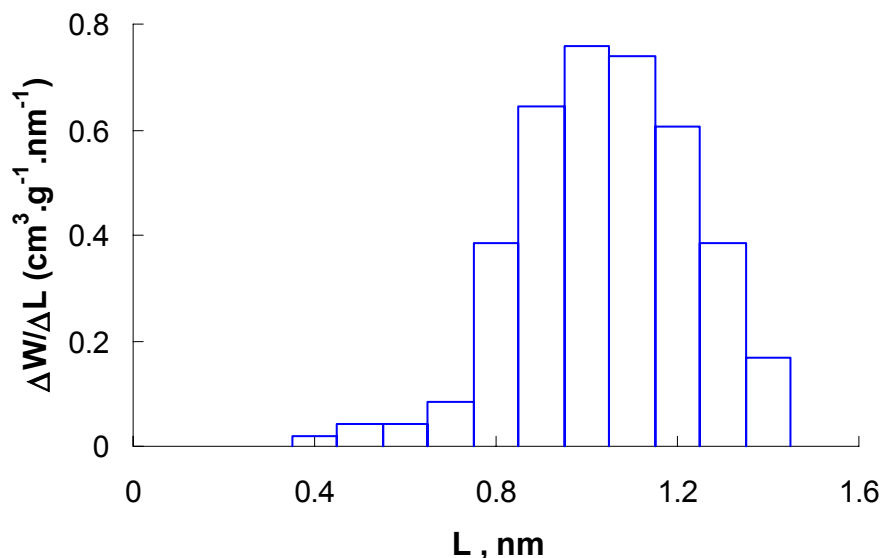


Figure 33: Nouvelle distribution de la taille des pores du charbon actif DCG5 calculée à partir des enthalpies d'immersion.

Le seul inconvénient de la technique des enthalpies d'immersion réside dans le fait que toute l'information sur la porosité au dessus de 1.5 nm est perdu étant donné qu'on dispose pas de molécules organiques avec une taille au dessus de cette taille critique.

3.3. Calcul par la relation « ST-Gamma »

Une approche différente a été proposée par Stoeckli [72] sur la base de l'isotherme locale,

$$\rho(L,P) = \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_o} \right)^3 \right] \quad (56)$$

Cette isotherme est une équation de Dubinin-Astakhov avec $n = 3$, représentant un système de micropores relativement homogène.

Avec la relation approchée $E_o = K/L$, la formule (56) devient

$$\rho(L, P) = \exp \left[- \left(\frac{AL}{\beta K} \right)^3 \right] \quad (57)$$

Pour obtenir une isotherme totale simple et acceptable Stoeckli a proposé pour la fonction $f(L)$ une distribution du type Gamma définie par

$$f(L) = \frac{3L^{(3\nu-1)} \cdot a^\nu \cdot \exp\{-aL^3\}}{\Gamma(\nu)} \quad (58)$$

Ce type de distribution n'a qu'un maximum et l'intégrale (49) est une transformée de LAPLACE connue,

$$\int_0^{\infty} L^{\nu-1} \exp[-aL] \cdot \exp[-pL] dL = \frac{\Gamma(\nu)}{(a+p)^\nu} \quad (59)$$

où $p = (A/\beta K)^3$ et $\Gamma(\nu)$ est la fonction Gamma. L'isotherme d'adsorption globale est alors

$$N(P) = N_o(P) \left[\frac{a}{a + \left(\frac{A}{\beta K} \right)^3} \right]^\nu \quad (60)$$

La mise en équation des données expérimentales (l'isotherme totale) permet de recalculer $f(L)$ avec les paramètres a , ν et K . Le premier test de cette méthode est la qualité de la mise en équation avec (60) de données couvrant un domaine de T et P/P_o étendu.

4. Caractérisations

4.1. Détermination de la surface externe d'un charbon actif

Dans la plupart des cas, la microporosité des charbons actifs est associée à une surface externe appréciable, sous forme de mesopores, macropores et surface ouverte. L'importance de la connaissance de cette grandeur est évidente, car les phénomènes d'adsorption qui y ont lieu sont différents, particulièrement du point de vue énergétique. Par conséquent, le calcul de la distribution de la microporosité à partir des isothermes modèles nécessite la soustraction de cette surface de l'isotherme expérimentale, autrement dit, l'isotherme d'adsorption expérimentale doit être décomposée en deux isothermes distinctes : l'isotherme du remplissage des micropores et l'isotherme du recouvrement de la surface externe.

La détermination de la surface externe est basée sur la comparaison des données expérimentales avec une isotherme de référence. Cette isotherme doit être déterminée sous les mêmes conditions sur un matériau non-poreux, généralement un noir de carbone. Dans cette approche, la surface externe correspond à la pente de la partie linéaire du graphe de comparaison. Cette partie se situe généralement dans le domaine $0.2-0.3 < P/P_0 < 0.7-0.8$.

La première isotherme de référence introduite par De Boer [73] a été l'isotherme de l'azote à 77K sur un noir de carbone. Cette référence a été ensuite développée par Sing sous la forme du α_s plot [74]. L'inconvénient de cette méthode réside dans le fait qu'elle reste applicable seulement à basse température. Pour des matériaux poreux, ceci présente un inconvénient majeur à cause de la diffusion des molécules d'azote dans les petits pores. Plus tard, d'autres adsorbats ont été proposés comme le CO₂, le benzène et le dichlorométhane.

Dans ce travail, tous les charbons que nous avons étudiés ont été caractérisés par l'adsorption du CO₂ à 273K. Dans cette optique, nous avons utilisé comme isotherme de référence l'isotherme CO₂ sur Vulcan-3G à 273K déterminée par Guillot *et al* [75].

Cette isotherme a été lissée selon l'expression polynomiale suivante :

$$N_a(\text{mmol.g}^{-1}) = 0.96719 \times P - 0.43812 \times P^2 + 0.12241 \times P^3 \quad (61)$$

Le résultat de ce lissage est donné sur la figure suivante :

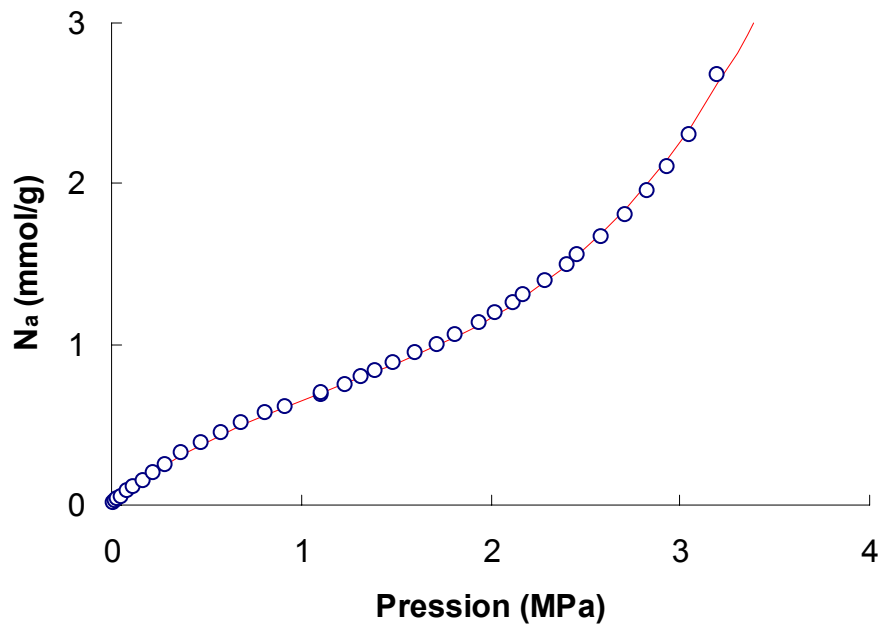


Figure 34: Isotherme de référence CO₂ à 273 K sur Vulcan-3G [77] : (○) expérience, (—) lissage

Afin de mieux comprendre cette méthode de comparaison, nous avons choisi de calculer la surface externe du charbon actif CAF-B. L'isotherme d'adsorption du CO₂ à 273K sur ce charbon est donnée sur la figure ci-dessous :

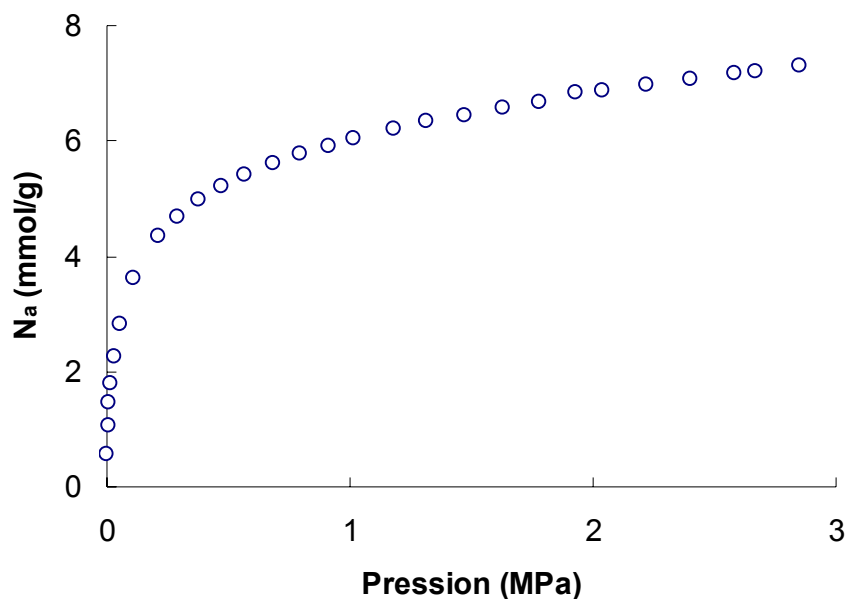


Figure 35: Isotherme d'adsorption du CO₂ à 273 K sur le charbon actif CAF-B

A partir de l'équation (61), nous calculons le nombre de moles adsorbées sur le Vulcan-3G pour chaque pression de l'isotherme expérimentale CO₂ sur CAF-B. Ensuite nous représentons le nombre de moles adsorbées sur le charbon CAF-B en fonction du nombre de moles adsorbées sur la surface de référence Vulcan-3G, le résultat est illustré sur la figure ci-dessous

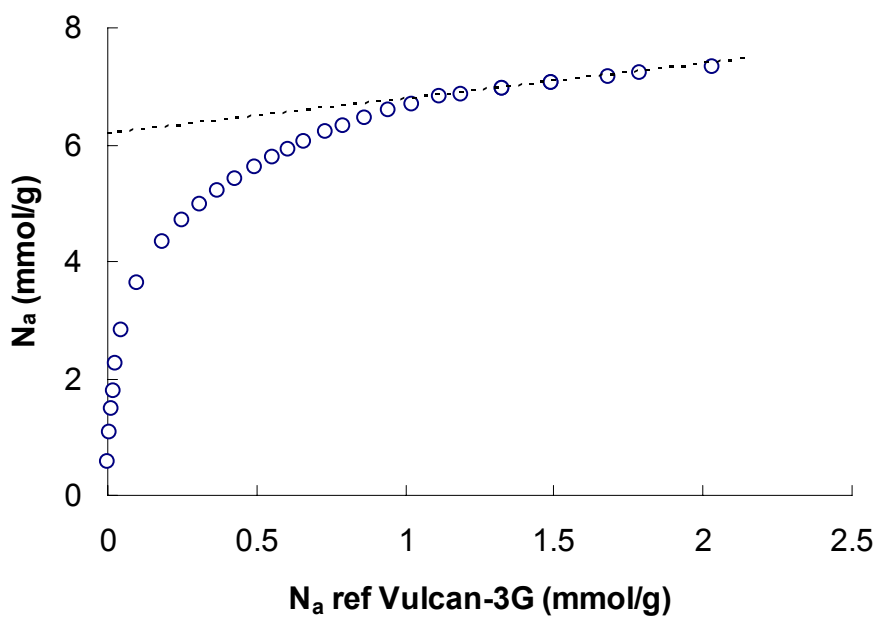


Figure 36 : Pente de comparaison de l'adsorption du CO₂ à 273 K sur le charbon actif CAF-B

Finalement, la surface externe qui correspond à la partie linéaire de la pente de comparaison est donnée par la relation suivante :

$$S_e(m^2 \cdot g^{-1}) = Pente \times 71 m^2 \cdot g^{-1} \quad (62)$$

où $71 m^2 \cdot g^{-1}$ est la surface du noir de carbone Vulcan-3G. Pour CAF-B, $S_e = 60 m^2 \cdot g^{-1}$. Il est intéressant de signaler que l'extrapolation de la droite de comparaison permet de déduire le volume des micropores. La comparaison de ce volume avec le volume calculé par la théorie de Dubinin est une bonne validation de cette approche. Dans le cas présent, nous obtenons respectivement 0.26 et $0.27 cm^3 \cdot g^{-1}$.

Après avoir calculé la surface externe du charbon actif CAF-B, nous pouvons soustraire la contribution de cette surface et l'isotherme expérimentale totale peut être décomposée en deux isothermes distinctes : l'isotherme du remplissage des micropores et l'isotherme du recouvrement de la surface externe.

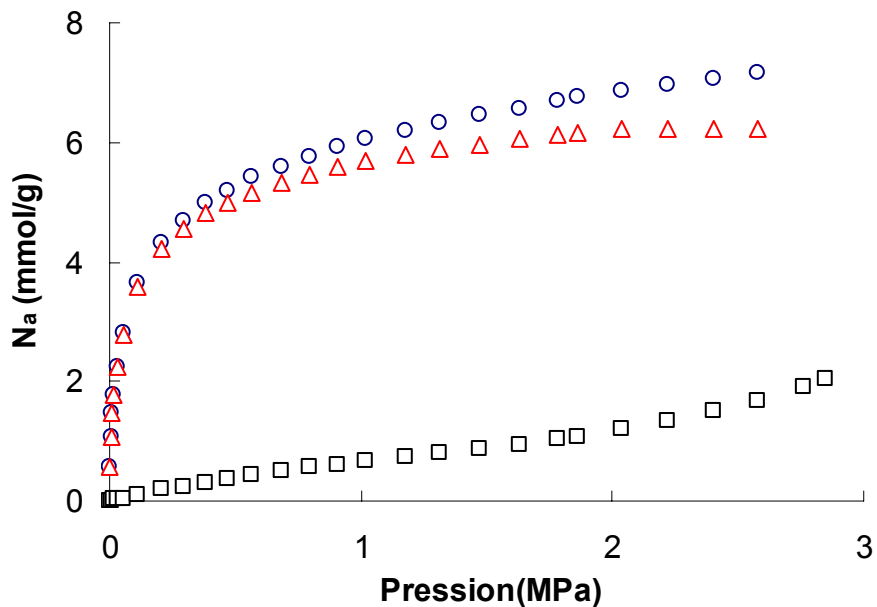


Figure 37 : Décomposition de l'isotherme totale CO₂ sur CAF-B à 273 K : (○) isotherme totale, (△) isotherme du remplissage des micropores, (□) isotherme du recouvrement de la surface externe

Dans la suite de ce travail, toutes les isothermes que nous avons analysé avec les isothermes modèles CO₂ à 273K sont des isothermes de remplissage des micropores.

4.2. Comparaison des fonctions de distribution de la taille des pores

4.2.1. Les charbons à distribution large

Dans cette partie, nous présentons les résultats obtenus pour cinq charbons de différentes origines, CM, CAF-B, AGB, U-103 et KF1500 [76,77]. Les échantillons CM et U-103 sont des charbons actifs industriels à base de charbon, AGB à base de tourbe, CAF-B à base d'écorces de fève de café et, enfin, KF-1500 qui est une fibre de carbone activée. Tous ces matériaux ont subi une activation par la vapeur d'eau à 950 °C.

Ces charbons ont été caractérisés par trois techniques différentes pour déterminer leurs caractéristiques principales (W_o , E_o , S_{mi} , S_e , L). La première technique est basée sur l'adsorption du CO₂ à 273K et C₆H₆ à 298K. Elle permet de calculer les paramètres W_o et E_o à partir d'une analyse DR des isothermes d'adsorption. La deuxième technique, basée sur les enthalpies d'immersion, sert à déterminer la distribution de la microporosité expérimentalement (paragraphe 2.2). Enfin, la troisième technique consiste à calculer la distribution de la microporosité à partir des isothermes modèles du CO₂ à 273K, les histogrammes obtenus peuvent nous renseigner également sur le volume des micropores W_o et la surface microporeuse S_{mi} ainsi que la largeur moyenne des pores. Les caractéristiques principales déterminées par ces différentes techniques sont résumées dans le tableau ci-dessous :

	CM	CAF-B	AGB	KF-1500	U-103
Analyse DR					
W_o (cm ³ .g ⁻¹) C ₆ H ₆ à 298K	0.252	0.266	0.455	0.58	0.33
W_o (cm ³ .g ⁻¹) CO ₂ à 273K	0.28	0.274	0.45	0.62	0.36
E_o (kJ.mol ⁻¹) C ₆ H ₆ à 298K	28	28.3	14.3	19.1	20.7
E_o (kJ.mol ⁻¹) CO ₂ à 273K	28.2	28.1	14.5	19.4	20.8
Valeurs moyennes					
W_o (cm ³ .g ⁻¹)	0.266	0.27	0.453	0.6	0.345
L (nm)	0.65	0.65	> 2	1.38	1.15
S_{mi} (m ² .g ⁻¹)	875	856	300	918	631
S_e (m ² .g ⁻¹)	5	60	213	21	39
Simulation CO2 à 273K					
W_o (cm ³ .g ⁻¹)	0.29	0.28	0.45	0.66	0.4
L (nm)	0.84	0.75	1.86	1.46	1.28
S_{mi} (m ² .g ⁻¹)	690	749	483	904	625
St-Gamma					
a	1.52	3.11	0.16	0.4	0.39
v	1.13	1.69	1.48	1.3	1.16
K	18.33	18.26	34.3	26.77	23.92

Tableau 3 : Caractéristiques principales des charbons actifs : CM, CAF-B, AGB, U-103 et KF1500

L'analyse de ce tableau révèle un bon accord entre les différentes techniques et de ce fait, une bonne cohérence entre l'expérience et la modélisation.

Après soustraction de la contribution de la surface externe par la méthode de comparaison (paragraphe 3.1), les isothermes modèles du CO₂ à 273K ont été utilisées pour calculer la contribution de chaque classe de pore (paragraphe 2.1) et par conséquent de tracer les histogrammes correspondants à la distribution de la taille des micropores. Pour la plupart de ces charbons, nous avons comparé les distributions calculées par trois techniques indépendantes (enthalpie d'immersion, simulation et ST-Gamma). La comparaison des histogrammes calculés par simulation et ceux déterminés par les enthalpies d'immersion est une très bonne approche de validation

de nos simulations et à notre connaissance, aucun travail de la littérature n'a mentionné cette approche, ce qui constitue l'originalité de ce travail.

Les figures 38, 39 et 40 montrent le bon accord, pour les charbons actifs CM, U-103 et CAF-B, entre les distributions calculées par la méthode ST-Gamma, la simulation et les enthalpies d'immersions,

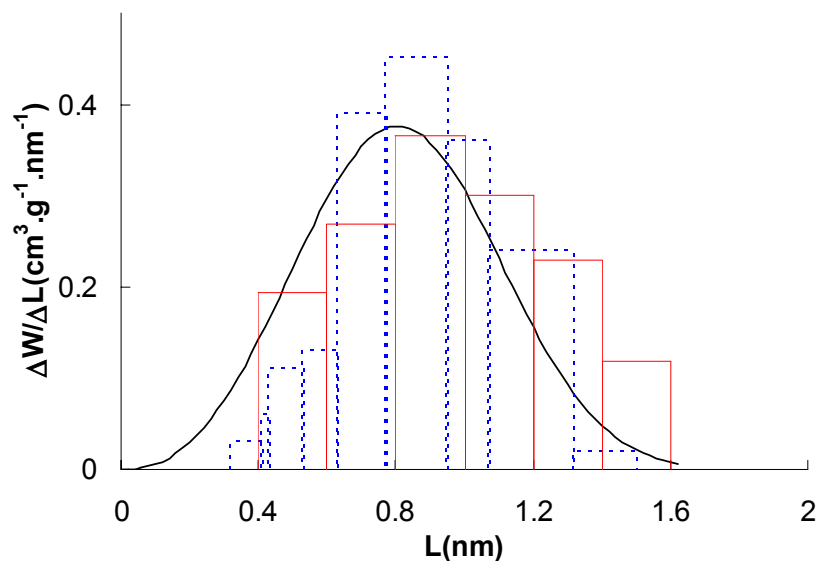


Figure 38 : Distribution de la taille des micropores sur le charbon actif CM déterminée par : simulation (—), immersion (---) et par ST-Gamma (courbe continue)

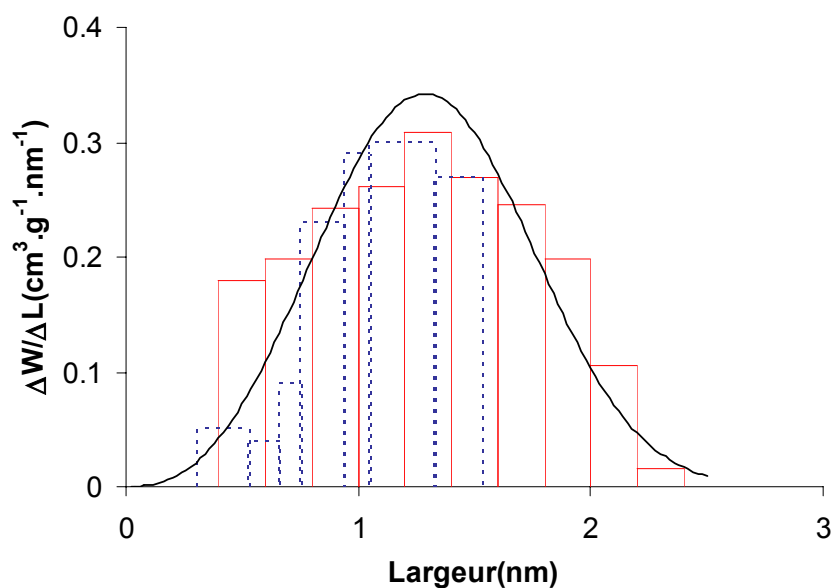


Figure 39 : Distribution de la taille des micropores sur le charbon actif U-103 déterminée par : simulation (—), immersion (---) et par ST-Gamma (courbe continue)

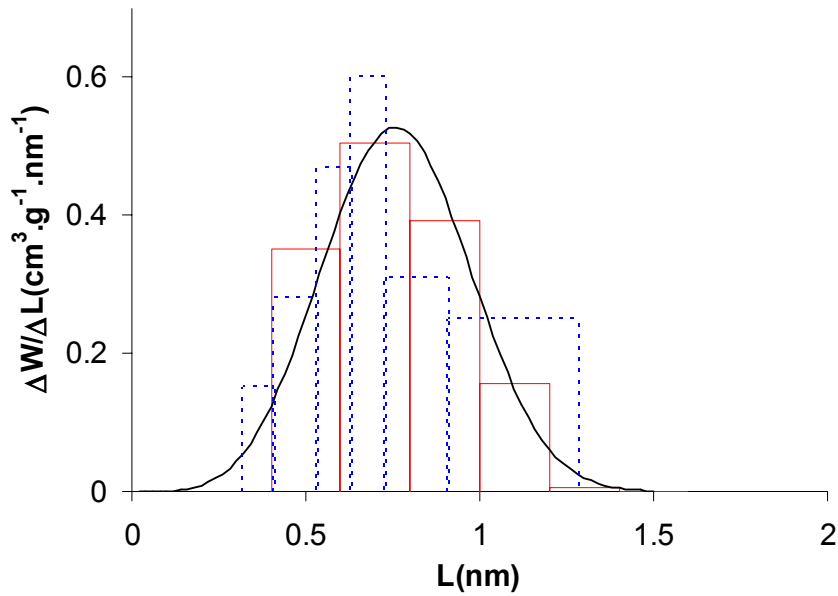


Figure 40 : Distribution de la taille des micropores sur le charbon actif CAF-B déterminée par : simulation (—), immersion (---) et par st-Gamma (courbe continue)

Les figures 41 et 42 comparent les distributions calculées par simulation et celles calculées par ST-Gamma pour le charbon actif AGB et la fibre de carbone KF-1500.

De nouveau, l'accord entre ces deux techniques est raisonnable.

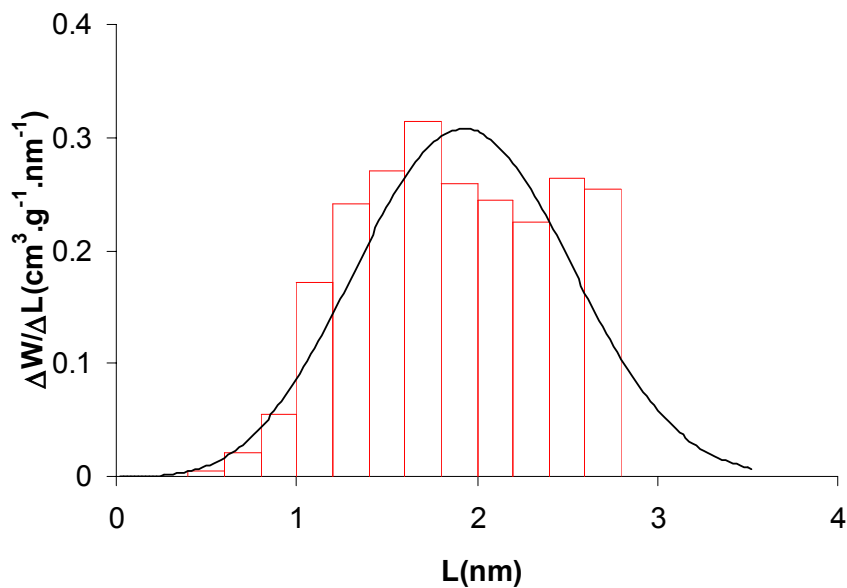


Figure 41: Distribution de la taille des micropores sur le charbon actif AGB déterminée par : simulation (—) et par ST-Gamma (courbe continue)

Les distributions du charbon AGB et de la fibre de carbone KF-1500 sont très larges en raison du taux d'activation assez élevé. Pour cette raison, la distribution calculée par immersions n'as pas été déterminée pour ces deux échantillons dans la mesure où elle s'arrête à 1.5 nm tandis que les distributions réelles vont au delà de 2 nm.

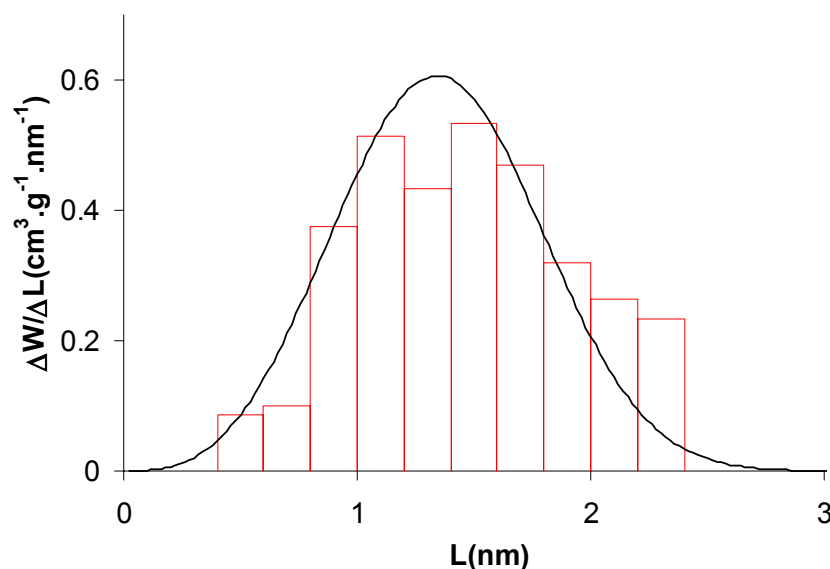


Figure 42 : Distribution de la taille des micropores sur le charbon actif KF-1500 déterminée par : simulation (—) et par ST-Gamma (courbe continue)

4.2.2. Tamis moléculaire, Porosité interne

Pour un certain nombre de charbons actifs, l'accessibilité aux micropores est limitée aux molécules de petite taille, en raison d'un *effet de porte* (constrictions). Il est observé le plus souvent pour des charbons avec un faible taux d'activation. Cette constriction peut être créée spécifiquement pour donner un caractère sélectif au charbon en question. La technique la plus utilisée consiste à recouvrir le charbon avec un polymère et à effectuer une carbonisation et une faible activation [15].

Le résultat de l'*effet de porte* est donc d'empêcher l'adsorption de grosses molécules. Par contre, les petites molécules telles que l'azote à 77K ou le CO₂ à 273 K ne sont pas affectées par cet effet et elles peuvent donner une information sur la porosité interne

du charbon. Par conséquent, il est nécessaire de faire la différence entre la porosité interne et la porosité apparente d'un charbon actif.

Pour mettre l'accent sur ce problème, nous avons analysé un tamis moléculaire industriel T-0 par l'adsorption du CO₂ à 273 K et la calorimétrie d'immersion [78]. L'activation de l'échantillon de départ à 900°C a conduit à deux autres échantillons, T-21 et T-35, avec des pertes de poids de 21% et 35% respectivement.

Le résultat de l'analyse DR et de la comparaison avec la surface de référence Vulcan-3G pour les trois échantillons est donné sur les figures 43 et 44

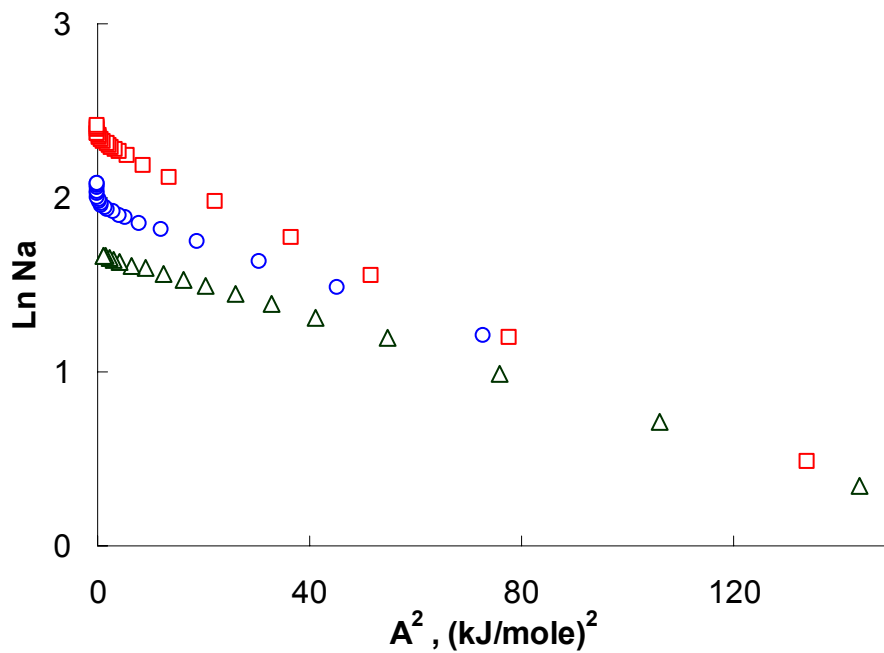


Figure 43 : Analyse DR pour l'adsorption du CO₂ à 273 K sur les charbons actifs T-0 (Δ), T-21 (\circ), T-35 (\square)

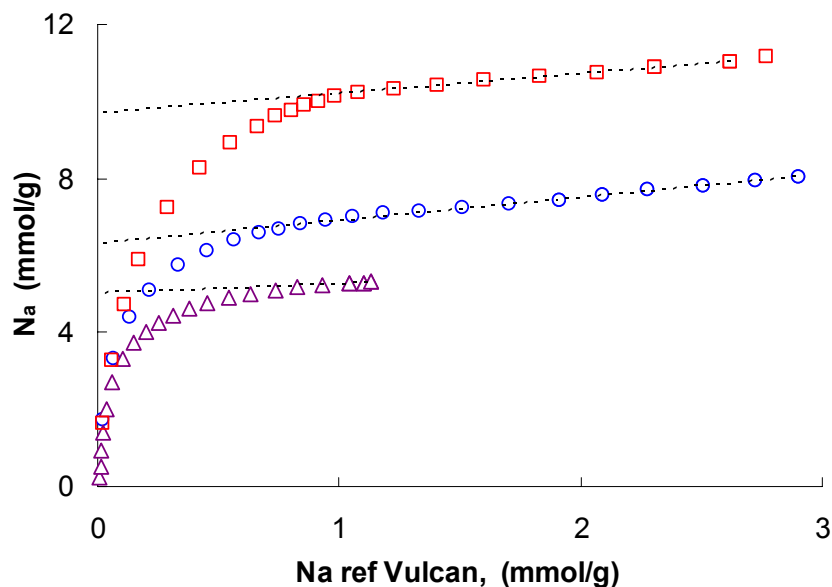


Figure 44 : Courbe de comparaison de l'adsorption du CO₂ à 273 K sur le charbon actif T-0(Δ), T-21 (○), T-35 (□) et Vulcan-3G

Les paramètres obtenus à partir de ces deux figures sont résumés dans le tableau ci-dessous :

	<i>T-0</i>	<i>T-21</i>	<i>T-35</i>
Analyse DR			
E_o (kJ.mol ⁻¹)	29.31	27.62	23.1
W_o (cm ³ .g ⁻¹)	0.23	0.306	0.45
L_o (nm)	0.6	0.67	0.92
Comparaison avec Vulcan-3G			
W_o (cm ³ .g ⁻¹)	0.214	0.306	0.415
S_e (m ² .g ⁻¹)	18	20	36
St-Gamma			
a	5.46	1.84	0.72
v	1.51	0.76	0.92
K	17.67	18.33	21.32
Simulation CO₂ à 273 K			
L_o (nm)	0.71	0.76	0.93

Tableau 4 : Les différentes caractéristiques des charbons T-0, T-21, T-35 basées sur l'adsorption de CO₂ à 273K

Comme le montre le tableau, le volume calculé par l'analyse DR des isothermes CO₂ à 273K est en parfait accord avec le volume obtenu à partir de la courbe de comparaison.

Pour valider les différents paramètres de ces charbons (W_o , E_o , S_e), nous avons comparé les valeurs de l'enthalpie d'immersion expérimentale du CS₂ et celle calculée par l'équation (19). Le choix de cet adsorbat vient du fait que la molécule du CS₂ est très similaire à la molécule du CO₂ (0.33 nm). Le résultat de cette comparaison est résumé dans le tableau ci-dessous :

	<i>T-0</i>	<i>T-21</i>	<i>T-35</i>
<i>-Δ_iH expérimentale</i>	117	123	149
<i>-Δ_iH calculée</i>	102	127	158

Tableau 5 : Comparaison entre l'enthalpie d'immersion expérimentale et calculée sur les charbons T-0, T-21 et T-35 dans le CS₂.

Le bon accord entre les valeurs expérimentales et calculées est une preuve de la validation de ces paramètres et du bon accord entre les données d'adsorption et d'immersion.

En analysant le tableau 4, nous constatons que la largeur moyenne des pores est passée de 0.6 nm pour le T-0 à 0.92nm pour le T-35 avec une augmentation de volume de 0.23 cm³.g⁻¹ pour le T-0 à 0.45 cm³.g⁻¹ pour le T-35, ceci est expliqué par le fait que l'activation a pour effet de réduire l'effet de porte et de rendre accessible les pores plus large. Simultanément, l'activation augmente aussi le volume et la taille des micropores. Pour mieux comprendre ce phénomène, nous avons réalisé une étude basée sur la comparaison des distributions de la microporosité. Nous avons calculé la distribution de la microporosité par les isothermes modèles du CO₂ à 273K sur ces trois charbons et nous l'avons comparée aux distributions déterminées par la technique d'enthalpie d'immersion et celles calculées par l'équation (58).

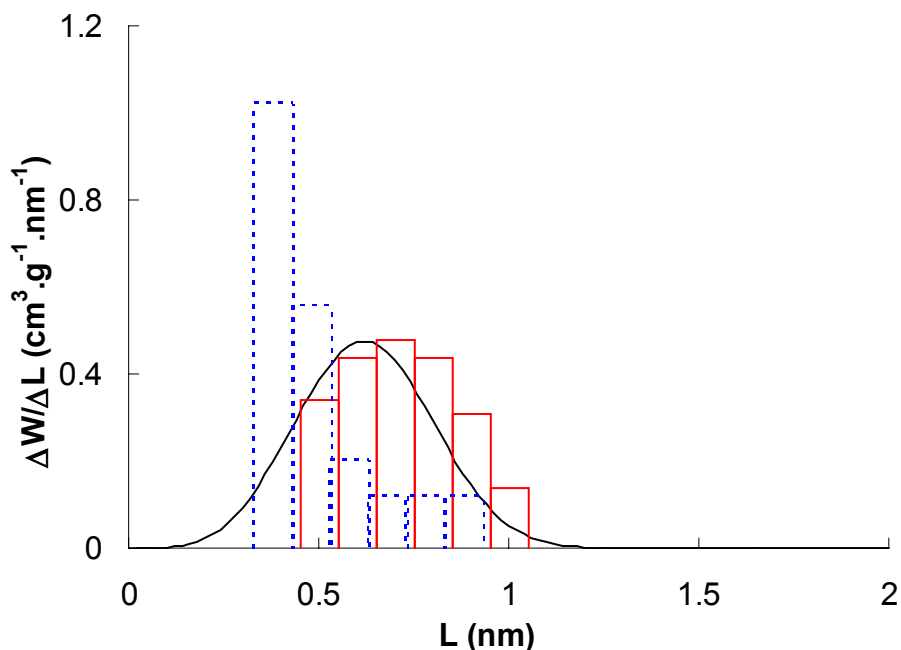


Figure 45: Distribution de la taille des micropores sur le noir de carbone T-0 déterminée par : simulation (—), immersion (---) et par ST-Gamma (courbe continue)

La figure 45 montre les distributions calculées par différentes techniques sur le charbon T-0. On remarque que l'historgramme calculé à partir des isothermes modèles du CO₂ à 273K donne une image de la structure réelle du charbon. Cette distribution est en bon accord avec la distribution calculée par l'équation (58). Ceci nous montre que la molécule de CO₂ ne voit pas de constriction à l'entrée des pores, et par conséquent, arrive à pénétrer et à voir la structure interne du charbon. En revanche, la distribution déterminée par les enthalpies d'immersion est très différente, elle présente une chute à partir de 0.6 nm ce qui s'explique par *l'effet de porte*. En effet, les molécules avec des largeurs au dessus de 0.6 nm n'arrivent pas à entrer dans les micropores et ne contribuent donc pas à l'enthalpie d'immersion.

Comme le montre la figure 46, l'activation du charbon de départ à 21% a pour effet d'élargir la distribution de la microporosité, notamment dans le cas de la distribution déterminée par les enthalpies d'immersion. Au lieu de s'arrêter à 0.6nm, elle s'étend jusqu'à 1 nm. Ceci est une preuve de l'ouverture de quelques micropores et de la suppression partielle de *l'effet de porte*. De son côté, la distribution calculée par les

simulations a subi un changement mais en restant toujours en bon accord avec la distribution calculée par l'équation (58)

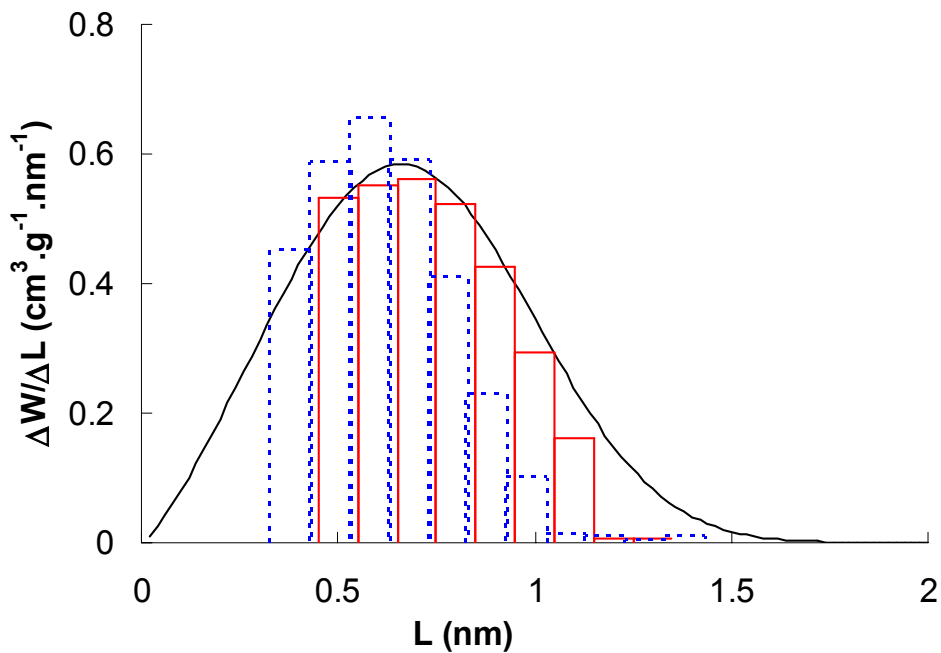


Figure 46 : Distribution de la taille des micropores sur le noir de carbone T-21 déterminée par : simulation (—), immersion (---) et par ST-Gamma (courbe continue)

Finalement, l'activation à 35% nous donne un bon accord entre les trois distributions, ce qui révèle la suppression complète de *l'effet de porte* et l'élargissement simultané de la distribution microporeuse.

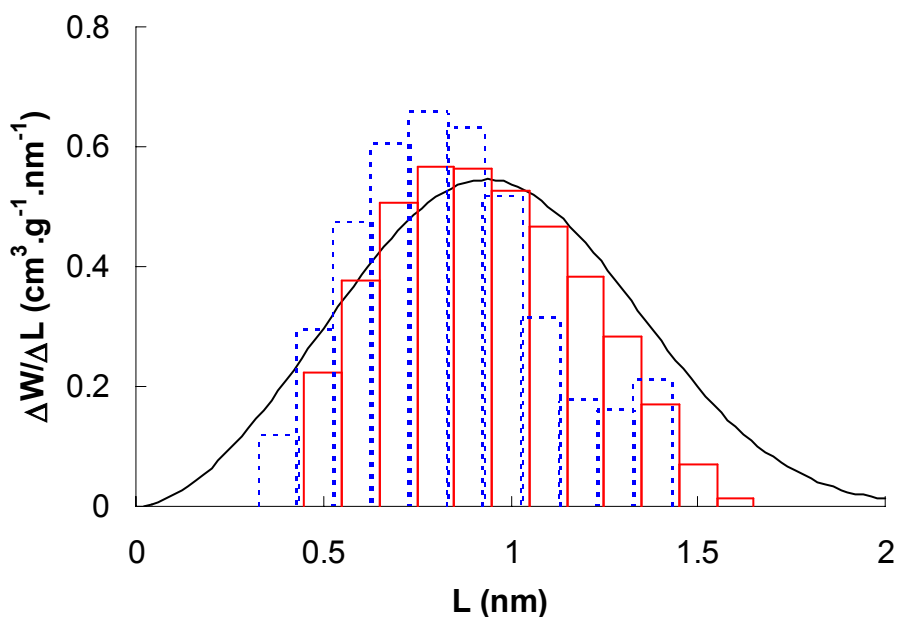


Figure 47 : Distribution de la taille des micropores sur le noir de carbone T-35 déterminée par : simulation (—), immersion (---) et par ST-Gamma (courbe)

En conclusion, la combinaison de la technique d'adsorption du CO_2 à 273K (simulation et expérience) avec la technique des enthalpies d'immersions, nous a permis de mettre en évidence *l'effet de porte* sur le charbon T-0.

4.2.3. Les noirs de carbone

Par analogie avec les charbons actifs, les noirs de carbone peuvent aussi présenter une structure microporeuse. La différence entre les deux réside dans le fait que le traitement à haute température des noirs de carbone conduit à une structure plus homogène et plus organisée que dans le cas des charbons actifs. Leurs microporosité peut être caractérisée par les mêmes techniques que celles utilisées pour les charbons actifs, principalement l'adsorption du benzène à 293 K et récemment l'adsorption du CO_2 entre 253K et 353K.

Dans le présent travail, nous avons examiné la microporosité du noir de carbone XC-72 [79,80]. Dans ce cadre, nous avons considéré deux échantillons : le noir de

carbone XC-72 initial et le noir XC-72-16 obtenu par activation du produit de départ à la vapeur d'eau à 950°C.

Les isothermes d'adsorption du CO₂ sur le noir de carbone XC-72 à 253, 273 et 298 K sont données sur la figure suivante :

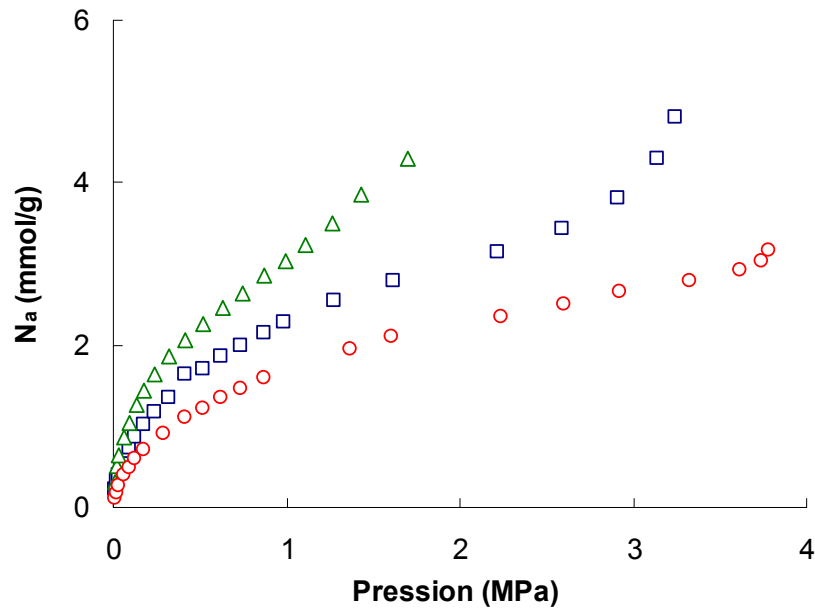


Figure 48 : Isothermes d'adsorption du CO₂ à 253 K (Δ), 273 K (□) et 298 K (○) sur le noir de carbone XC-72

La combinaison de ces isothermes avec l'isotherme du C₆H₆ à 298 K et avec un coefficient d'affinité $\beta(\text{CO}_2) = 0.42$ conduit à une droite DR unique (figure 49). Il faut noter que cette valeur est supérieure à la valeur moyenne de 0.35 [81].

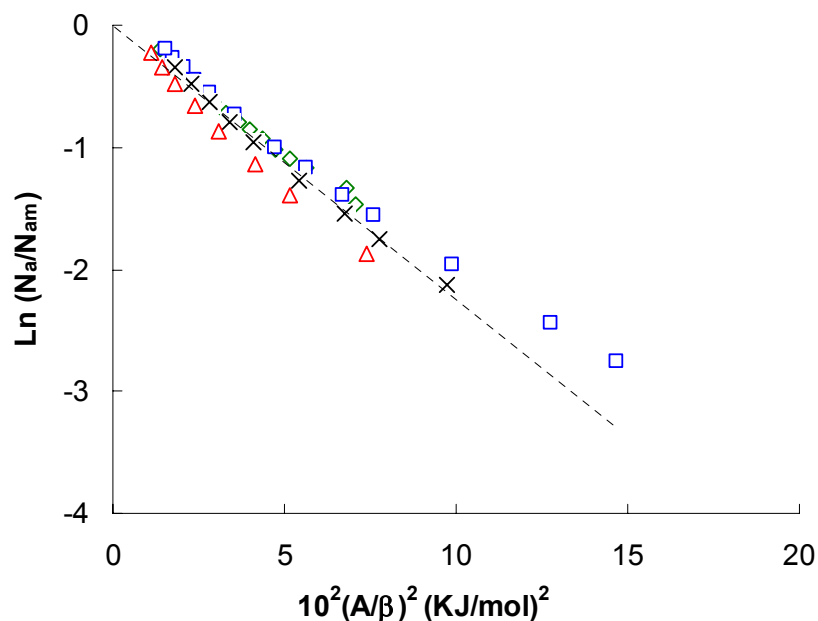


Figure 49 : Représentation DR pour l'adsorption du CO₂ à 298K (□), 273 K (×), 253 K (Δ) et du benzène à 293 K (◇) sur le noir de carbone XC-72initial.

L'analyse de ce noir de carbone avec les différentes techniques est résumée dans le tableau 6. Les valeurs obtenues montrent que le choix de plusieurs techniques permet de faire des comparaisons et de prendre des valeurs moyennes. Une seule technique est souvent insuffisante pour la caractérisation des adsorbants. A titre d'exemple, le volume accessible au CO₂ est souvent plus grand que le volume accessible au benzène ou à l'azote. D'un autre côté, l'analyse montre que le volume du XC-72-16 est pratiquement le double du volume du XC-72, mais la largeur moyenne reste aux alentours de 1 nm, ce qui signifie que l'activation a développée la structure sans altérer la largeur moyenne des pores. On constate également que les volumes obtenus par la méthode de comparaison sont un peu différents mais que la valeur moyenne reste raisonnable (0.061 contre 0.07 cm³.g⁻¹ pour XC-72 et 0.152 contre 0.15 cm³.g⁻¹ pour XC-72-16).

Comme dans le cas des charbons actifs, nous avons soustrait la contribution de la surface externe des deux isothermes (CO₂ sur XC-72 et CO₂ sur XC-72-16) et calculé la distribution de la microporosité par simulation. Cette distribution a également été

comparée aux distributions déterminée par les enthalpies d'immersions et calculée par l'équation (58).

	XC-72	XC-72-16
Analyse DR		
E_o (kJ.mol ⁻¹) C ₆ H ₆ /N ₂	22.4	21.3
E (kJ.mol ⁻¹) CO ₂	8.6	7.5
L_o (nm) (valeur moyenne DR)	0.96	1.08
S_{mi} (m ² .g ⁻¹) (valeur moyenne)	145	259
W_o (cm ³ .g ⁻¹) C ₆ H ₆	0.057	0.13
W_o (cm ³ .g ⁻¹) CO ₂	0.07	0.15
Simulation CO₂ à 273 K		
L_o (nm)	1.01	1.22
W_o (cm ³ .g ⁻¹)	0.07	0.15
Pente de comparaison		
W_o (cm ³ .g ⁻¹) C ₆ H ₆	0.041	0.18
W_o (cm ³ .g ⁻¹) CO ₂	0.075	0.147
W_o (cm ³ .g ⁻¹) N ₂	0.052	-
W_o (cm ³ .g ⁻¹) moyenne	0.061	0.152
Pente de comparaison		
S_e (m ² .g ⁻¹) C ₆ H ₆	137	117
S_e (m ² .g ⁻¹) CO ₂	75	108
S_e (m ² .g ⁻¹) N ₂	103	-
Calorimétrie d'immersion ΔiH (C₆H₆)		
S_e (m ² .g ⁻¹) moyenne	105	119
S_{tot} (m ² .g ⁻¹) = S_{mi} + S_e	250	380
S_{tot} (phenol) (m ² .g ⁻¹)	257	460

Tableau 6 : Les différentes caractéristiques des noirs de carbones XC-72 et XC-72-16

Comme le montre la figure 50, la distribution calculée par simulation sur le noir de carbone XC-72 est en accord avec les distributions calculées par les immersions et par la fonction *ST-Gamma* (équation 58).

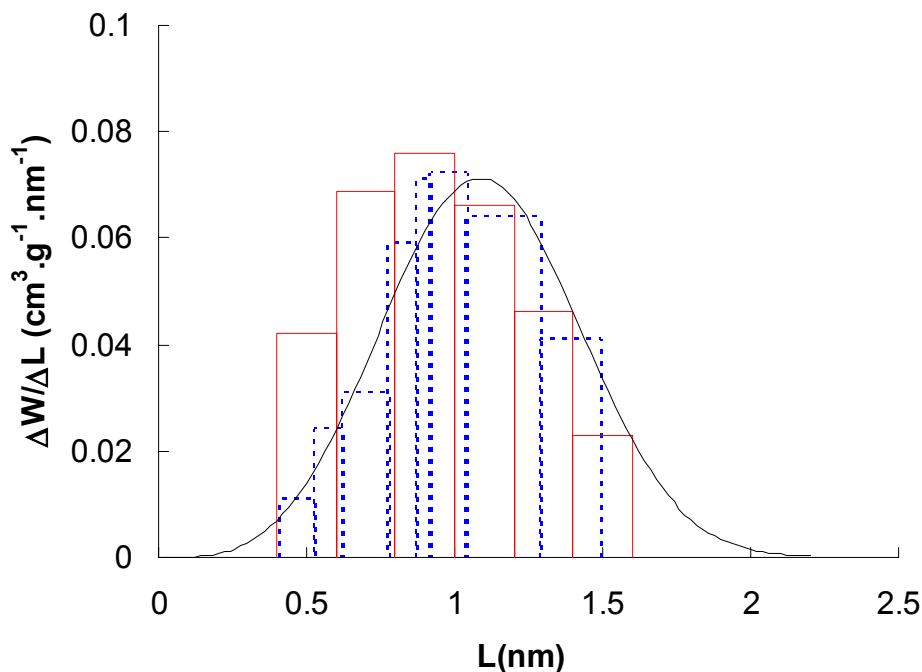


Figure 50 : Distribution de la taille des micropores du noir de carbone XC-72 par : simulation (—), immersion (---) et par ST-Gamma (courbe continue)

Dans le cas du XC-72-16, la distribution calculée par simulation montre un élargissement considérable par rapport à la distribution de départ (figure 51). A partir de ces histogrammes, on constate que l'activation a permis d'élargir la distribution de la microporosité mais sans apporter un grand changement à la largeur moyenne des pores. En effet, nous trouvons une valeur de 1.01 nm pour le XC-72 et 1.22 nm pour le XC-72-16 avec des volumes respectifs de $0.07 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et $0.155 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs obtenues par l'analyse DR. D'un autre côté, la comparaison des distributions montre que l'accord entre les simulation et les immersions se limite uniquement à la moitié de la distribution car les immersions ne peuvent pas fournir d'informations sur les pores au delà de 1.5 nm.

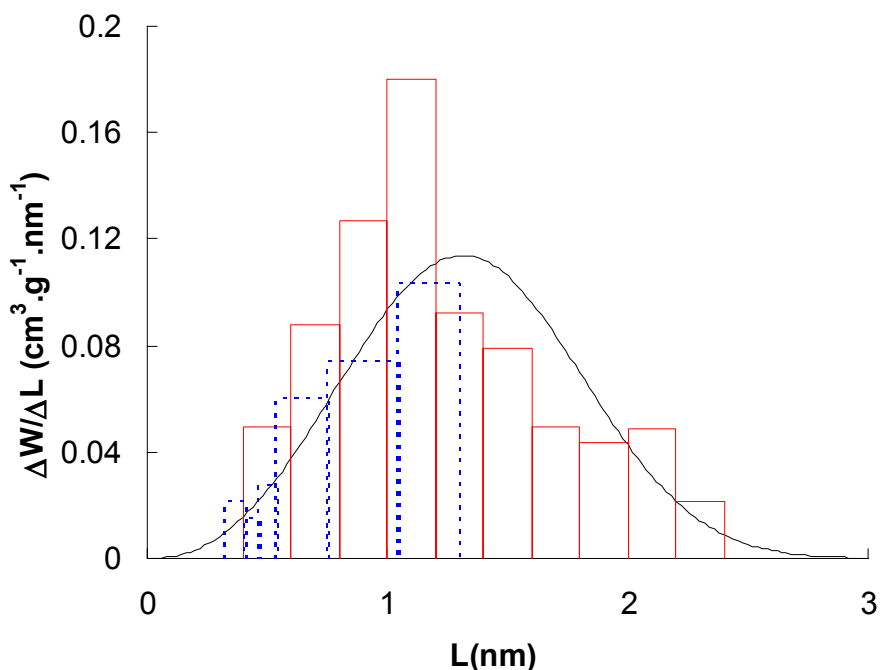


Figure 51: *Distribution de la taille des micropores sur le noir de carbone XC-72-16 par : simulation (—), immersion (---) et par ST-Gamma (courbe continue)*

En résumé, cette étude a montré que les noirs de carbones microporeux peuvent être caractérisés de la même manière que les charbons actifs. Par conséquent, les deux types de solides peuvent être traités comme une collection de pores en forme de fente avec la seule différence que, dans le cas des noirs de carbone microporeux, ces pores sont probablement disposés d'une manière plus régulière.

5. L'adsorption de l'eau

5.1. Introduction

Les isothermes d'adsorption de l'eau sur les charbons actifs sont différentes de celles d'autres adsorbats tels que le CO₂, le benzène ou d'autres vapeurs organiques. D'un point de vue qualitatif, l'adsorption de l'eau est différente de celle des molécules organiques pour deux raisons principales :

(a) l'interaction entre les molécules d'eau est beaucoup plus forte que l'interaction entre l'eau et la surface du carbone. Ce phénomène est inversé dans le cas des molécules organiques ;

(b) le phénomène d'adsorption est largement contrôlé par la formation de ponts hydrogène entre les molécules d'eau et les sites oxygénés de la surface.

Les charbons actifs sont préparés par un traitement thermique du matériau carboné en présence d'eau, d'oxygène ou de CO₂. Ceci conduit à la création de sites chimiques à la surface du charbon. On peut trouver des groupes essentiellement de type carboxyle, hydroxyle, quinone, lactone, peroxyde et aldéhyde [82]. L'adsorption de l'eau sur les charbons actifs commence donc par une adsorption sur ces sites et les molécules adsorbées deviennent à leur tour des sites d'adsorption secondaires, ce qui entraîne la formation d'agrégats de molécules d'eau qui se connectent entre eux et entraîne le remplissage des micropores [83,84].

En l'absence de ces sites de surface, l'isotherme de l'eau correspond à une isotherme de type V selon la classification IUPAC. Au fur et à mesure que la densité des sites augmente, l'isotherme change progressivement d'une isotherme de type V à une isotherme de type IV, ce qui augmente la compétitivité de l'eau par rapport à d'autres vapeurs organiques. Pour comprendre le mécanisme de l'adsorption de l'eau, il est donc nécessaire de comprendre d'un côté l'influence de la structure microporeuse et d'un autre côté celle des sites de surfaces.

Le travail présenté dans cette partie constitue la première étape d'une étude systématique basée sur les simulations numériques de Monte Carlo pour expliquer le rôle de la structure microporeuse sur le mécanisme d'adsorption de l'eau par les charbons actifs. Dans une étude future, nous tenterons d'expliquer le rôle des sites de surface dans ce mécanisme.

5.2. Calcul de l'isotherme d'adsorption de l'eau par une équation de Dubinin-Astakhov modifiée

Il a été montré par Stoeckli [85,5] que l'isotherme d'adsorption de l'eau peut être décrite par l'équation de Dubinin-Astakhov. Cette isotherme peut être considérée comme une somme d'isothermes de type I et de type V, toutes les deux satisfaisant le critère d'invariance de température pour E et n :

$$N_a = N_{ao}(I) \exp \left[- \left(\frac{A}{E_{H_2O}(I)} \right)^{n_1} \right] + N_{ao}(V) \exp \left[- \left(\frac{A}{E_{H_2O}(V)} \right)^{n_2} \right] \quad (63)$$

$N_{ao}(I)$ et $N_{ao}(V)$ sont les quantités adsorbées limites correspondant aux énergies caractéristiques $E_{H_2O}(I)$ et $E_{H_2O}(V)$. La validité de l'équation (63) a été vérifiée par le bon accord entre les valeurs d'enthalpie d'immersion expérimentales et celles calculées par l'équation (19). Il s'agit d'une conséquence directe de l'invariance de E et n avec la température et constitue un test de cohérence thermodynamique.

Comme nous l'avons signalé plus haut, le traitement subi par les charbons actifs a pour effet la création de différents types de sites de surface. Les interactions de l'eau avec ces sites sont des interactions spécifiques. Comme il a été montré par Stoeckli *et al* [86,87], ces sites contiennent principalement de l'oxygène [O]. Ils sont caractérisés par la technique de TPD (Temperature Programmed Desorption). Des groupes basiques [HCL] déterminés par un titrage à l'acide chlorhydrique, sont également présents mais ne dépassent pas 0.5 à 1 meq HCl/g, contrairement aux sites oxygénés ([O] peut atteindre 8-9 mmol/g). Dans une première approximation les groupes basiques sont considérés comme dépourvus d'oxygène mais leurs énergies d'interactions sont semblables à l'énergie moyenne d'interaction de l'oxygène avec les molécules d'eau [90]. Une étude effectuée sur 21 charbons différents a montré l'existence d'une corrélation entre les sites [O+HCl] déterminés par TPD et les enthalpies d'immersions dans l'eau et dans le benzène,

$$\Delta_i H(H_2O) = 0.21 \cdot \Delta_i H(C_6H_6) - 10(J.mmol^{-1})[O + HCl]_{TPD} \quad (64)$$

Ceci montre que le nombre de sites hydrophiles peut être estimé directement à partir des enthalpies d'immersion dans l'eau et dans le benzène,

$$[O + HCl]_{immersion} = \frac{[0.21 \cdot \Delta_i H(C_6H_6) - \Delta_i H(H_2O)]}{10J.mmol^{-1}} \quad (65)$$

Dans une étude récente, Stoeckli [85] a montré que la contribution de l'isotherme de type I correspond à des interactions spécifiques entre les molécules d'eau et les sites [O+HCl], pratiquement dans le rapport 1:1. L'énergie caractéristique qui correspond à ce premier régime peut être écrite sous la forme,

$$E_{H_2O}(I) = \beta_{H_2O}(I)E_o \quad (66)$$

où E_o est l'énergie caractéristique (référence C_6H_6) et $\beta_{H_2O}(I) = 0.29 \pm 0.02$. Cette valeur est proche du rapport des parachores de l'eau et du benzène qui est de 0.26.

En revanche, la contribution de l'isotherme de type V correspond simultanément à des interactions spécifiques et non-spécifiques et l'énergie correspondante s'écrit

$$E_{H_2O}(V) = \beta_{H_2O}(V)E_o \quad (67)$$

Contrairement au premier cas, $\beta_{H_2O}(V)$ varie avec le nombre de sites [O+HCl]. Une étude théorique basée sur 15 charbons différents a montré que ce coefficient peut être écrit sous la forme suivante :

$$\beta_{H_2O}(V) = \beta_{H_2O}^o(V) + \frac{5.75(kJ.mol^{-1})[O + HCl]_{TPD}}{E_o N_{ao}(H_2O)} \quad (68)$$

Dans cette expression, $\beta^{\circ}_{H_2O}(V) = 0.059 \pm 0.08$ est le coefficient d'affinité correspondant à l'adsorption de l'eau en l'absence d'interactions spécifiques (isotherme de type V pure).

Sur la base de ces observations, Stoeckli a suggéré une nouvelle expression pour l'adsorption de l'eau par les charbons actifs,

$$N_a = [O + HCl] \exp\left[-\left(\frac{A}{\beta_{H_2O}(I)E_o}\right)^{n1}\right] + (N_{ao}(H_2O) - [O + HCl]) \exp\left[-\left(\frac{A}{\beta_{H_2O}(V)E_o}\right)^{n2}\right] \quad (69)$$

A partir de cette équation, les isothermes d'adsorption de l'eau peuvent être estimées à partir des combinaisons des données structurales du charbon ($N_{ao}(H_2O)$, E_o) avec les données de la TPD ou des immersions.

La figure 52 montre l'accord entre l'isotherme expérimentale et l'isotherme calculée par la relation (69) dans le cas du charbon actif DCG5,

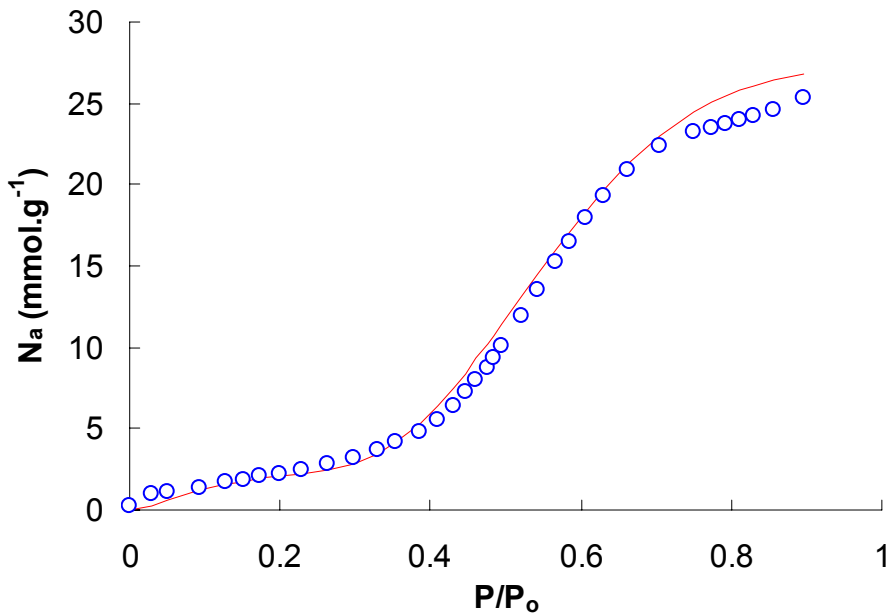


Figure 52 : Adsorption de l'eau sur le charbon actif DCG5 à 298K : isotherme calculée par l'équation (69) (—), isotherme expérimentale (○)

Dans le cas où $[O+HCl] = 0$, l'énergie de caractérisation de l'eau est :

$$E_{H_2O}(V) = 0.059E_o \quad (70)$$

Par conséquent, pour des charbons actifs qui ne possèdent pas de sites de surface, l'isotherme totale peut être écrite sous la forme d'une isotherme de type V pure,

$$N_a = N_{ao} \exp \left[- \left(\frac{A}{0.059.E_o} \right)^{n_2} \right] \quad (71)$$

Dans le cas du charbon actif CARBO-S, qui ne contient pratiquement pas de sites oxygénés, l'accord entre l'isotherme expérimentale et celle calculée par l'équation (71) est parfait.

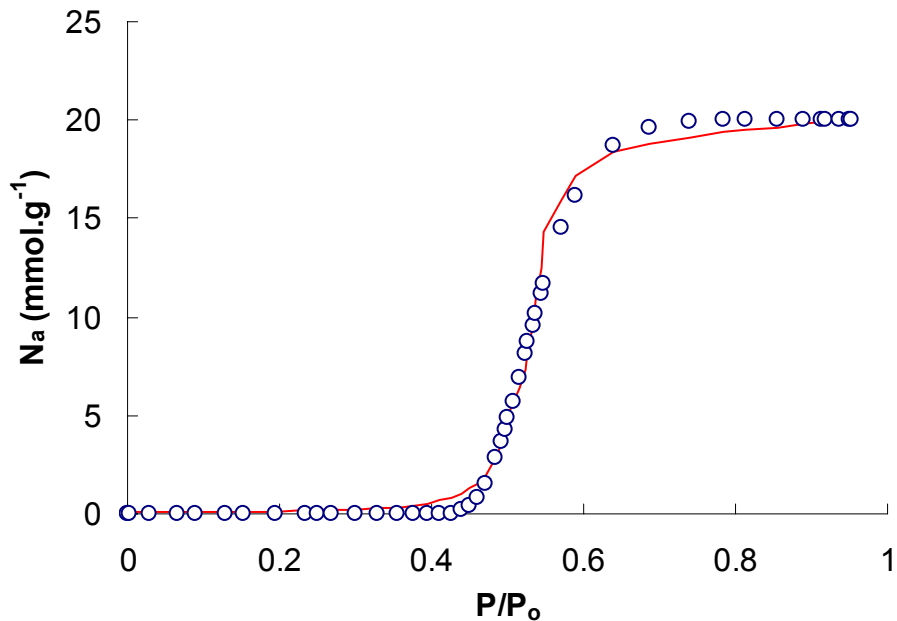


Figure 53 : Adsorption de l'eau sur le charbon actif CARBO-S à 298K : isotherme calculée par l'équation (71) (—), isotherme expérimentale (○)

5.3. Calcul de l'isotherme d'adsorption de l'eau par modélisation (type V pur) [88]

Les isothermes d'adsorption de l'eau dans des pores modèles (sans sites spécifiques) ont été calculées au moyen d'un programme conçu par Miguel Jorge (Université d'Edinbourg). Dans ce programme, la molécule d'eau est représentée par le potentiel SPC/E [89] avec les paramètres donnés par Berendsen *et al* [90]. Ce modèle comprend un site de Lennard-Jones placé sur l'atome d'oxygène plus trois charges ponctuelles (une charge négative pour l'oxygène et deux charges positives pour l'hydrogène). Les interactions électrostatiques entre les charges ont été calculées par la méthode de Heyes et Van Swol [91]. Le potentiel de Steele 10-4-3 (structure en feuillets de carbone) a été utilisé pour l'interaction entre les molécules d'eau et la surface du pore.

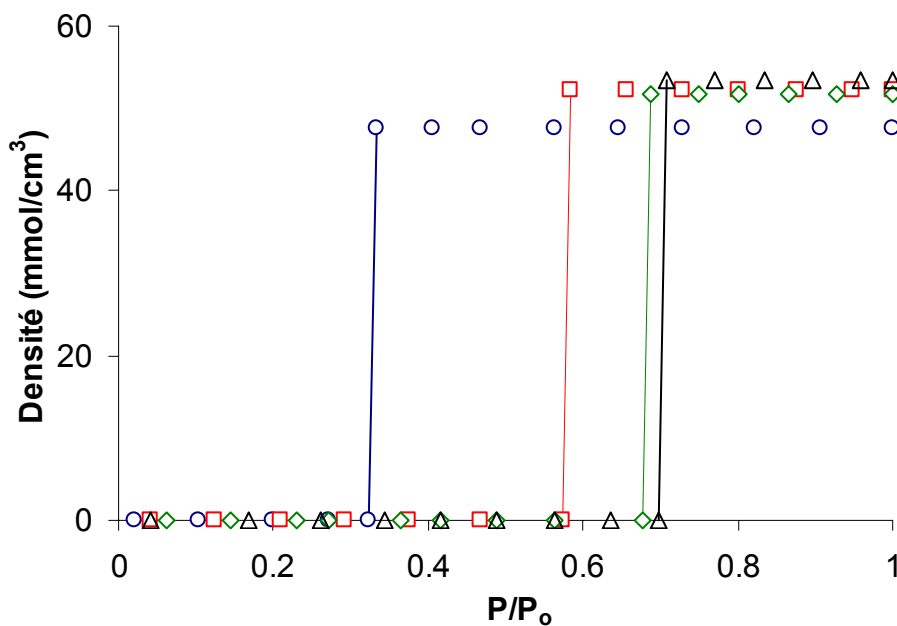


Figure 53: Isothermes modèles de l'eau à 293K dans des pores idéaux de largeur $L = 0.7\text{nm}$ (○), $L = 1\text{ nm}$ (□), $L = 1.3\text{ nm}$ (◇) et $L = 1.5\text{ nm}$ (△)

A l'aide de ce programme, nous avons calculé des isothermes d'eau à deux températures, 293 et 310 K, dans des pores modèles de largeurs comprises entre 0.4 et 2 nm. La figure ci-dessus montre quelques isothermes d'adsorption à 293 K. Nous

constatons que l'allure de l'isotherme est différente des isothermes de CO₂, ce qui est dû au fait que la surface du carbone pur est hydrophobe. A la pression de transition, les molécules d'eau coalescent, ce qui conduit au remplissage du pore. On parle alors d'une isotherme en escalier.

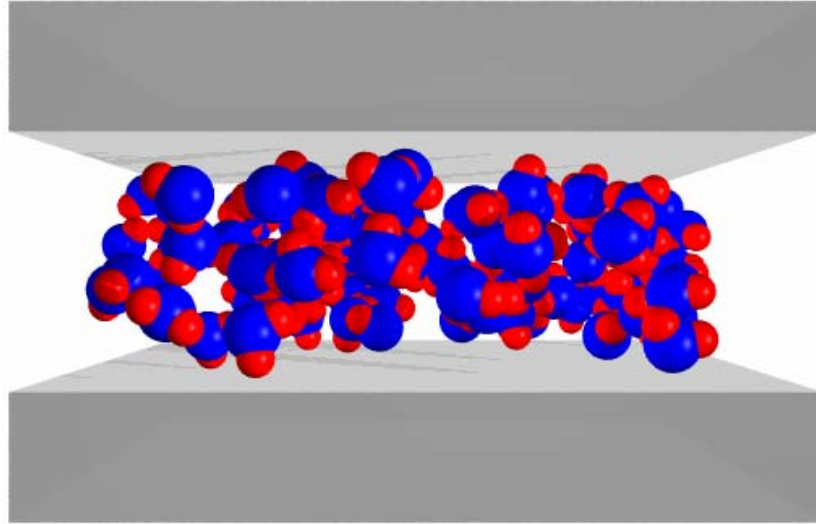


Figure 54: Molécules d'eau adsorbées à 293 K dans un pore modèle de largeur $L = 1.3\text{nm}$

Pour un carbone microporeux donné, l'isotherme d'adsorption totale a été recalculée à partir des isothermes individuelles (isothermes modèles) et de la fonction de distribution des pores dW/dL déterminée indépendamment. On a donc :

$$N_a(\text{mmol.g}^{-1}) = \sum_i \rho_i(\text{mmol.cm}^{-3}) \times V_i(\text{cm}^3.\text{g}^{-1}) \quad (72)$$

où ρ_i est la densité l'eau adsorbée dans un pore de largeur L_i et de volume V_i .

5.4. L'invariance de la température

Pour tester la validité de nos isothermes modèles, nous avons vérifié l'invariance de température des paramètres $E(\text{H}_2\text{O})$ et n d'isothermes totales à deux températures, 293K et 310K. Nous avons choisi deux fonctions de distributions formelles de type gaussien centrées autour de 1 nm avec un volume total de $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ (figures 55 et 56) et une largeur à mi-hauteur de 0.2 et 0.6 nm respectivement.

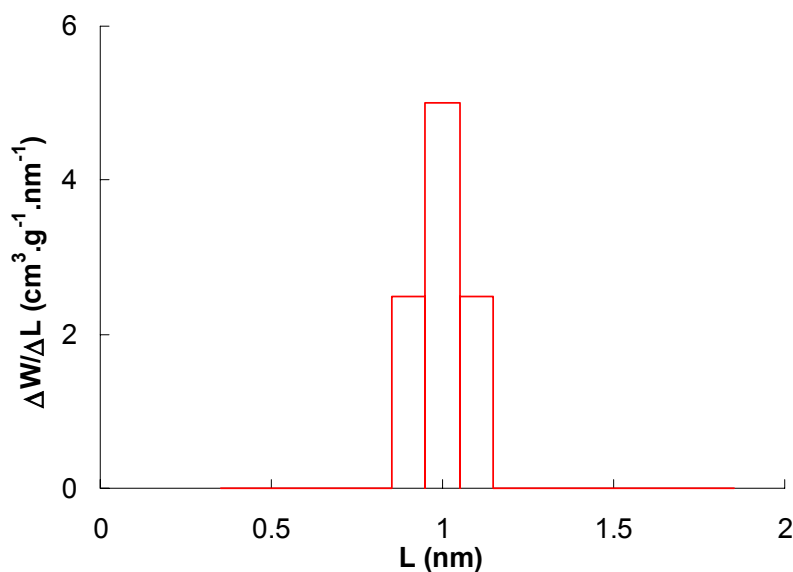


Figure 55: Fonction de distribution arbitraire centrée autour de 1nm avec une largeur à mi-hauteur de 0.2 nm et un volume total de $1 \text{ cm}^3/\text{g}$

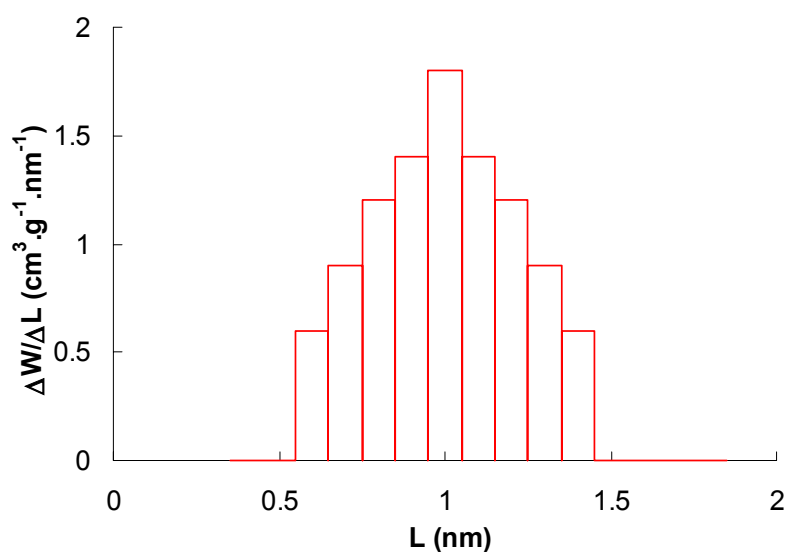


Figure 56: Fonction de distribution arbitraire centrée autour de 1nm avec une largeur à mi-hauteur de 0.6 nm et un volume total de $1 \text{ cm}^3/\text{g}$

La pondération des isothermes modèles de l'eau sur les deux distributions ci-dessus conduit à deux isothermes globales pour H₂O de type V, l'une à 293 K et l'autre à 310 K. la représentation logarithmique de ces deux isothermes, $\ln(N_a)$ en fonction de $A = RT \ln(P_o/P)$, correspond bien à l'équation de Dubinin-Astakhov comme le montrent sur les figures ci-dessous

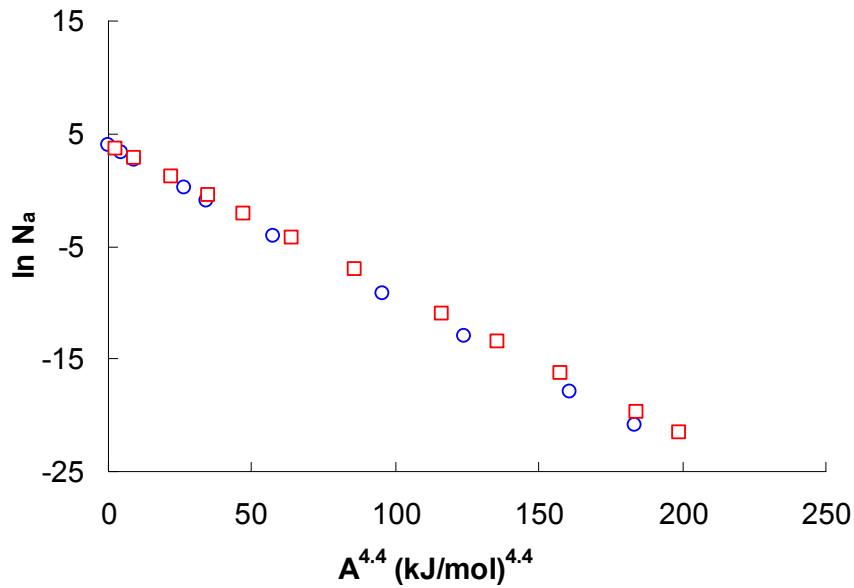


Figure 57: Représentation DA pour les isothermes totales de l'eau à 293K (□) et 310K (○) générées avec une distribution où $L = 1\text{nm}$ et $\sigma = 0.2\text{ nm}$

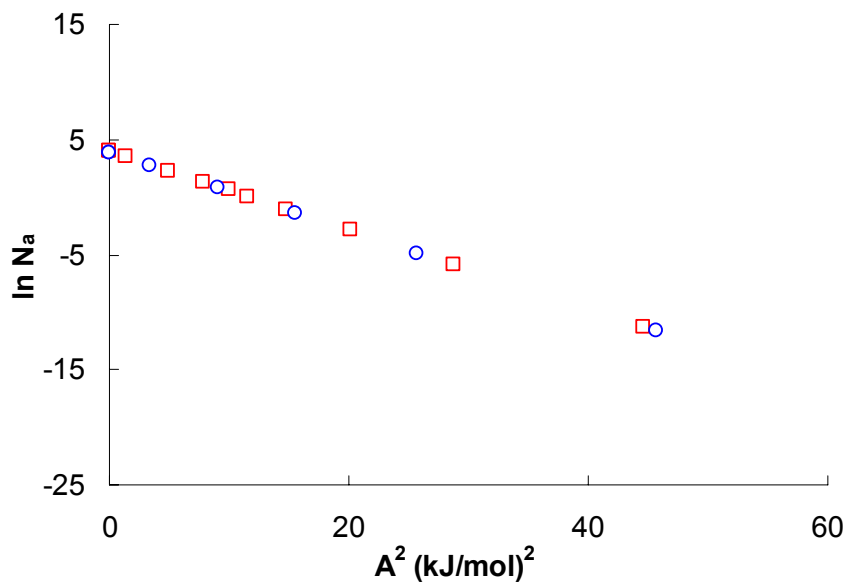


Figure 58: Représentation DA pour les isothermes totales de l'eau à 293K (□) et 310K (○) générées avec une distribution où $L = 1\text{nm}$ et $\sigma = 0.6\text{ nm}$

L'invariance de température illustré ci-dessus montre que les isothermes modèles de l'eau calculées par les simulations de Monte Carlo sont parfaitement décrites par la théorie de Dubinin, ce qui est en accord avec les travaux de Stoeckli *et al.* sur des isothermes d'adsorption expérimentales [89,92,92,93] .

5.5. Effet de la structure microporeuse sur l'isotherme d'adsorption de l'eau

Pour étudier l'effet de la structure des charbons actifs sur le comportement de l'isotherme d'adsorption de l'eau, nous avons simulé des distributions de microporosité variables sous la forme d'histogrammes avec des blocs de 0.1 nm centré autour de $L_0 = 0.6, 0.8, 1, 1.4$ et 1.6 nm. Les largeurs à mi-hauteurs varient de 0 à 0.6 nm. Toutes les distributions ont été normées à un volume de $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Nous avons ensuite utilisé les isothermes modèles de l'eau dans les pores idéaux pour calculer l'isotherme totale correspondante à chaque distribution. Cette isotherme, en escalier est lissée par une isotherme de type V, donnée par l'équation (71), on en déduit les paramètres n_2 et $E_{\text{H}_2\text{O}}(\text{V})$. Le résultat de cette analyse est résumé dans le tableau 9.

Comme le montre la figure (59), la forme de l'isotherme totale de l'eau dépend fortement de la position de la largeur moyenne L_0 de la distribution de la microporosité.. Les valeurs reportées dans le tableau 9 montrent que l'énergie $E_{\text{H}_2\text{O}}(\text{V})$ est inversement proportionnelle à la largeur moyenne L_0 . Cette observation est en accord avec le cas des adsorbats organiques [80].

D'autre part, la figure 60 montre que le changement de la largeur à mi-hauteur de la distribution affecte la pente de l'isotherme de type V (cette pente est une fonction de n). De plus, l'analyse du tableau 9 montre que l'indice n dépend uniquement de la valeur de la largeur à mi-hauteur. D'une manière qualitative, on arrive à la conclusion que l'exposant n_2 est directement lié à l'hétérogénéité de la distribution.

L (nm)	σ (nm)	E_{H_2O} (kJ.mol⁻¹)	n_2
0.5	0	3.49	-
0.5	0.2	4.05	6.9
0.6	0	3.23	-
0.6	0.2	3.5	6.2
0.8	0	2.13	-
0.8	0.2	2.51	6.1
0.8	0.4	2.64	3.5
1	0	0.88	-
1	0.2	1.43	6.1
1	0.4	1.59	3.4
1	0.6	1.64	2.14
1.4	0	0.4	-
1.4	0.2	0.88	6.7
1.4	0.4	0.98	3.6
1.4	0.6	0.9	2.9
1.6	0	0.4	-
1.6	0.2	0.88	6.4

Tableau 7: L'effet de la forme de la distribution de microporosité sur l'énergie $E_{H_2O}(V)$ et de l'indice n_2 .

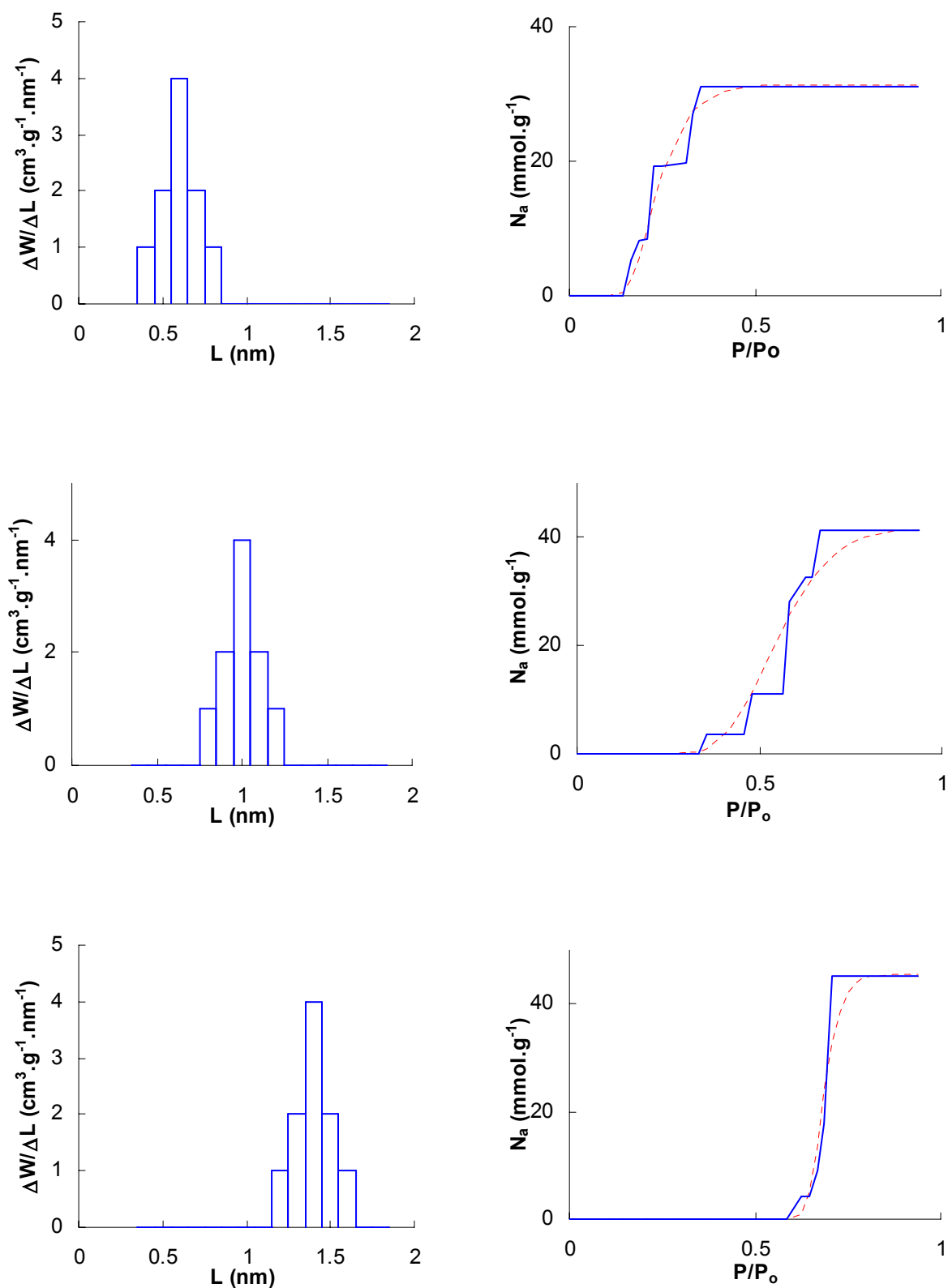


Figure 59 : Evolution de l'isotherme d'adsorption totale de l'eau à 293K en fonction de la largeur moyenne de la distribution de la microporosité

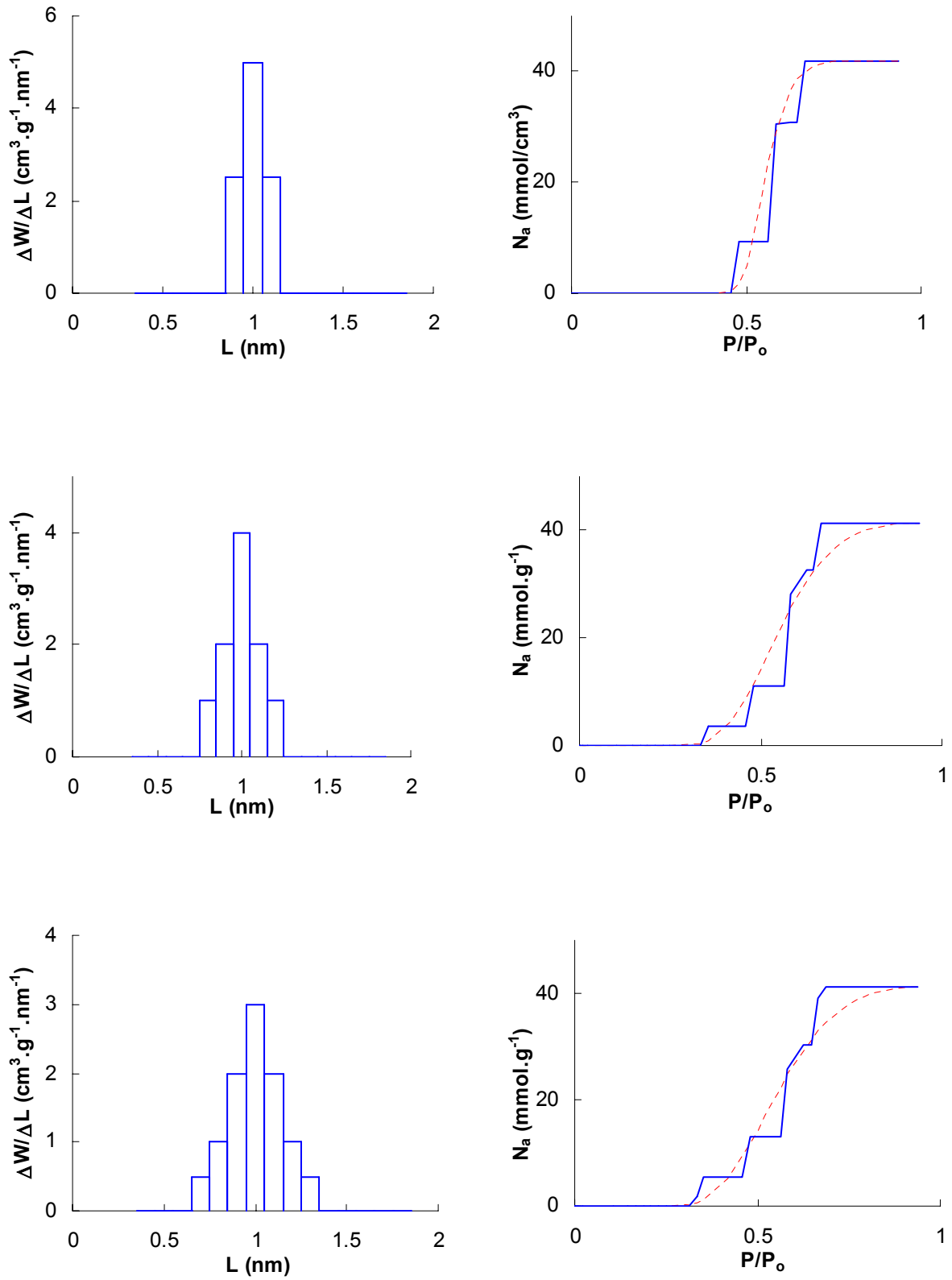


Figure 60 : Evolution de l'isotherme d'adsorption totale de l'eau à 293K en fonction de la largeur à mi-hauteur de la distribution de la microporosité

5.6. Comparaison entre les isothermes simulées et les isothermes expérimentales de type V

Dans cette section, nous présentons les résultats obtenus pour trois charbons actifs différents, CMS, DCG-5 et le CARBO-S. Ces solides ont été caractérisés de manière approfondie. Leurs distributions de microporosité ont été déterminées à partir des enthalpies d'immersion (DCG-5 et CARBO-S) et au moyen des isothermes de CO₂ à 273 K analysées avec les isothermes modèles (CMS). Le résultat de ces analyses est résumé dans le tableau ci-dessus

Charbon actif	$E_{H_2O(V)} \text{ model}$ (kJ.mol ⁻¹)	$\beta_{H_2O(V)} \text{ model}$	$n_2 \text{ model}$	$E_{H_2O(V)} \text{ exp}$ (kJ.mol ⁻¹)	$\beta_{H_2O(V)} \text{ exp}$	$n_2 \text{ exp}$
CARBO-S (293K)	3.9	0.157	5	1.45	0.06	6
CMS (293K)	1.89	0.072	3	1.54	0.078	5.6
DCG5 (293K)	1.6	0.075	2.8	1.25	0.08	2.5

Tableau 8: Comparaison entre les isothermes expérimentales de H₂O (293K) et les isothermes totales modélisées à l'aide des distributions $\Delta W/\Delta L$

Pour les solides CMS (figure 61) et DCG-5 (figure 62), l'isotherme simulée (en escalier) est en bon accord avec l'isotherme expérimentale de type V. En plus, les valeurs expérimentales de $E_{H_2O(V)}$ et n_2 sont en parfait accord avec les valeurs dérivées de la simulation (tableau 8).

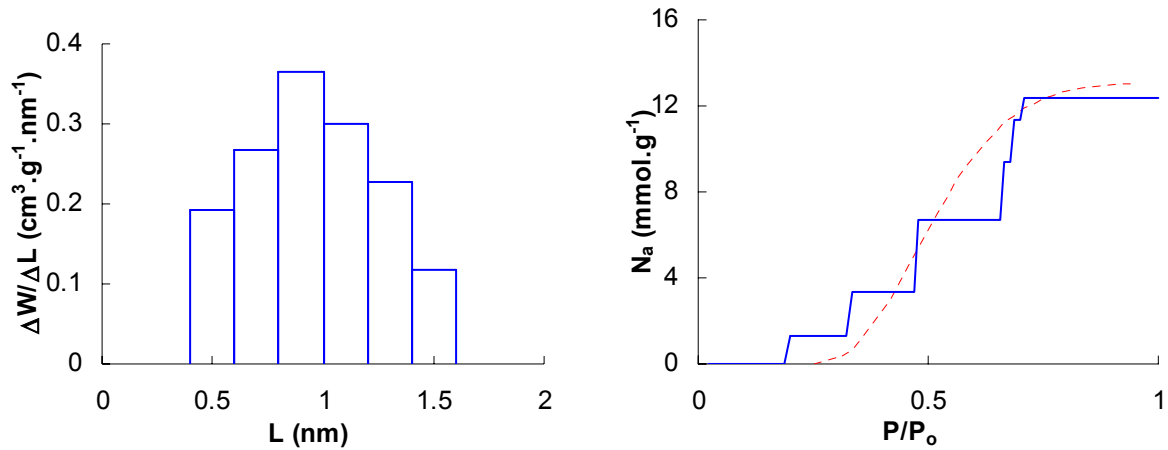


Figure 61 : Distribution de microporosité du charbon actif CMS (à gauche). Isotherme simulée (—) et isotherme de type V calculée à partir de l’isotherme expérimentale (---) (à droite)

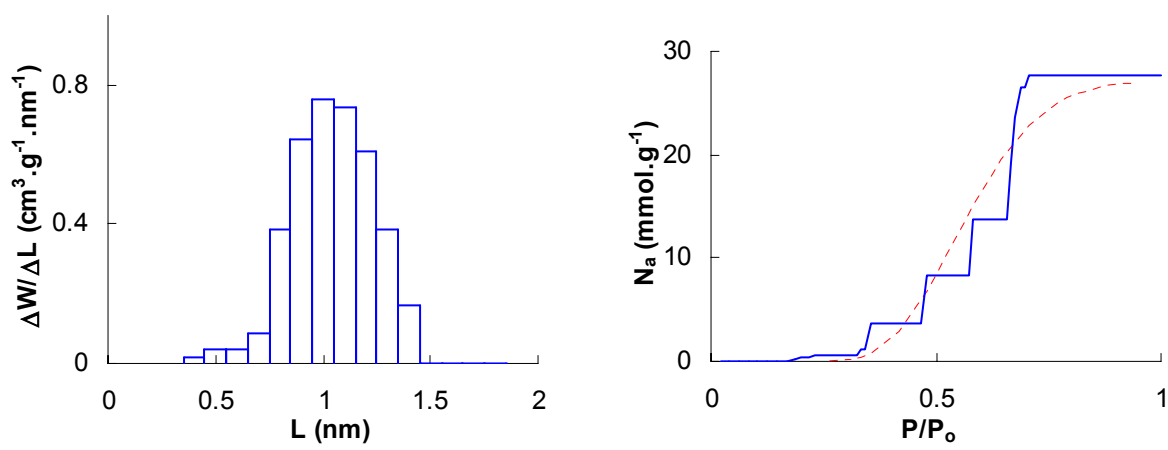


Figure 62 : Distribution de microporosité du charbon actif DCG-5 (à gauche). Isotherme simulée (—) et isotherme de type V calculée à partir de l’isotherme expérimentale (---) (à droite)

En revanche, dans le cas du charbon actif CARBO-S (figure 63), l’isotherme simulée est très différente de l’isotherme expérimentale. Comme le montre la distribution de la microporosité déterminée par les enthalpies d’immersion, ce charbon présente une grande contribution des pores en 0.4 et 0.6 nm. Ceci nous laisse à penser que les isothermes modèles de l’eau pour cette classe de pore ne correspondent pas à la réalité. En effet, la condensation dans cette classe de pores se produit à des pressions relatives

très basse, ce qui explique que le l'isotherme simulée est décalée vers les basses pressions par rapport à l'isotherme expérimentale.

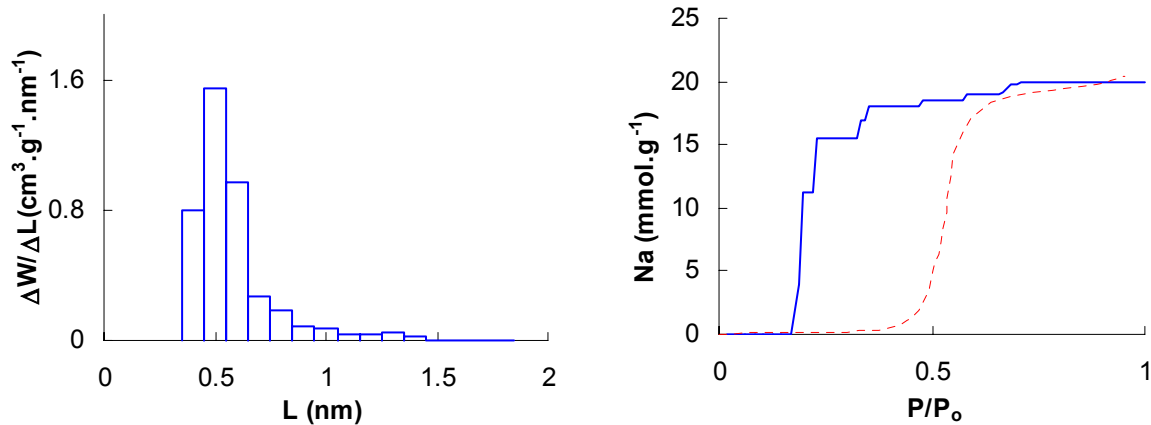


Figure 63 : Distribution de microporosité du charbon actif CARBO-S (à gauche). Isotherme totale de H₂O (293K) simulée (—) et isotherme expérimentale (---) (à droite)

Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'effet de la structure microporeuse d'un charbon actif sur l'adsorption de l'eau. Elle nous a permis également de constater que l'énergie $E_{\text{H}_2\text{O}}(\text{V})$ est inversement proportionnelle à la largeur moyenne des pores, comme dans le cas des molécules organiques. De plus, l'exposant n_2 de l'équation (71) est directement lié à l'hétérogénéité du système microporeux. Malheureusement, l'accord entre l'expérience et la modélisation est limité aux carbones avec des distributions dont la valeur moyenne se situe au-delà de 0.5-0.7 nm.

6. L'adsorption par les zéolithes

Nous présentons dans cette dernière partie un travail complémentaire effectué dans le cadre d'une étude antérieure sur l'adsorption du mélange 1,2-dichloroéthane (DCA) et 1-bromo,2-chloroéthane (BCA) sur la zéolithe ZSM-5 à 298K [94]. Les isothermes expérimentales ont été déterminées par Dr Bénédicte Garrot de l'Université de Bourgogne à Dijon (Thèse 2000). Le but de ce travail est de voir, dans quelle mesure

la simulation permet de prédire l'adsorption d'un mélange et par conséquent de vérifier la théorie MPD dans un autre contexte que celui des charbons actifs.

6.1. Prévision de l'adsorption de mélanges par simulation

Pour éviter des simulations très longues à équilibrer, nous avons considéré les molécules de 1,2-dichloroéthane (DCA) et 1-bromo,2-chloroéthane (BCA) comme des sphères de Lennard Jones, comme dans le cas du CO₂. Les paramètres, ε et σ des interactions gaz-gaz ont été calculés à partir de l'équation du deuxième coefficient du viriel :

$$B(T) = \left(\frac{N_{av}}{2} \right) \int_0^{\infty} \left[1 - \exp\left(\frac{-U(r)}{RT} \right) \right] 4\pi r^2 dr$$

où N_{av} est le nombre d'Avogadro et r la distance entre les centres des deux molécules.

Connaissant la forme analytique de $U(r)$ (équation 4), on peut évaluer ses paramètres principaux par la mise en équation de $B(T)$. Ceci conduit à calculer d'abord les paramètres ε et σ pour les deux molécules DCA et BCA. Les paramètres d'interactions mixtes ont été calculés à partir des règles de Berthelot. Ensuite, nous utilisons les isothermes individuelles expérimentales de chaque molécule pour calculer les paramètres d'interaction gaz-solide. Le résultat de ce lissage est donné sur les figures suivantes,

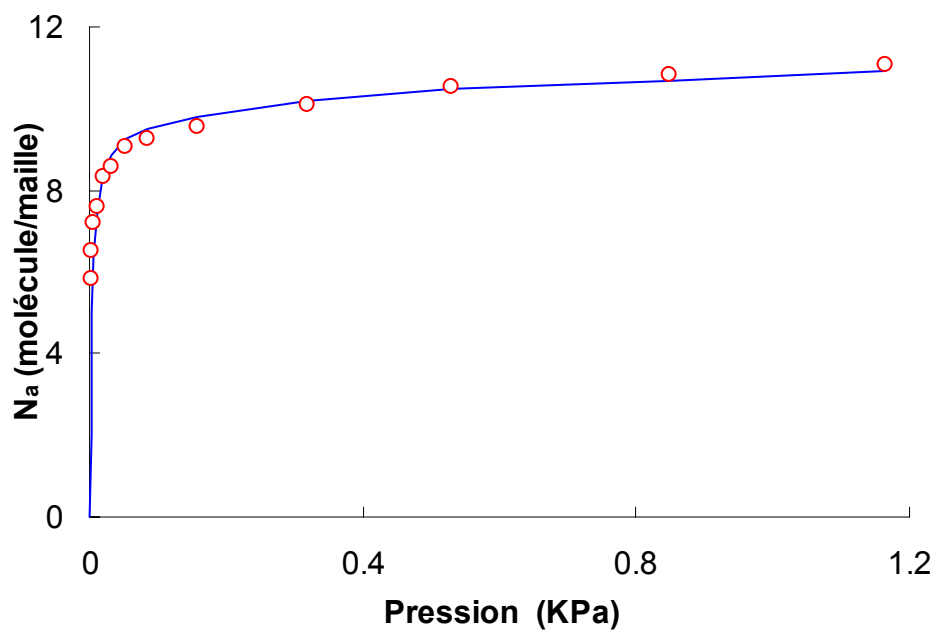


Figure 64 : Adsorption de 1,2-dichloroéthane (DCA) par la zéolithe ZSM-5 à 298K : expérience (—) et simulation (○)

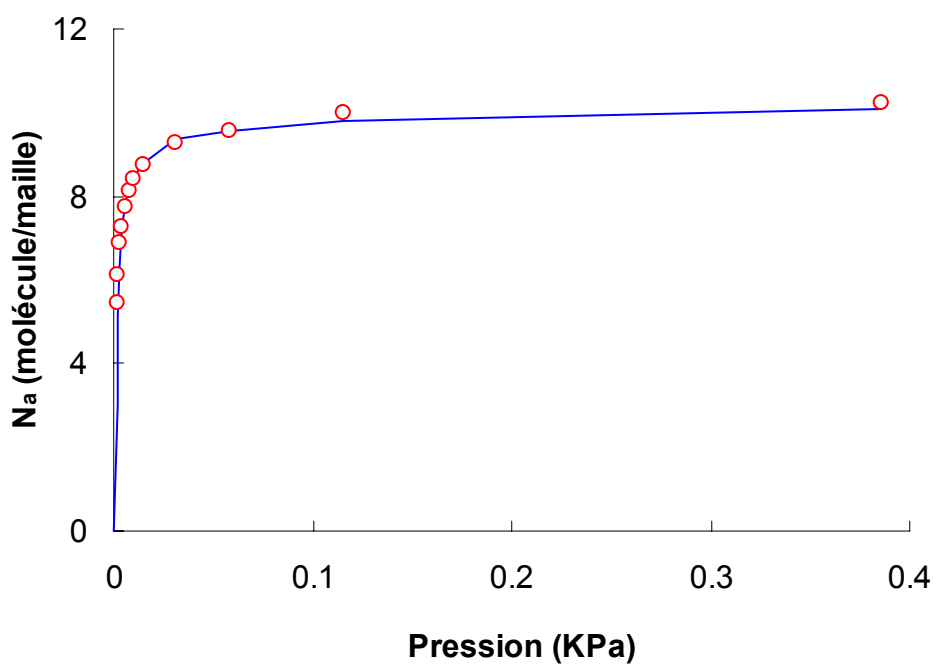


Figure 65 : Adsorption de 1-bromo,2-chloroéthane (BCA) par la zéolithe ZSM-5 à 298K : expérience (—) et simulation (○)

Après la validation des paramètres d'interaction gaz-gaz et gaz-solide, nous avons calculé des isothermes correspondant à trois mélanges différents. Nous présentons ici la comparaison entre les isothermes calculées par simulation et celles obtenues expérimentalement.

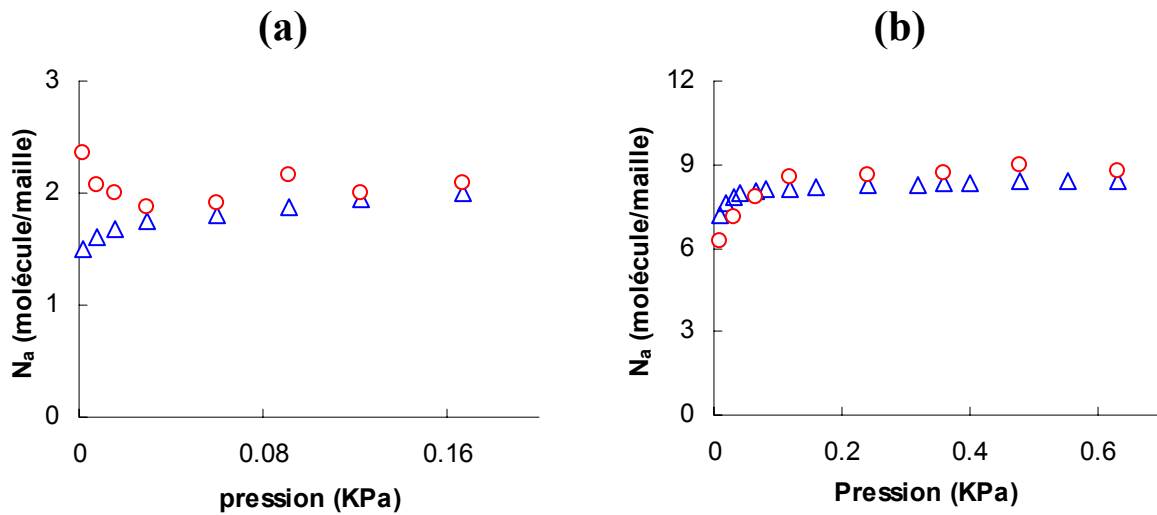


Figure 66 : Adsorption de 1,2-dichloroéthane DCA (a) et de 1-bromo,2-chloroéthane BCA (b) dans un mélange de 18 % de DCA : expérience (Δ) et simulation (\circ)

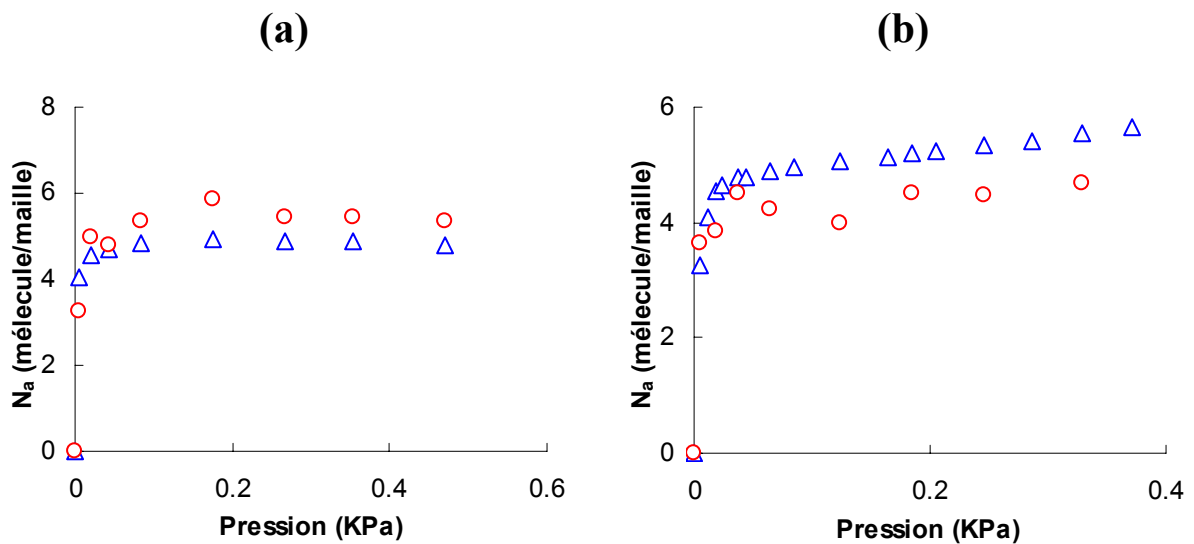


Figure 67: Adsorption du 1,2-dichloroéthane DCA (a) et de 1-bromo,2-chloroéthane BCA (b) dans un mélange de 54.6 % de DCA : expérience (Δ) et simulation (\circ)

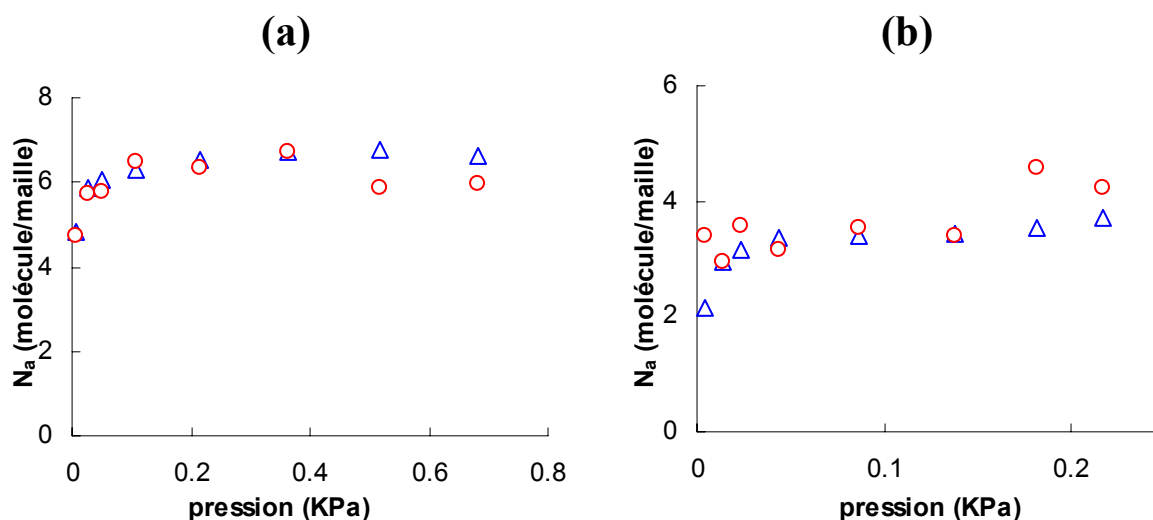


Figure 68: Adsorption de 1,2-dichloroéthane DCA (a) et 1-bromo,2-chloroéthane BCA (b) dans un mélange de 66.6 % de DCA : expérience (Δ) et simulation (○)

Les figures 66, 67 et 68 montrent que l'accord entre les simulations et l'expérience est acceptable. En plus, la connaissance des isothermes individuelles est suffisante pour déduire les paramètres d'interaction gaz-solide et par conséquent de prédire l'adsorption des mélanges.

6.2. Vérification de la théorie MPD

Avant de vérifier la théorie du Myers-Prausnitz-Dubinin (MPD) nous avons procédé à une analyse DA sur les deux isothermes individuelles pour calculer les paramètres requis dans l'équation (29). Le résultat de cette analyse est résumé dans le tableau ci dessous :

	1,2-dichloroéthane	1-bromo,2-chloroéthane
E (kJ.mol⁻¹)	20.55	19.2
n	8.9	9.7
Wo (cm³.g⁻¹)	0.127	0.137

Tableau 9 : Paramètres de l'analyse DA des isothermes de 1,2-dichloroéthane et 1-bromo,2-chloroéthane sur la zéolithe ZSM-5

Dans un premier temps, nous avons calculé la fraction molaire dans l'état adsorbé du 1,2-dichloroéthane (DCA) dans le mélange par simulation et nous l'avons comparé avec la fraction molaire obtenue expérimentalement. Le résultat est reporté sur la figure ci-dessous

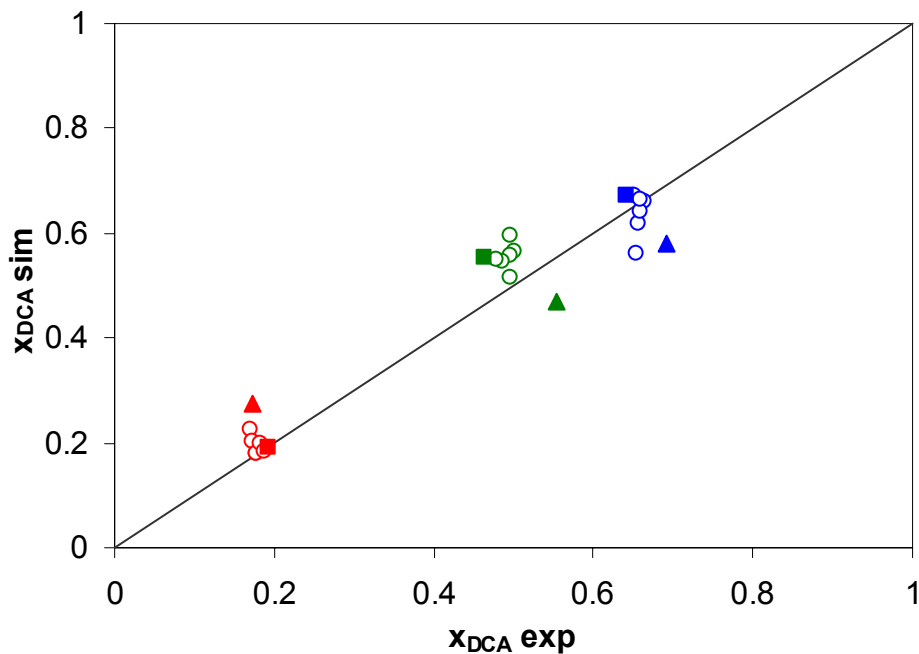


Figure 69 : Mélange DCA+BCA sur la zéolithe ZSM5 à 298K : comparaison des fractions molaires $x_{DCA\ sim}$ obtenues par simulations et expérimentales $x_{DCA\ exp}$ (données de B Garrot). Les symboles \square et Δ correspondent aux pressions totales du mélange binaire les plus élevées et les plus basses de chaque série.

Ensuite, nous avons utilisé les données du tableau 9 pour calculer des valeurs de $x_{DCA\ calc}$ à partir du modèle MPD (équation 29) et en se servant des coefficients

d'activité $\gamma_{LS}(DCA)$ et $\gamma_{LS}(BCA)$. Ces valeurs ont été comparées aux valeurs $x_{DCA\ sim}$ calculées, dans une étude séparée, pour des compositions entre 0.18 et 0.8, par simulation. Les coefficients d'activité dans la phase adsorbée ont été déterminées expérimentalement par G.Couderc [98].

La figure 70 montre le résultat obtenu pour la fraction molaire dans l'état adsorbé du 1,2-dichloroéthane calculée par MPD en fonction de celle calculée par simulation.

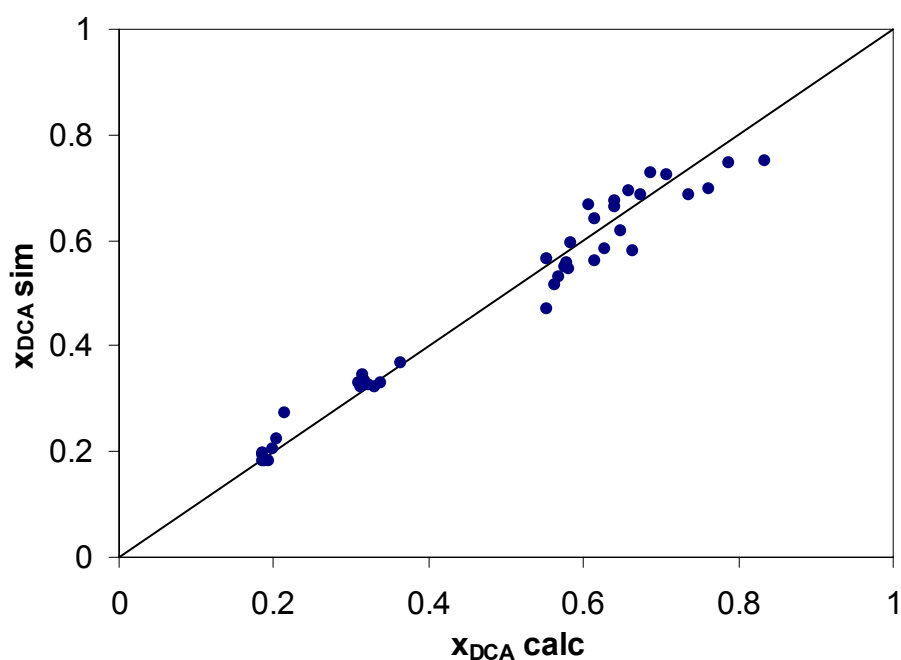


Figure 70 : Mélange DCA+BCA : fraction molaire adsorbée, calculée par le modèle MPD, en tenant compte des coefficients $\gamma_{LS}(DCA)$ et $\gamma_{LS}(BCA)$, en fonction de la fraction molaire utilisée dans des simulations indépendantes.

Ce résultat montre que pour les cinq mélanges simulés, le modèle MPD est applicable pour tous les taux de remplissage, à condition de tenir compte des coefficients d'activité. Cette approche nous a donc permis de vérifier la validité de ce modèle par des simulations de Monte Carlo.

Conclusions et perspectives

Les travaux décrits dans cette thèse apportent une nouvelle contribution à la recherche menée au laboratoire de Chimie-Physique concernant l'étude de l'adsorption physique par les solides microporeux et principalement les charbons actifs. Ils présentent une étude détaillée de l'adsorption par les solides microporeux en combinant des approches théorique et expérimentale.

Les techniques expérimentales n'étant pas suffisantes pour comprendre le phénomène de l'adsorption au niveau moléculaire, la simulation par la méthode de Monte Carlo est très utile dans ce domaine. C'est ainsi que nous avons consacré un chapitre de la partie théorique de ce travail pour expliquer les bases de cette technique et son application dans le cas de l'adsorption. Nous avons également tenté d'expliquer le mécanisme de l'adsorption des gaz dans les adsorbants microporeux en citant les différentes théories de la littérature. D'un point de vue général ce travail est divisé en trois parties principales :

L'adsorption du CO₂ à 273K

Dans un premier temps nous avons expliqué le choix de cette molécule et l'avantage de l'utiliser pour la caractérisation des charbons actifs. En effet, sa petite taille et sa pression de saturation assez élevée (3.5 MPa à 273K) permettent de voir la totalité de la structure interne de n'importe quel charbon. Nous avons ensuite expliqué comment calculer des isothermes d'adsorption dans des pores idéaux par la technique de Monte Carlo. Avant de calculer l'adsorption dans les pores, nous avons validé les paramètres d'interaction gaz-gaz et gaz-solide en comparant une isotherme de Monte Carlo sur une surface ouverte (un pore de 10nm) avec une isotherme expérimentale sur un noir de carbone bien caractérisé (Vulcan-3G à 273K). Un deuxième test pour valider ces isothermes modèles consiste à vérifier l'invariance de température de l'adsorption du CO₂ à deux températures, 273K et 293K. L'aspect général de la représentation DA de ces isothermes montre que les isothermes calculées par la méthode de Monte Carlo sont parfaitement décrites par la théorie de Dubinin.

Après le calcul des isothermes modèles, nous avons montré comment on peut les utiliser pour calculer la fonction de distribution de la taille des pores. Nous avons également montré comment déterminer ces distributions à partir de la technique d'enthalpies d'immersion ainsi que par la relation « ST-Gamma ».

Dans cette optique, nous avons caractérisé cinq charbons de différentes origines, CM, CAF-B, AGB, U-103 et KF1500. L'analyse des résultats obtenus confirme que les simulations numériques de Monte Carlo basée sur les isothermes de CO₂ à 273K donne une image satisfaisante de la distribution de la microporosité des charbons actifs moyennement et hautement activés. La comparaison des histogrammes calculés par simulation et ceux déterminés par les enthalpie d'immersion est une très bonne approche de validation de nos simulation et à notre connaissance aucun travail de la littérature n'as mentionné cette approche ce qui constitue l'originalité de notre travail.

Nous avons également pu mettre en évidence le phénomène de l'effet de porte rencontré sur certain charbons actifs en combinant l'adsorption du CO₂ à 273K et la calorimétrie d'immersion à 293K. En effet, la taille de la molécule de CO₂ lui permet de voir la totalité de la microporosité sans aucune construction et, par conséquent, la distribution calculée à partir des isothermes modèles CO₂ à 273K est une distribution réelle. En revanche, la technique des enthalpies d'immersion ne donne qu'une distribution apparente. Nous avons observé ce phénomène sur le charbon actif T-0 où nous avons constaté une grande différence entre la distribution calculée par les isothermes modèles et celle déterminée par les enthalpies d'immersion ce qui s'explique par le fait que les molécules possédant une largeur au dessus de 0.6 nm n'arrivent pas à entrer dans les micropores et par conséquent ne contribuent pas à l'enthalpie d'immersion. L'activation de ce charbon à 21% permet de supprimer partiellement l'effet de porte et finalement, son activation à 35% révèle la suppression complète de l'effet de porte et donne un bon accord entre les trois techniques.

Dans la dernière partie consacrée à l'adsorption du CO_2 à 273K, nous avons montré qu'il est possible de caractériser les noirs de carbones de la même manière que les charbons actifs. Ceci est dû au fait que les deux solides peuvent être considérés comme

une collection de micropores en forme de fente avec la seule différence que dans le cas des noirs de carbone microporeux, ces pores sont probablement disposés d'une manière plus régulière.

L'adsorption de l'eau

Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'effet de la structure microporeuse d'un charbon actif sur l'adsorption de l'eau. Elle nous a permis également de constater que l'énergie $E_{H_2O}(V)$ est inversement proportionnelle à la largeur moyenne des pores, comme dans le cas des molécules organiques. De plus, l'exposant n_2 de l'équation (71) est directement lié à l'hétérogénéité du système microporeux. Malheureusement, l'accord entre l'expérience et la modélisation est limité aux carbones avec des distributions dont la valeur moyenne se situe au-delà de 0.5-0.7 nm.

L'adsorption par les zéolithes

Dans la dernière partie de ce travail, nous avons présenté une étude de l'adsorption du mélange 1,2-dichloroéthane (DCA) et 1-bromo,2-chloroéthane (BCA) par des simulations de Monte Carlo. Les paramètres ϵ et σ correspondants aux interactions gaz-gaz ont été calculés à partir de l'équation du deuxième coefficient du viriel. En revanche, les paramètres d'interaction gaz-solide ont été calculés à partir des isothermes individuelles expérimentales de chaque adsorbat. Nous avons ensuite utilisé les simulations Monte Carlo pour calculer la fraction molaire adsorbée pour cinq mélanges différents. La comparaison de cette dernière avec la fraction molaire adsorbée calculé par le modèle MPD montre que ce modèle est applicable pour tous les taux de remplissage et, par conséquent, permet de le vérifier par des simulations Monte Carlo.

En perspectives, les bons résultats obtenus pour l'adsorption du CO_2 à 273K par les charbons actifs ainsi que les résultats de l'adsorption des mélanges par les zéolithes,

nous laisse penser qu'il serait intéressant de vérifier l'adsorption des mélanges par les charbons actifs et de voir jusqu'à quel point la simulation peut prédire l'expérience.

Dans le cas de l'adsorption de l'eau par les charbons actifs, notre étude a permis de comprendre l'effet de la structure microporeuse sur ce mécanisme. Une étude ultérieure permettra de comprendre l'effet des groupes de surface sur l'isotherme d'adsorption de l'eau.

Bibliographie

-
- [1] S. Brunauer, « The adsorption of gases and vapours ». Oxford University Press. (1944).
- [2] International Union of Pure and Applied Chemistry, *Pure and Appl Chem*, **57**, 603, (1985).
- [3] H. Jankowska, A. Swiatkowski and J. Choma; «Active Carbon». Military Technical Academy, Warsaw, Poland, (1991).
- [4] F. Stoeckli, L. Currit, A. Laederach, T. A. Centeno; *J. Chem. Soc. Faraday Trans* ; **90** , 3689, (1994).
- [5] F. Carrasco-Marin, A. Mueden, T. A. Centeno, F. Stoeckli, C. J. Moreno-Castilla *J. Chem. Soc. Faraday Trans*; **93**, 2211, (1997).
- [6] « Introduction à la thermodynamique chimique (deuxième édition) ».F. Stoeckli, Novembre (1975).
- [7] G. M. Davies and N. A. Seaton; *Langmuir*, **15**, 6263, (1999).
- [8] M. V. Lopez-Ramon, J. Aiello, T. J. Bandosz, and N. A. Seaton; *Langmuir*, **13**, 4435, (1997).
- [9] Steel, W. A. « The interaction of gases with solid surfaces »; Pergamon : Oxford, (1974).
- [10] F. Stoeckli ; *Carbon*, **28**, 1, (1990).
- [11] T. Wigmans ; *Carbon*, **27**, 13, (1989).
- [12] Internet: Site de l'international zeolite Association :
www.iza.ethz.ch/IZA/index.html
- [13] Y. Huang, E. A. Havenga; *J. Phy. Chem. B*, **104**, 5084, (2000).

-
- [14] Proceeding of the International Symposium on Surface Area Determination, School of Chemistry, University of Bristol, U.K, (1969).
- [15] R. C. Bansal, J. B. Donnet, F. Stoeckli, «Active Carbon», Marcel Dekker, New York, (1988).
- [16] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*; **40**, 1361, (1918).
- [17] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309, (1938).
- [18] M. Polanyi, *Deut. Physik. Ges.*, **16**, 1012, (1914); *ibid*, **18**, 55, (1920); *Z. Electrochem*, **26**, 370, (1920); *Z. Physik*, **2**, 111, (1920).
- [19] D. Hugi-Cleary, F. Stoeckli, *Carbon*, **38**, 1309, (2000).
- [20] M. M. Dubinin, E. D. Zaverina and L. V. Radushkevich, *Zh. Fiz. Khim*, **21**, 1351, (1947).
- [21] M. M. Dubinin and E. D. Zaverina, *Zh. Fiz. Khim.*, **21**, 1373, (1947).
- [22] M. M. Dubinin and V. A. Astakhov, *Izvest. Akad. Nauk SSSR*, **11**, 5, (1971).
- [23] F. Stoeckli, A. Lavanchy, D. Hugi-Cleary; In: Meunier F Editor, «Fundamentals of Adsorption. FOA-6», Paris : Elsevier, 75-80, (1998).
- [24] M. M. Dubinin and V. V. Serpinski; *Carbon*, **19**, 402, (1981).
- [25] F. Stoeckli, T. Jakubov and A. Lavanchy; *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **90**, 783, (1994).
- [26] B. P. Bering , V. V. Serpinski and S. I. Surinova; *Dokl. Akad. Nauk, SSSR*, **153**, 129, (1963).
- [27] B. P. Bering and V. V. Serpinski; *J. Phys. Chem*, **26**, 877, (1952).
- [28] A. L. Myers and J. M. Prausnitz; *AIChE J*, **11**, 121, (1965).

-
- [29] D. P. Valenzuela and A. L. Myers; «Adsorption Equilibrium Data Handbook», Prentice Hall, New York, (1989).
- [30] D. P. Valenzuela and A. L. Myers; «Adsorption Equilibrium Data Handbook»
- [31] J. M. Honig and L. H. Reyerson; *J. Phy. Chem*, **56**, 140, (1952).
- [32] D. Wintgens, A. Lavanchy and F. Stoeckli; *Adsorp. Sci. Technol* , **17**, 761, (1999).
- [33] D. Frenkel, B. Smit « Understanding Molecular Simulation : from Algorithms to Applications », Academic Press, (1996).
- [34] M. P. Allen, D. J. Tildesley « Computer Simulation of Liquids » Oxford Science Publications, (1986).
- [35] C. Ngo, H. Ngo; «Physique statistique à l'équilibre et hors équilibre», (1984).
- [36] M. J. Bojan and W. A. Steele; *Carbon* **36**, 10, 1417, (1998).
- [37] G. M. Davies, N. A. Seaton, *Carbon* **36**, 10, 1473, (1998).
- [38] F. Stoeckli, D. Hugi-Cleary, T. A. Centeno; *J. Eur. Cer. Soc*, **18**, 1177, (1998).
- [39] V. Gusev, J. O'Brien; *Langmuir*, **13**, 2822, (1997).
- [40] D. H. Everett, J. C. Powl; *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **72**, 619, (1976).
- [41] W. R. Innes, J. Fryer, F. Stoeckli; *Carbon*, **27**, 71, (1989).
- [42] J. W. McBain and A. M. Bakr; *J. Amer. Chem. Soc*, **48**, 690, (1926).
- [43] W. Hemmiger and G. Hohne; « Calorimetry », Verlag Chemie, Weinheim, (1984).
- [44] S. J. Gregg, K. S. W. Sing; «Adsorption, Surface Area and Porosity», 2nd edition, Academic Press : London, (1982).

-
- [45] N. Setoyama, M. Ruike, T. Kasu, T. Suzuki, K. Kaneko; *Langmuir*, **9**, 2612, (1993)
- [46] J. Garrido, A. Linares-Solano, J. M. Martin-Martinez, M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, R. Torregrosa; *Langmuir*, **3**, 76, (1987).
- [47] H. Kuwabara, T. Suziki, K. Kaneko ; *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **87**, 1915, (1991).
- [48] D. Carola-Amoros, J. Alcaniz-Monge, and A. Linares-Solano; *Langmuir*, **12**, 2820, (1996).
- [49] A. Guillot, F. Stoeckli, Y. Bauguil; *Adsorpt. Sci. Technol*, **18**, 1, (2000).
- [50] F. Rodriguez-Reinoso, A. Linares-Sabio ; Thrower P Editor, «Chemistry and Physics of carbons», New York: Marcel Dekker, **21**, 21, (1989).
- [51] A. Marcilla-Gomis, A. N. Garcia-Cortes, J. M. Martin- Martinez ; *Carbon* **34**, 1531, (1996).
- [52] M. M. Dubinin; *Chem. Rev*, **60**, 235, (1960).
- [53] S. Ozawa, S. Kusini, Y. Ogino ; *J. Colloid and Interface Sci*, **56**, 83, (1976).
- [54] N. A. Seaton, J. P. R. B. Walton and N. Quirke; *Carbon* **27**, 6, 853, (1989).
- [55] J. P. R. B. Walton and N. Quirke; *Chem. Phys. Lett*, **129**, 382, (1986).
- [56] V. Y. Gusev, J. A. O'Brien and N. A. Seaton; *Langmuir*, **13**, 2815, (1997).
- [57] S. Samios, A. K. Stubos, N. K. Kanellopoulos, G. K. Papadoploulos, D. Nicholson, F. Rigas. In : Meunier F Editor, «Fundamentals of Adsorption. FOA-6», Paris : Elsevier ,605, (1998).
- [58] S. Samios, A. K. Stubos, N. K. Kanellopoulos, R. F. Cracknell, G. K. Papadopoulos, D. Nicholson; *Langmuir* **13**, 2795, (1997).

-
- [59] K. T. Thomson, K. Gubbins; *Langmuir* **16**, 5761, (2000).
- [60] P. J. M. Carrott, M. M. L. Ribiero-Carrott, T. Mays. In : Meunier F Editor, «Fundamentals of Adsorption. FOA-6», Paris : Elsevier, 677, (1998).
- [61] T. Ohba, T. Suzuki, K. Kaneko; *Carbon* **38**, 1892, (2000).
- [62] W. A. Steele; *Surf. Sci.* **36**; 317, (1973).
- [63] M. Heuchel, G. M. Davies, E. Buss and N. A. Seaton; *Langmuir* **15**, 8695, (1999).
- [64] D. Nicholson; *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **92** (1), 1, (1996).
- [65] K. Kaneko, R. F. Cracknell, D. Nicholson; *Langmuir* **10**, 4606, (1994).
- [66] A. Guillot, F. Stoeckli; *Carbon* en press.
- [67] G. F. Miller In «Numerical Solution of Integral Equations»; Oxford, **13**, 175, (1974).
- [68] B. McEnaney, T. J. Mays and P. D. Causton; *Langmuir* **3**, 695, (1987).
- [69] S. Sircar; *J. Colloid. Interface. Sci.*, **98**, 306, (1984).
- [70] G. F. Cerofolini; *Thin Solid Films*, **23**, 129, (1974).
- [71] F. Kraehenbuehl, H. F. Stoeckli, A. Addoun, P. Ehrburger and J. B. Donnet ; *Carbon* **24**, 483, (1989).
- [72] H. F. Stoeckli, *Carbon* **27**, 962, (1989).
- [73] J. H. De Boer, B. G. Linsen, T. Van der Plas, G. J. Zondervan; *J. Catalysis*, **4**, 649, (1965).
- [74] P. J. M. Carrott, R. A. Roberts, K. S. W. Sing; *Carbon* **25**, 59, (1987).
- [75] A. Guillot, F. Stoeckli; *Carbon* **39**, 2059, (2001).
- [76] F. Stoeckli, A. Guillot, A. Slasli, D. Hugi-Cleary; *Carbon* **40**, 383, (2002).

-
- [77] F. Stoeckli, A. Guillot, D. Hugi-Cleary, A. Slasli; *Carbon* **38**, 929, (2000).
- [78] F. Stoeckli, A. Slasli, A. Guillot, D. Hugi-Cleary; *Microporous and Mesoporous Materials* **51**, 197, (2002).
- [79] F. Stoeckli, D. Huguenin, A. Laederach; *Carbon* **32**, 1359, (1994).
- [80] F. Stoeckli, A. Guillot, A. Slasli, D. Hugi-Cleary; *Carbon* **40**, 211, (2002).
- [81] A. Guillot, F. Stoeckli, Y. Bauguil; *Adsorpt. Sci. Technol* **18**, 1, (2000).
- [82] H. P. Bohm; *Carbon* **32**, 759, (1994).
- [83] M. M. Dubinin ; *Carbon*, **18**, 355, (1980).
- [84] M. M. Dubinin, V. V. Sherpinsky; *Carbon* **19**, 402, (1981).
- [85] F. Stoeckli, *Carbon* **40**, 969, (2002).
- [86] F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin, V. Lopez-Ramon; *Carbon*, **39**, 2235, (2001).
- [87] F. Stoeckli, A. Lavanchy ; *Carbon* **38**, 475, (2000).
- [88] A. Slasli, M. Jorge, F. Stoeckli, N. Seaton; *Carbon*, in press (2003).
- [89] M. Jorge, N. A. Seaton; *Molec. Phys*, in press (2002).
- [90] H. J. C. Brendsen, J. R. Grigera, T. P. Straatsma; *J. Phys. Chem* **91**, 6269, (1987).
- [91] D. M. Heyes, F. J. Van Swol; *Chem. Phys* **75**, 5051, (1981).
- [92] F. Stoeckli, T. S. Jakubov, A. Lavanchy; *J. Chem. Soc. Faraday Trans* **90**, 783, (1994).
- [93] F Stoeckli; *Adsorpt. Sci.Tech* **10**, 3, (1993).
- [94] B. Garrot, G. Couderc, M. H. Simonot-Grange, F. Stoeckli; *Microporous and Mesoporous Materials* **52**, 199-206, (2002).

Les références [76], [77], [78] et [80] sont reproduites aux pages suivantes (publications)