

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

THÈSE PRÉSENTÉE À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX
OFFERT EN EXTENSION PAR L'INSTITUT NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

PAR
EGE DUNDAR

MODÉLISATION PAR LA THÉORIE DU POTENTIEL DES PROCESSUS
D'ADSORPTION DANS LES MATÉRIAUX MICROPORÉUX

JUIN 2014

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

Cette thèse a été dirigée par :

<u>Richard Chahine, Ph. D.</u>	<u>UQTR</u>
Directeur de recherche	Institution à laquelle se rattache l'évaluateur
<u>Pierre Bénard, Ph. D.</u>	<u>UQTR</u>
Codirecteur de recherche	Institution à laquelle se rattache l'évaluateur

Jury d'évaluation de la thèse :

<u>Jacques Goyette, Ph. D.</u>	<u>UQTR</u>
Prénom et nom, grade	Institution à laquelle se rattache l'évaluateur
<u>Pierre Bénard, Ph. D.</u>	<u>UQTR</u>
Prénom et nom, grade	Institution à laquelle se rattache l'évaluateur
<u>Renju Zacharia, Ph. D.</u>	<u>UQTR</u>
Prénom et nom, grade	Institution à laquelle se rattache l'évaluateur
<u>Michel Latroche, Ph. D.</u>	<u>Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est</u>
Prénom et nom, grade	Institution à laquelle se rattache l'évaluateur
<u>Pascal Tessier, Ph. D.</u>	<u>Air Liquide</u>
Prénom et nom, grade	Institution à laquelle se rattache l'évaluateur

Résumé

Alors que les données expérimentales d'adsorption de gaz à une seule composante sont disponibles dans la littérature, celles pour les mélanges de gaz, plus particulièrement sur les nouveaux matériaux nanoporeux comme les composés métalllo-organiques (MOFs), sont plutôt rares. Ceci est principalement dû au fait que les manipulations expérimentales impliquant l'équilibre d'adsorption des mélanges gazeux aux compositions variables sont onéreuses autant en termes de temps que de coût et requièrent des équipements spécialisés tels que des systèmes d'échanges d'isotopes. Ainsi, les modèles théoriques capables de prédire les propriétés à l'équilibre de processus d'adsorption de gaz et de mélanges de gaz sur divers matériaux poreux sont devenus de précieux outils pour la conception de systèmes adsorptifs puisqu'ils permettent une caractérisation précise de ces derniers sans avoir besoin de faire des manipulations expérimentales extensives. Notre objectif principal est donc de développer la capacité de prédire, à l'aide d'un modèle théorique, diverses caractéristiques du phénomène d'adsorption comme l'adsorption en excès, l'adsorption absolue et la chaleur isostérique pour des gaz et des mélanges de gaz réels, à partir d'un minimum de données expérimentales, pour des plages étendues de pressions et de températures.

La théorie du potentiel (MPTA) est une approche thermodynamique permettant de modéliser l'adsorption de mélanges de gaz réels à partir de données expérimentales des gaz purs les constituant. Dans le cadre de cette thèse, nous avons modifié un des potentiels fluide-solide pouvant être utilisés par cette approche, le potentiel de Dubinin-Radushkevich-Astakhov (DRA), afin de modéliser sur du charbon activé l'adsorption de l'hydrogène. Cette modification était nécessaire dû à la température critique très basse de l'hydrogène, impliquant pour ce gaz une possibilité d'état supercritique et d'adsorption sur un vaste intervalle de températures (33 K - 298 K). Le résultat de cette modification a permis une réduction de près de 50 % de l'erreur-type de l'estimation entre les données expérimentales et les prédictions de notre modèle modifié. Nous avons aussi pu étudier les profils de propriétés thermodynamiques de l'hydrogène telle que la densité de la phase adsorbée à l'intérieur du micropore de l'adsorbant, quantité difficilement accessible sur de vastes plages de températures ou de pression à l'aide d'une approche purement analytique. Ceci nous a permis de constater qu'à de très basses températures (sous 50 K), la pression adsorbée de l'hydrogène pouvait atteindre la pression de sublimation près de la paroi de l'adsorbant, conférant au gaz des propriétés se rapprochant de celles du solide. Nous avons également vérifié la performance de deux équations d'état, celle du NIST et celle de Soave-

Redlich-Kwong sur la précision des régressions du MPTA, de même que celle d'un potentiel d'interaction adsorbat-adsorbant supplémentaire, le potentiel 10-4-3 de Steele. De plus, la modélisation de l'adsorption du méthane et de l'azote sur deux charbons activés a été effectuée. (Chapitre 2)

Nous avons vérifié la capacité du modèle MPTA-MDP à prédire les isothermes expérimentales d'adsorption en excès de l'hydrogène pour trois MOFs prototypiques sur deux intervalles de température : 30 K - température-pièce (RT) pour MOF-5 et 77 K - RT pour MOF-5, Cu-BTC et MIL-101. De plus, nous avons comparé ces résultats à ceux obtenus par deux autres modèles théoriques d'adsorption couramment utilisés dans le contexte du stockage de gaz, soit Unilan et le modèle DA modifié. Il a été trouvé que la performance de chaque modèle dépend de la largeur et de l'hétérogénéité énergétique des pores de l'adsorbant. Par exemple, le modèle Unilan, dû à sa façon homogène de traiter l'énergie d'adsorption entre l'adsorbat et les sites actifs du solide poreux, caractérise adéquatement l'adsorption d'hydrogène dans le MOF-5, qui possède de larges pores à une seule dimension de cage, alors que les modèles DA modifié et MPTA-MDP performent mieux sur des adsorbants possédant des pores avec une distribution variée d'énergie d'adsorption. De plus, pour chaque modèle, nous avons calculé la chaleur isostérique sur MOF-5. (Chapitre 3)

Finalement, nous avons étudié en détail la capacité du MPTA à décrire les isothermes d'adsorption en excès de différentes compositions de mélanges binaires et ternaires de méthane, d'azote et de dioxyde de carbone sur les charbons activés Norit R1 et Calgon F-400. De plus, en ce qui concerne les mélanges et au mieux de nos connaissances, cette théorie a ici pour la première fois été appliquée à des MOFs : MOF-508b et MOF-5. Nous avons entre autres trouvé que sous la température critique du dioxyde de carbone (304 K) et à des pressions avoisinant sa pression critique (7.37 MPa), les prédictions des isothermes d'adsorption de mélanges binaires contenant une teneur croissante de ce gaz deviennent moins précises. Ceci est dû à la proximité d'une transition de phase du dioxyde de carbone causant une forte augmentation de la densité du mélange et provoquant des difficultés au niveau de la convergence des itérations du modèle dans le calcul des propriétés thermodynamiques de la phase adsorbée. La plus forte adsorption du dioxyde de carbone grâce à son important moment quadripolaire est bien modélisée par le MPTA, sur les charbons activés autant que sur les MOFs. Enfin, selon les calculs numériques du modèle et dû aux très hautes pressions atteintes dans les pores, un état quasi-solide du dioxyde de carbone est atteint. (Chapitre 4)

Avant-propos

Cette thèse présente l'ensemble des travaux qui ont été menés dans le cadre d'une collaboration avec Air Liquide. L'objectif était de développer ou d'adapter un modèle théorique capable de prédire les isothermes d'adsorption expérimentales de mélanges binaires et ternaires pouvant contenir entre autres, de l'hydrogène, du méthane, de l'azote et du dioxyde de carbone émanant de rejets industriels gazeux et de la décomposition anaérobique de la biomasse. Pour ce faire, nous avons adapté un modèle théorique prometteur à nos besoins spécifiques par la modification d'un potentiel énergétique décrivant les liens fluide-solide, ce qui nous a permis de représenter avec précision l'adsorption de l'hydrogène sur du charbon activé, en couvrant un plus large intervalle de températures. Cette modification nous a également permis de calculer les profils des propriétés thermodynamiques dans la phase adsorbée de l'hydrogène. Nous avons ensuite comparé la capacité du modèle adapté à celle de deux autres modèles théoriques populaires pour décrire l'adsorption de l'hydrogène sur des composés métallo-organiques (MOFs) et en calculer la chaleur isostérique sur un MOF couramment utilisé. Finalement, la capacité du modèle à prédire l'adsorption de mélanges binaires et ternaires sur du charbon activé et des MOFs a été vérifiée. Dans la présente thèse, nous décrivons les bases théoriques du modèle d'adsorption choisi, en plus des détails sur la modification que nous y avons amenée. Par la suite, nous présentons l'analyse de sa capacité à prédire l'adsorption de l'hydrogène sur des matériaux fonctionnels de structure différente et à représenter l'adsorption de mélanges de gaz binaires et ternaires.

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de thèse, le professeur Richard Chahine, pour sa confiance et sa rigueur. Je remercie aussi mon co-directeur, le professeur Pierre Bénard pour son soutien, son esprit mathématique et ses suggestions judicieuses. Je voudrais remercier spécialement Renju Zacharia pour sa générosité, son aide précieuse, sa disponibilité et les nombreuses discussions constructives. Je remercie également Lucie Bellemare et Diane Robert, agentes administratives qui ont, à tour de rôle, toujours fait leur possible pour nous aider. Finalement, un gros merci à tous les gens que j'ai côtoyés à l'IRH qui ont rendu mon cheminement agréable et surtout pour leur amitié et leur bonne humeur.

Étudiant

Directeur de recherche

Table des matières

Résumé	ii
Avant-propos	iv
Remerciements	iv
Liste des figures.....	vii
Liste des tableaux	x
Acronymes.....	xiii
Symboles	xiv
SECTION 1	1
Chapitre 1	2
1.1 Contexte	2
1.2 Modélisation de l'adsorption de gaz purs dans le charbon activé	3
1.3 Performance de trois modèles théoriques pour l'adsorption de l'hydrogène sur MOFs .	5
1.4 Modélisation de l'adsorption de mélanges de gaz	5
1.5 Structure de la thèse	6
Chapitre 2	8
2.1 Bases théoriques de l'adsorption et revue de la littérature	8
2.2 Résultats et discussion.....	26
2.3 Conclusion	38
Chapitre 3	40
3.1 Comparaison de la performance de trois modèles théoriques.....	40
3.2 Brève description des MOFs étudiés.....	42
3.3 Résultats et discussion.....	43
3.4 L'adsorption absolue calculée avec les trois modèles.	55
3.5 Chaleur isostérique pour MOF-5	57
3.6 Conclusion	59
Chapitre 4	62
4.1 MPTA pour les mélanges.....	62
4.2 Résultats et discussion.....	64
4.3 Comparaison des modèles théoriques pour la prédition de l'adsorption du mélange CO ₂ /CH ₄	81
4.4 Influence de la teneur en dioxyde de carbone dans un mélange sur la prédition de l'adsorption	82
4.5 Conclusion	87
Chapitre 5	90
5.1 Modélisation de l'adsorption de gaz purs dans le charbon activé	90
5.2 Étude de la performance de trois modèles théoriques d'adsorption.....	91
5.3 Modélisation de l'adsorption de mélanges de gaz	93
5.4 Travaux futurs	95
SECTION 2	97
Article 1	98
Article 2	110
Article 3	126
Références	171

Liste des figures

Figure 2.1 : Schématisation simplifiée du phénomène d'adsorption. Dans ce cas-ci, il s'agit de l'adsorption physique. L'image provient de [17].	9
Figure 2.2: Différence entre l'adsorption absolue n_a et l'adsorption en excès n_{ex} pour un cas à basse pression où la densité de la substance en phase gazeuse est faible. Les volumes gazeux V_g et d'adsorption V_a ne sont pas mesurables expérimentalement mais le volume mort V_d l'est.	12
Figure 2.3: Schéma simplifié illustrant les variations de l'adsorption absolue n_a , de l'adsorption en excès n_{ex} et de la densité dans la phase gazeuse ρ_g avec une augmentation de la pression.	13
Figure 2.4: La classification Brunauer des cinq types d'isothermes d'adsorption [29]. p_0 est la pression de saturation de l'adsorbat et V_{ads} est le volume adsorbé.	14
Figure 2.5: a) Région de la loi de Henry décrite par un faible recouvrement. Enthalpie d'adsorption différentielle à recouvrement zéro où on considère que les molécules d'adsorbat agissent indépendamment les unes des autres. b) Chaleur isostérique ou enthalpie d'adsorption isostérique qui donne une meilleure description de la variation de la chaleur dégagée en fonction du recouvrement. Ici, on considère que les molécules d'adsorbat peuvent interagir entre elles dû à leur plus forte densité. L'image provient de [32].	16
Figure 2.6 : Principes de base de l'approche MPTA pour l'adsorption à une seule composante. Le potentiel $\varepsilon(z)$ de même que les propriétés thermodynamiques comme la fugacité $f(z)$, la pression $P(z)$, le facteur de compressibilité $Z(z)$ et la densité $\rho(z)$ dépendent de la position de l'adsorbat dans le volume microporeux z . Le potentiel $\varepsilon(z)$ augmente avec la diminution du volume microporeux z	22
Figure 2.7 : Dépendances du volume microporeux limite (z_0) et de la densité maximale adsorbée en fonction de la température obtenus par lissage au modèle MPTA. L'équation d'état du NIST est utilisée. Une dépendance claire du paramètre z_0 envers la température est observée.	27
Figure 2.8 : (gauche) Isothermes d'adsorption en excès pour l'hydrogène sur du charbon activé AX-21 pour un intervalle de température de 60 – 298 K. Les données expérimentales proviennent de Bénard et Chahine [63]. Les lignes pleines montrent l'ajustement avec le modèle MPTA et l'équation d'état du NIST pour les paramètres ε_0 et z_0 constants pour toutes les isothermes. L'erreur-type $\sigma_{EST} = 0.6753$. (droite) Ajustement des mêmes données expérimentales en utilisant ε_0 et le volume microporeux effectif $z0'$. $\sigma_{EST} = 0.3473$	29
Figure 2.9 : (gauche) Isothermes d'adsorption en excès de l'azote sur du charbon activé CO-34 pour un intervalle de températures de 153 – 298 K, mesurées par Czerny <i>et al</i> [29]. $\sigma_{EST} = 0.3509$. (droite) Isothermes d'adsorption en excès du méthane sur du charbon activé CNS-201 pour un intervalle de températures de 233 – 333 K, mesurées par Bénard et Chahine [32] $\sigma_{EST} = 0.1014$. Les lignes solides sont les ajustements faits avec le modèle MPTA-MDP et l'équation d'état du SRK et les points sont les données expérimentales.	30
Figure 2.10 : (gauche) Comparaison entre les isothermes d'adsorption en excès d'hydrogène sur AX-21 modélisées par le MPTA-MDP et par le D-A modifié à 77 K. (droite) Comparaison entre les isothermes d'adsorption absolue d'hydrogène pour les mêmes conditions. La courbe d'adsorption absolue calculée avec l'Eq (2.34) est une estimation adéquate de l'isotherme du D-A modifié.	32
Figure 2.11 : Graphique du volume poreux cumulatif pour le charbon activé AX-21 en fonction du diamètre de pore, obtenu par données d'adsorption d'azote à basse pression à 77 K. Quand le volume poreux cumulatif atteint $0.9 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$, tous les pores dont le diamètre est inférieur à 2 nm, généralement considéré comme le diamètre limite pour la région microporeuse, ont contribué à l'adsorption (montré par la ligne pointillée étiquetée modèle	

MPTA). Ce volume poreux concorde avec le volume microporeux corrigé $z\mathbf{0}' = 0.864 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ obtenu par le modèle MPTA-MDP. Le volume poreux obtenu en utilisant le modèle D-A modifié, $V_a = 1.2 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$, a des contributions additionnelles de pores ayant des diamètres aussi larges que 2.5 nm.....	33
Figure 2.12 : Isothermes d'adsorption en excès d'hydrogène sur AX-21 pour un intervalle de températures de 60 – 298 K. Les lignes pleines sont des ajustements obtenus en utilisant le potentiel MDP alors que les lignes pointillées sont ceux obtenus en utilisant le potentiel 10-4-3 de Steele. (gauche) Équation d'état du NIST utilisée avec le potentiel MDP: $\sigma_{EST} = 0.3473$; Équation d'état du NIST utilisée avec le potentiel de Steele: $\sigma_{EST} = 0.6911$. (droite) Équation d'état du SRK utilisée avec le potentiel MDP: $\sigma_{EST} = 0.4775$; Équation d'état du SRK utilisée avec le potentiel de Steele: $\sigma_{EST} = 0.7361$	34
Figure 2.13 (a) Variation de la pression dans la phase adsorbée de l'hydrogène dans le volume microporeux du charbon activé AX-21 pour différentes pressions en phase gazeuse à 40 K. (b,c) Variation de la densité de la phase adsorbée de l'hydrogène dans le volume microporeux du charbon activé AX-21 pour différentes pressions en phase gazeuse à 77 et 40 K, respectivement. Pour les isothermes en excès individuelles (non montrées), $\sigma_{EST} = 0.619$ à 77 K et $\sigma_{EST} = 1.43$ à 40 K. À 77 K, les profils de densité atteignent un maximum et fusionnent avec l'axe des y. Par contre, à 40 K les calculs cessent d'être effectués à une pression limite donnée et les densités demeurent constantes ensuite. (d) Sous 77 K la densité limite diminue et suit la courbe de sublimation qui sépare la phase solide de la phase gazeuse supercritique.....	35
Figure 2.14 : Isothermes d'adsorption absolue pour le charbon activé AX-21. Ici, les isothermes se situent entre 77 et 350 K.....	37
Figure 2.15 : Comparaison des chaleurs isostériques d'adsorption de l'hydrogène sur le charbon activé AX-21 calculées par la méthode analytique du modèle de D-A modifié et par l'équation de Clausius-Clapeyron avec le modèle MPTA-MDP.	38
Figure 3.2 Isothermes d'adsorption en excès de l'hydrogène sur MOF-5 pour un intervalle de températures de 30 - 300 K modélisées avec le modèle (a) Unilan, (b) D-A modifié (c) MPTA-MDP. Les données expérimentales proviennent de Zhou <i>et al</i> [81].	44
Figure 3.3 : Isothermes d'adsorption en excès de l'hydrogène sur MOF-5 pour un intervalle de températures de 30 - 300 K avec l'effet de la variation du paramètre d'hétérogénéité du pore pour le modèle (a) D-A modifié et (b) MPTA-MDP.....	45
Figure 3.4 : Isothermes d'adsorption en excès de l'hydrogène sur MOF-5 pour un intervalle de températures de 77- 300 K modélisées avec le modèle (a) D-A modifié, (b) Unilan (c) MPTA-MDP.....	47
Figure 3.5: Isothermes d'adsorption en excès de l'hydrogène sur MOF-5 pour un intervalle de températures de 77 - 300 K avec l'effet de la variation du paramètre d'hétérogénéité du pore pour (a) modèle D-A modifié et (b) MPTA-MDP.	47
Figure 3.6 : (a) Variation de la pression dans la phase adsorbée de l'hydrogène dans le volume d'une cage de l'adsorbant MOF-5 pour différentes pressions en phase gazeuse à 40 K. (b,c) Variation de la densité de la phase adsorbée de l'hydrogène dans le volume d'une cage de MOF-5 pour différentes pressions en phase gazeuse à 77 et 40 K, respectivement. À 77 K, les profils de densité atteignent un maximum et fusionnent avec l'axe des y. Par contre, à 40 K les calculs cessent d'être effectués à une pression limite donnée et les densités demeurent constantes ensuite. (d) Sous 77 K la densité limite diminue et suit la courbe de sublimation qui sépare la phase solide de la phase gazeuse supercritique.	50
Figure 3.7: Isothermes d'adsorption en excès de l'hydrogène sur Cu-BTC pour un intervalle de températures de 77 - 296 K modélisées avec le modèle (a) Unilan, (b) D-A modifié (c) MPTA-MDP. Les données expérimentales proviennent de Richard <i>et al</i> [85].	51
Figure 3.8 Isothermes d'adsorption en excès de l'hydrogène sur MIL-101 pour un intervalle de températures de 77- 298 K modélisées avec les modèles (a) Unilan, (b) Unilan avec	

contrainte de valeurs positives pour le volume poreux, (c) D-A modifié (d) D-A modifié avec zoom sur les prédictions de l'isotherme à 298 K, (e) MPTA-MDP, (f) MPTA-MDP avec 4 paramètres ajustés. Les données expérimentales et leurs valeurs numériques proviennent de Schmitz et Hirscher respectivement [71, 86].....	53
Figure 3.9: Isothermes d'adsorption absolue de l'hydrogène à 77 K sur MOF-5 modélisées avec les modèles théoriques: Unilan, Unilan calculé avec l'Éq. (3.3), D-A modifié, D-A modifié calculé avec l'Éq. (3.4) et MPTA-MDP.....	57
Figure 3.10 Comparaison des chaleurs isostériques d'adsorption de l'hydrogène sur MOF-5 pour les modèles Unilan, D-A modifié (méthodes analytique et graphique) et MPTA-MDP.....	58
Figure 4.1: Isothermes d'adsorption en excès sur charbon activé Norit R1 Extra à 298 K : (gauche) ajustement de CO ₂ et CH ₄ purs corrélés à un volume microporeux limitant commun z_0 et à des énergies caractéristiques ε_{0,CO_2} et ε_{0,CH_4} ; (droite) différentes compositions d'un mélange CO ₂ /CH ₄ modélisées à l'aide des paramètres obtenus par ajustement de chacun des gaz purs. Lignes pleines noires : MPTA; lignes pointillées rouges : IAST; lignes pointillées bleues : Langmuir. Les compositions désignées par une lettre suivie d'un chiffre (i.e., N1) sont définies au Tableau 4.1. Les données expérimentales proviennent de Dreisbach <i>et al</i> [88].	65
Figure 4.2: Isothermes d'adsorption en excès sur charbon activé Norit R1 Extra à 298 K: (gauche) ajustement de CO ₂ et N ₂ purs corrélés à un volume microporeux limitant commun z_0 et à des énergies caractéristiques ε_{0,CO_2} et ε_{0,N_2} ; (droite) différentes compositions d'un mélange CO ₂ /N ₂ modélisées à l'aide des paramètres obtenus par ajustement de chacun des gaz purs. Les compositions désignées par une lettre suivie d'un chiffre (i.e., N4) sont définies au Tableau 4.1. Les données expérimentales proviennent de Dreisbach <i>et al</i> [88].	66
Figure 4.3: Isothermes d'adsorption en excès sur charbon activé Norit R1 Extra à 298 K: (haut) ajustement de CO ₂ , CH ₄ et N ₂ purs corrélés à un volume microporeux limitant commun z_0 et à des énergies caractéristiques ε_{0,CO_2} , ε_{0,CH_4} et ε_{0,N_2} ; (centre) et (droite) différentes compositions d'un mélange CH ₄ /N ₂ /CO ₂ modélisées à l'aide des paramètres obtenus par ajustement de chacun des gaz purs. Les compositions désignées par une lettre suivie d'un chiffre (i.e., N7) sont définies au Tableau 4.1. Les données expérimentales proviennent de Dreisbach <i>et al</i> [88].	67
Figure 4.4: Variations de la densité dans un mélange CO ₂ /CH ₄ pour divers pourcentages molaires de CO ₂ à 298 K. Les données thermodynamiques proviennent de l'application REFPROP 9.1 de NIST [44].....	69
Figure 4.5: Isothermes d'adsorption en excès sur charbon activé Calgon F-400 à 318 K : (gauche) ajustement de CO ₂ et CH ₄ purs corrélés à un volume microporeux limitant commun z_0 et à des énergies caractéristiques ε_{0,CO_2} et ε_{0,CH_4} ; (droite) différentes compositions d'un mélange CO ₂ /CH ₄ modélisées à l'aide des paramètres obtenus par ajustement de chacun des gaz purs. Lignes pleines noires : MPTA; lignes pointillées rouges : IAST; lignes pointillées bleues : Langmuir. Les compositions désignées par une lettre suivie d'un chiffre (i.e., C1) sont définies au Tableau 4.5. Les données expérimentales proviennent de Sudibandriyo <i>et al</i> [90].	71
Figure 4.6: Isothermes d'adsorption en excès sur charbon activé Calgon F-400 à 318 K : (gauche) ajustement de CO ₂ et N ₂ purs corrélés à un volume microporeux limitant commun z_0 et à des énergies caractéristiques ε_{0,CO_2} et ε_{0,N_2} ; (droite) différentes compositions d'un mélange CO ₂ /N ₂ modélisées à l'aide des paramètres obtenus par ajustement de chacun des gaz purs. Les compositions désignées par une lettre suivie d'un chiffre (i.e., C4) sont définies au Tableau 4.5. Les données expérimentales proviennent de Sudibandriyo <i>et al</i> [90].	72
Figure 4.7: Isothermes d'adsorption en excès pour les gaz purs CO ₂ , CH ₄ et N ₂ sur MOF-508b à a) 303 K, b) 323 K et c) 343 K. Toutes les isothermes ont été ajustées simultanément, à	

toutes les températures, pour obtenir au total quatre paramètres d'ajustement. Les données expérimentales proviennent de Bastin <i>et al</i> [91].	74
Figure 4.8: Isothermes d'adsorption en excès pour un mélange équimolaire de CO ₂ /CH ₄ sur MOF-508b à a) 303 K, b) 323 K et c) 343 K. Lignes pleines noires : MPTA (les paramètres utilisés sont ε_{0,CO_2} , ε_{0,CH_4} et z_0 provenant du Tableau 4.8, pour toutes les températures); lignes pointillées rouges : IAST; lignes pointillées bleues : Langmuir. Les données expérimentales proviennent de Bastin <i>et al</i> [91].	76
Figure 4.9: Isothermes d'adsorption en excès pour un mélange équimolaire de CO ₂ /N ₂ sur MOF-508b à a) 303 K, b) 323 K et c) 343 K. Les paramètres utilisés sont ε_{0,CO_2} , ε_{0,N_2} et z_0 provenant du Tableau 4.8, pour toutes les températures. Les données expérimentales proviennent de Bastin <i>et al</i> [91].	77
Figure 4.10: Isothermes d'adsorption en excès pour un mélange équimolaire de CH ₄ /N ₂ /CO ₂ sur MOF-508b à a) 303 K, b) 323 K et c) 343 K. Les paramètres utilisés sont ε_{0,CO_2} , ε_{0,CH_4} , ε_{0,N_2} et z_0 provenant du Tableau 4.8, pour toutes les températures. Les données expérimentales proviennent de Bastin <i>et al</i> [91].	79
Figure 4.11: (gauche) Isotherme d'adsorption expérimentale de dioxyde de carbone pur mesurée par Millward et Yaghi [95] et isotherme d'adsorption GCMC de méthane pur calculée par Düren et Snurr [96] sur MOF-5 à 298 K. Les lignes pleines sont les prédictions du modèle MPTA calculées avec les paramètres ε_{0,CO_2} , ε_{0,CH_4} et z_0 du Tableau 4.13. (droite) Sélectivité pour un mélange équimolaire de CO ₂ /CH ₄ sur MOF-5 à 298 K, calculée par Yang et Zhong [97]. Lignes pleines noires : MPTA; Lignes pointillées rouges : IAST; Lignes pointillées bleues : Langmuir.....	80
Figure 4.12: Variation de la densité des mélanges avec la teneur en CO ₂ a) CO ₂ /CH ₄ , b) CO ₂ /N ₂ et c) CH ₄ /CO ₂ /N ₂ à 298 K; d) CO ₂ /CH ₄ et e) CO ₂ /N ₂ à 318 K. Les données thermodynamiques proviennent de l'application REFPROP 9.1 de NIST [44].	84
Figure 4.13: Diagramme de phase thermodynamique et cinétique du dioxyde de carbone. Dans ce travail, les pressions rencontrées dans les micropores sont restreintes à la région de très basse pression de la phase I (glace sèche). Image provient de [98].	85
Figure 4.14: (gauche) Ajustement de l'équation d'état de Vinet à trois paramètres aux données expérimentales P-V-T mesurées par Giordano <i>et al</i> [99]. (droite) L'énergie libre de Gibbs pour le dioxyde de carbone dans ses phases liquide (équation d'état intégrée dans le logiciel REFPROP de NIST [44]) et solide (équation d'état de Vinet).	86

Liste des tableaux

Tableau 2.1 : Caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption [15, 16, 18]	10
Tableau 2.2 : Paramètres obtenus avec le modèle MPTA-MDP et l'équation d'état du SRK en comparaison avec ceux obtenus avec le modèle D-A modifié et l'équation d'état du NIST. 30	30
Tableau 3.1: Paramètres obtenus avec chacun des trois modèles pour l'intervalle de températures 30 – 300 K sur MOF-5. Données expérimentales de Zhou <i>et al</i> [81].	45
Tableau 3.2: Paramètres obtenus avec les modèles de D-A modifié et MPTA-MDP, en variant le paramètre d'hétérogénéité du pore pour l'intervalle de températures 30 – 300 K sur MOF-5. Données expérimentales proviennent de Zhou <i>et al</i> [81].	46
Tableau 3.3: Paramètres obtenus avec chacun des trois modèles pour l'intervalle de températures 77 – 300 K sur MOF-5. Données expérimentales de Zhou <i>et al</i> [81].	48
Tableau 3.4: Paramètres obtenus avec les modèles de D-A modifié et MPTA-MDP, en variant le paramètre d'hétérogénéité du pore pour l'intervalle de températures 77 – 300 K sur MOF-5. Données expérimentales proviennent de Zhou <i>et al</i> [81].	48

Tableau 3.5: Paramètres obtenus avec chacun des trois modèles pour l'intervalle de températures 77 – 296 K sur Cu-BTC. Les données expérimentales proviennent de Richard <i>et al</i> [85]....	51
Tableau 3.6: Paramètres obtenus avec chacun des trois modèles pour l'intervalle de températures 77 – 298 K sur MIL-101. Les données expérimentales et leurs valeurs numériques proviennent de Schmitz et Hirscher respectivement [71, 86].....	54
Tableau 3.7: Paramètres obtenus avec MPTA-MDP 77 – 298 K sur MIL-101 (gauche) sous sa forme standard et (droite) en faisant varier le paramètre de l'hétérogénéité de pore. Les données expérimentales et leurs valeurs numériques proviennent de Schmitz et Hirscher respectivement [71, 86].	54
Tableau 4.1. Compositions des mélanges binaires et ternaires en pourcentage molaire de dioxyde de carbone, méthane et azote sur le charbon activé Norit R1. Données expérimentales proviennent de Dreisbach <i>et al</i> [88].	64
Tableau 4.2 : Paramètres du modèle MPTA pour mélanges binaires et ternaires de CO ₂ , CH ₄ , et N ₂ sur du charbon activé Norit R1 à 298 K. Dans la dernière colonne se trouvent les valeurs des paramètres MPTA obtenues par Monsalvo et Shapiro [56] pour les mêmes données expérimentales de mélange ternaire. Les données expérimentales proviennent de Dreisbach <i>et al</i> [88].	67
Tableau 4.3 : Erreurs-types de l'estimation pour différentes compositions des mélanges binaire et ternaire de CO ₂ , CH ₄ , et N ₂ sur du charbon activé Norit R1 à 298 K. Les données expérimentales proviennent de Dreisbach <i>et al</i> [88].	68
Tableau 4.4: Comparaison entre les déviations moyennes absolues (AADx, AADn) obtenues dans ce travail et celles obtenues par Monsalvo et Shapiro [56] pour des prédictions d'adsorption en excès de mélanges binaires et ternaires de CO ₂ , CH ₄ , and N ₂ sur du charbon activé Norit R1 à 298 K. La principale différence entre la procédure adoptée par [56] et celle utilisée dans ce travail est l'équation d'état : Monsalvo et Shapiro se sont servis de l'équation SRK alors qu'ici l'équation d'état du NIST a été préconisée. Les données expérimentales proviennent de Dreisbach <i>et al</i> [88].	70
Tableau 4.5 : Compositions des mélanges binaires en pourcentage molaire de dioxyde de carbone, méthane et azote sur du charbon activé Calgon F-400. Les données expérimentales proviennent de Sudibandriyo <i>et al</i> .[90].....	71
Tableau 4.6: Paramètres du modèle MPTA pour des mélanges binaires de CO ₂ , CH ₄ , et N ₂ sur du charbon activé Calgon F-400 à 318 K. Les données expérimentales proviennent de Sudibandriyo <i>et al</i> [90].....	72
Tableau 4.7: Erreurs-types de l'estimation pour différentes compositions de mélanges binaires de CO ₂ /CH ₄ et CO ₂ /N ₂ sur du charbon activé Calgon F-400 à 318 K. Les données expérimentales proviennent de Sudibandriyo <i>et al</i> [90].....	73
Tableau 4.8: Paramètres du modèle MPTA obtenus à partir des isothermes d'adsorption du CO ₂ , CH ₄ et N ₂ purs sur MOF-508b. Toutes les isothermes ont été ajustées simultanément pour obtenir une énergie caractéristique ε par composante et un volume microporeux limitant commun z_0 pour toutes les températures. Les données expérimentales proviennent de Bastin <i>et al</i> [91].	74
Tableau 4.9: Comparaison entre les déviations moyennes absolues Δq obtenues dans ce travail et celles obtenues par Barcia <i>et al</i> [92] pour les prédictions d'adsorption en excès des composantes pures et des mélanges binaires et ternaires de CO ₂ , CH ₄ , et N ₂ sur MOF-508b. Les données expérimentales proviennent de Bastin <i>et al</i> [91].	76
Tableau 4.10: Erreurs-types de l'estimation pour un mélange équimolaire de CO ₂ /CH ₄ à 303, 323 et 343 K sur MOF-508b.	77
Tableau 4.11: Erreurs-types de l'estimation pour un mélange équimolaire de CO ₂ /N ₂ à 303, 323 et 343 K sur MOF-508b.	77
Tableau 4.12: Erreurs-types de l'estimation pour un mélange équimolaire de CH ₄ /N ₂ /CO ₂ à 303, 323 et 343 K sur MOF-508b.	79

Tableau 4.13: Paramètres du modèle MPTA pour CO ₂ et CH ₄ purs avec un volume microporeux commun z_0 sur MOF-5 à 298 K. Les données expérimentales de dioxyde de carbone et les calculs GCMC pour le méthane proviennent de [95] et [96], respectivement.	80
Tableau 4.14: Erreurs-types de l'estimation pour CO ₂ et CH ₄ purs et pour la sélectivité du CO ₂ par rapport au CH ₄ sur MOF-5 à 298 K.	81
Tableau 4.15: Propriétés physiques des molécules étudiées. Données proviennent de Barcia <i>et al</i> [92].	83

Acronymes

AADn	Déviation moyenne absolue pour la quantité adsorbée
AADx	Déviation moyenne absolue pour la fraction molaire
CGH ₂	Hydrogène gazeux comprimé
CUMC	Centres de métaux coordinativement insaturés
DA	Dubinin-Astakhov
DNPA	Diffusion de neutrons à petit angle (ou <i>SANS</i> en anglais, voir plus bas)
DOE	Ministère de l'énergie des États-Unis
DOF	Degrés de liberté
DR	Dubinin-Radushkevich
DRA	Dubinin-Radushkevich-Astakhov
GCMC	Simulations Monte-Carlo
LH ₂	Hydrogène liquide
LJ	Lennard-Jones
MOF	Composé métallo-organique
MPTA	Théorie du potentiel d'adsorption à plusieurs composantes
MDP	Potentiel de Dubinin modifié
NIST	National Institute of Standards and Technology
RT	Température-pièce (298 K)
RMSR	Erreur moyenne quadratique
RSS	Somme résiduelle des carrés
RSU	Incertitude relative standard
SANS	Small-angle neutron scattering
SE	Erreur standard absolue
SRK	Soave-Redlich-Kwong
TVFM	Théorie du remplissage des micropores

Symboles

A	Travail molaire différentiel maximal (paramètre du modèle D-A) (J mol^{-1})
A_s	Surface spécifique de l'adsorbant solide ($\text{m}^2 \text{ kg}^{-1}$)
b	Constante d'équilibre d'adsorption (modèle de Langmuir)
b_0	Constante de Langmuir
E	Énergie d'adsorption (J mol^{-1})
E_{min}	Limite minimale de l'énergie d'adsorption (théorie d'adsorption de Unilan) (J mol^{-1})
E_{max}	Limite maximale de l'énergie d'adsorption (théorie d'adsorption de Unilan) (J mol^{-1})
$f(\rho(z))$	Fugacité du gaz dans la phase adsorbée (Pa)
$f_B(\rho_B)$	Fugacité de la phase gazeuse (Pa)
H	Pour le cas des pores en fente (slit pores), distance entre la molécule d'adsorbat et la normale à la paroi de l'adsorbant (potentiel 10-4-3 de Steele) (nm)
$-\Delta H$	Enthalpie différentielle d'adsorption (constante, J mol^{-1} , dans la notation de la théorie de Langmuir, parfois remplacée par q)
$ -\Delta H $	Chaleur isostérique d'adsorption (kJ mol^{-1} , dans la notation du modèle de D-A, peut s'écrire $-\bar{\Delta h}_a^0$)
K	Constante d'adsorption de Henry, peut être aussi écrit k_H ($\text{mol Pa}^{-1} \text{ kg}^{-1}$)
k	Paramètre de régression (équation empirique pour la pseudo-pression de saturation dans le modèle de D-A)
k_a	Constante d'adsorption (théorie d'adsorption de Langmuir)
k_d	Constante de désorption (théorie d'adsorption de Langmuir)
k_H	Voir K
l	Direction orthogonale au plan x - y de la paroi graphitique (nm)
m	Paramètre de la distribution (modèle D-A), valeur de 2 pour la plupart des charbons actifs
N_A	Nombre d'Avogadro ($6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
$N(q)$	Fonction de probabilité de densité (qu'un site actif possède une enthalpie q)
n_a	Adsorption absolue (par unité de masse d'adsorbant) (mol kg^{-1})
n_{ex}	Adsorption en excès (par unité de masse d'adsorbant) (mol kg^{-1})
n_{max}	Adsorption limite (par unité de masse d'adsorbant) (mol kg^{-1})
n_{tot}	Quantité totale d'adsorbable introduit dans le système (mol kg^{-1})
P	Pression (Pa)

P_B	Pression de la phase gazeuse (Pa)
P_0	Pression de saturation à la température T (modèle D-A sous-critique) ou pression de référence pour l'adsorption limite (Pa)
P^0	Pression de référence équivalant à une atmosphère
q	Enthalpie d'un site actif (modèle de Langmuir)
R	Constante universelle des gaz ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
ΔS	Entropie molaire intégrale à $n_a = n_{max}$ ($\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
T	Température (K)
$u_{sf}(l)$	Potentiel de Steele (J mol^{-1})
V_a	Volume d'adsorption (par unité de masse d'adsorbant) (m^3/kg)
V_d	Volume du vide du système d'adsorption, aussi appelé volume mort (inclus le volume des pores, de l'espace interstitiel et de tout espace vide supplémentaire dans le système d'adsorption, exprimé par unité de masse d'adsorbant) (m^3/kg)
V_g	Volume de la phase gazeuse (par unité de masse d'adsorbant) (m^3/kg)
x_i	Fraction molaire de la $i^{\text{ème}}$ composante dans l'adsorbat
Z	Coefficient de compressibilité
z	Volume que remplit l'adsorbat dans l'espace poreux; peut être interprété comme étant le volume maximal du micropore contribuant à l'adsorption ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
z_0	Volume microporeux limitant ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
z_0'	Volume microporeux effectif; $z_0' = z_0 + \gamma T$ ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
α	Contribution enthalpique à l'énergie libre caractéristique d'adsorption ($\varepsilon = \alpha + \beta T$; paramètre du modèle D-A modifié) (J mol^{-1})
β	Contribution entropique à l'énergie libre caractéristique d'adsorption ($\varepsilon = \alpha + \beta T$; paramètre du modèle D-A modifié) ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
γ	Paramètre tenant compte des effets liés à aux grandes variations en température lors de l'adsorption de l'hydrogène ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
Δ	Distance entre les plans graphitiques (nm)
ε	Énergie libre caractéristique d'adsorption (modèle D-A) (J mol^{-1})
$\varepsilon(z)$	Potentiel externe d'adsorption dépendant du volume rempli par l'adsorbat (J mol^{-1})
ε_0	Énergie caractéristique d'adsorption quantifiant les forces d'interaction fluide-gaz entre le gaz et l'adsorbant (modèle MPTA) (J mol^{-1})
ε_{sf}	Paramètre d'énergie fluide-solide (modèle MPTA) (J)
θ	Degré de remplissage des micropores (modèle D-A)
θ_L	Fraction de la surface couverte de sites actifs occupés (modèle de Langmuir)
$\mu(\rho(z))$	Potentiel chimique de la phase adsorbée (modèle MPTA) (J mol^{-1})

$\mu_B(\rho_B)$	Potentiel chimique de la phase gazeuse (modèle MPTA) (J mol ⁻¹)
ρ_a	Densité moyenne de l'adsorbat (mol m ⁻³)
ρ_B	voir ρ_g
ρ_g	Densité du gaz, parfois écrit ρ_B (mol m ⁻³)
ρ_{lim}	Densité limite du gaz dans la phase adsorbée, équivalant au cas où $n_a = n_{max}$ (mol m ⁻³)
ρ_s	Nombre d'atomes de carbone par unité de volume dans le graphite (nm ⁻³)
$\rho(z)$	Densité molaire de l'adsorbat (modèle MPTA) (mol mol ⁻³)
σ_{sf}	Diamètre solide-fluide Lennard-Jones (nm)
σ_{est}	Erreur type de l'estimation (mol kg ⁻¹)

SECTION 1

Synthèse

Chapitre 1

Introduction

1.1 Contexte

L'utilisation de l'hydrogène en tant que vecteur énergétique en remplacement du pétrole est poursuivie depuis plusieurs années pour diminuer l'émission de gaz à effet de serre et la pollution urbaine [1]. Cependant, à l'état gazeux, le principal désavantage qui lui est associé est sa faible densité volumétrique aux conditions ambiantes, ce qui impose de sévères contraintes quant à la forme, au poids et à la taille que peuvent avoir les systèmes de stockage des diverses applications automobiles et portables [2]. Ainsi, l'amélioration des systèmes de stockage en favorisant l'augmentation de la densité volumétrique de l'hydrogène s'avère donc une des problématiques les plus étudiées dans le domaine du stockage de l'hydrogène. À l'heure actuelle, la méthode la plus courante de stockage de l'hydrogène est sous sa forme gazeuse (CGH_2), comprimée à 20 MPa dans des bouteilles et tubes d'acier à température ambiante. Le CGH_2 est aussi utilisé pour le stockage à bord des véhicules automobiles mais dans ce cas la compression se fait à 70 MPa, toujours à température ambiante. Cette dernière technologie ne remplit cependant pas complètement les critères du département de l'Énergie des États-Unis (DOE) pour 2017, dû essentiellement à la faible densité volumétrique de l'hydrogène gazeux [3]. L'hydrogène liquéfié (LH_2), quant à lui, est utilisé dans le secteur de la distribution et du transport, surtout en Amérique du Nord, même si cette méthode n'est plus considérée dans le domaine automobile. Le procédé de liquéfaction, s'effectuant à des températures cryogéniques (20 K), a le désavantage de consommer entre 30 et 40 % du contenu énergétique de l'hydrogène. De plus, le manque de centralisation des installations de liquéfaction représente un problème de taille puisqu'actuellement de grandes distances doivent être parcourues pour avoir accès à l'hydrogène liquéfié. Finalement, l'entreposage de l'hydrogène en phase liquide à 20 K requiert l'implantation d'un système d'isolation très performant pour limiter l'évaporation (boil-off) du liquide [2, 4].

Parmi les autres méthodes de stockage disponibles, la physisorption de l'hydrogène à la surface d'un matériau microporeux est à l'heure actuelle considérée comme étant l'une des plus prometteuses [5, 6]. En effet, la physisorption de l'hydrogène sur les adsorbants microporeux à base d'aluminosilicates (zéolites), à base de carbone (charbons actifs, nanotubes de carbone) et sur les composés métallo-organiques (*metal-organic frameworks* ou MOFs) est complètement réversible et possède une cinétique d'adsorption et de désorption très rapide. De plus, contrairement à ce qui se passe durant le phénomène d'absorption associé aux hydrures

métalliques, la très faible enthalpie d'adsorption pour le stockage de l'hydrogène moléculaire fait en sorte que peu de chaleur est requise pour la désorption [7]. Jusqu'à présent, la vaste majorité des efforts de recherche concernant le stockage de l'hydrogène s'est penchée sur celui de l'hydrogène pur. Cependant, de plus en plus, de nouvelles possibilités d'applications comme la récupération de l'hydrogène provenant de la pyrolyse de la biomasse ou celle de l'hydrogène contenu dans les rejets d'usines sous forme gazeuse émergent et celles-ci impliquent principalement des mélanges de gaz contenant de l'hydrogène. En 2008, on estimait que le Canada rejetait environ 200 000 tonnes d'hydrogène sous forme de déchets industriels annuellement, l'équivalent de 800 millions litres de pétrole [8]. Cette quantité d'hydrogène pourrait suffire à l'instauration d'une infrastructure pour servir les marchés de piles à combustible à court et moyen terme. Le présent projet de doctorat s'intègre dans les efforts pour atteindre l'objectif global, c'est-à-dire la conception de nouveaux matériaux et systèmes d'adsorbants pour la purification, le transport et le stockage de l'hydrogène. Les objectifs spécifiques de ce travail sont de décrire l'impact des impuretés sur l'adsorbant microporeux et d'obtenir un modèle semi-analytique pour une prédiction juste du comportement des gaz lors de l'adsorption. Finalement, les travaux décrits ici concernent la modélisation de l'adsorption pour un gaz pur, la comparaison de la performance de différents modèles théoriques et la modélisation de l'adsorption de mélanges gazeux et finalement l'influence du dioxyde de carbone présent dans les mélanges dans la prévision du phénomène d'adsorption.

1.2 Modélisation de l'adsorption de gaz purs dans le charbon activé

Le recouvrement par adsorption de l'hydrogène contenu dans les sous-produits des émanations industrielles et dans les gaz résultant de la biodégradation anaérobie, en utilisant des méthodes de purification et de séparation, est une application émergente des adsorbants microporeux. La disponibilité d'isothermes d'adsorption de gaz purs et de mélanges gazeux, de même que celle des chaleurs isostériques est d'une importance capitale pour la conception et l'optimisation d'unités de recouvrement d'hydrogène par adsorption. Alors que l'obtention de données expérimentales concernant l'équilibre d'adsorption de gaz purs est relativement aisée, l'accès à celles impliquant l'adsorption de mélanges gazeux est beaucoup plus difficile. Ceci est principalement dû au fait que les expériences impliquant l'équilibre d'adsorption des mélanges gazeux avec des compositions variables sont onéreuses en termes de temps et requièrent des équipements spécialisés, tels que des systèmes d'échanges d'isotopes [9]. Une approche plus pratique pour étudier l'adsorption de mélanges gazeux est de développer des modèles d'adsorption théoriques

capables de bien représenter les résultats expérimentaux disponibles des gaz purs et ensuite, à partir de ceux-ci, d'étendre leurs prédictions de manière fiable et efficace aux systèmes d'adsorption de mélanges.

La théorie du potentiel (MPTA) est une approche thermodynamique permettant la modélisation du processus d'adsorption de mélanges de gaz réels à partir de données expérimentales de gaz purs. Elle a récemment été utilisée pour modéliser l'adsorption supercritique du méthane, de l'azote, de l'argon et du dioxyde de carbone sur divers adsorbants microporeux tels que le charbon activé et la silice [10]. Dans le cadre de cette thèse, nous avons modifié un des potentiels fluide-solide utilisés par cette approche, le potentiel de Dubinin-Radushkevich-Astakhov (DRA), afin de modéliser sur du charbon activé l'adsorption de l'hydrogène, qui possède une température critique très basse. En effet, l'adsorption de ce gaz se produisant sur une vaste plage de températures et de pressions pouvant aller de 33 K jusqu'à 298 K, et de 0 à 6 MPa respectivement, la régression du MPTA avec le potentiel original ne suffit pas à représenter de manière assez précise les données expérimentales d'adsorption. Ainsi, la modification du potentiel DRA, que nous avons appelé modified Dubinin Potential (MDP) consiste à intégrer un paramètre supplémentaire qui tiendra compte des variations de température (et par conséquent de densité) se produisant lors de l'adsorption à l'approche de la température critique de l'hydrogène. Dû à la nature semi-numérique de l'approche MPTA, nous avons aussi pu représenter les profils de certaines propriétés thermodynamiques de l'hydrogène à l'intérieur du micropore de l'adsorbant, telles que la densité et la pression dans la phase adsorbée, chose qui a été impossible à réaliser jusqu'à maintenant à l'aide d'une approche purement analytique. Le concept de densité ou pression "dans la phase adsorbée" mentionné en maintes occasions au cours de cet ouvrage prend le sens de propriétés "équivalentes de la phase adsorbée" ou "pression ou densité effective". Dans ce contexte, la densité ou la pression correspondrait aux valeurs prises par ces propriétés à l'intérieur de la cavité microporeuse, sous l'effet du potentiel externe d'adsorption généré par l'adsorbant. Ainsi, une pression expérimentale de 6 MPa sous la phase gazeuse à 298 K peut se traduire par une pression "adsorbée" ou "effective" avoisinant les 1000 MPa près de la paroi de l'adsorbant dû à l'effet du champ de potentiel énergétique dans l'espace poreux. Ceci nous a permis de constater par exemple qu'à de très basses températures, la pression adsorbée de l'hydrogène pouvait atteindre la pression de sublimation près de la paroi de l'adsorbant, conférant au gaz des propriétés se rapprochant de celles du solide. Nous avons également vérifié la performance de deux équations d'état, celle du NIST et celle de Soave-Redlich-Kwong sur la précision des régressions du MPTA, de même que celle d'un potentiel supplémentaire, le potentiel 10-4-3 de Steele. De plus, la

modélisation de l'adsorption du méthane et de l'azote sur deux charbons activés a été effectuée. Ces travaux sont décrits dans le premier article présenté dans cette thèse. Nous y ferons référence sous le terme "Article 1".

1.3 Performance de trois modèles théoriques pour l'adsorption de l'hydrogène sur MOFs

La modélisation de l'adsorption sur les adsorbants microporeux joue un rôle crucial pour la compréhension du phénomène d'adsorption, des isothermes, de la chaleur isostérique et la prévision de la thermodynamique des systèmes de stockage basés sur l'adsorption. À la suite des résultats positifs obtenus sur le charbon activé et étant donné le récent engouement de la communauté scientifique pour les MOFs comme matériaux de sorption de gaz, de séparation de gaz et de catalyse, il s'avérait intéressant et approprié de vérifier la capacité de la théorie du potentiel à prévoir l'adsorption de l'hydrogène sur cette gamme d'adsorbants microporeux. De plus, il était de notre avis que la comparaison des performances de différents modèles théoriques d'adsorption pour le même gaz, sur les mêmes matériaux microporeux constituerait une mesure intéressante des avantages et inconvénients de chacun et pourrait fournir de l'information sur le choix du modèle à utiliser dépendamment de l'adsorbant. Dans la deuxième partie du projet, nous avons donc comparé les performances du MPTA-MDP, du modèle Dubinin-Astakhov (DA) modifié et du modèle Unilan quant à leur précision dans l'obtention des régressions de données expérimentales d'adsorption de l'hydrogène sur trois types de MOFs: MOF-5, Cu-BTC et MIL-101. Les plages de température étudiées sont les suivantes: 30 K à la température ambiante (RT) pour MOF-5 et 77 K à RT pour MOF-5, Cu-BTC et MIL-101. Ces travaux nous ont permis de mieux comprendre les spécificités du mécanisme d'adsorption de l'hydrogène sur ces structures différentes de même que les critères à considérer lors du choix d'un modèle théorique pour un adsorbant donné. L'ensemble de ces sujets est abordé dans le deuxième article présenté dans cette thèse et nous y référerons sous le nom de "Article II".

1.4 Modélisation de l'adsorption de mélanges de gaz

Une compréhension fondamentale de l'adsorption à haute pression est nécessaire, entre autres, pour la séparation et la purification de mélanges de gaz et de liquides dans les procédés d'extraction, de stockage d'énergie (gaz naturel et hydrogène), et de la chromatographie à fluide supercritique [11]. La maîtrise de ce sujet est importante pour des applications telles que la séquestration du dioxyde de carbone [12]. Comme son nom l'indique, le MPTA est un modèle

développé pour ultimement prédire l'adsorption de mélanges, qu'ils soient gazeux ou liquides. L'étude présentée ici portera donc sur la modélisation de mélanges gazeux composés de méthane, d'azote, de dioxyde de carbone sur différents adsorbants microporeux. Puisque la très grande majorité des résultats expérimentaux d'adsorption de mélanges binaires et tertiaires trouvée dans la littérature se fait sur du charbon activé, la validation du modèle est effectuée sur ce type d'adsorbant. Par la suite, des mélanges sont modélisés sur différents MOFs et les résultats sont comparés à ceux des simulations Monte Carlo (GCMC) trouvés dans la littérature. À notre connaissance, le MPTA n'avait jamais auparavant été utilisé pour modéliser des mélanges gazeux sur des MOFs. Lors de la modélisation de l'adsorption de mélanges gazeux contenant du dioxyde de carbone, il a été constaté que la qualité des prédictions diminuait avec l'augmentation du taux de dioxyde de carbone contenu dans les mélanges. Puisqu'à température ambiante le dioxyde de carbone se trouve dans la zone sous-critique (la température critique du dioxyde de carbone est 304.13 K), nous avons émis l'hypothèse qu'avec des proportions croissantes de dioxyde de carbone et les pressions élevées pouvant être atteintes dans la phase adsorbée du mélange, des changements de phase pouvaient survenir, causant des difficultés dans les calculs du modèle. À l'aide du modèle MPTA qui permet de calculer numériquement les profils de propriétés thermodynamiques dans le pore de l'adsorbant, nous avons pu poser l'hypothèse qu'il arrive un point dans le pore, près de la surface de l'adsorbant, où le dioxyde de carbone atteint une pression assez élevée pour le faire passer à la phase solide. Étant donné que l'équation d'état des gaz réels du NIST ne couvre pas la phase solide des gaz, nous avons donc implémenté une équation d'état capable de représenter cette phase, soit celle de Vinet [13], pour vérifier si les calculs effectués par le modèle MPTA dans l'Article III pouvaient être améliorés et ainsi mieux représenter les données expérimentales. Il a été trouvé que même si effectivement une phase solide de dioxyde de carbone semble se former dans le pore, le volume de cette phase n'est pas assez important pour influencer les régressions des mélanges. Nous référerons à l'article portant sur cette étude sous le terme "Article III".

1.5 Structure de la thèse

La thèse est divisée en deux sections: la première présente une synthèse de nos principales réalisations et une évaluation de leur pertinence par rapport aux études préalablement effectuées dans le domaine. Le premier chapitre de cette section traite de la modification de la théorie du potentiel en vue de la modélisation de l'adsorption de gaz sur charbon activé pour des plages étendues de températures et de pressions dans la région supercritique. Le deuxième chapitre, quant à lui, porte sur la capacité du modèle modifié à prédire les résultats expérimentaux

d'adsorption de l'hydrogène sur divers MOFs et sur la comparaison de sa performance à celle de deux modèles théoriques couramment utilisés. Les deux derniers chapitres, quant à eux, portent respectivement sur l'ajustement du modèle aux résultats expérimentaux d'adsorption de mélanges binaires et ternaires sur le charbon activé et les MOFs et sur l'influence de la teneur en dioxyde de carbone dans les mélanges sur la qualité des régressions obtenues. La seconde partie de cette dissertation contient les trois articles appuyant l'ouvrage, un résumé en français accompagnant chacun des articles. Quelques appendices complètent la thèse et fournissent plus de détail sur certains éléments importants mais qui ne sont pas essentiels au corps du travail.

Chapitre 2

Modélisation de l'adsorption de gaz purs dans le charbon activé, sur une plage étendue de températures et de pressions dans la région supercritique

Nous présentons dans cette section quelques aspects théoriques de l'adsorption, de même qu'un bref survol de différents modèles d'isothermes d'adsorption disponibles dans la littérature. L'isotherme d'adsorption joue un rôle critique dans la description du processus d'adsorption puisqu'elle correspond à l'équation d'état régissant la thermodynamique du phénomène. Finalement, nous exposons en détail notre approche de modélisation et terminons avec une discussion de nos résultats les plus significatifs.

2.1 Bases théoriques de l'adsorption et revue de la littérature

Adsorption physique et adsorption chimique.

L'adsorption est le terme utilisé pour décrire la tendance qu'ont les molécules d'un fluide¹ à adhérer à la surface d'un solide. Cette tendance est une propriété fondamentale de la matière, puisant son origine dans les forces d'attraction intermoléculaires [14]. Le champ de force crée une région de basse énergie potentielle près de la surface du solide, résultant en une densité moléculaire accrue comparée à celle présente dans la phase gazeuse. On retrouve à la Figure 2.1 une schématisation sommaire des interactions entre le solide et les molécules lors du phénomène d'adsorption. Dans le cas d'un système où le fluide est un mélange de gaz, la composition de cette couche à la surface du solide diffère généralement de la composition de la phase gazeuse, dû aux différentes affinités que possède la surface avec chacun des gaz composant le mélange. Lors de l'étude de l'adsorption, il convient de reconnaître que le phénomène peut essentiellement être vu comme traitant soit des forces physiques liant les molécules du gaz au solide, soit des liens chimiques jouant ce même rôle. Il devient donc pertinent de catégoriser ces deux types de liens définissant l'adsorption sous les termes d'*adsorption physique* ou *physisorption* et d'*adsorption chimique* ou *chimisorption* [15]. Les caractéristiques observées de tout procédé d'adsorption permettent habituellement de le classer dans l'une ou l'autre de ces catégories [16]. La physisorption fait référence aux liens faibles (typiquement de type van der Waals) que partagent les atomes ou molécules avec les surfaces solides auxquelles ils adhèrent alors que lors de la

¹ Le fluide peut être sous la phase liquide ou gazeuse. Dans le cadre de cette dissertation, nous ne considérerons que la phase gazeuse.

chimisorption, il se produit un transfert significatif d'électrons, équivalent à la formation d'un lien chimique entre l'adsorbat (molécules du gaz se fixant à la surface du solide) et l'adsorbant (solide microporeux à la surface duquel se produit le phénomène d'adsorption). De telles interactions sont à la fois plus fortes et plus spécifiques que les forces impliquées dans la physisorption [14].

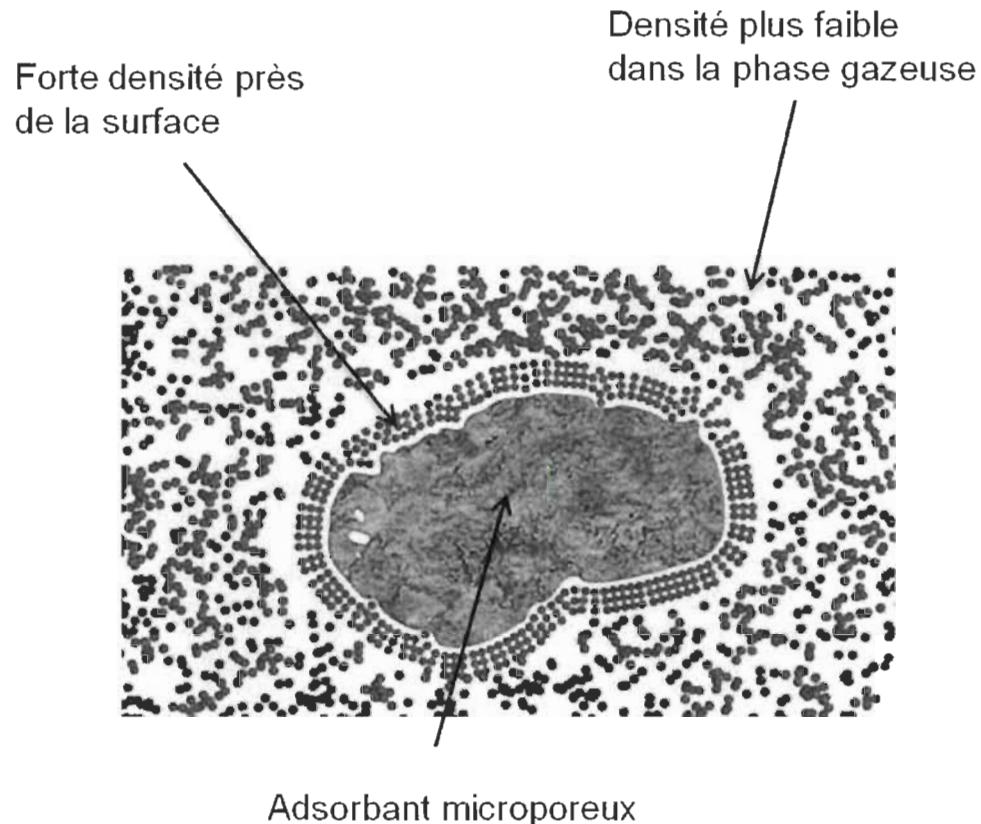


Figure 2.1 : Schématisation simplifiée du phénomène d'adsorption. Dans ce cas-ci, il s'agit de l'adsorption physique. L'image provient de [17].

Le tableau 2.1 présente quelques unes des caractéristiques expérimentales propres à chacune des deux catégories d'adsorption. Dans les sections suivantes de cette dissertation, nous ne traiterons que de l'adsorption physique et lorsque le terme adsorption sera utilisé, il omettra donc le phénomène de chimisorption.

Tableau 2.1 : Caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption [15, 16, 18]

Physisorption	Chimisorption
Enthalpie d'adsorption inférieure à environ 20 kJ mol^{-1}	Enthalpie d'adsorption supérieure, de l'ordre de la chaleur associée à la réaction chimique se produisant entre l'adsorbat et l'adsorbant ($\approx 80 \text{ kJ mol}^{-1}$)
Adsorption appréciable seulement à des températures près du point d'ébullition de l'adsorbat	Adsorption importante possible à des températures élevées
Procédé complètement réversible	Manifestation d'une hystérèse entre l'adsorption et la désorption du fluide
Adsorption multicouche possible	Adsorption monocouche seulement

Adsorption en excès et adsorption absolue.

La thermodynamique des molécules adsorbées dans des solides poreux, malgré l'utilisation courante du terme "phase adsorbée", diffère de la thermodynamique des fluides à l'état gazeux et requiert une étude spécifique. Les phases fluides sont homogènes et isotropiques à l'échelle macroscopique alors que les propriétés de la phase adsorbée (densité, fugacité, facteur de compressibilité, etc) dépendent fortement de la position dans l'espace poreux et ce, même à l'équilibre. Ceci est principalement dû aux forces physiques d'attraction exercées par les atomes du solide, provoquant une augmentation de la densité du gaz sur une mince couche adjacente à la surface du solide [15, 19] tel qu'illustré à la Figure 2.1. Afin de contourner la question d'avoir à déterminer la distance à laquelle une molécule doit se trouver par rapport à la surface pour être considérée comme étant adsorbée, J. Willard Gibbs a défini la phase adsorbée comme étant la quantité de gaz présente moins la quantité de gaz qui serait présente dans le même espace en l'absence des forces d'attraction dues à l'adsorption, c'est-à-dire si cette quantité de gaz soustraite avait la densité de la phase gazeuse [19]. Selon cette définition, au lieu de faire allusion à la phase adsorbée, nous parlerons plutôt *d'adsorption en excès spécifique de Gibbs* ou tout simplement *adsorption en excès* qui s'exprime donc [19-21]:

$$n_{ex} = n_{tot} - \rho_g V_d, \quad (2.1)$$

où n_{ex} est l'adsorption en excès, n_{tot} est la quantité totale d'adsorbable introduite dans le système, ρ_g est la densité de la substance à l'état gazeux et V_d est le volume mort (dead volume), c'est à dire le volume de vide total du système d'adsorption. Ce dernier inclut tout le volume « non solide » tels que le volume des pores de l'adsorbant, l'espace interstitiel ainsi que tout volume vide additionnel et peut être mesuré par détente d'hélium [19, 22]. Pour être conséquent avec la littérature, les quantités n_{ex} , n_{tot} et le volume V_d sont exprimés par unité de masse d'adsorbant.

Alors que l'adsorption en excès est la quantité qu'il est possible de déduire expérimentalement, les théories de thermodynamique statistique et les simulations moléculaires d'adsorption de gaz sur les solides poreux sont généralement formulées en fonction de variables thermodynamiques absolues [23]. À faible pression (sous-atmosphérique), la différence entre l'adsorption en excès et l'adsorption absolue est négligeable. La différence devient cependant beaucoup plus importante aux pressions plus élevées. L'*adsorption absolue* n_a peut être définie comme étant la quantité de gaz contenue dans le volume d'adsorption V_a , c'est-à-dire l'espace où la densité de l'adsorbat est supérieure à celle du gaz [13, 24] et s'exprime en fonction des variables n_{tot} , ρ_g , V_d , V_g et V_a :

$$n_a = n_{tot} - \rho_g V_g = n_{tot} - \rho_g (V_d - V_a), \quad (2.2)$$

où $V_g = V_d - V_a$ est le volume dans lequel l'adsorbable est sous forme gazeuse. En combinant les équations (2.1) et (2.2) on obtient l'expression de l'adsorption en excès en fonction de l'adsorption absolue :

$$n_{ex} = n_a - \rho_g V_a = n_a \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_a}\right), \quad (2.3)$$

où ρ_a est la densité de la phase adsorbée. L'équation (2.3) explicite la comparabilité entre n_{ex} et n_a lorsque la densité (par conséquent, la pression) de la substance en phase gazeuse est faible ou négligeable par rapport à la densité de l'adsorbat. La Figure 2.2 résume visuellement la différence entre les adsorptions en excès et absolue pour un tel cas.

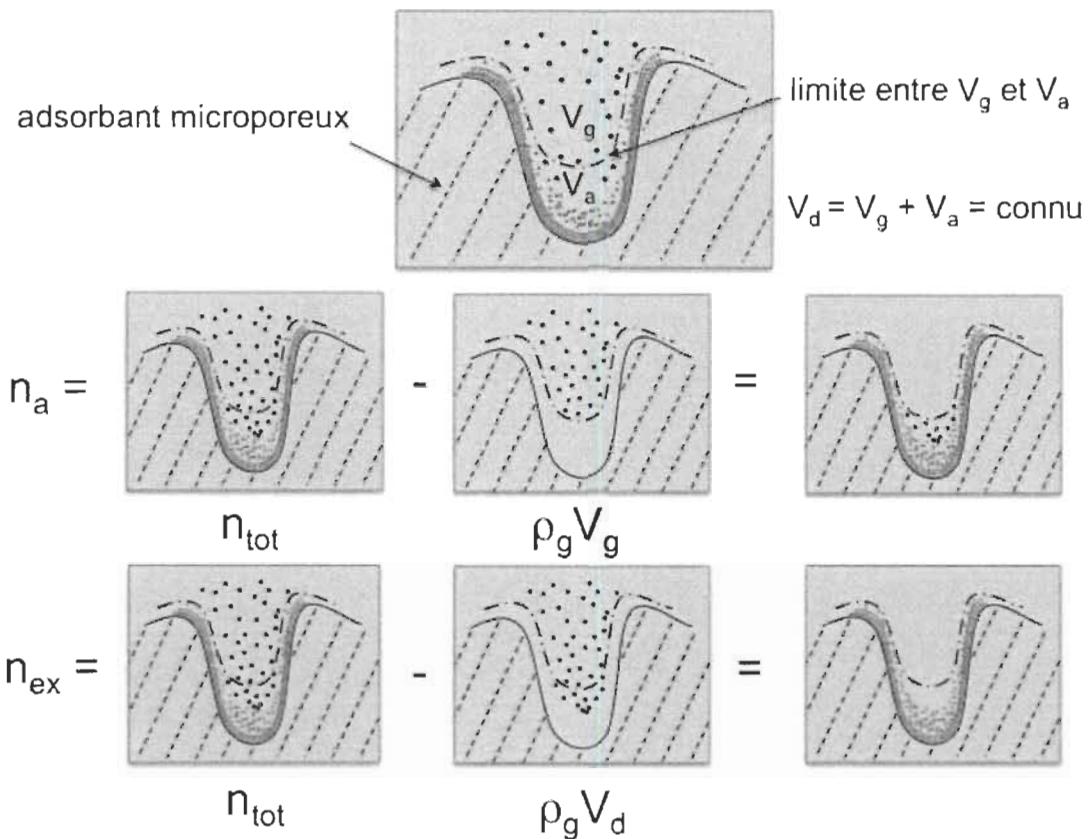


Figure 2.2: Différence entre l'adsorption absolue n_a et l'adsorption en excès n_{ex} pour un cas à basse pression où la densité de la substance en phase gazeuse est faible. Les volumes gazeux V_g et d'adsorption V_a ne sont pas mesurables expérimentalement mais le volume mort V_d l'est.

Comme mentionné un peu plus haut, alors que n_{ex} est une bonne approximation de la quantité adsorbée à basse pression, la situation est différente lorsque la pression du système augmente [25]. La densité de la phase gazeuse varie de manière monotone avec la pression. Par contre, la dépendance de n_{ex} , qui est la différence entre $\rho_g V_a$ et n_a , avec la pression n'est pas monotone et rencontre un point maximum dans l'isotherme² au point où la différence entre la quantité de substance dans la phase adsorbée et celle dans la phase gazeuse commence à diminuer dans le volume d'adsorption V_a [26]. Cette diminution est due à deux phénomènes se produisant à haute pression : l'augmentation de la densité de la phase gazeuse et l'approche asymptotique de la saturation en adsorption absolue n_a dans les pores de l'adsorbant [13]. Ces phénomènes sont illustrés à la Figure 2.3.

² Une isotherme est la mesure de la quantité adsorbée en fonction de la pression à température constante

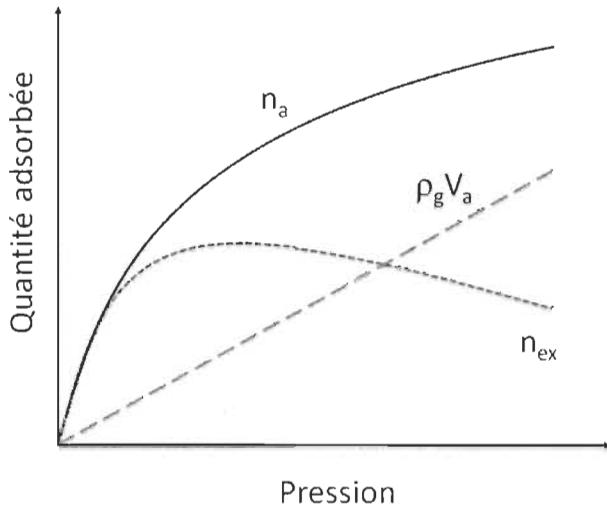


Figure 2.3: Schéma simplifié illustrant les variations de l’adsorption absolue n_a , de l’adsorption en excès n_{ex} et de la densité dans la phase gazeuse ρ_g avec une augmentation de la pression.

À la lumière de ce qui a été présenté ci-haut, nous remarquons que l’utilisation d’isothermes basées sur l’adsorption en excès peut provoquer quelques inconvénients. Notamment, le maximum obtenu avec l’augmentation de la pression nuira au calcul de la chaleur isostérique d’adsorption $-\Delta \overline{h_a}$ (dont nous discuterons un peu plus loin) dû à la forme non-monotone de cette dépendance en pression. De plus, un grand nombre de modèles théoriques sont développés en fonction de l’adsorption absolue et non en fonction de l’adsorption en excès [13, 22, 27]. Il devient donc important, pour ces raisons entre autres, de calculer l’adsorption absolue à partir des valeurs d’adsorption en excès. On peut voir en examinant l’Éq. (2.3) que ceci sera possible en estimant soit V_a , soit ρ_a .

Le volume d’adsorption V_a peut être considéré comme étant la partie du volume mort V_d qui est soumise à l’influence du potentiel de l’adsorbant microporeux [21]. On considère souvent que V_a , parfois appelé volume poreux [19, 22], inclut la partie de l’adsorbant comprenant les micropores et les mésopores, c’est-à-dire les pores dont les diamètres sont inférieurs à 2 nm et situés entre 2 nm et 50 nm, respectivement [28]. Ces deux tailles de pores constituent selon toute vraisemblance une approximation raisonnable de l’espace sur lequel le potentiel du solide exerce une influence. Ainsi, V_a est estimé à partir de mesures d’adsorption et de désorption d’azote à 77 K ou à partir de modèles d’adsorption. Cependant, il est important de noter que ces valeurs dépendent du modèle

choisi de même que de l'adsorbat étudié et ne constituent pas une mesure directe du volume d'adsorption [13].

Dans le cas où, afin de calculer l'adsorption absolue n_a , on choisit d'estimer la densité de la phase adsorbée ρ_a , on doit considérer que les pores de l'adsorbant sont graduellement remplis par la phase adsorbée, un peu comme le ferait un liquide. La densité est d'ailleurs souvent traitée comme un liquide au point d'ébullition normal avec parfois un coefficient de dilatation thermique. Cette approche peut avoir un sens dans le régime d'adsorption sous-critique, c'est-à-dire lorsque la température est inférieure à la température critique T_c de l'adsorbat, elle devient cependant très qualitative et difficile à justifier pour des températures supérieures à T_c . Ainsi, dans cette approche où ρ_a est fixée, V_a et V_g varieront avec la température et n_a [13].

Modèles théoriques d'adsorption.

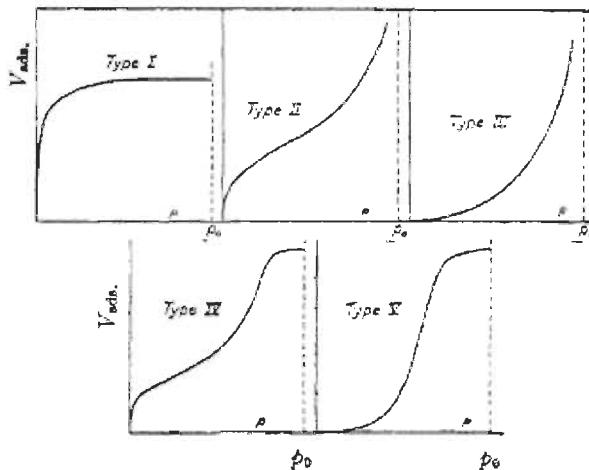


Figure 2.4: La classification Brunauer des cinq types d'isothermes d'adsorption [29]. p_0 est la pression de saturation de l'adsorbat et V_{ads} est le volume adsorbé.

Brunauer et al ont divisé les isothermes d'adsorption en cinq classes, tel qu'illustré à la Figure 2.4 [29]. Les isothermes pour les adsorbants microporeux, dans lesquels la dimension du pore est comparable au diamètre moléculaire de la molécule adsorbée, correspondent généralement au type I. Ceci est dû au fait qu'avec de tels adsorbants, on trouve une limite de saturation définie correspondant au remplissage complet des micropores [30]. Si les effets d'attraction intermoléculaire sont grands, on peut observer une isotherme de type V, comme par exemple de la vapeur d'eau sur du charbon à 100°C [29]. Une isotherme de type IV suggère la formation de deux couches adsorbées soit sur la surface plane, soit sur la paroi d'un pore beaucoup plus large

que le diamètre moléculaire de l'adsorbat. Finalement, les isothermes de type II et III ne sont généralement observés que dans des adsorbants où on retrouve plusieurs tailles de pore différentes. Dans ce cas, une progression constante se produit avec le recouvrement croissant, de l'adsorption monocouche à l'adsorption multicouche, jusqu'à la condensation capillaire. L'augmentation en capacité aux pressions élevées est due à cette condensation capillaire se produisant dans les pores à diamètre croissant à mesure que la pression augmente [30]. Puisque dans cette thèse nous traitons principalement de l'adsorption dans les matériaux microporeux et de cas où le diamètre de la molécule de l'adsorbat est comparable à la taille du pore de l'adsorbant, les modèles théoriques que nous étudions dans la section présente portent exclusivement sur les isothermes de type I.

Modèles de Langmuir/Unilan.

Le modèle théorique le plus simple pour l'adsorption monocouche a été développé par Irving Langmuir entre 1916 et 1918. Ce modèle suppose que sur la surface de l'adsorbant, il y a un nombre défini de sites actifs (proportionnels à la surface spécifique) sur chacun desquels seulement une molécule peut être adsorbée [30]. Le lien entre la molécule et le solide peut être physique ou chimique mais il doit être assez fort pour prévenir le déplacement des molécules adsorbées. Ainsi, nous avons de l'adsorption localisée par opposition à l'adsorption non-localisée où les molécules d'adsorbat peuvent se déplacer librement à la surface de l'adsorbant [18]. Les interactions entre les molécules d'adsorbat étant négligées, on trouve à la surface de l'adsorbant une adsorption de type monocouche. Considérant que les quantités impliquées dans l'échange de molécules entre les phases gazeuse et adsorbée sont:

$$\text{le taux d'adsorption} \quad k_a P (1 - \theta_L) \quad (2.4)$$

et

$$\text{le taux de désorption} \quad k_d \theta_L, \quad (2.5)$$

où $\theta_L = n_a/n_{max}$ est la fraction de la surface couverte de sites actifs occupés, k_a et k_d sont les constantes d'adsorption et de désorption respectivement, n_a est le nombre de sites occupés par unité de volume ou de masse d'adsorbant et n_{max} est le nombre total de sites actifs par unité de volume ou de masse d'adsorbant [30]. À l'équilibre, les taux d'adsorption et de désorption étant égaux, en équivalant les Éqs (2.4) et (2.5) et en réarrangeant on obtient:

$$\frac{\theta_L}{1-\theta_L} = \frac{k_a}{k_d} P = bP, \quad (2.6)$$

où $b = k_a/k_d$ est la constante d'équilibre d'adsorption. L'expression (2.6) peut être réarrangée pour trouver la forme plus familière :

$$\theta_L = \frac{n_a}{n_{max}} = \frac{bP}{1+bP} \quad (2.7)$$

L'Eq. (2.7) montre un comportement asymptotique adéquat pour l'adsorption monocouche puisqu'à des concentrations faibles en adsorbat, on approche la loi de Henry: Par analogie à la loi homonyme utilisée dans l'équilibre de systèmes gaz-liquide à plusieurs composantes, la loi de Henry dans un contexte d'adsorption stipule qu'à faible recouvrement, la quantité adsorbée varie linéairement avec la pression et il est possible de calculer une constante K tel que $n_a = KP$ [31]. Il est possible de faire cette supposition puisque dans les cas où peu de molécules sont adsorbées à la surface du solide comme des conditions de très basse pression ou de haute température, on considère qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules d'adsorbat, tel que montré à la Figure 2.5 a) alors qu'à un plus haut taux de recouvrement on ne peut faire cette supposition (Figure 2.5 b)). Ces deux cas serviront lors de la discussion sur la différence entre la chaleur isostérique et l'enthalpie différentielle [32].

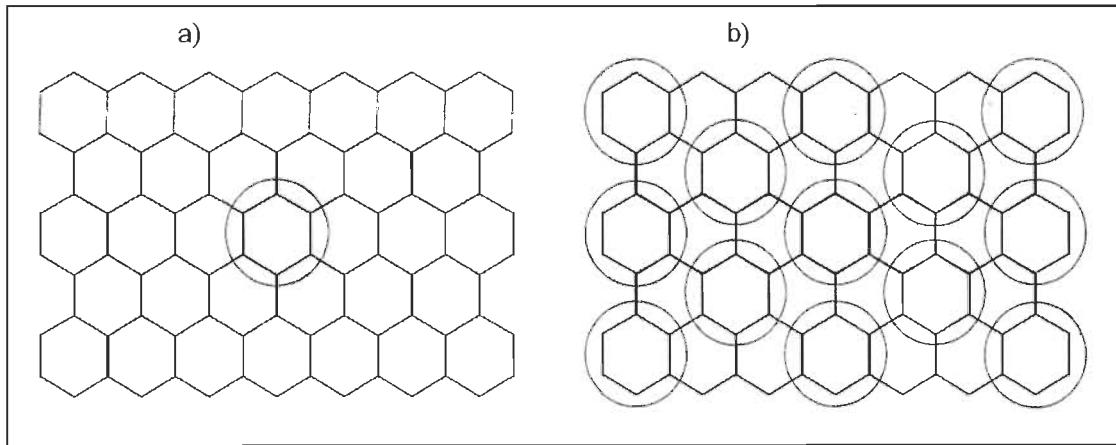


Figure 2.5: a) Région de la loi de Henry décrite par un faible recouvrement. Enthalpie d'adsorption différentielle à recouvrement zéro où on considère que les molécules d'adsorbat agissent indépendamment les unes des autres. b) Chaleur isostérique ou enthalpie d'adsorption isostérique qui donne une meilleure description de la variation de la chaleur dégagée en fonction du recouvrement. Ici, on considère que les molécules d'adsorbat peuvent interagir entre elles dû à leur plus forte densité. L'image provient de [32].

Ainsi, pour la théorie de Langmuir nous avons :

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{n_a}{P} \right) = b n_{max} = K', \quad (2.8)$$

et à la saturation, c'est-à-dire lorsque $P \rightarrow \infty$, $n_a \rightarrow n_{max}$ et $\theta_L \rightarrow 1$

La variable n_{max} représente un nombre fixe de sites actifs à la surface de l'adsorbant et se trouve à être indépendante de la température dans cette approche. La dépendance en température de la constante d'équilibre d'adsorption b , quant à elle, obéit à l'équation de van't Hoff [33]:

$$b = b_0 \exp \left(\frac{E}{RT} \right), \quad (2.9)$$

où E représente l'énergie d'adsorption et b_0 est une constante. La constante d'équilibre peut aussi être développée [34]

$$b = P^0 \exp \left(\frac{-\Delta S}{R} + \frac{\Delta H}{RT} \right), \quad (2.10)$$

où ΔH est l'enthalpie différentielle d'adsorption (constante) et ΔS peut être interprété comme l'entropie molaire intégrale à $n_a = n_{max}$ [22]. P^0 est la pression de référence et on lui assigne généralement la valeur de 1 bar. À l'aide des données expérimentales d'adsorption, il est possible de trouver les paramètres ΔS et ΔH par régression.

Malgré ses avantages dont la simplicité et la description correcte de l'isotherme de type I pour l'adsorption monocouche, le modèle de Langmuir amène aussi quelques inconvénients. Entre autres, il néglige l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant, il ne permet pas de prédire l'adsorption au-delà de la région couverte par les données expérimentales puisque ses paramètres peuvent perdre leur sens physique (peu de place à l'extrapolation de la prévision pour des intervalles de pression et de température supérieurs ou inférieurs à ceux directement concernés par l'expérimentation) [30] et finalement, le nombre de paramètres pour décrire l'adsorption sur un intervalle de températures augmente rapidement lors de la superposition des isothermes.

Le modèle Unilan (regroupement des termes anglais *uniform energy distribution* et *Langmuir local isotherm*) est un modèle empirique qui a récemment été utilisé entre autres pour décrire l'adsorption de l'hydrogène sur l'adsorbant MOF-5 [34] et pour déterminer la valeur de la variation optimale d'enthalpie en plus d'estimer l'hétérogénéité des pores du charbon activé dans un système de stockage d'hydrogène et de méthane [25]. Il a aussi servi dans l'extraction des

paramètres de l'éthane et de l'éthylène purs pour ensuite prédire l'adsorption de mélanges de ces gaz [35]. Basé sur le modèle de Langmuir en ce sens qu'il utilise l'équation de Langmuir pour décrire les isothermes locales, le modèle Unilan requiert peu de paramètres, conserve une interprétation physique claire de ceux-ci et prend en considération la dureté de la surface de l'adsorbant.

Un des aspects intéressants de ce modèle est son traitement de l'hétérogénéité énergétique. En supposant une distribution uniforme des enthalpies d'adsorption entre deux valeurs E_{min} et E_{max} et zéro ailleurs, la fonction de probabilité de densité qu'un site actif possède une enthalpie q est donnée par [34]:

$$N(q) = \begin{cases} \frac{1}{E_{max}-E_{min}} & \text{si } E_{min} < q < E_{max} \\ 0 & \text{ailleurs,} \end{cases} \quad (2.11)$$

où la valeur positive q a remplacé $-\Delta H$. On suppose ici que l'adsorption localisée avec enthalpie q suit l'équation de Langmuir. Plutôt que d'utiliser une superposition discrète d'équations de Langmuir comme le fait la théorie originale, ce modèle fait une moyenne de l'équation dans un intervalle continu de valeurs énergétiques entre E_{min} et E_{max} . L'expression pour le modèle Unilan est donc obtenu en évaluant [27]:

$$\begin{aligned} n_a &= n_{max} \int_0^{\infty} \frac{N(q)}{1 + \frac{a}{p} \exp(-\frac{q}{RT})} dq \\ &= \frac{n_{max} RT}{E_{max} - E_{min}} \ln \left(\frac{a + Pe^{E_{max}/RT}}{a + Pe^{E_{min}/RT}} \right), \end{aligned} \quad (2.12)$$

où $a = \exp(-\Delta S/R)$. Puisque tout comme l'isotherme originale de Langmuir la fonction Unilan est de type monotone, elle est conforme à la loi de Henry à basse pression ($n_a = k_H P$) et $n_{a(P \rightarrow 0)} = 0$ et adopte un comportement asymptotique près de la saturation, c'est-à-dire à haute pression $n_{a(P \rightarrow \infty)} = n_{max}$. L'adsorption en excès est calculée avec l'expression standard, l'Eq. (2.3). Enfin, les cinq paramètres requis pour ajuster les données expérimentales d'adsorption en excès pour le modèle Unilan sont n_{max} , E_{max} , E_{min} , ΔS et V_a .

Modèle Dubinin-Astakhov modifié.

Les modèles précédents ne tiennent compte que des interactions adsorbant-adsorbat et ne prennent pas en considération les interactions entre les molécules. En effet, ils conviennent davantage aux surfaces planes qu'aux adsorbants possédant des pores plus étroits ou en fente (slit pores) comme les charbons activés [21] ou les nanofibres graphitiques [36]. Pour l'adsorption physique de gaz et de vapeurs sur des solides microporeux, la théorie du remplissage des micropores (theory of volume filling of micropores, TVFM) a été d'une importance capitale autant en ce qui a trait à la corrélation de données que pour l'interprétation physique du phénomène [37]. Dans cette théorie, la fonction de distribution de remplissage de pores θ est donnée par:

$$\theta = \frac{n_a}{n_{max}} = f(A/\varepsilon, k), \quad (2.13)$$

où n_a est l'adsorption absolue exprimée en moles par unité de masse d'adsorbant et n_{max} est la quantité adsorbée à la limite de la saturation. $A = -RT\ln(P/P_0)$ est le travail molaire différentiel d'adsorption, ε est l'énergie caractéristique d'adsorption et k est un paramètre adimensionnel. Le travail molaire différentiel A représente la différence en énergie libre entre la phase adsorbée et la phase liquide en équilibre avec la vapeur saturée à la même température [11]. Il correspond donc, à un signe près, à la variation d'énergie libre entre les deux phases [13]. Généralement, l'énergie caractéristique d'adsorption ε , exprimé en J mol⁻¹, est considérée indépendante de la température. Le paramètre k représente une mesure de l'hétérogénéité de la distribution de pores. La valeur de 2 lui est généralement attribuée pour des charbons actifs mais peut varier jusqu'à 7 pour d'autres adsorbants microporeux [11, 38]. En insérant $(1 - \theta)$ dans la fonction de distribution de tailles de pores de Weibull, l'équation résultante est l'isotherme de Dubinin-Astakhov (D-A) [39, 40] :

$$\theta = \frac{n_a}{n_{max}} = \exp \left[- \left(\frac{A}{\varepsilon} \right)^k \right], \quad (2.14)$$

Il est à noter que pour le cas particulier où le paramètre d'hétérogénéité k est 2, la distribution devient celle de Rayleigh [40] et on obtient l'isotherme empirique de Dubinin-Radushkevich (D-R) [39].

Le modèle D-A a été conçu spécifiquement pour fournir une description du phénomène de remplissage de pores d'un adsorbant microporeux par un gaz sous-critique mais le modèle peut être étendu à la région supercritique si une pseudopression de saturation P_θ est définie [13]. L'adsorption absolue en utilisant le modèle D-A s'exprime donc:

$$n_a = n_{max} \exp \left[- \left(\frac{RT}{\varepsilon} \right)^k \ln^k \left(\frac{P_0}{p} \right) \right], \quad (2.15)$$

L'hypothèse de la non-variance de la distribution D-A en fonction de la température résulte en un paramètre d'énergie caractéristique d'adsorption ε également indépendant de la température. Ceci permet de déterminer les paramètres du modèle avec seulement une isotherme. Cependant, l'indépendance de la fonction de distribution envers la température n'est pas toujours obligatoire pour la théorie d'adsorption dans les micropores [21] et pour de grands intervalles de température et de pression, cette hypothèse peut ne plus être valide. Il a été trouvé que ε pouvait varier linéairement avec la température [41] et Richard et al ont amené cette modification à l'énergie caractéristique d'adsorption:

$$\varepsilon = \alpha + \beta T, \quad (2.16)$$

où α représente la composante enthalpique de l'énergie caractéristique et β en représente la composante entropique [21, 22]. Finalement, en combinant les Éqs (2.3), (2.15) et (2.16) on trouve l'expression avec laquelle on ajustera simultanément les paramètres de régression aux données expérimentales d'adsorption en excès [13, 21, 42, 43]:

$$n_{ex} = n_{max} \exp \left[- \left(\frac{RT}{\alpha + \beta T} \right)^k \ln^k \left(\frac{P_0}{p} \right) \right] - \rho_g V_a, \quad (2.17)$$

où les cinq paramètres à ajuster sont n_{max} , α , β , P_0 and V_a . La densité de la phase gazeuse ρ_g dans l'Eq. (2.17) est déterminée à l'aide d'une équation d'état des gaz réels [44].

Le principal désavantage du modèle de D-A modifié est qu'il ne se soumet pas à la loi de Henry à basse pression, ce qu'on peut remarquer par le comportement asymptotique de l'Eq (2.17) [37]. En contrepartie, Richard et al [45] ont été en mesure de dériver avec ce modèle une expression analytique de la chaleur isostérique:

$$|-\Delta \bar{h}_a^0| = -\alpha \sqrt{-\ln \left(\frac{n_a}{n_{max}} \right)}. \quad (2.18)$$

L'équation (2.18) est un atout majeur lors de la conception de systèmes de stockage par adsorption puisque la chaleur isostérique est un paramètre important utilisé dans les calculs de transfert de chaleur. Malgré le fait qu'à la limite $n_a = 0$ le modèle d'enthalpie différentielle absolue démontre une singularité logarithmique, l'intervalle de valeurs utilisées à toute fin pratique est précis et cette

singularité n'a que peu d'effet sur limite supérieure de pression [42]. À notre connaissance, ni le MPTA (que nous allons aborder à la section suivante) ni les modèles de type Langmuir présentés précédemment n'offrent la possibilité de calculer analytiquement la chaleur isostérique d'adsorption (dans leur cas, l'équation de Clausius-Clapeyron est nécessaire pour effectuer ce calcul).

Modèle de la théorie du potentiel (MPTA).

La théorie du potentiel à plusieurs composantes (Multicomponent potential theory of adsorption ou MPTA) est une approche thermodynamique rigoureuse pour modéliser l'adsorption de gaz réels à une seule composante, de même que celle de gaz réels dans les mélanges, en ne se basant que sur les données expérimentales d'adsorption de gaz purs. Cette théorie considère, en utilisant une fonction potentielle, l'interaction entre un adsorbant hétérogène et un fluide ou un mélange de fluides non-homogènes. Le MPTA a été utilisé pour modéliser des isothermes d'adsorption expérimentales d'une variété de gaz supercritiques dont le méthane, l'azote, le dioxyde de carbone, l'argon et des mélanges de ces gaz sur des adsorbants de charbon activé et de silice [11, 46]. Le principe repose sur la supposition que la force motrice de la physisorption est un potentiel d'adsorption externe $\epsilon(z)$ qui décrit les interactions fluide-solide entre l'adsorbat et l'adsorbant. En calculant les propriétés thermodynamiques du fluide en présence de ce potentiel, les effets introduits par le solide microporeux sont considérés [11, 46].

La Figure 2.6 illustre les principes de base de la théorie du potentiel et montre un système adsorbant-adsorbat hétérogène impliquant un gaz pur. La phase gazeuse, caractérisée par une densité uniforme ρ_B , est décrite à l'aide d'une équation d'état des gaz réels alors que la phase adsorbée, de même que toutes ses propriétés thermodynamiques telles que la densité, la fugacité, la pression et le facteur de compressibilité, sont fonction du potentiel $\epsilon(z)$. Ce potentiel est une fonction de la variable z qui, pour le cas spécifique des micropores, représente le volume que remplit l'adsorbat dans l'espace poreux [46] alors que dans le cas de pores en fente (*slit pore*) elle représente plutôt la distance entre la molécule d'adsorbat et la normale à la paroi de l'adsorbant [11, 40].

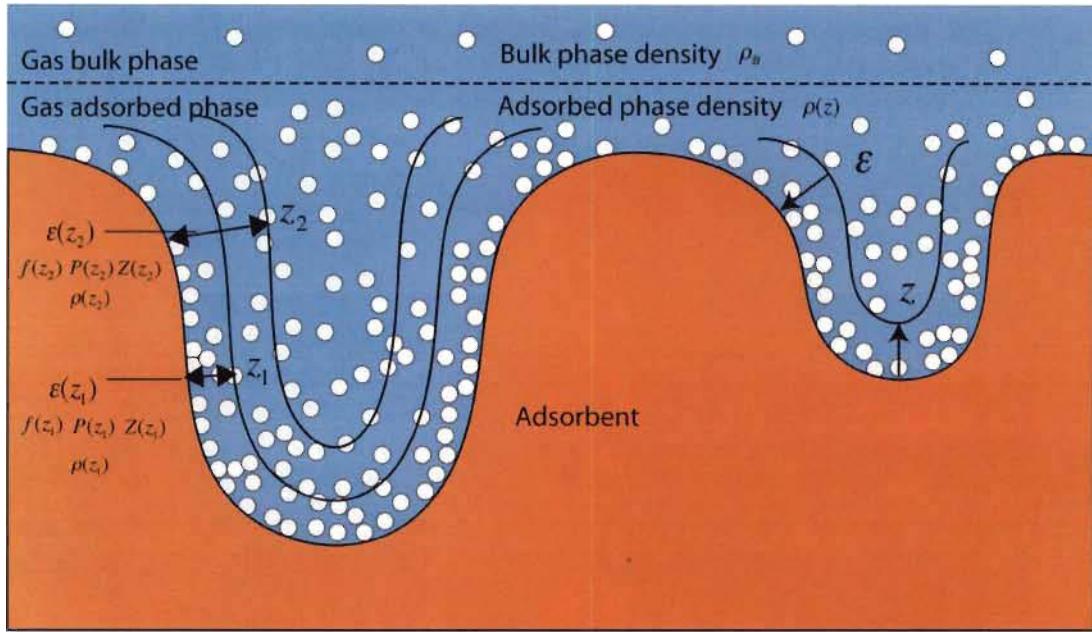


Figure 2.6 : Principes de base de l'approche MPTA pour l'adsorption à une seule composante. Le potentiel $\varepsilon(z)$ de même que les propriétés thermodynamiques comme la fugacité $f(z)$, la pression $P(z)$, le facteur de compressibilité $Z(z)$ et la densité $\rho(z)$ dépendent de la position de l'adsorbat dans le volume microporeux z . Le potentiel $\varepsilon(z)$ augmente avec la diminution du volume microporeux z .

Si on considère l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase adsorbée à une température et pression données, cet équilibre peut être exprimé en incluant un terme de perturbation dans le potentiel chimique de la phase gazeuse [46, 47]:

$$\mu(\rho(z)) - \varepsilon(z) = \mu_B(\rho_B), \quad (2.19)$$

où $\mu(\rho(z))$ est le potentiel chimique de la phase adsorbée et ρ est la densité molaire. L'indice B dans l'Éq. (2.19) représente la phase gazeuse et les notations $\rho(z)$ et $\varepsilon(z)$ sont utilisées pour mettre l'emphase sur le fait que les propriétés dans la phase adsorbée sont fonction du volume z . Pour une condition de phase gazeuse ρ_B , toutes les propriétés thermodynamiques de la phase adsorbée correspondant au volume z sont déterminées uniquement par l'Éq (2.19), qui peut être exprimée d'une manière plus pratique en fonction de la fugacité :

$$f(\rho(z)) = f_B(\rho_B) \exp\left(\frac{\varepsilon(z)}{RT}\right), \quad (2.20)$$

où $f(\rho(z))$ est la fugacité du gaz dans la phase adsorbée, R est la constante universelle des gaz parfaits et T est la température d'équilibre. Les interactions fluide-solide $\varepsilon(z)$ dans l'Eq (2.19) sont décrites à l'aide de fonctions potentielles telles que le potentiel Dubinin-Radushkevich-Astakhov (DRA) [11, 48], le potentiel de Dreiding [49], le champ de force universel (UFF) [50] et le potentiel de Steele 10-4-3 [11, 36]. Dans la section qui suit, nous traiterons brièvement de deux de ces potentiels, soit le potentiel DRA et le potentiel 10-4-3 de Steele.

Le potentiel DRA.

Les potentiels DRA sont des potentiels semi-empiriques basés sur la TVFM de Dubinin qui prennent en considération l'hétérogénéité des matériaux adsorbants et permettent ainsi le calcul du comportement de l'adsorption de gaz réels et de vapeurs. Il a été démontré qu'ils s'appliquent très bien aux adsorbants microporeux tels que les charbons activés et les zéolites [51-53]. Au cours de leurs recherches, Dubinin et ses collègues ont trouvé que pour les gaz purs, la relation entre le volume z et le potentiel d'adsorption ε est donnée par [10]:

$$z = z_0 \exp \left[- \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \right)^m \right]. \quad (2.21)$$

Malgré le fait qu'elle était initialement considérée comme étant purement empirique, Ruthven [30] et Bénard [40] ont été en mesure d'attribuer à cette relation une certaine signification théorique. Tel que mentionné précédemment, la variable z dans l'Eq. (2.21) a une signification de volume, représentant la fraction de volume adsorbée correspondant à un potentiel d'adsorption donné ε [11]. Les paramètres ε_0 et z_0 dans l'Eq. (2.21) représentent, respectivement, l'énergie caractéristique d'adsorption quantifiant les forces d'interaction fluide-solide entre le gaz et l'adsorbant et le volume microporeux limitant. Ce dernier peut être interprété comme étant le volume maximal du micropore contribuant à l'adsorption [54]. Ces deux paramètres sont habituellement ajustés aux isothermes d'adsorption expérimentales [11, 46]. Le paramètre m est une mesure de l'hétérogénéité du matériau microporeux et malgré l'utilisation courante de $m= 2$ dans la littérature pour le charbon activé, sa valeur peut aller jusqu'à 7 pour d'autres solides microporeux [55]. Dans la version originale de la théorie de Dubinin, la pression de vapeur est reliée au potentiel d'adsorption comme suit:

$$\varepsilon = RT \ln \left(\frac{P_0}{P_B} \right) \quad (2.22)$$

où P_0 est la pression de vapeur de la substance pure à la température d'équilibre T et P_B est la pression de la phase gazeuse. Fondamentalement, l'Éq. (2.22) est une forme simplifiée de l'Éq. (2.20), si l'on considère que les propriétés de l'adsorbat sont égales à leurs valeurs de saturation et qu'elles demeurent constantes à travers tout le volume microporeux [11]. De plus, afin d'obtenir l'Éq. (2.22) à partir de l'Éq. (2.20), nous devons faire la supposition que les phases adsorbée et gazeuse se comportent comme des gaz parfaits. Ces simplifications ont été effectuées dans le but d'éviter les lourds calculs que nécessitaient la théorie originale de Polanyi [11, 51] et constituent une différence majeure entre le MPTA et les autres modèles d'adsorption basés sur le TVFM, tel que le modèle DA et sa forme modifiée [13, 21]. En effet, puisqu'il est impossible d'obtenir directement une forme simplifiée de l'Éq. (2.20) dans le cas de mélanges, dont nous aborderons l'étude au chapitre 4, des simplifications similaires ne peuvent être effectuées. De plus, contrairement à la théorie originale de Dubinin qui, strictement parlant, ne devait être applicable qu'aux gaz purs sous leurs températures critiques, le MPTA peut être utilisé avec des systèmes gaz/liquides, fluides purs/mélanges et dans des conditions sous-critiques/supercritiques. Pour l'adsorption à une seule composante, le potentiel ε dépend donc de z sous la forme [10]:

$$\varepsilon(z) = \varepsilon_0 \left(\ln \left[\frac{z_0}{z} \right] \right)^{1/m} \quad (2.23)$$

L'adsorption en excès, quant à elle, se calcule en intégrant la différence entre la densité adsorbée et la densité sous la phase gazeuse sur tout le volume poreux de l'adsorbant.

$$n_{ex} = \int_0^{z_0} (\rho(z) - \rho_B) dz \quad (2.24)$$

À la limite où z s'approche de z_0 , ε_0 tend vers 0 et les propriétés thermodynamiques de la phase adsorbée s'approchent de celles de la phase gazeuse. Pour une densité de la phase gazeuse donnée, décrite par une équation d'état appropriée, le système d'Éqs (2.20), (2.23) et (2.24) est résolu numériquement à l'aide d'itérations Newton-Raphson pour le calcul de l'adsorption en excès [46].

Le potentiel de Steele. Contrairement au potentiel DRA qui ne suppose aucune géométrie spécifique pour le pore, le potentiel de Steele considère que les pores ont une disposition en fente (slit pore) [36, 57]. Ceci implique que la particule adsorbée existe entre deux parois parallèles de dimensions infinies dans le plan $x-y$ et séparées par une distance H dans la direction l (orthogonale au plan $x-y$). L'hypothèse des plans infinis est émise pour permettre de négliger les effets de bord

lors des calculs [40]. Le potentiel de Steele suppose aussi que les parois de l'adsorbant sont faites d'un matériau graphitique composé d'atomes Lennard-Jones (LJ). Le potentiel de Steele $u_{sf}(l)$ est exprimé comme suit:

$$u_{sf}(l) = -2\pi\rho_s\varepsilon_{sf}\sigma_{sf}^2\Delta \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma_{sf}}{l} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{sf}}{l} \right)^4 - \left(\frac{\sigma_{sf}^4}{3\Delta(l+0.61\Delta)^3} \right) \right], \quad (2.25)$$

où, σ_{sf} est le diamètre solide-fluide LJ, Δ est la distance entre les plans graphitiques, ε_{sf} est le paramètre d'énergie fluide-solide et ρ_s est le nombre d'atomes de carbone par unité de volume dans le graphite. Une distance maximale (cut-off distance) tenant compte du diamètre moléculaire du fluide est généralement utilisée lors des calculs pour refléter que les molécules ne peuvent pas s'approcher à $l = 0$ ou $l = H$ dû à leurs dimensions finies. En tenant compte du potentiel des deux parois, l'expression du potentiel externe affectant une mole de fluide dans un pore de carbone graphitique à la distance l est donnée par:

$$\varepsilon(l) = N_A [u_{sf}(l) + u_{sf}(H - l)] \quad (2.26)$$

où N_A est le nombre d'Avogadro. L'excès de surface est donné par:

$$n_{ex} = \left(\frac{A_s}{2} \right) \int_{0.9162\sigma_f}^{H-0.9162\sigma_f} (\rho(l) - \rho_B) dl \quad (2.27)$$

où A_s est la surface spécifique du solide et est considéré comme un paramètre ajustable.

La différence notable entre les approches respectives de Dubinin et de Steele est que le premier utilise un potentiel statistique phénoménologique représentant l'effet de la distribution de pore, alors que le second fait usage d'un potentiel classique d'interaction atome-molécule où la structure atomique de l'adsorbant a été remplacée par une structure effective continue dans le plan du matériau.

Les paramètres optimaux ε_0 et A_s pour le potentiel DRA et A_s , H et ε_0 pour le potentiel de Steele sont obtenus en minimisant l'erreur entre les données d'adsorption expérimentales et celles

calculées, en utilisant un algorithme de méthode des moindres carrés (ex. Levenberg-Marquardt [58] ou Gauss-Newton).

Notons que pour comparer la précision de chaque isotherme prédite par le modèle, l'erreur-type de l'estimation σ_{EST} est utilisée :

$$\sigma_{EST} = \sqrt{\frac{\sum(Y_{MOD}-Y_{EXP})^2}{N}}, \quad (2.28)$$

où Y_{MOD} est l'adsorption en excès calculé par le modèle, Y_{EXP} est la donnée expérimentale correspondante N est le nombre de points expérimentaux.

2.2 Résultats et discussion

Modification du potentiel DRA

L'hydrogène possède une température critique très basse (33.15 K) si on la compare à celle des autres gaz généralement étudiés dans le domaine de l'adsorption. Son état supercritique s'étale donc sur un intervalle très vaste. Dans notre étude, nous avons remarqué qu'en utilisant le modèle MPTA couplé au potentiel DRA « classique », c'est-à-dire dans lequel les deux paramètres ajustables aux isothermes expérimentales sont ε_0 et z_0 , la description de l'adsorption en excès sur le charbon activé de l'hydrogène dans des conditions supercritiques est acceptable. Cependant, les prédictions faites aux hautes températures (153-298 K) deviennent des valeurs expérimentales si l'on compare aux prédictions faites aux températures plus basses. Afin de prendre en considération un intervalle élargi de températures, nous introduisons donc dans l'expression du potentiel DRA un paramètre dépendant de la température.

Cette approche n'est pas nouvelle: comme il l'a été décrit dans la section sur le modèle de D-A modifié, Richard et al ont formulé l'expression d'une énergie caractéristique dépendante de la température pour modéliser les isothermes d'adsorption sur un large éventail de températures [21]. De même, Zhan et al ont introduit des termes variant avec la température dans la quantité de molécules adsorbée en plus de l'énergie caractéristique d'adsorption [59]. Finalement, Srinivasan et al ont laissé l'indice de la pression de pseudo-saturation dans l'équation de Dubinin varier avec la température au lieu de le garder constant [60]. Dans ce travail, il a été trouvé que l'introduction du terme dépendant de la température dans l'expression de l'énergie caractéristique résultait en de plus grandes erreurs dans les régressions.

La dépendance en température apparaît manifestement si un facteur de correction $C(T)$ est ajouté au potentiel DRA et ajusté à chaque isotherme en gardant ε_0 et z_0 constants :

$$\varepsilon(z, T) = \varepsilon_0 \left(\ln \left[\frac{z_0}{z} \right] \right)^{1/m} + C(T) \quad (2.29)$$

Le sens physique de la dépendance en température du potentiel DRA peut être compris davantage si on se penche sur les limites d'application de l'Éq (2.19). Tel que discuté dans Evans dans le contexte de l'approche de la fonctionnelle de densité (ou physique statistique des fluides inhomogènes) [61], l'Éq (2.19) correspond aux termes d'ordre le plus bas dans un développement du potentiel chimique local en série de puissance en fonction de la densité et de ses gradients. Le développement au sens strict suggère que des termes d'ordre supérieur qui sont fonction de la température et de la position soient requis quand les gradients deviennent de plus en plus abrupts dans le pore, dû aux grandes variations de densité attendues dans le cas de pores fortement microporeux comme ceux que nous avons étudiés. Les fluctuations quantiques, qui commencent à jouer un rôle important à des températures inférieures à 100K (note de bas de page explicative), peuvent également contribuer à cette dépendance [62]. Ces effets sont pris en considération d'une manière simple, en supposant que leur contribution à l'équation du potentiel chimique prend la forme suivante :

$$\mu(\rho(z), T) = \mu_B(\rho_B) + \varepsilon(z) + C(T, z) \quad (2.30)$$

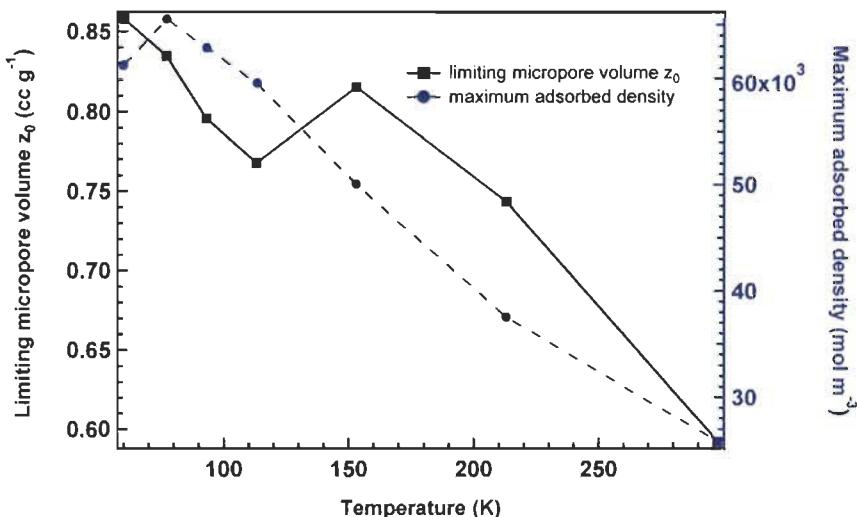


Figure 2.7 : Dépendances du volume microporeux limite (z_0) et de la densité maximale adsorbée en fonction de la température obtenus par lissage au modèle MPTA. L'équation d'état du NIST est utilisée. Une dépendance claire du paramètre z_0 envers la température est observée.

La somme des deux termes $\varepsilon(z) + C(T, z)$ permet de définir un potentiel externe effectif qui varie avec la température, introduit à l'Éq. (2.29), ce qui mène à l'équation :

$$\mu(\rho(z), T) = \mu_B(\rho_B) + \varepsilon(z, T) \quad (2.31)$$

L'effet de $C(T, z)$ est intégré au paramètre de volume z_0 . La Fig 2.7 montre la variation du paramètre z_0 en fonction de la température de même que sa comparaison à la variation de la densité maximale adsorbée dans le pore. On note une corrélation assez claire entre les deux courbes en fonction de la température. Après examen des valeurs obtenues par l'ajustement des paramètres du potentiel de Dubinin (ε_0, z_0) pour les isothermes individuelles dans l'intervalle 60 – 298 K, nous avons trouvé qu'une manière simple d'inclure les corrections de gradients dans l'Éq. (2.31) était de remplacer le volume microporeux limite z_0 par un paramètre qui dépendrait de la température et donné par :

$$z_0' = z_0 + \gamma T \quad (2.32)$$

où z_0' est un paramètre effectif qui inclut le volume microporeux limite z_0 et un terme de correction γ qui incorpore les effets des gradients de densité et autres corrections dépendantes de la température. L'inclusion de ce terme de correction nous permet de l'introduire convenablement dans le processus d'ajustement à travers le paramètre du volume microporeux effectif et le potentiel DRA effectif peut ainsi s'exprimer :

$$\varepsilon(z, T) = \varepsilon_0 \left(\ln \left[\frac{z_0'}{z} \right] \right)^{1/m} \quad (2.33)$$

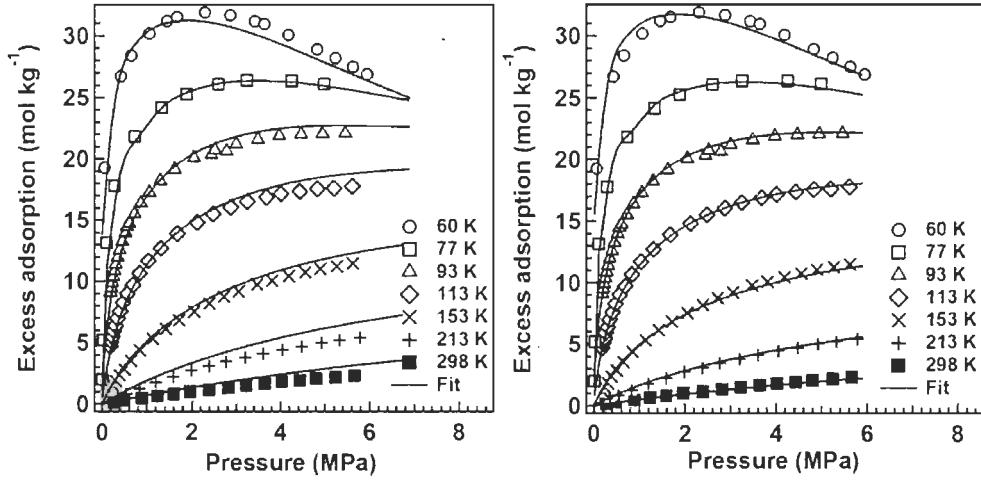


Figure 2.8 : (gauche) Isothermes d’adsorption en excès pour l’hydrogène sur du charbon activé AX-21 pour un intervalle de température de 60 – 298 K. Les données expérimentales proviennent de Bénard et Chahine [63]. Les lignes pleines montrent l’ajustement avec le modèle MPTA et l’équation d’état du NIST pour les paramètres ε_0 et z_0 constants pour toutes les isothermes. L’erreur-type $\sigma_{EST} = 0.6753$. **(droite)** Ajustement des mêmes données expérimentales en utilisant ε_0 et le volume microporeux effectif z_0' . $\sigma_{EST} = 0.3473$.

Tel que montré à la droite de la Fig. 2.8, l’introduction du paramètre γ dans le potentiel DRA a eu pour effet une meilleure prédition des isothermes d’adsorption expérimentales aux hautes températures. De plus, l’erreur-type s’est réduite de près de 50 % par rapport au modèle MPTA à deux paramètres.

Il est important de préciser que la dépendance du paramètre du volume microporeux effectif envers la température ne reflète pas de changements physiques du volume poreux de l’adsorbant. Nous interprétons cette dépendance comme étant une manière pratique de prendre en considération les corrections à l’équation constitutive (reference equation) associées aux grandes variations de température et à l’étroitesse des pores. Il aurait aussi été possible de tout simplement ajouter le terme $C(T, z)$ à l’Eq. (2.19) et d’obtenir une expression séparée pour la correction en gradient de densité (Eq. 2.30) mais son inclusion dans le terme du volume microporeux effectif du potentiel DRA a donné de très bons résultats en termes d’ajustements aux données expérimentales (Éq. (2.33)). Finalement, le paramètre γ introduit au potentiel DRA quand de larges plages de température sont impliquées sera appelé le potentiel de Dubinin modifié ou MDP dans la suite de cette thèse.

Modélisation du méthane et de l'azote sur charbon activé avec MPTA-MDP

Les isothermes d'adsorption en excès obtenues en ajustant les paramètres du MPTA-MDP aux données expérimentales d'azote et de méthane sur les charbons activés CO-34 et CNS-201 respectivement sont montrées à la Fig. 2.9. Étant donné que l'azote et le méthane possèdent des températures critiques supérieures à celle de l'hydrogène (autour de 126 K pour l'azote et 191 K pour le méthane), leurs phases gazeuse et adsorbée peuvent être correctement décrites par l'équation d'état du SRK. Les paramètres obtenus par le modèle MPTA-MDP et ceux obtenus par le modèle D-A modifié pour ces isothermes sont comparés au Tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Paramètres obtenus avec le modèle MPTA-MDP et l'équation d'état du SRK en comparaison avec ceux obtenus avec le modèle D-A modifié et l'équation d'état du NIST.

Adsorbat/ adsorbant	D-A modifié (NIST)			MPTA-MDP (SRK)		
	n_{\max} mol kg ⁻¹	V_a cm ³ g ⁻¹	ρ_{\lim} mol L ⁻¹	n_{\max} mol kg ⁻¹	z_0' cm ³ g ⁻¹	ρ_{\lim} mol L ⁻¹
H ₂ /AX-21 60 – 298 K	62.7	1.20	53.3	46.8 (52.8)*	0.908 (0.864)*	51.5 (61.1)*
N ₂ /CO-34 153 – 298 K	63.8	1.83	36.4	20.8	0.603	34.5
CH ₄ /CNS-201 233 – 333 K	25.4	0.85	30.0	13.4	0.435	30.8

*Paramètres entre parenthèses sont calculés avec l'équation du NIST.

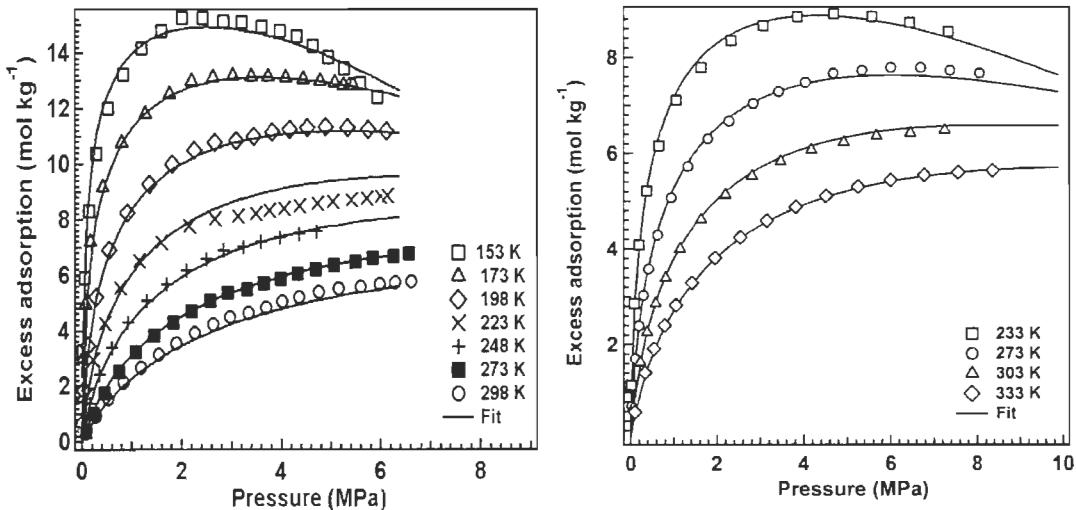


Figure 2.9 : (gauche) Isothermes d'adsorption en excès de l'azote sur du charbon activé CO-34 pour un intervalle de températures de 153 – 298 K, mesurées par Czerny *et al* [29]. $\sigma_{EST} = 0.3509$. **(droite)** Isothermes d'adsorption en excès du méthane sur du charbon activé CNS-201 pour un intervalle de températures de 233 – 333 K, mesurées par Bénard et Chahine [32] $\sigma_{EST} = 0.1014$. Les lignes solides sont les ajustements faits avec le modèle MPTA-MDP et l'équation d'état du SRK et les points sont les données expérimentales.

Les paramètres d'ajustement n_{max} et ρ_{lim} représentent respectivement l'adsorption maximale en moles par unité de masse d'adsorbant et la densité limite. Cette dernière est la densité de la phase adsorbée correspondant à l'adsorption maximale. V_a et z_0' représentent le volume d'adsorption dans le modèle de D-A modifié et le volume microporeux effectif dans le MPTA-MDP, respectivement. À partir de ces comparaisons on trouve que n_{max} et V_a (pour le D-A modifié) et n_{max} et z_0' (pour MPTA-MDP) ont des valeurs différentes mais que les densités limite n_{max}/V_a et n_{max}/z_0' concordent. La conséquence de cette similitude est que les isothermes d'adsorption en excès prédites par les deux modèles sont comparables mais dû aux différences des valeurs numériques de n_{max} , V_a et z_0' , l'adsorption absolue correspondante sera différente. Ceci provient de la définition de l'adsorption en excès pour ces deux modèles (Eq. 2.3). Pour le D-A modifié nous avons :

$$n_{ex\ DA} = n_{a\ DA} - \rho_g V_a \quad (2.34)$$

et pour MPTA-MDP nous avons:

$$n_{ex\ MPTA} = n_{a\ MPTA} - \rho_g z_0' \quad (2.35)$$

Puisque les prédictions pour l'adsorption en excès des deux modèles sont comparables, on combine les Éqs (2.34) et (2.35):

$$n_{a\ DA} = n_{a\ MPTA} + \rho_g (V_a - z_0') \quad (2.36)$$

où n_a est l'adsorption absolue. Si l'on tient compte de la différence entre les volumes d'adsorption, on constate qu'il y a concordance entre l'adsorption absolue calculée avec le D-A modifié et celle calculée avec l'Eq (2.38). Ceci est illustré à la Fig 2.10 pour le cas de l'hydrogène sur du charbon activé AX-21 à 77 K.

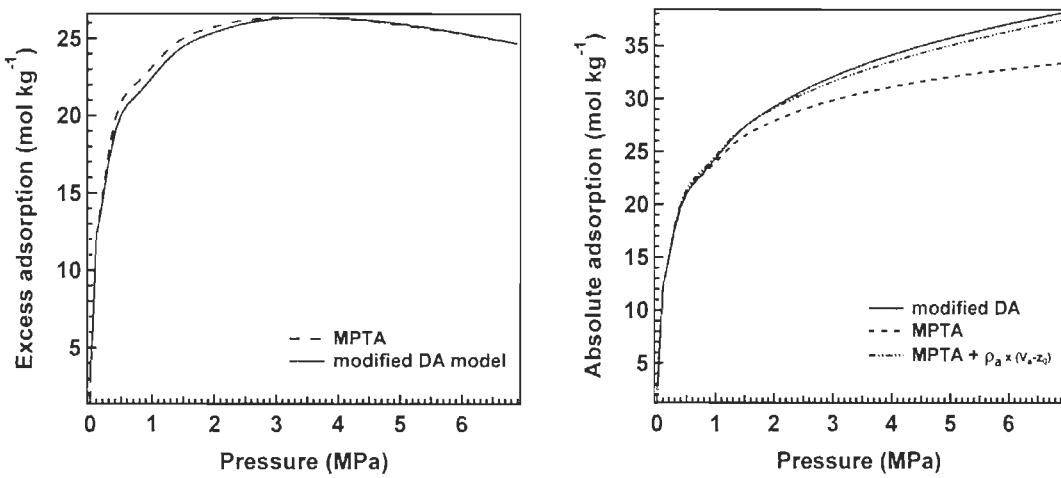


Figure 2.10 : (gauche) Comparaison entre les isothermes d’adsorption en excès d’hydrogène sur AX-21 modélisées par le MPTA-MDP et par le D-A modifié à 77 K. **(droite)** Comparaison entre les isothermes d’adsorption absolue d’hydrogène pour les mêmes conditions. La courbe d’adsorption absolue calculée avec l’Eq (2.34) est une estimation adéquate de l’isotherme du D-A modifié.

À partir de ces résultats, nous concluons qu’en ce qui concerne les isothermes d’adsorption absolue et en excès, la principale différence entre les modèles D-A modifié et MPTA est l’interprétation du volume d’adsorption. Pour le MPTA, z_0' est défini comme étant le volume microporeux corrigé ou effectif de l’adsorbant où il y a interaction entre un potentiel et l’adsorbat. Pour le charbon activé AX-21 ceci représente principalement la région microporeuse. En ce qui concerne le modèle D-A modifié, le volume d’adsorption V_a semble inclure des volumes additionnels comme la région mésoporeuse. Ceci est illustré à la Fig. 2.11, où le volume poreux cumulatif du charbon AX-21 est tracé en fonction du diamètre des pores. Tous les pores de diamètre inférieur à 2 nm, taille reconnue comme étant la limite de la région microporeuse, seraient remplis quand le volume cumulatif atteindrait $0.86 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, le volume microporeux corrigé pour le modèle MPTA. Par contre, le volume d’adsorption obtenu en utilisant le modèle D-A modifié, $1.2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, a des contributions additionnelles de pores ayant des diamètres aussi larges que 2.5 nm.

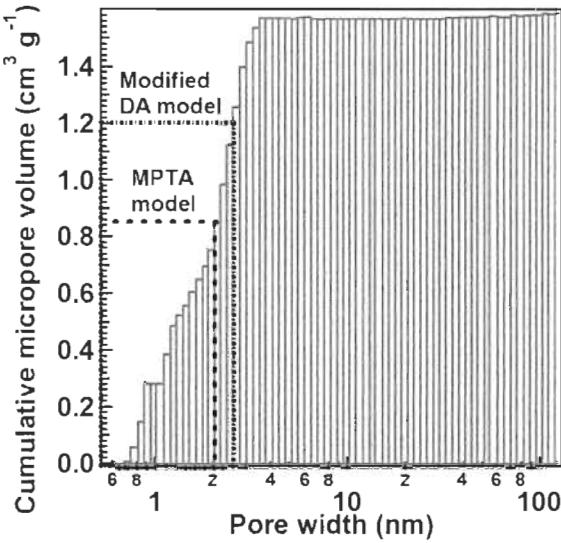


Figure 2.11 : Graphique du volume poreux cumulatif pour le charbon activé AX-21 en fonction du diamètre de pore, obtenu par données d’adsorption d’azote à basse pression à 77 K. Quand le volume poreux cumulatif atteint $0.9 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$, tous les pores dont le diamètre est inférieur à 2 nm, généralement considéré comme le diamètre limite pour la région microporeuse, ont contribué à l’adsorption (montré par la ligne pointillée étiquetée modèle MPTA). Ce volume poreux concorde avec le volume microporeux corrigé $z'_0 = 0.864 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ obtenu par le modèle MPTA-MDP. Le volume poreux obtenu en utilisant le modèle D-A modifié, $V_a = 1.2 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$, a des contributions additionnelles de pores ayant des diamètres aussi larges que 2.5 nm.

Potentiel de Steele

En plus du potentiel DRA, nous avons évalué l’implémentation du potentiel 10-4-3 de Steele. Trois paramètres ajustables ont été utilisés : la largeur du pore en fente H , la surface interne du solide A_s et l’énergie d’interaction ε_{sf} [11, 36, 64]. À des fins de simplification, l’hypothèse que tous les pores de l’adsorbant ont la même largeur H a été émise [65]. Les valeurs initiales pour les paramètres de l’adsorbant H et A_s ont été prises dans la Réf. [11]. La Fig. 2.12 compare les ajustements faits avec les potentiels du MDP et de Steele de même qu’avec les équations d’état du NIST et des SRK pour l’hydrogène sur le charbon activé AX-21 entre 60 et 298 K. On peut voir que même si les isothermes modélisées avec les deux potentiels ont de bonnes corrélations avec les données expérimentales, on conclut que le potentiel MDP obtient une meilleure erreur-type de l’estimation que le potentiel de Steele, surtout s’il est combiné avec l’équation d’état du NIST. Néanmoins, pour la modélisation des données d’adsorption à plus haute température, l’équation du SRK demeure adéquate.

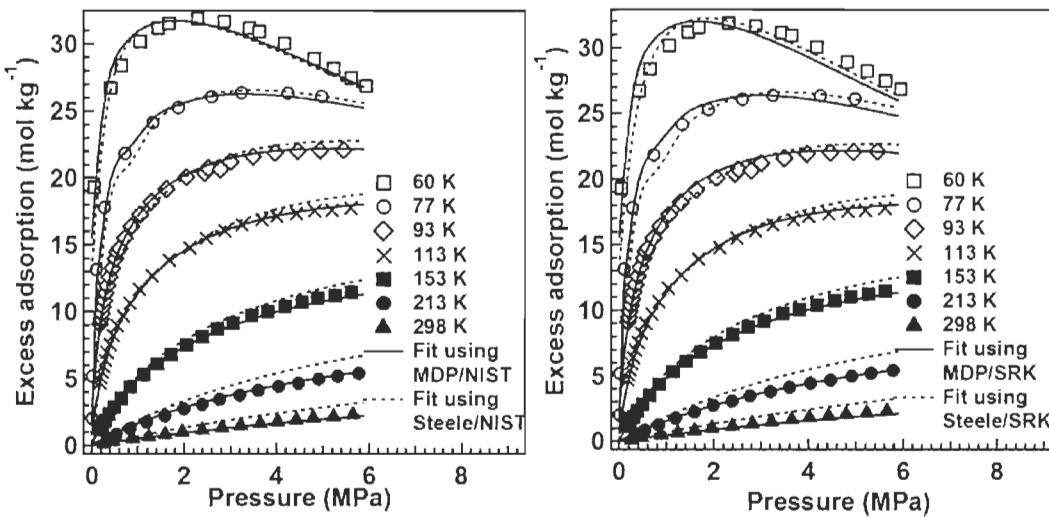


Figure 2.12 : Isothermes d'adsorption en excès d'hydrogène sur AX-21 pour un intervalle de températures de 60 – 298 K. Les lignes pleines sont des ajustements obtenus en utilisant le potentiel MDP alors que les lignes pointillées sont ceux obtenus en utilisant le potentiel 10-4-3 de Steele. (**gauche**) Équation d'état du NIST utilisée avec le potentiel MDP: $\sigma_{EST} = 0.3473$; Équation d'état du NIST utilisée avec le potentiel de Steele: $\sigma_{EST} = 0.6911$. (**droite**) Équation d'état du SRK utilisée avec le potentiel MDP: $\sigma_{EST} = 0.4775$; Équation d'état du SRK utilisée avec le potentiel de Steele: $\sigma_{EST} = 0.7361$.

Profil de densité de l'adsorbat dans le volume microporeux et la densité limite

Tel que mentionné à la section 2.1, il est possible à l'aide de la théorie du potentiel de calculer numériquement, en utilisant une équation d'état des gaz réels, le profil des propriétés thermodynamiques de la phase adsorbée à partir de la phase gazeuse et de l'expression pour le potentiel d'adsorption $\varepsilon(z)$. La Fig. 2.13(a) montre le profil de pression de la phase adsorbée dans le volume microporeux pour des pressions de 0 - 6 MPa dans la phase gazeuse à 40 K. Dans les quadrants b et c, nous comparons les profils de densité de la phase adsorbée à 77 et 40 K, respectivement. À 77 K, les profils de densité atteignent un maximum et fusionnent avec l'axe des y à la limite la plus basse du volume microporeux. Par contre, à 40 K les calculs cessent d'être effectués à une pression limite donnée et les densités demeurent constantes une fois la valeur de 53.3 mol L⁻¹ atteinte. Ces caractéristiques sont mises en évidence dans le quadrant d. La pression limite correspondante à 40 K est environ de 140 MPa qui, selon la courbe de sublimation calculée par NIST et Verkin [44, 66], est la pression maximale jusqu'à laquelle l'hydrogène supercritique peut être comprimé, sans être soumis à une transition de la phase gazeuse vers la phase solide. À cette pression, la densité limite est déjà supérieure à celle de

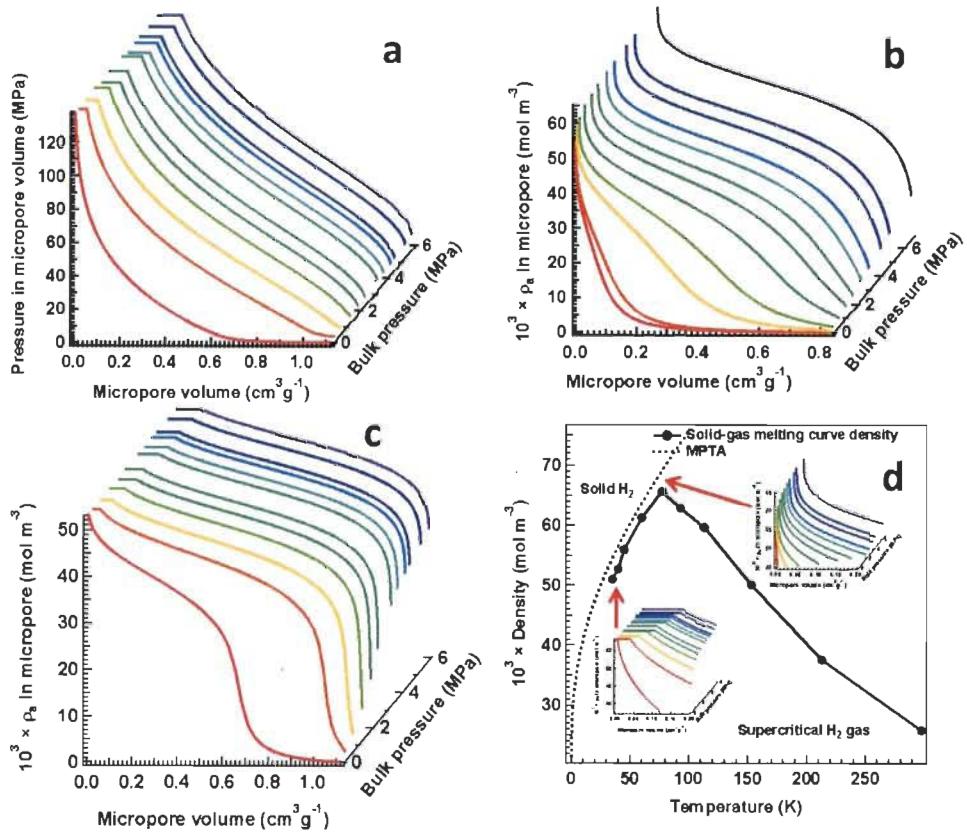


Figure 2.13 (a) Variation de la pression dans la phase adsorbée de l'hydrogène dans le volume microporeux du charbon activé AX-21 pour différentes pressions en phase gazeuse à 40 K. (b,c) Variation de la densité de la phase adsorbée de l'hydrogène dans le volume microporeux du charbon activé AX-21 pour différentes pressions en phase gazeuse à 77 et 40 K, respectivement. Pour les isothermes en excès individuelles (non montrées), $\sigma_{EST} = 0.619$ à 77 K et $\sigma_{EST} = 1.43$ à 40 K. À 77 K, les profils de densité atteignent un maximum et fusionnent avec l'axe des y. Par contre, à 40 K les calculs cessent d'être effectués à une pression limite donnée et les densités demeurent constantes ensuite. (d) Sous 77 K la densité limite diminue et suit la courbe de sublimation qui sépare la phase solide de la phase gazeuse supercritique.

l'hydrogène solide à 1 atmosphère (43.7 mol L^{-1} mesuré à 13.8 K et 1 atm) [49]. Par conséquent, les courbes de densité constante à 40 K représentent la densité limite de la phase gazeuse juste avant la transition vers la phase solide. Il est à noter que plus de volume microporeux devrait être occupé par la phase solide à des pressions élevées et puisque l'équation d'état n'est pas en mesure de décrire les interactions thermodynamiques dans la phase solide, le modèle ne peut calculer les densités au-delà des pressions limite correspondantes. Ainsi, la figure 2.13(d) montrerait la densité limite de la phase adsorbée pour différentes températures expérimentales. Au-delà de 77 K, la densité limite de la phase adsorbée augmente avec la diminution de la température alors

que sous 77 K, elle diminue et suit la courbe de sublimation qui sépare la phase solide de la phase gazeuse supercritique. Tel que montré au Tableau 2.2, les densités limites obtenues pour l'hydrogène à 60 K, avec MPTA-MDP/SRK, MPTA-MDP/NIST et D-A modifié sont toutes des valeurs au-delà de la densité de l'hydrogène solide.

Des densités similaires d'hydrogène adsorbé ont été rapportées antérieurement par Bae et Snurr [49] dans le cas d'adsorbants comportant de très petits volumes poreux de l'ordre de $1 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Gallego et al [67], à l'aide de la diffusion de neutrons à petit angle (DNPA)³, ont aussi observé expérimentalement des variations de densité comparables pour l'hydrogène adsorbé confiné dans des pores d'un adsorbant de carbone à 298 K. Poirier et Dailly, quant à eux, ont rapporté des densités limites plus basses, notamment des valeurs autour de la densité de l'hydrogène liquide pour le système hydrogène/ IRMOF-1 [68].

Il est important de noter qu'à de basses températures, les limites de validité de l'équation constitutive (Eq. (2.19)) pourraient être atteintes et il est envisageable qu'à elle seule, la thermodynamique classique ne puisse plus expliquer toute l'étendue du phénomène. Le fait qu'à basse température, l'hydrogène adopte des comportements se rapprochant de ceux de sa phase solide dû à des effets quantiques est probable [62, 69], particulièrement si ce dernier est confiné aux petits pores d'adsorbants microporeux. Tel que discuté plus haut, ces comportements ne sont pris en considération que partiellement par notre approche [70]. Malgré le fait que l'adsorption est presque complète à la limite de la courbe de sublimation, nous émettons l'hypothèse que les fluctuations dues à des effets quantiques contribuent à la plus haute erreur-type obtenue pour les isothermes d'adsorption en excès modélisées à très basse température (40 K).

Chaleur isostérique et enthalpie différentielle

Dû à la confusion fréquemment rencontrée dans la littérature sur le sujet de l'adsorption, Myers souligne l'importance de différencier les termes « enthalpie différentielle d'adsorption » et « chaleur isostérique d'adsorption » [31]. L'enthalpie différentielle n'est pas une chaleur d'adsorption, valeur qui dépendrait du chemin parcouru mais plutôt une fonction d'état pouvant être mesurée soit par calorimétrie soit en dérivant une série d'isothermes d'adsorption à recouvrement constant. Étant donné la nature exothermique du processus d'adsorption, l'enthalpie

³ en anglais: small-angle neutron scattering (SANS)

différentielle est donc négative. La chaleur isostérique d'adsorption sera définie comme étant la valeur absolue de l'enthalpie différentielle d'adsorption [22, 31]

Pour l'adsorption de gaz supercritiques, une estimation fiable des chaleurs isostériques requiert les isothermes d'adsorption absolue au lieu de celles en excès mesurées expérimentalement. Il est généralement avantageux d'avoir une expression analytique qui relie directement l'adsorption absolue à la chaleur isostérique, telle que celle obtenue par Richard *et al* avec le modèle de D-A modifié [21].

Cependant, avec le modèle MPTA (classique ou couplé au MDP), ceci n'est pas possible étant donné le caractère numérique de la méthode utilisée pour calculer les propriétés thermodynamiques de la phase adsorbée. Par conséquent, pour calculer la chaleur isostérique d'adsorption, nous utiliserons l'équation de Clausius-Clapeyron [24, 71] :

$$|\Delta H| = -R \left[\frac{\partial \ln(P)}{\partial(T^{-1})} \right]_{n_a} \quad (2.37)$$

où $|\Delta H|$ est la chaleur isostérique d'adsorption. À partir des isothermes d'adsorption absolue (Fig. 2.14) et de l'Eq. (2.37) il est donc possible de trouver $|\Delta H|$ en fonction de n_a (Fig. 2.15).

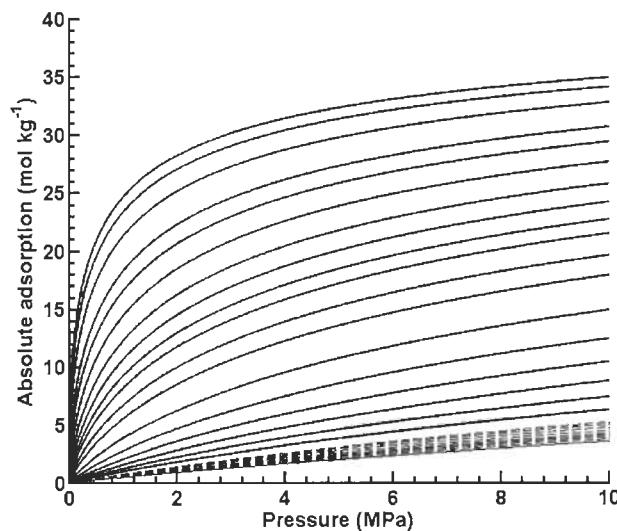


Figure 2.14 : Isothermes d'adsorption absolue pour le charbon activé AX-21. Ici, les isothermes se situent entre 77 et 350 K.

On peut voir sur la Fig. (2.15) que dans la région de basse pression, c'est-à-dire au début du processus de remplissage de pores, les deux modèles montrent des caractéristiques significativement différentes. La chaleur isostérique calculée par le modèle de D-A modifié diverge à la limite de la pression zéro. Tel que mentionné à la section 2.1, cette singularité prend racine dans le fait que cette approche ne respecte pas la loi de Henry. Le modèle MPTA-MDP n'affiche pas un tel comportement. Les deux modèles décroissent de façon monotone pour le remplissage des pores au niveau intermédiaire mais le modèle MPTA-MDP estime des valeurs de chaleur isostérique légèrement plus élevées pour les densités adsorbées absolues supérieures à environ 6 mol kg^{-1} . Cette différence est cohérente avec le plus grand volume d'adsorption prédit par le modèle de D-A modifié, tel que discuté plus tôt dans cette section. Globalement, la chaleur isostérique calculée avec le modèle MPTA-MDP pour l'hydrogène sur AX-21 est comparable aux valeurs trouvées dans la littérature ($5.0\text{-}6.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) [72].

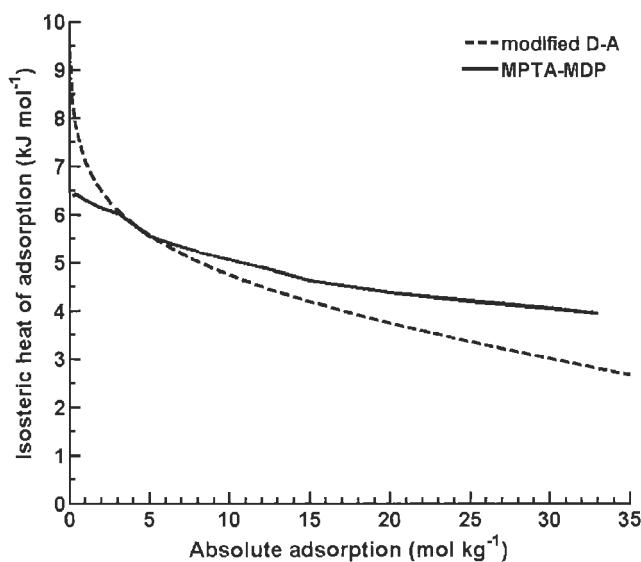


Figure 2.15 : Comparaison des chaleurs isostériques d'adsorption de l'hydrogène sur le charbon activé AX-21 calculées par la méthode analytique du modèle de D-A modifié et par l'équation de Clausius-Clapeyron avec le modèle MPTA-MDP.

2.3 Conclusion

Nous avons modifié le potentiel de Dubinin-Radushkevich-Astakhov (DRA) en y introduisant un paramètre dépendant de la température afin que, lorsqu'utilisé avec le modèle MPTA, l'adsorption supercritique des gaz puisse être modélisée avec précision pour des intervalles de

température plus larges. Les modélisations de l'hydrogène sur le charbon activé AX-21 (60 – 298 K), de l'azote sur CO-34 (153-298 K) et du méthane sur CNS-201(233-333 K) pour des pressions allant de 0- 10 MPa ont été effectuées en utilisant le modèle MPTA et le potentiel de Dubinin modifié, de même qu'avec le potentiel 10-4-3 de Steele. L'équation d'état du NIST a été utilisée pour décrire les phases gazeuse et adsorbée de l'hydrogène alors que celles de l'azote et du méthane ont été décrites par l'équation d'état de SRK. Nous avons trouvé que le modèle MPTA couplé au potentiel DRA modifié est plus précis que lorsque couplé au potentiel DRA « classique » et réduit l'erreur-type de l'estimation de près de 50%. Le MPTA couplé au potentiel modifié est aussi plus précis que lorsque couplé au potentiel de Steele. Il a été trouvé que les isothermes d'adsorption en excès obtenues avec le MPTA-MDP et celles obtenues par le D-A modifié sur charbon activé concordent très bien. Cependant, les prédictions des isothermes d'adsorption absolue de ces modèles sont différentes dû au plus grand volume d'adsorption prédit par le modèle de D-A modifié, qui considérerait la contribution en adsorption des pores dont le diamètre est supérieur à 2 nm.

Nous avons utilisé le modèle MPTA-MDP pour calculer la variation de la densité de la phase adsorbée de l'hydrogène dans le volume microporeux de l'AX-21 à 40 et 77 K. Il a été trouvé qu'à 40 K, les calculs cessent lorsqu'une pression de 140 MPa est atteinte et la densité de l'hydrogène atteint une valeur de 53.3 mol L⁻¹ après quoi elle demeure constante. Cette densité limite est supérieure à la densité de l'hydrogène solide à 13.8 K et 1 atm. Ainsi, on considère que cette densité constante représente la densité limite de la phase gazeuse juste avant le point de transition vers la phase solide. Nous attribuons cette phase quasi-solide à la nature quantique que peut démontrer l'hydrogène lorsque confinée aux petits pores des adsorbants microporeux à très basse température.

Finalement, nous avons calculé les chaleurs isostériques d'adsorption sur AX-21 en utilisant les isothermes d'adsorption absolue obtenues avec le MPTA-MDP. Pour ce faire, nous avons utilisé l'équation de Clausius-Clapeyron puisqu'il n'est pas possible de dériver une expression analytique pour la chaleur isostérique en utilisant le modèle MPTA, contrairement au modèle de D-A modifié. Les chaleurs isostériques de l'hydrogène obtenues avec MPTA-MDP sont dans l'ordre de 5.0-6.5 kJ mol⁻¹, concordant bien avec les données expérimentales pour des scénarios de remplissage de pore similaires.

Chapitre 3

Comparaison de la performance de trois modèles théoriques pour l’adsorption de l’hydrogène sur composés métallo-organiques (MOFs)

Dans le chapitre 2, nous avons montré que le modèle MPTA couplé au potentiel DRA modifié (MDP) peut prédire avec précision les isothermes d’adsorption expérimentales de divers gaz sur le charbon activé dans des conditions supercritiques, avec un nombre peu élevé de paramètres ajustables. Étant donné le récent intérêt porté aux composés métallo-organiques (MOFs) entre autres comme matériaux de sorption et de séparation de gaz, nous vérifions dans le chapitre présent la capacité prédictive du modèle MPTA-MDP quant aux isothermes d’adsorption de l’hydrogène sur trois MOFs et deux intervalles de températures distincts. De plus, nous comparons sa performance à deux autres modèles théoriques couramment utilisés et dont nous avons fait la description détaillée à la section 2.1 : le modèle de D-A modifié et le modèle Unilan.

3.1 Comparaison de la performance de trois modèles théoriques

Les performances des modèles MPTA-MDP, D-A modifié et Unilan pour décrire l’adsorption en excès de l’hydrogène sur les MOFs sont comparées en évaluant la qualité de leurs ajustements aux données expérimentales sur MOF-5, Cu-BTC et MIL-101. Dans le cas du MOF-5, les ajustements sont faits pour les données disponibles à l’intérieur de deux intervalles de température : 30-300 K et 77-300 K alors que pour le Cu-BTC et le MIL-101, ils sont faits dans les intervalles 77-296 K et 77-298 K, respectivement.

Les techniques standard d’ajustement de courbes impliquent la minimisation de la somme des carrés pondérés (ou erreurs résiduelles pondérées) entre la donnée mesurée $y(t_i)$ (dans notre cas $n_{ex}(P,T)$) et la fonction d’ajustement de courbe $\hat{y}(t_i; p)$, où t est un vecteur de variables indépendantes, p est un vecteur de n paramètres et la fonction d’ajustement est le modèle MPTA-MDP, D-A modifié ou Unilan. Une façon traditionnelle d’analyser la précision de l’ajustement est de comparer la somme des carrés pondérés des erreurs entre l’isotherme expérimentale et le résultat de l’ajustement de la courbe, c’est-à-dire l’erreur standard dans le critère de *chi carré*. Bien que cette méthode soit appropriée pour paramétrier un seul modèle, elle le devient un peu

moins lorsqu'il s'agit de comparer les résultats de plusieurs modèles d'adsorption, puisqu'elle peut sous-estimer l'influence du nombre différent de paramètres utilisé dans chacun des modèles et donc leur complexité. Lorsqu'on compare les résultats de modèles aux complexités différentes et des données expérimentales comportant un nombre différent de points, une méthode appropriée est de normaliser le *chi carré* pour obtenir une erreur moyenne quadratique (RMSR) qui est une statistique de chi carré réduit, tel qu'utilisé par la Réf [73]. Le RMSR s'exprime:

$$RMSR = \sqrt{\chi^2_{red}} = \sqrt{\frac{RSS}{DOF}} = \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (3.1)$$

où χ^2_{red} est la valeur du chi carré réduit, RSS est la somme résiduelle des carrés, i est l'indice de la donnée, y_i est la donnée expérimentale et \hat{y}_i la donnée correspondante ajustée par le modèle. DOF est le nombre de degrés de liberté, donné par $DOF = n-p$, où n est le nombre de points expérimentaux et p est le nombre de paramètres ajustés [74]. L'ajustement non-linéaire a été effectué en utilisant l'algorithme de Levenberg-Marquardt intégré dans un module du logiciel MATLAB R2012b. Les détails mathématiques de cette technique se trouvent dans [75]. La valeur du seuil de convergence est choisie comme étant 1×10^{-8} . Les itérations continuent jusqu'à ce que la valeur de RSS se trouve sous ce seuil ou, lorsque les itérations ne convergent pas, jusqu'à ce que le nombre maximal d'itérations (100) soit atteint [76]. Une fois que les paramètres optimaux de l'ajustement p_{fit} ont été déterminés, leurs statistiques sont calculées pour la solution convergée. Les incertitudes des paramètres du modèle sont exprimées en utilisant l'erreur standard absolue de chaque paramètre (SE) et elles sont aussi exprimées sous forme d'incertitude relative standard (RSU) pour faciliter la comparaison entre les modèles. La RSU est donnée par :

$$RSU = \frac{SE}{Valeur\ du\ paramètre} \quad (3.2)$$

où SE est l'erreur standard absolue de chaque paramètre. L'erreur calculée par l'Éq. (3.2) est une erreur standard approximative qui mesure comment la variabilité inexplicable dans les données se propage dans la variabilité de la solution [74]. Son calcul nécessite la mesure de l'erreur et est implémenté dans l'algorithme de Levenberg-Marquardt par l'intermédiaire d'une matrice de pondération. Puisque la majorité des données expérimentales utilisées dans ce travail ne rapporte pas les erreurs expérimentales correspondantes, nous utilisons la pondération par défaut, ce qui suppose que chaque modèle représente correctement les données et que les erreurs résiduelles de l'ajustement sont un échantillon d'une distribution gaussienne inconnue avec une variance uniforme pour tous les points et une moyenne de zéro. En se fiant à l'information indiquée dans la

littérature, dans la plupart des ajustements de modèles d'adsorption, seulement la somme des carrés des erreurs est considérée, sans prendre en considération la pondération. Ceci peut influencer significativement les erreurs dans le calcul des paramètres, spécialement lors de la mesure des données expérimentales utilisant des techniques volumétriques. En effet, dans ce cas, l'erreur cumulative pour les points pris à haute pression est supérieure et on devrait assigner à ceux-ci une pondération plus légère.

Une méthode additionnelle pour évaluer la performance des ajustements est l'analyse de leurs erreurs résiduelles, $r_i = y_i - \hat{y}_i$, (voir Sharpe *et al.* [73]). Cependant, dû au peu de points expérimentaux disponibles aux basses températures comparativement aux températures plus élevées, cette méthode peut être quelque peu biaisée. Des graphiques représentatifs de résiduels pour chaque modèle et chaque adsorbant sont montrés en annexe. L'équation d'état utilisée pour l'hydrogène est l'équation du NIST, telle qu'implémentée dans REFPROP 9.1 Standard thermodynamic reference database [44].

3.2 Brève description des MOFs étudiés

Les trois MOFs utilisés dans ce travail comme adsorbants pour évaluer la capacité des modèles théoriques à décrire l'adsorption d'hydrogène comportent des caractéristiques structurelles qui sont propres à chacun. Le MOF-5 ($Zn_4O(BDC)_3$, BDC = benzène dicarboxylate = téraphthalate) est un MOF à base d'oxyde de zinc et de téraphthalate à la topologie cubique et aux pores uniformes et larges (diamètre > 11.2 - 15 Angströms) [77, 78]. Il est considéré comme étant le prototype d'une famille étendue de MOFs à base de zinc généralisée par la formule Zn_4OL_3 où L est un ligand dicarboxylate aromatique. Le Cu-BTC ($Cu_3(BTC)_2$, BTC = benzène tricarboxylate) est un MOF à base de cuivre dimérisé et de groupements tétracarboxylates avec des unités de structure en forme de roue à aubes (paddle-wheel) et est caractérisé par la présence de centres métalliques coordinativement insaturés (CUMC). La structure poreuse du Cu-BTC suit une distribution bimodale quant à la dimension des pores: les pores plus larges de forme carrée ont un diamètre d'environ 9 - 10 Angströms alors que ceux plus petits, de forme tétraédrique et situés sur les côtés ont quant à eux un diamètre d'environ 3.5 Angströms [78, 79]. Le MIL-101 est un MOF zéolithique mésoporeux comportant une distribution trimodale quant à la dimension des pores: les pores les plus larges possédant des diamètres de 29 et 34 Angströms partagent des coins de supertétraèdre (ST) [77, 78, 80]. Chaque ST est constitué de trimères de chrome connectés à

travers des ligands de téraphthalate pour former des cavités de 8.7 Angströms de diamètre [77, 78]. La Fig. 3.1 montre les structures cristallographiques du MOF-5, Cu-BTC et MIL-101.

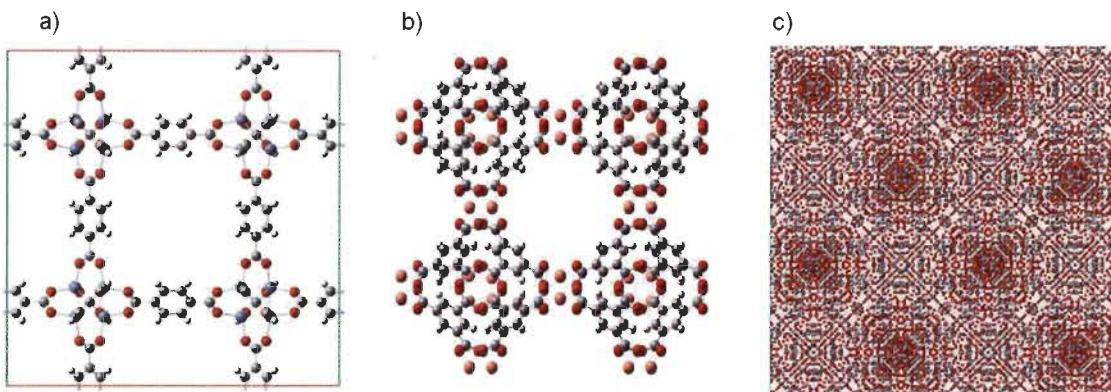


Figure 3. Structures cristallographiques des complexes organo-métalliques (a) MOF-5, (b) Cu-BTC et (c) MIL-101.

3.3 Résultats et discussion

MOF-5 (30-300 K).

Les isothermes d'adsorption en excès de l'hydrogène sur MOF-5 prédites par les trois modèles pour l'intervalle de température 30-300 K sont montrées à la Fig. 3.2. Les paramètres d'ajustement résultants sont comparés au Tableau 3.1. Parmi les modèles utilisés ici, Unilan est le plus précis tel qu'on peut le constater en comparant les RMSR. Les RMSR pour le D-A modifié et le MPTA-MDP sont près de 140 % et 45 % supérieurs à celui du modèle Unilan, respectivement. Purewal *et al.* [34] émettent l'hypothèse que les canaux et les cavités de pores typiquement plus larges du MOF-5 (diamètres ~15 Å) et le manque de sites de centres de métaux coordinativement insaturés (CUMC) comme dans le cas du Cu-BTC résultent en une adsorption diminuée à basse pression pour le MOF-5. En se basant sur cette hypothèse, ils suggèrent que l'excès en hydrogène pourrait être prédict plus précisément par un modèle de type monocouche tel que l'équation plus simple de Langmuir [34]. Pour ce qui est des modèles de type

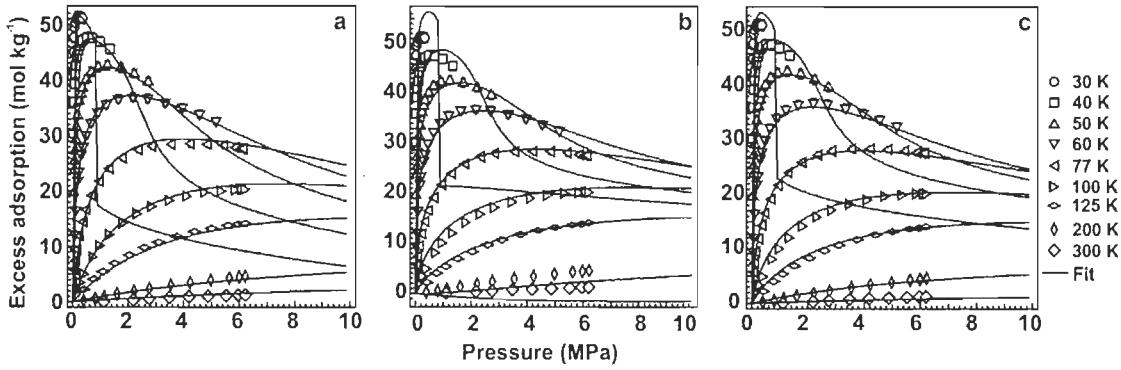


Figure 3.1 Isothermes d'adsorption en excès de l'hydrogène sur MOF-5 pour un intervalle de températures de 30 - 300 K modélisées avec le modèle (a) Unilan, (b) D-A modifié (c) MPTA-MDP. Les données expérimentales proviennent de Zhou *et al* [81].

« remplissage de pores », si le paramètre d'hétérogénéité de pore m est considéré comme étant ajustable, le RMSR correspondant se voit améliorer drastiquement (Fig. 3.3 et Tableau 3.2). Ceci est en accord avec les résultats de Purewal *et al.*. Dans le modèle D-A modifié, la valeur très élevée de P_0 et sa grande incertitude sont dues à la pression associée à la phase gazeuse supercritique quasi incompressible de l'hydrogène. Parce que dans cette phase le facteur de compressibilité est tel que la densité est moins influencée par la pression, il devient difficile d'associer une pression spécifique à une densité adsorbée, causant des erreurs dans le paramétrage des pressions. Cependant, l'hypothèse de Purewal *et al.* est quelque peu contredite par les bons résultats obtenus par le modèle MPTA-MDP. En effet, pour ce modèle, l'incertitude des paramètres quand m varie est très basse, comparable à celle obtenue pour Unilan alors que son RMSR est seulement de 7.5 % supérieur à celui pour Unilan. Aussi, parce que le nombre de paramètres est pris en considération grâce à l'utilisation des degrés de liberté dans le calcul du RMSR, nous pouvons nous assurer que sa réduction dans le cas du MPTA-MDP ne résulte pas seulement de l'ajout d'un paramètre additionnel mais bien de l'effet que ce paramètre a sur l'ajustement. L'utilisation du MPTA-MDP pour le MOF-5 requiert que le paramètre d'hétérogénéité du pore varie pour tenir compte de la structure plus simple et plus uniforme du MOF-5, contrairement aux cas du Cu-BTC ou charbons activés pour lesquels m demeure une valeur constante de 2. La variation de m est directement reliée à la distribution d'énergie de type *Weibull* dans les pores, utilisée dans le potentiel DRA ou MDP. Pour cette distribution, un m croissant résulte en une distribution d'énergie d'adsorption plus uniforme qui, physiquement, se traduit par une structure de pore plus homogène.

Tableau 3.1: Paramètres obtenus avec chacun des trois modèles pour l'intervalle de températures 30 – 300 K sur MOF-5. Données expérimentales de Zhou *et al* [81].

Paramètres du modèle	Unilan	RSU	D-A modifié	RSU	MPTA MDP	RSU
n_{max} , mol kg ⁻¹	54.01	0.01	79.2	0.02	58.96 ^a	
V_a , cm ³ g ⁻¹	1.32	0.03	1.50	0.09	1.216 ^b	
ρ_{lim} , mol m ⁻³	40824 ^c		52723 ^c		48490	
E_{min} , J mol ⁻¹	2117	0.02				
E_{max} , J mol ⁻¹	4710	0.01				
ΔS , J mol ⁻¹ K ⁻¹	-46.47	0.01				
α , J mol ⁻¹			3150	0.03		
β , J mol ⁻¹ K ⁻¹			10.3	0.13		
P_0 , MPa			733	0.29		
ε_0 , J mol ⁻¹					2217	0.01
λ , cm ³ g ⁻¹					1.318	0.01
γ , cm ³ g ⁻¹ K ⁻¹					-3.41*10 ⁻³	0.06
RMSR	0.7817		1.874		1.126	

^aPour MPTA-MDP n_{max} est donné par $n_{max} = V_a \times \rho_{lim}$

^b V_a et ρ_{lim} pour MPTA-MDP sont déterminés à 30 K ($\lambda + \gamma \times 30$). Pour les tableaux dans le reste de la section ils sont déterminés à T K ($\lambda + \gamma \times T$).

^cPour Unilan et D-A modifié, $\rho_{lim} = n_{max}/V_a$.

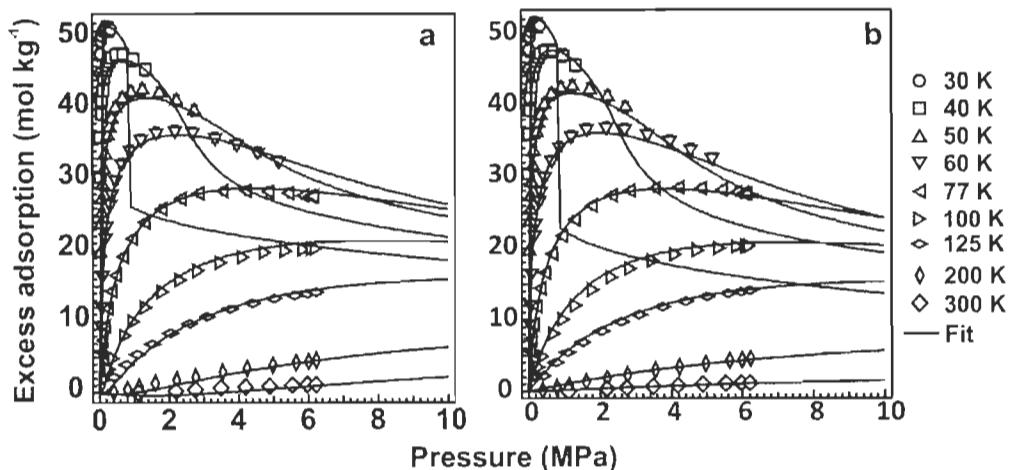


Figure 3.2 : Isothermes d'adsorption en excès de l'hydrogène sur MOF-5 pour un intervalle de températures de 30 - 300 K avec l'effet de la variation du paramètre d'hétérogénéité du pore pour le modèle (a) D-A modifié et (b) MPTA-MDP.

Tableau 3.2: Paramètres obtenus avec les modèles de D-A modifié et MPTA-MDP, en variant le paramètre d'hétérogénéité du pore pour l'intervalle de températures 30 – 300 K sur MOF-5. Données expérimentales proviennent de Zhou *et al* [81].

Paramètres du modèle	D-A modifié	RSU	MPTA MDP	RSU
n_{max} , mol kg ⁻¹	55.23	0.02	55.96 ^a	
V_a , cm ³ g ⁻¹	1.004	0.05	1.15 ^b	
ρ_{lim} , mol m ⁻³	55001 ^c		48490	
α , J mol ⁻¹	3677	0.01		
β , J mol ⁻¹ K ⁻¹	200.9	0.22		
P_0 , MPa	6.66×10^{12}	5.37		
ε_0 , J mol ⁻¹			2203	0.01
λ , cm ³ g ⁻¹			1.24	< 0.01
γ , cm ³ g ⁻¹ K ⁻¹			-2.74×10^{-3}	0.04
m	13.24	0.19	2.822	0.02
RMSR	0.9019		0.8409	

^{a,b,c} Se référer aux notes sous le Tableau 3.1

L'adsorption en excès négative prédict par le modèle D-A modifié à basse pression et haute température, même dans le cas où le paramètre d'hétérogénéité varie, est probablement due au fait que dans la région de basse pression, ce modèle n'est pas conforme à la loi de Henry [21, 37]. Avec l'augmentation de la température (Éq. 9), cette non-conformité devient plus évidente, le terme exponentiel agissant comme un « effet de loupe » sur la déviation des valeurs en excès prédictes. C'est pourquoi, quand le paramètre m varie au lieu de garder une valeur constante de 2, la pression de pseudosaturation supercritique atteint une valeur inhabituellement élevée ($6.66 \times 10^{12} \pm 3.58 \times 10^{13}$ MPa). L'inhabitabilité du modèle D-A à reproduire les isothermes dans les régions de basse densité (haute température, basse pression) est connue et quelques solutions ont été proposées pour surmonter le problème. [45, 82].

MOF-5 (77-300 K).

Si le modèle Unilan prédit l'adsorption en excès mieux que les autres modèles dans l'intervalle de température 30 – 300 K, ce n'est pas le cas pour un intervalle de température de 77- 300 K. Pour cet intervalle, le modèle MPTA-MDP semble mieux décrire l'adsorption en excès (surtout aux hautes températures) tel que montré à la Fig. 3.4. Le RMSR correspondant est inférieur à celui des modèles Unilan et D-A modifié de 20.0 % et de 47.9 % respectivement (Tableau 3.3). Les erreurs standard des paramètres de MPTA-MDP sont aussi significativement inférieures à celles pour les deux autres modèles. Pour le modèle de D-A modifié, l'ajustement est bon et les valeurs de paramètres prédictes, de même que les erreurs standard sont comparables à celles de Veenstra *et al.*

pour un intervalle de température similaire sur MOF-5 [83]. La Fig. 3.5 et le Tableau 3.4 montrent les prédictions d'adsorption en excès et les paramètres obtenus lorsque le paramètre d'hétérogénéité du pore varie pour le D-A modifié et le MPTA-MDP respectivement. Comme c'était le cas pour l'intervalle de température 30 – 300 K, on obtient pour le D-A modifié une pression de pseudosaturation peu réaliste et une erreur standard correspondante très élevée. Dans le cas du MPTA-MDP, la variation du paramètre m diminue légèrement le RMSR global mais cette diminution ne vaut pas l'augmentation en erreur standard des paramètres.

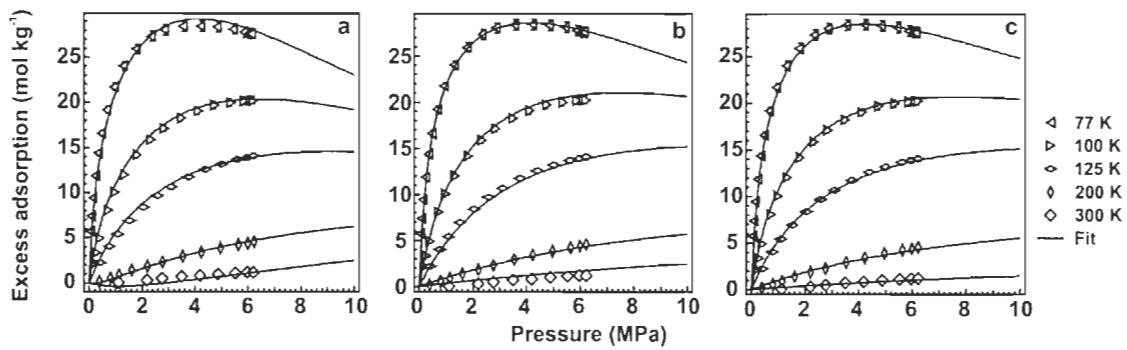


Figure 3.3 : Isothermes d'adsorption en excès de l'hydrogène sur MOF-5 pour un intervalle de températures de 77- 300 K modélisées avec le modèle (a) D-A modifié, (b) Unilan (c) MPTA-MDP.

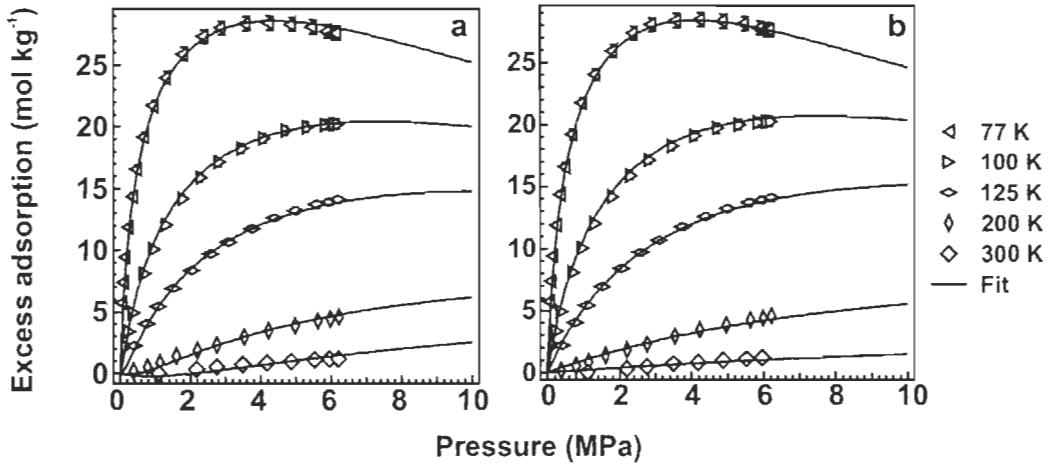


Figure 3.4: Isothermes d'adsorption en excès de l'hydrogène sur MOF-5 pour un intervalle de températures de 77 - 300 K avec l'effet de la variation du paramètre d'hétérogénéité du pore pour (a) modèle D-A modifié et (b) MPTA-MDP.

Tableau 3.3: Paramètres obtenus avec chacun des trois modèles pour l'intervalle de températures 77 – 300 K sur MOF-5. Données expérimentales de Zhou *et al* [81].

Paramètres du modèle	Unilan	RSU	D-A modifié	RSU	MPTA MDP	RSU
n_{max} , mol kg ⁻¹	58.02	0.14	151.8	0.05	66.22 ^a	
V_a , cm ³ g ⁻¹	1.348	0.11	2.84	0.05	1.163 ^b	
ρ_{lim} , mol m ⁻³	43042 ^c		53451 ^c		56940	
E_{min} , J mol ⁻¹	1604	0.31				
E_{max} , J mol ⁻¹	4834	0.01				
ΔS , J mol ⁻¹ K ⁻¹	-46.07	0.01				
α , J mol ⁻¹			1941	0.02		
β , J mol ⁻¹ K ⁻¹			19.20	0.03		
P_0 , MPa			1246	0.11		
ε_0 , J mol ⁻¹					1952	0.01
λ , cm ³ g ⁻¹					1.409	0.01
γ , cm ³ g ⁻¹ K ⁻¹					-3.190×10 ⁻³	0.03
RMSR	0.2885		0.4431		0.2309	

^{a,b,c} Se référer aux notes sous le Tableau 3.1

Tableau 3.4: Paramètres obtenus avec les modèles de D-A modifié et MPTA-MDP, en variant le paramètre d'hétérogénéité du pore pour l'intervalle de températures 77 – 300 K sur MOF-5. Données expérimentales proviennent de Zhou *et al* [81].

Paramètres du modèle	D-A modifié	RSU	MPTA MDP	RSU
n_{max} , mol kg ⁻¹	67.54	0.04	56.39 ^a	
V_a , cm ³ g ⁻¹	1.228	0.06	1.163 ^b	
ρ_{lim} , mol m ⁻³	55000 ^c		56940	
α , J mol ⁻¹	3481	0.02		
β , J mol ⁻¹ K ⁻¹	153.6	0.20		
P_0 , MPa	2.753 × 10 ¹⁰	3.71		
ε_0 , J mol ⁻¹			2030	0.01
λ , cm ³ g ⁻¹			1.341	0.01
γ , cm ³ g ⁻¹ K ⁻¹			-3.000 × 10 ⁻³	0.03
m	9.045	0.17	2.327	0.03
RMSR	0.2260		0.1987	

^{a,b,c} Se référer aux notes sous le Tableau 3.1

Pour comprendre pourquoi les prédictions du modèle MPTA-MDP s'améliorent pour l'intervalle 77 – 300 K comparativement à celles de l'intervalle 30 – 300 K, nous avons calculé les profils de densité et de pression de l'hydrogène adsorbé dans les pores en fonction du volume de la cage du MOF. À mesure que l'adsorbat s'approche de la limite de la cage où le champ de force émis par le solide est à son maximum, le potentiel d'interaction auquel il est soumis augmente la pression locale, ce qu'on peut constater à la Fig. 3.6.a. À des températures plus basses comme 40 K, cette hausse en pression est assez forte pour provoquer une augmentation asymptotique de la densité de l'hydrogène, induisant éventuellement une transition de la phase gazeuse à une phase quasi solide [49, 67]. À l'apparition de ce changement, l'équation d'état du gaz réel implémenté dans NIST n'étant pas en mesure de calculer les propriétés thermodynamiques de la phase solide, les calculs ne s'exécutent plus et la pression et la densité adsorbées demeurent constantes telles qu'observées à la Fig. 3.6a et 3.6c, respectivement. De plus, à ces températures extrêmes, l'hydrogène démontre des caractéristiques quasi solides dû à la manifestation d'effets quantiques [62, 69]. En effet, tel que discuté à la section 2.3, les limites de la validité de l'Éq. (2.19) risquant d'être atteintes, il est possible que la thermodynamique classique à elle seule ne puisse plus expliquer tous les phénomènes se déroulant dans ces conditions. Aux températures plus élevées cependant, supérieures à 77 K, les densités convergent asymptotiquement vers la saturation, sans montrer de signes de transition vers une phase solide. Ceci semble résulter en une meilleure prédition des isothermes d'adsorption en excès lorsque MPTA-MDP est utilisé à des intervalles de température au-dessus de 77 K. Il serait peut-être possible de remédier à l'effet de la présence d'un changement de phase à basse température en implémentant une équation d'état pour l'hydrogène solide, si la transition de phase n'influence pas l'équation constitutive (Éq. (2.19)).

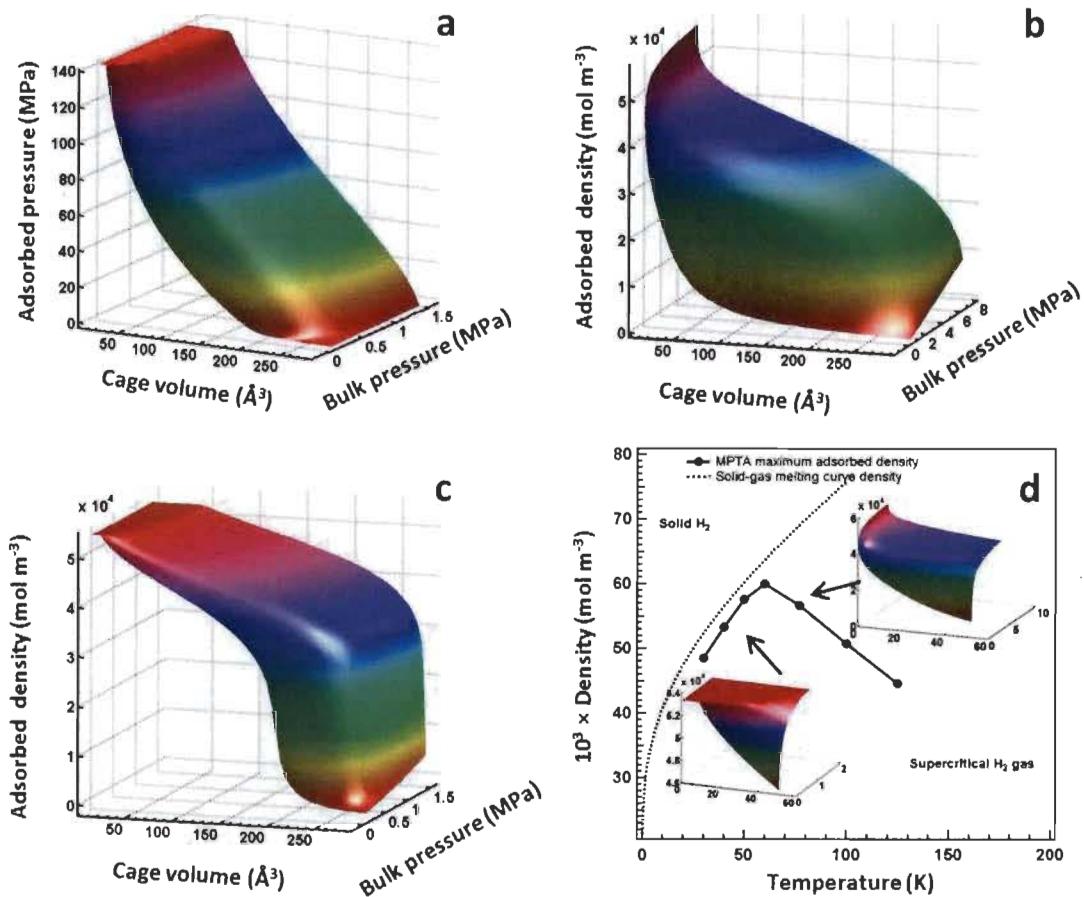


Figure 3.5 : (a) Variation de la pression dans la phase adsorbée de l'hydrogène dans le volume d'une cage de l'adsorbant MOF-5 pour différentes pressions en phase gazeuse à 40 K. (b,c) Variation de la densité de la phase adsorbée de l'hydrogène dans le volume d'une cage de MOF-5 pour différentes pressions en phase gazeuse à 77 et 40 K, respectivement. À 77 K, les profils de densité atteignent un maximum et fusionnent avec l'axe des y . Par contre, à 40 K les calculs cessent d'être effectués à une pression limite donnée et les densités demeurent constantes ensuite. (d) Sous 77 K la densité limite diminue et suit la courbe de sublimation qui sépare la phase solide de la phase gazeuse supercritique.

Cu-BTC. Les isothermes d'adsorption en excès de l'hydrogène sur Cu-BTC prédites par les trois modèles pour un intervalle de températures de 77 - 296 K sont montrées à la Fig. 3.7. Les paramètres résultants au Tableau 3.5 indiquent que malgré le fait que les valeurs sont comparables, l'incertitude sur les paramètres n_{max} , V_a et E_{min} du modèle Unilan est importante. Le fait que ce modèle obtienne des erreurs plus élevées n'est pas surprenant vu sa supposition d'une distribution d'énergie uniforme pour le gaz, ce qui n'est pas conforme à la nature hétérogène de la structure poreuse du Cu-BTC. Cet argument est renforcé par une plus grande distribution de

l'énergie de liaison de l'hydrogène sur Cu-BTC que sur MOF-5, tel que rapporté par des études de spectroscopie de désorption thermique [2, 84]. Les paramètres de saturation n_{max} des trois modèles concordent très bien mais c'est le modèle MPTA-MDP qui obtient le meilleur ajustement global si on se fie à son RMSR ainsi qu'à ses basses incertitudes.

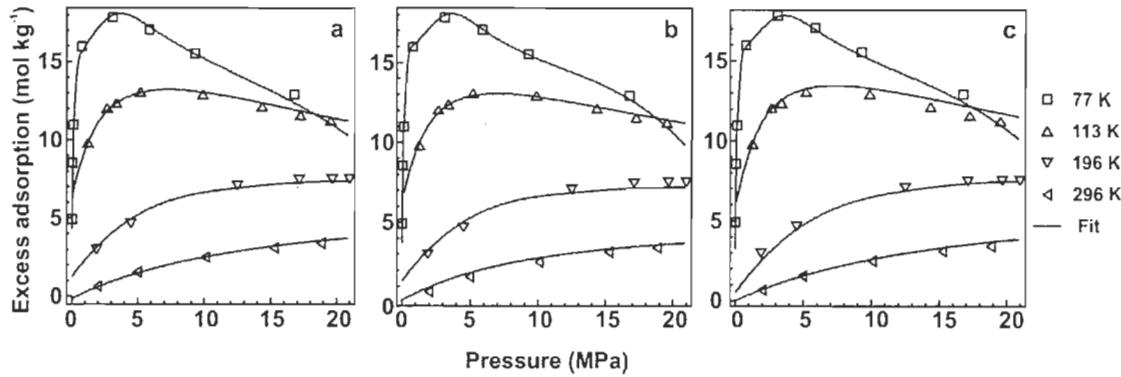


Figure 3.6: Isothermes d'adsorption en excès de l'hydrogène sur Cu-BTC pour un intervalle de températures de 77 - 296 K modélisées avec le modèle (a) Unilan, (b) D-A modifié (c) MPTA-MDP. Les données expérimentales proviennent de Richard *et al* [85].

Tableau 3.5: Paramètres obtenus avec chacun des trois modèles pour l'intervalle de températures 77 – 296 K sur Cu-BTC. Les données expérimentales proviennent de Richard *et al* [85].

Paramètres du modèle	Unilan	RSU	D-A modifié	RSU	MPTA MDP	RSU
n_{max} , mol kg ⁻¹	30.74	0.61	34.72	0.03	33.57 ^a	
V_a , cm ³ g ⁻¹	0.5698	0.23	0.649	0.05	0.5023 ^b	
ρ_{lim} , mol m ⁻³	53949 ^c		53522 ^c		66840	
E_{min} , J mol ⁻¹	874.3	4.59				
E_{max} , J mol ⁻¹	7608	0.02				
ΔS , J mol ⁻¹ K ⁻¹	-49.27	0.02				
α , J mol ⁻¹			4428	0.03		
β , J mol ⁻¹ K ⁻¹			14.10	0.08		
P_0 , MPa			1297	0.17		
ε_0 , J mol ⁻¹					3704	0.02
λ , cm ³ g ⁻¹					0.5548	0.01
γ , cm ³ g ⁻¹ K ⁻¹					-6.815 × 10 ⁻⁴	0.08
RMSR	0.3420		0.3194		0.2680	

^{a,b,c} Se référer aux notes sous le Tableau 3.1

MIL-101. Le paramétrage de l'adsorption en excès de l'hydrogène sur MIL-101 est présenté à la Fig. 3.8 pour l'intervalle de températures 77 – 298 K. Même si les données expérimentales disponibles sont limitées à des pressions sous 2 MPa, les paramètres du modèle sont utilisés pour

prédir l'adsorption en excès jusqu'à 10 MPa. Comme on peut le constater en observant la Fig. 3.8a, le modèle Unilan surestime l'adsorption en excès pour les pressions supérieures à 2 MPa et est incapable de prédire le maximum de l'adsorption en excès typiquement observé dans les mesures expérimentales. De plus, le V_a obtenu pour ce modèle est négatif. D'un autre côté, les deux modèles de type TVFM sont capables de prédire un maximum dans l'adsorption en excès apparaissant entre 3 et 5 MPa. En contrignant V_a à prendre une valeur dans la plage $1.00 \leq V_a \leq 2.00 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, il est aussi possible pour le modèle Unilan d'obtenir artificiellement un point de saturation, la conséquence étant d'augmenter quelque peu son RMSR et grandement le RSU de son paramètre E_{min} . Ceci nous indique que le modèle Unilan n'est pas bien adapté pour prédire les isothermes d'adsorption du MIL-101 dans les conditions de température et de pression considérées. Étant donné que les données expérimentales [71, 86] ne se rendent pas à des pressions supérieures à 2 MPa, nous ne pouvons déterminer avec certitude les points de saturation prédits par les modèles de D-A modifié et MPTA-MDP. Néanmoins, le fait que ces modèles prédisent des points de saturation, même s'il n'y a pas de données expérimentales pour les confirmer, est conséquent avec les résultats expérimentaux attendus pour les isothermes d'adsorption en excès.

En se fiant aux RMSR et RSU on trouve que le modèle de D-A modifié est le plus performant pour le MIL-101. Cependant en examinant de plus près la région de basse pression (0 – 0.7 MPa) de l'isotherme à 298 K, on constate que des valeurs négatives d'adsorption en excès sont prédites par le modèle, conséquence de sa non-conformité à loi de Henry. Il est à souligner qu'en pratique, cette région de l'isotherme d'adsorption n'est pas cruciale à la conception de la plupart des systèmes d'adsorption. Même si le RSU du paramètre γ est légèrement élevé, le modèle MPTA-MDP avec variation du paramètre d'hétérogénéité du pore performe aussi très bien, obtenant un RMSR comparable à celui du D-A modifié. Le choix du modèle à utiliser sur l'adsorbant MIL-101 d'un point de vue d'ingénierie est un sujet pouvant être débattu étant donné la bonne performance des deux modèles: la prédiction du modèle de D-A modifié est excellente à basse température mais demeure peu fiable à température ambiante, alors que la capacité de prédiction du modèle MPTA-MDP est globalement très bonne aux hautes températures autant qu'aux basses.

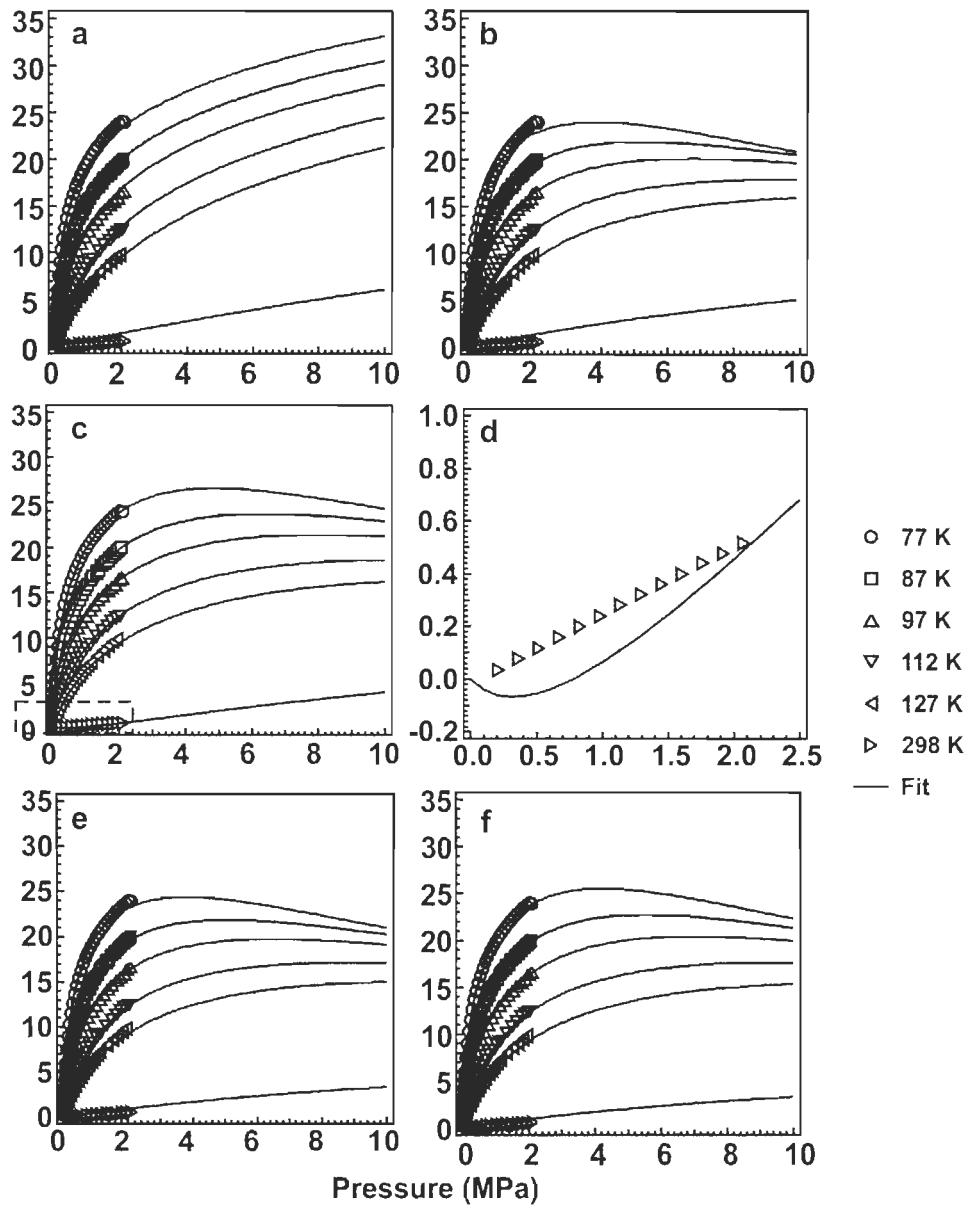


Figure 3.7 Isothermes d'adsorption en excès de l'hydrogène sur MIL-101 pour un intervalle de températures de 77- 298 K modélisées avec les modèles **(a)** Unilan, **(b)** Unilan avec contrainte de valeurs positives pour le volume poreux, **(c)** D-A modifié **(d)** D-A modifié avec zoom sur les prédictions de l'isotherme à 298 K, **(e)** MPTA-MDP, **(f)** MPTA-MDP avec 4 paramètres ajustés. Les données expérimentales et leurs valeurs numériques proviennent de Schmitz et Hirscher respectivement [71, 86].

Tableau 3.6: Paramètres obtenus avec chacun des trois modèles pour l'intervalle de températures 77 – 298 K sur MIL-101. Les données expérimentales et leurs valeurs numériques proviennent de Schmitz et Hirscher respectivement [71, 86].

Paramètres du modèle	Unilan	RSU	Unilan (1.00 $\leq V_a$ $\leq 2.00)$	RSU	D-A modifié	RSU
n_{max} , mol kg ⁻¹	40.14	1.32	54.27	0.53	82.96	0.03
V_a , cm ³ g ⁻¹	-0.1812	2.97	1.00 ± 0.23	0.23	1.381	0.08
ρ_{lim} , mol m ⁻³	-221520 ^c		54270 ^c		60072 ^c	
E_{min} , J mol ⁻¹	1079	6.06	169.9	15.98		
E_{max} , J mol ⁻¹	6011	0.02	5316	0.02		
ΔS_J mol ⁻¹ K ⁻¹	- 49.27	0.02	- 42.86	0.02		
α , J mol ⁻¹					2514	0.02
β , J mol ⁻¹ K ⁻¹					17.81	0.03
P_0 , MPa					1083	0.10
RMSR	0.3587		0.4202		0.1875	

^c Se référer aux notes sous le Tableau 3.1

Tableau 3.7: Paramètres obtenus avec MPTA-MDP 77 – 298 K sur MIL-101 (gauche) sous sa forme standard et (droite) en faisant varier le paramètre de l'hétérogénéité de pore. Les données expérimentales et leurs valeurs numériques proviennent de Schmitz et Hirscher respectivement [71, 86].

Paramètres du modèle	MPTA MDP	RSU	MPTA MDP (4 param.)	RSU
n_{max} , mol kg ⁻¹	51.07 ^a		60.57 ^a	
V_a , cm ³ g ⁻¹	0.8783 ^b		1.042 ^b	
ρ_{lim} , mol m ⁻³	58150		58150	
ε_0 , J mol ⁻¹	2372	< 0.01	2049	0.02
λ , cm ³ g ⁻¹	0.910	0.01	1.093	0.02
γ , cm ³ g ⁻¹ K ⁻¹	-4.12×10^{-4}	0.33	-6.67×10^{-4}	0.18
m			1.531	0.02
RMSR	0.2662		0.1950	

^{a,b} Se référer aux notes sous le Tableau 3.1

Le manque généralisé d'information concernant l'erreur sur les systèmes de mesure (mesures de la pression, température, etc.) des isothermes rend difficile l'évaluation de l'influence des erreurs expérimentales sur la précision des ajustements des modèles. L'accès à l'erreur expérimentale d'un instrument donne la possibilité de pondérer les données expérimentales ce qui améliore la robustesse de l'ajustement. Dû à cette robustesse accrue, les valeurs des erreurs résiduelles

diminuent et s'approchent de zéro mais la forme de leur distribution demeure la même. Les erreurs résiduelles pour l'intervalle de température 77K - RT sont fournies en annexe pour chacun des adsorbants étudiés. Celles-ci montrent une distribution systématique qui semble fortement dépendre de la température. Ce comportement avait aussi été remarqué par Sharpe *et al* lors de l'analyse de la qualité de l'ajustement de l'isotherme de Toth aux données d'adsorption en excès d'hydrogène sur du charbon TE7 [36]. Une autre influence de l'ajout des erreurs expérimentales lors de la modélisation est la possibilité d'interpréter visuellement si le modèle représente adéquatement les données expérimentales (i.e., si la courbe passe à l'intérieur des barres d'erreur ou si elle demeure en dehors). Cependant, dans le cas d'une erreur constante de $\pm 2\%$ sur des isothermes comme c'est le cas pour le MOF-5, il devient difficile de visualiser puisque les barres d'erreur sont très petites à faible recouvrement.

3.4 L'adsorption absolue calculée avec les trois modèles.

Considérant l'équivalence des prédictions des modèles théoriques pour l'adsorption en excès (Éq. (3.3)) et utilisant l'expression générale de celle-ci en termes d'adsorption absolue et de densité de la phase gazeuse (Éq. (2.3)), il est possible de déduire des corrélations entre les paramètres des différents modèles.

$$n_{ex \text{ Unilan}} \approx n_{ex \text{ MPTA}} \approx n_{ex \text{ D-A}} \quad (3.3)$$

$$n_{ex} = n_a - \rho_g V_a = n_a \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_a}\right) \quad (2.3)$$

Le MPTA-MDP définit z_o comme étant le volume microporeux limite de l'adsorbant où l'adsorbat est soumis à un potentiel d'interaction [11]. Selon la définition du modèle de D-A également, le volume d'adsorption V_a correspond au volume de l'adsorbant assujetti au potentiel du solide mais dans ce cas-ci il est considéré constant [21, 22]. On suppose que le gaz adsorbé occupe tout le champ d'adsorption fourni par la surface du solide et que sa densité moyenne augmente graduellement jusqu'à une valeur asymptotique durant l'adsorption. Pour Unilan, Purewal *et al.* ont considéré une interprétation physique stricte de V_a comme étant le vrai volume de l'adsorbat [34].

Il est intéressant de noter que pour les modèles Unilan et D-A modifié, V_a n'apparaît pas dans les expressions de l'adsorption absolue (Éqs (2.12) et (2.15), respectivement). Le paramètre

représentant le volume d'adsorption n'apparaît que lors du paramétrage des modèles aux isothermes expérimentales d'adsorption en excès. Cependant, pour le MPTA-MDP le volume microporeux limite est le volume sur lequel la densité adsorbée est intégrée et apparaît ainsi explicitement dans l'expression de l'adsorption absolue [26]. Lorsqu'ajusté aux données expérimentales d'adsorption en excès, ce volume correspond à celui soumis à l'effet de l'énergie caractéristique ε_0 , selon la définition du potentiel DRA, Éq. (2.21). Ceci rend l'interprétation physique du paramètre de volume microporeux légèrement plus facile à comprendre. Exprimant n_a pour le D-A modifié et Unilan, en termes de celui pour le MPTA-MDP, on obtient:

$$n_{a \text{ Unilan}} \approx n_{a \text{ MPTA}} + \rho_g (V_{a \text{ Unilan}} - z_0'), \quad (3.4)$$

et

$$n_{a \text{ DA}} \approx n_{a \text{ MPTA}} + \rho_g (V_{a \text{ DA}} - z_0'). \quad (3.5)$$

Pour tous les MOFs considérés dans cette étude, pour lesquels des paramètres d'ajustement réalistes ont été obtenus, z_0 ajusté avec le modèle MPTA-MDP (4 paramètres) est toujours plus petit que le volume d'adsorption prédit par les modèles de D-A modifié (6 paramètres) et Unilan. Ceci mène à une surestimation de l'adsorption absolue prédite par Unilan comparativement à celle prédite par MPTA-MDP, présentée à la Fig. 3.9 pour MOF-5. Même si le volume d'adsorption estimé en ajustant les données expérimentales de 30 – 300 K avec le modèle de D-A modifié à 6 paramètres résulte en un volume d'adsorption inférieur à ce lui estimé par MPTA-MDP, l'ajustement obtenu par le D-A modifié n'est pas très plausible étant donné sa pression de saturation irréaliste et incertitude élevée.

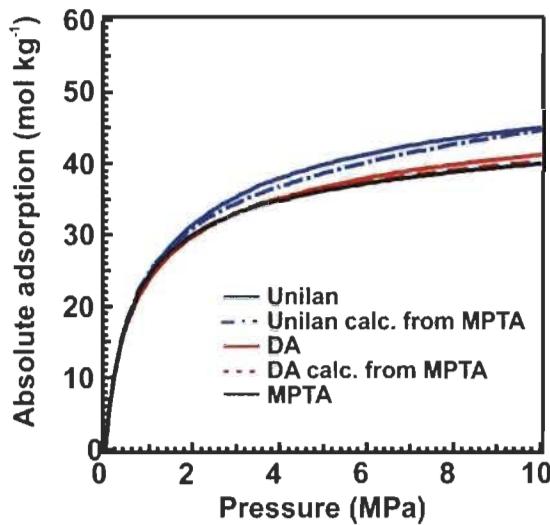


Figure 3.8: Isothermes d'adsorption absolue de l'hydrogène à 77 K sur MOF-5 modélisées avec les modèles théoriques: Unilan, Unilan calculé avec l'Eq. (3.3), D-A modifié, D-A modifié calculé avec l'Eq. (3.4) et MPTA-MDP.

3.5 Chaleur isostérique pour MOF-5

Tel que mentionné à la section 2.3, à moins de pouvoir dériver une équation analytique à partir du modèle utilisé comme l'a été fait avec le modèle de D-A modifié (Eq. (2.18)), la chaleur isostérique d'adsorption est obtenue à l'aide de l'équation de Clausius-Clapeyron (Eq. (2.35)). La Fig. 3.10 présente les profils de chaleur isostérique d'adsorption en fonction de l'adsorption absolue pour les modèles Unilan, D-A modifié et MPTA-MDP sur MOF-5. Les isothermes d'adsorption absolue utilisées pour les calculs, au nombre de 27, ont été prises entre les températures de 77 et 300 K et des pressions de 0 à 10 MPa. Les paramètres utilisés pour générer ces isothermes sont les paramètres calculés à partir des données expérimentales d'adsorption en excès de Zhou *et al.* [81] et présentés au Tableau 3.3.

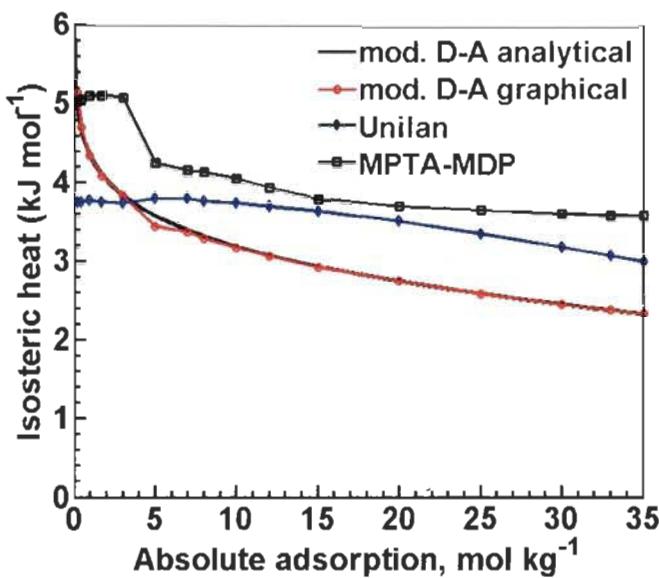


Figure 3.9 Comparaison des chaleurs isostériques d’adsorption de l’hydrogène sur MOF-5 pour les modèles Unilan, D-A modifié (méthodes analytique et graphique) et MPTA-MDP.

La chaleur isostérique pour le modèle de D-A modifié a été calculée de deux manières : l’une à l’aide de l’équation analytique et l’autre à l’aide de l’expression de Clausius-Clapeyron, que nous désignerons sous le terme « méthode graphique ». La superposition des deux courbes sur la Fig. 3.10 confirme l’accord entre ces deux méthodes.

En observant la Fig. 3.10, on note que la courbe de chaleur isostérique calculée par chaque modèle présente ses caractéristiques propres. La courbe calculée par le modèle Unilan est relativement constante à 3.8 kJ mol^{-1} jusqu’à un recouvrement d’environ 10 mol kg^{-1} puis commence à diminuer lentement. Ce comportement concorde très bien avec le traitement de l’hétérogénéité énergétique du modèle Unilan, puisque ce dernier suppose une distribution uniforme des enthalpies d’adsorption entre deux valeurs E_{min} et E_{max} et zéro partout ailleurs (Éq. (2.11) à la section 2.1). Hardy *et al.* ont trouvé que pour une pression et température de chargement de 6 MPa et 80 K et de décharge de 0.5 MPa et 160 K respectivement, les paramètres du modèle Unilan pour MOF-5 sont optimaux quand $E_{min} = E_{max}$, c’est-à-dire quand il n’y a pas d’hétérogénéité pour les sites d’adsorption et par conséquent, la chaleur isostérique est constante [87]. Le modèle MPTA-MDP, quant à lui, obtient pour la chaleur isostérique des valeurs autour

de 4 kJ mol^{-1} pour la région de recouvrement entre 5 et 25 MPa, ces valeurs diminuant légèrement avec le recouvrement et avec l'approche de la saturation. Les valeurs et le comportement de la courbe pour ce modèle sont très similaires à celles obtenues par Hirscher [2]. Ce dernier, cependant, calcule une valeur d'environ 6.5 kJ mol^{-1} à très faible recouvrement (entre 0 et 5 mol kg^{-1}) au lieu d'autour de 5.0 kJ mol^{-1} pour le MPTA-MDP. La plus grande énergie d'adsorption manifestée entre 0 et 5 mol kg^{-1} est probablement attribuable aux fortes interactions entre les premières molécules à s'adsorber et les sites actifs libres du MOF-5. La chaleur isostérique prédite par le modèle D-A modifié démontre une plus grande variation entre ses valeurs maximale et minimale, passant d'autour de 5.0 kJ mol^{-1} à faible recouvrement à environ 2.5 kJ mol^{-1} à 35 mol kg^{-1} . Aussi, la singularité concernant la méthode analytique commence à apparaître à mesure que l'adsorption absolue s'approche de zéro, tel que discuté à la section 2.1. Globalement, on peut dire que les valeurs moyennes de chaleur isostérique obtenues par chaque modèle sont reliées au paramètre de volume d'adsorption calculé à partir des isothermes d'excès expérimentales: à 77 K, le MPTA-MDP a un paramètre de volume z_0 de $1.16 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ et prédit les plus hautes valeurs de chaleur isostérique; Unilan a un paramètre de volume V_a de $1.35 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ et ses valeurs moyennes se situent entre celles de MPTA-MDP et du D-A modifié; finalement, le très grand V_a de $2.84 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ du D-A modifié lui font prédire de plus petits ΔH . Cet ordre de grandeur de chaleur isostérique est logique, les plus petits volumes ayant un plus grand potentiel d'adsorption provoquant des liens plus forts avec la molécule d'adsorbat soumise à son influence.

3.6 Conclusion

Les modèles théoriques d'adsorption Unilan, D-A modifié et MPTA-MDP ont été utilisés pour lisser les isothermes expérimentales d'adsorption en excès de l'hydrogène sur trois MOFs prototypiques ayant des structures de pores significativement différentes. Nous avons trouvé que tous les modèles testés résultaient en des lissages raisonnables et qu'aucun n'était clairement le plus performant dans toutes les conditions de température et de pression et sur tous les adsorbants. Il a été trouvé que le modèle Unilan, un modèle monocouche simple utilisant l'équation de Langmuir pour décrire les isothermes locales, réussissait le mieux à prédire les isothermes d'adsorption en excès de l'hydrogène sur MOF-5 pour des conditions de 30 – 300 K et 0 – 6 MPa. Cependant, la performance de ce modèle sur les autres adsorbants et pour un intervalle de température plus restreint de 77 K – RT sur MOF-5 était moins bonne, comme en témoignent les hautes incertitudes sur ses paramètres E_{min} et n_{max} . Dans le cas du modèle D-A modifié, nous

avons conclu que ce modèle n'était pas très efficace pour prédire l'adsorption en excès de l'hydrogène sur MOF-5 pour l'intervalle 30 – 300 K, que le paramètre d'hétérogénéité du pore soit ajustable ou non. Cependant, les paramètres et incertitudes obtenus sur le même adsorbant lors de l'ajustement pour l'intervalle 77 – 300 K concordent très bien avec ceux obtenus dans des travaux précédents et peuvent être utilisés pour des prédictions à basse température. Les résultats d'ajustements du modèle D-A modifié pour MIL-101 dans les intervalles 77 – 298 K et 0 – 2 MPa sont excellents si nous omettons la région de basse pression et haute température. Ce modèle obtient de très bons ajustements sur Cu-BTC également. Le modèle MPTA-MDP obtient sans doute les meilleures prédictions (les RMSR et incertitudes les plus bas) pour les trois MOFs quand les ajustements se font aux données expérimentales acquises dans l'intervalle 77 K – RT. Pour MIL-101, si son paramètre d'hétérogénéité du pore est laissé à varier, le RMSR du MPTA-MDP est comparable à celui du D-A modifié; ceci sans les prédictions négatives d'adsorption en excès à basse pression et haute température. De même, sur MOF-5, pour l'intervalle de températures 30 – 300 K, la justesse de la prédition pour l'adsorption en excès est comparable à celle du modèle Unilan si le paramètre d'hétérogénéité du pore est ajustable.

La capacité de chaque modèle à décrire avec précision l'adsorption en excès dépend de la dimension des pores de l'adsorbant, de l'hétérogénéité énergétique de la structure poreuse et des hypothèses émises selon le modèle. Dans les cas étudiés dans cette section, le modèle monocouche simple, de type Langmuir, s'accorde bien avec le mécanisme d'adsorption dans les MOFs dont les diamètres de pores sont plus grands et dont la distribution des pores est uniforme, tel que MOF-5. D'un autre côté, les modèles de type TVFM sont plus performants sur des MOFs aux pores plus petits et dont la distribution est hétérogène, tels que Cu-BTC et MIL-101.

Pour ce qui est de la chaleur isostérique, les trois modèles montrent des tendances différentes sur MOF-5 avec des paramètres recueillis pour des plages de 77 – 300 K et 0 - 10 MPa. Le modèle Unilan demeure dans un intervalle relativement constant de chaleur isostérique (entre 3.2 et 3.8 kJ mol⁻¹) en fonction du recouvrement, ce qui va de pair avec la supposition du modèle selon laquelle la distribution énergétique est faite selon une moyenne. Le MPTA-MDP a une valeur de ΔH d'autour de 5.0 kJ mol⁻¹ à très faible recouvrement et diminue abruptement à partir de 5 mol kg⁻¹ pour demeurer relativement constante à autour de 3.8 kJ mol⁻¹. Ce comportement est similaire à ce qu'on trouve dans la littérature, dans les travaux de Hirscher notamment. Finalement, le

modèle de D-A modifié a la plus grande variation en ΔH , de 2.5 à 5.0 kJ mol⁻¹ et les plus basses valeurs moyennes si on exclut la zone de singularité à l'approche de zéro. Ces valeurs moyennes pour chaque modèle vont de pair avec les paramètres de volume d'adsorption utilisés pour calculer les isothermes d'adsorption absolue: plus le paramètre de volume est bas, plus les interactions entre l'adsorbat et le l'adsorbant seront forts dû au champ de potentiel qui est plus influent.

À mesure que l'on s'approche de la température critique de l'hydrogène, les profils de la densité de la phase adsorbée et de la pression adsorbée démontrent un effet accru du champ de force dans le micropore. Cet effet, qui devient plus prononcé avec l'augmentation de la pression de la phase gazeuse, semble induire à l'hydrogène une transition de sa phase gazeuse à une phase quasi-solide, reflétée par des densités supérieures à celle de l'hydrogène solide (13.8 K, 1 atm). Suite à cette transition, les propriétés de la phase adsorbée ne peuvent plus être calculées à l'aide du logiciel NIST REFPROP puisque l'équation d'état de la phase solide de l'hydrogène n'y est pas décrite. Les limites de cette transition de phase peuvent aussi concerner l'essence de la théorie du potentiel, tel que discuté à la section 2.3 de cette dissertation. Il serait intéressant de vérifier si l'implémentation d'une équation d'état solide pour l'hydrogène dans les calculs numériques permettrait d'améliorer les lissages des isothermes d'adsorption en excès à basse température et les profils des propriétés thermodynamiques au-delà de la courbe de sublimation.

Chapitre 4

Prédiction des isothermes d'adsorption de mélanges gazeux sur charbon activé et MOFs à l'aide de la théorie du potentiel

La séparation et la purification de mélanges gazeux jouent un rôle important dans plusieurs procédés industriels, tels que l'enrichissement du gaz naturel par ajout de méthane et la séquestration du dioxyde de carbone. Nous abordons dans ce chapitre la modélisation des processus d'adsorption de mélanges gazeux sur charbon activé et sur MOFs à l'aide du MPTA. La capacité du modèle à représenter adéquatement les isothermes d'adsorption expérimentales de quatre adsorbants différents est analysée. Lorsque la température est sous-critique, l'influence de la teneur en dioxyde de carbone dans le mélange sur la précision des résultats est discutée. Finalement, l'implémentation d'une équation d'état pour le gaz carbonique dans sa phase solide est effectuée, afin de vérifier l'hypothèse d'un changement de phase vers un état solide à haute pression dans le micropore.

4.1 MPTA pour les mélanges.

Nous avons mentionné à la section 2.1 la possibilité d'étendre la théorie du MPTA à la prédiction de l'adsorption de mélanges de gaz réels, en ne se basant que sur les données expérimentales d'adsorption de gaz purs. À l'aide de cette théorie, la principale caractéristique dont il faut tenir compte lorsqu'il s'agit de modéliser l'adsorption de mélanges gazeux ou liquides est que chacune des composantes constituant le mélange est soumise à une force d'attraction individuelle de la part de l'adsorbant. Par exemple, dans le cas d'un mélange à N composantes, nous assumons que la $i^{\text{ème}}$ composante est assujettie au potentiel d'adsorption $\varepsilon_i(z)$. Puisque ces potentiels varient d'une composante à l'autre dû aux différentes forces d'attraction qu'elles ont avec le solide, l'état d'équilibre du mélange au sein de ce champ de potentiel est décrit par le système d'équations pour les potentiels chimiques μ_i . Ainsi, les Éqs. (2.19) et (2.20) représentant respectivement le potentiel chimique et la fugacité de la phase adsorbée pour un gaz pur deviennent pour un mélange à N composantes:

$$\mu_i(\rho(z), x(z)) - \varepsilon_i(z) = \mu_{Bi}(\rho_B, x_B), \quad i = 1, N \quad (4.1)$$

et

$$f_i(\rho(z), x(z)) = f_{Bi}(\rho_B, x_B) \exp(\varepsilon_i(z)/RT), \quad (4.2)$$

et le potentiel d'adsorption DRA pour la composante i , l'Eq. (2.23), prend la forme:

$$\varepsilon_i(z) = \varepsilon_{0i} \left(\ln \left[\frac{z_0}{z} \right] \right)^{1/m} \quad (4.3)$$

Avec le modèle MPTA, si l'on considère un mélange de N composantes adsorbées sur un adsorbant commun, le nombre de paramètres ajustables aux données expérimentales d'adsorption en excès est $N + 1$: N potentiels d'adsorption et un volume d'adsorption commun z_0 . L'adsorption en excès pour un mélange se calcule de la même manière que pour un gaz pur et l'Eq. (2.24) devient pour la composante i :

$$n_{ex,i} = \int_0^{z_0} (\rho(z)x_i(z) - \rho_B x_{Bi}) dz \quad (4.4)$$

Finalement, le système d'équations (4.2), (4.3) et (4.4) est résolu numériquement à l'aide d'itérations Newton-Raphson pour le calcul de l'adsorption en excès [46]. L'adsorption en excès totale est donnée par:

$$n_{ex} = \sum_{i=1}^N n_{ex,i} \quad (4.5)$$

et la fraction molaire x_i de la $i^{\text{ème}}$ composante dans l'adsorbat est donnée par: [56]:

$$x_i = \frac{n_{ex,i}}{n_{ex}} \quad (4.6)$$

4.2 Résultats et discussion.

4.2.1 Charbons activés

Norit R1 Extra

Les propriétés d'adsorption de mélanges binaires de CO_2/CH_4 et de CO_2/N_2 et de mélanges ternaires de $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{CH}_4$ ont été étudiées sur le charbon activé Norit R1. Les compositions de ces mélanges correspondant aux données expérimentales obtenues par Dreisbach *et al* [88] et exprimées en pourcentage molaire sont présentées au Tableau 4.1.

Tableau 4.1. Compositions des mélanges binaires et ternaires en pourcentage molaire de dioxyde de carbone, méthane et azote sur le charbon activé Norit R1. Données expérimentales proviennent de Dreisbach *et al* [88].

Mélan ge no	CO_2/CH_4 composition	Méla nge no	CO_2/N_2 composition	Méla nge no	$\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$ composition
N1	CO_2 (5 %)	N4	CO_2 (20 %),	N7	CH_4 (48 %), CO_2 (8 %), N_2 (44 %)
N2	CO_2 (45 %)	N5	CO_2 (50 %)	N8	CH_4 (70 %), CO_2 (14 %), N_2 (16 %)
N3	CO_2 (80 %)	N6	CO_2 (85 %)	N9	CH_4 (50 %), CO_2 (20 %), N_2 (30 %)
				N10	CH_4 (34 %), CO_2 (28 %), N_2 (38 %)
				N11	CH_4 (53 %), CO_2 (36 %), N_2 (11 %)

Du côté gauche des Figs. 4.1, 4.2 et 4.3 sont présentés les ajustements simultanés aux isothermes expérimentales d'adsorption en excès de méthane, d'azote et de dioxyde de carbone purs à 298 K. À partir de chacun de ces ajustements de gaz purs, les paramètres correspondants du modèle MPTA $\varepsilon_{0,\text{CO}_2}$, $\varepsilon_{0,\text{CH}_4}$ et $\varepsilon_{0,\text{N}_2}$ et z_0 sont obtenus. Les valeurs des paramètres obtenus pour les mélanges CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 et $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$ sont présentées au Tableau 4.2. Le côté droit des Figs. 4.1, 4.2 et les centre et côté droit de la Fig. 4.3 montrent les isothermes d'adsorption en excès des mélanges, prédites en utilisant ces paramètres. Le côté droit de la Fig. 4.1 compare les prédictions du MPTA pour les différentes compositions du mélange CO_2/CH_4 à celles de deux modèles théoriques : la Théorie de la solution adsorbée idéale (Ideal Adsorbed Solution Theory ou IAST) [22, 89] et la théorie de Langmuir à plusieurs composantes⁴ [89]. Enfin, à la section 4.3 on discute de la performance de ces modèles sur chacun des adsorbants à l'étude. Les erreurs-types de l'estimation pour ces mélanges sont montrées au Tableau 4.3. Pour le mélange CO_2/CH_4 à la Fig. 4.1, l'ajustement global aux données expérimentales est très bon, bien qu'on remarque de légères

⁴ Pour alléger le texte, on se référera à la théorie de *Langmuir à plusieurs composantes* simplement sous le nom de *Langmuir* pour la suite de ce chapitre.

déviations à haute pression pour les compositions à haute teneur en dioxyde de carbone. La même observation peut être faite pour le mélange CO_2/N_2 à la Fig. 4.2, particulièrement pour l'isotherme dont la composition est de 85 % de dioxyde de carbone. Dans le cas du CO_2/N_2 , on peut voir que l'isotherme prédite par le modèle oscille quelque peu à haute pression lorsque la composition dans la phase gazeuse est d'environ 85% de dioxyde de carbone. Ces incohérences sont attribuées au fait que lors de la modélisation de mélanges à forte teneur en dioxyde de carbone, la pression locale effective est telle que le mélange près de la paroi du micropore atteint une composition de près de 100.0 % de dioxyde de carbone et de près de 0.0 % d'azote, ayant pour conséquence l'obtention, lors des itérations du procédé numérique, de valeurs de sortie physiquement irréalistes. Ceci résulte en une précision décrue de σ_{EST} dans la Tableau 4.3 lors de l'ajustement de données à haute pression pour mélanges à teneur croissante en dioxyde de carbone. Cependant, ce problème peut être résolu par la programmation de fonctions additionnelles pouvant adéquatement traiter les fractions molaires quand elles se trouvent trop près des extrémités compositionnelles.

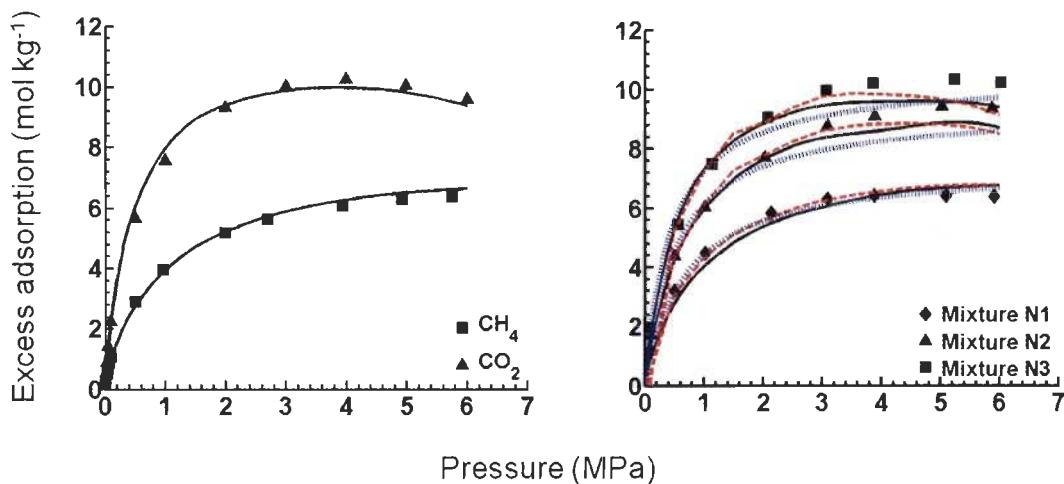


Figure 4.1: Isothermes d'adsorption en excès sur charbon activé Norit R1 Extra à 298 K : (gauche) ajustement de CO_2 et CH_4 purs corrélés à un volume microporeux limitant commun z_0 et à des énergies caractéristiques $\varepsilon_{0,\text{CO}_2}$ et $\varepsilon_{0,\text{CH}_4}$; (droite) différentes compositions d'un mélange CO_2/CH_4 modélisées à l'aide des paramètres obtenus par ajustement de chacun des gaz purs. Lignes pleines noires : MPTA; lignes pointillées rouges : IAST; lignes pointillées bleues : Langmuir. Les compositions désignées par une lettre suivie d'un chiffre (i.e., N1) sont définies au Tableau 4.1. Les données expérimentales proviennent de Dreisbach *et al* [88].

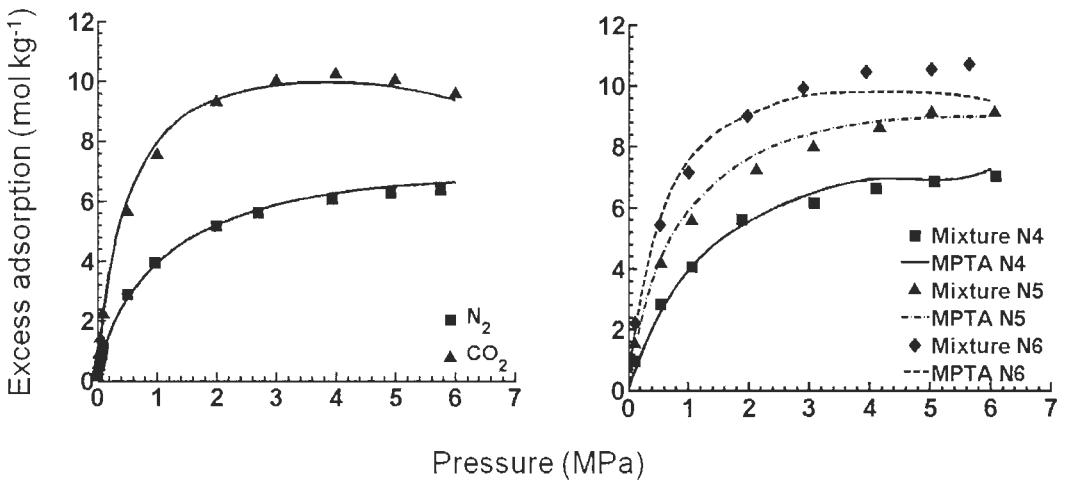


Figure 4.2: Isothermes d'adsorption en excès sur charbon activé Norit R1 Extra à 298 K: (**gauche**) ajustement de CO₂ et N₂ purs corrélés à un volume microporeux limitant commun z_0 et à des énergies caractéristiques $\varepsilon_{\theta,CO_2}$ et ε_{θ,N_2} ; (**droite**) différentes compositions d'un mélange CO₂/N₂ modélisées à l'aide des paramètres obtenus par ajustement de chacun des gaz purs. Les compositions désignées par une lettre suivie d'un chiffre (i.e., N4) sont définies au Tableau 4.1. Les données expérimentales proviennent de Dreisbach *et al* [88].

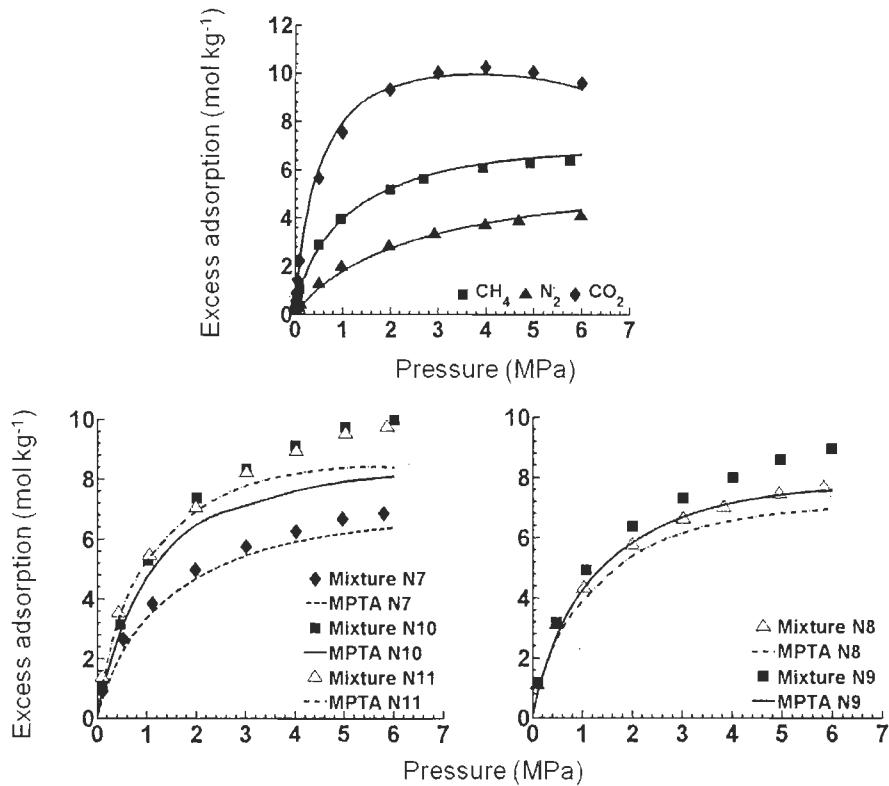


Figure 4.3: Isothermes d'adsorption en excès sur charbon activé Norit R1 Extra à 298 K: (**haut**) ajustement de CO_2 , CH_4 et N_2 purs corrélés à un volume microporeux limitant commun z_0 et à des énergies caractéristiques $\varepsilon_{0,\text{CO}_2}$, $\varepsilon_{0,\text{CH}_4}$ et $\varepsilon_{0,\text{N}_2}$; (**centre**) et (**droite**) différentes compositions d'un mélange $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{CO}_2$ modélisées à l'aide des paramètres obtenus par ajustement de chacun des gaz purs. Les compositions désignées par une lettre suivie d'un chiffre (i.e., N7) sont définies au Tableau 4.1. Les données expérimentales proviennent de Dreisbach *et al* [88].

Tableau 4.2 : Paramètres du modèle MPTA pour mélanges binaires et ternaires de CO_2 , CH_4 , et N_2 sur du charbon activé Norit R1 à 298 K. Dans la dernière colonne se trouvent les valeurs des paramètres MPTA obtenues par Monsalvo et Shapiro [56] pour les mêmes données expérimentales de mélange ternaire. Les données expérimentales proviennent de Dreisbach *et al* [88].

Paramètres du modèle	Mélange binaire CO_2/CH_4	RSU	Mélange binaire CO_2/N_2	RSU	Mélange ternaire $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$	RSU	Réf. [56] (éq. SRK) $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$
$\varepsilon_{0,\text{CO}_2}$, J mol⁻¹	7507	0.03	7465	0.04	7540	0.03	7980
$\varepsilon_{0,\text{CH}_4}$, J mol⁻¹	7611	0.02	-	-	7632	0.02	8143
$\varepsilon_{0,\text{N}_2}$, J mol⁻¹	-	-	5850	0.02	5888	0.02	6328
z_0 , cm³ g⁻¹	0.411	0.01	0.414	0.01	0.410	0.01	0.409

Tableau 4.3 : Erreurs-types de l'estimation pour différentes compositions des mélanges binaire et ternaire de CO₂, CH₄, et N₂ sur du charbon activé Norit R1 à 298 K. Les données expérimentales proviennent de Dreisbach *et al* [88].

CO ₂ /CH ₄ mixture isotherm	σ_{EST} mol kg ⁻¹	CO ₂ /N ₂ mixture isotherm	σ_{EST} mol kg ⁻¹	CO ₂ /CH ₄ /N ₂ mixture isotherm	σ_{EST} mol kg ⁻¹
pure CO ₂	0.227	pure CO ₂	0.225	pure CO ₂	0.230
pure CH ₄	0.151	-----	-----	pure CH ₄	0.146
-----	-----	pure N ₂	0.150	pure N ₂	0.144
N1	0.323	N4	0.261	N7	0.378
N2	0.397	N5	0.325	N8	0.497
N3	0.507	N6	0.515	N9	0.813
-----	-----	-----	-----	N10	1.230
-----	-----	-----	-----	N11	0.700
Total	0.416		0.376		0.781

On peut remarquer au centre et à droite de la Fig. 4.3 qu'à basse pression i.e. aux pressions inférieures à ~1 MPa, l'ajustement pour toutes les compositions du mélange ternaire sur Norit R1 est satisfaisant. Cependant, malgré la très bonne prédition pour le mélange contenant 8% de dioxyde de carbone sur l'intervalle complet de pressions, les ajustements pour les mélanges dont la teneur en dioxyde de carbone augmente dévient considérablement à haute pression. Ceci est probablement dû, pour la plus grande part, à une plus forte teneur en dioxyde de carbone (Figs. 4.1 et 4.2). Si un mélange gazeux ayant une composition riche en dioxyde de carbone est adsorbé à des températures sous sa température critique (304 K) et aux environs de sa pression critique (7.37 MPa), le dioxyde de carbone subit un changement de phase (condensation), résultant en un changement drastique dans la densité du mélange, tel que montré à la Fig. 4.4. Cette augmentation abrupte de la densité cause de l'imprévisibilité dans la modélisation des isothermes d'adsorption avec le MPTA puisque la convergence des itérations Newton-Raphson s'en trouve affectée et celle-ci se fait donc plus difficilement lors du calcul des propriétés thermodynamiques de la phase adsorbée.

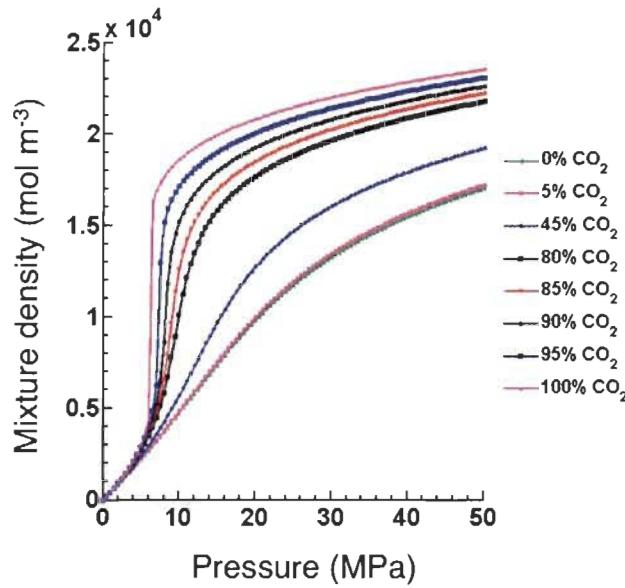


Figure 4.4: Variations de la densité dans un mélange CO_2/CH_4 pour divers pourcentages molaires de CO_2 à 298 K. Les données thermodynamiques proviennent de l'application REFPROP 9.1 de NIST [44].

Au Tableau 4.4 nous comparons les déviations moyennes absolues (*absolute average deviations* ou *AAD*) obtenues dans le présent travail avec celles obtenues par Monsalvo et Shapiro [56] qui ont associé au MPTA l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong (SRK) pour modéliser les mêmes données expérimentales sur Norit R1. Les paramètres qu'ils ont obtenus pour ces ajustements sont présentés à la dernière colonne du Tableau 4.2. Monsalvo et Shapiro définissent la déviation moyenne absolue pour la fraction molaire AADx et celle pour la quantité adsorbée AADn comme suit:

$$\text{AADx} = \frac{100}{N_{exp}} \sum_{i=1}^{N_{exp}} |x_i^{exp} - x_i^{calc}| \quad (4.7)$$

et

$$\text{AADn} = \frac{100}{N_{exp}} \sum_{i=1}^{N_{exp}} \left| \frac{N_{ads}^{exp,i} - N_{ads}^{calc,i}}{N_{ads}^{exp,i}} \right| \quad (4.8)$$

où N_{exp} est le nombre de points expérimentaux, x_i^{exp} , x_i^{calc} , $N_{ads}^{exp,i}$ et $N_{ads}^{calc,i}$ sont la fraction molaire expérimentale et calculée et le nombre de moles expérimental et calculé dans la phase adsorbée, respectivement. Les déviations obtenues pour les mélanges dans ce travail et celles obtenues dans [56] sont comparables. La plupart des déviations pour les fractions molaires sont légèrement meilleures avec le MPTA-NIST EOS utilisé dans ce travail alors que les mélanges

CH_4/N_2 et $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$ obtiennent des déviations de moles totales adsorbées inférieures avec MPTA-SRK EOS.

Tableau 4.4: Comparaison entre les déviations moyennes absolues (AADx, AADn) obtenues dans ce travail et celles obtenues par Monsalvo et Shapiro [56] pour des prédictions d'adsorption en excès de mélanges binaires et ternaires de CO_2 , CH_4 , and N_2 sur du charbon activé Norit R1 à 298 K. La principale différence entre la procédure adoptée par [56] et celle utilisée dans ce travail est l'équation d'état : Monsalvo et Shapiro se sont servis de l'équation SRK alors qu'ici l'équation d'état du NIST a été préconisée. Les données expérimentales proviennent de Dreisbach *et al* [88].

Mélange	Ce travail AADx (%)	Ce travail AADn (%)	Réf. [56] AADx (%)	Réf. [56] AADn (%)
CO_2/CH_4	5.75	6.80	4.20	7.39
CO_2/N_2	2.35	6.32	3.75	7.89
CH_4/N_2	1.70	5.93	2.52	4.45
$\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$	12.63 (CO_2) ^a	12.36	17.47	9.38

^a La valeur de déviation obtenue est pour CO_2 , étant la plus haute parmi les trois gaz.
Les valeurs de AADx pour CH_4 et N_2 sont 9.91% and 5.63% respectivement.

Calgon F-400

Les compositions des mélanges CO_2/CH_4 et CO_2/N_2 adsorbés sur le charbon activé Calgon F-400 sont présentées au Tableau 4.5 et les isothermes d'adsorption en excès prédites à l'aide de la théorie du MPTA sont montrées aux Figs. 4.5 et 4.6, respectivement. Les données expérimentales ont été mesurées à 318 K par Sudibandriyo *et al.* [90]. Comme l'avait été fait pour Norit R1, les ajustements des gaz purs sont présentés à la gauche des Figs 4.5 et 4.6 et les isothermes prédites avec le MPTA sont montrées à leur droite. Les paramètres des ajustements sont obtenus à partir des isothermes d'adsorption des gaz purs et se retrouvent au Tableau 4.6 alors que les erreurs-types de l'estimation sont montrées au Tableau 4.7. En plus des prédictions du MPTA pour les isothermes de CO_2/CH_4 , le côté droit de la Fig. 4.5 montre celles des modèles IAST et Langmuir et la comparaison de leur performance est discutée à la section 4.3.

Tableau 4.5: Compositions des mélanges binaires en pourcentage molaire de dioxyde de carbone, méthane et azote sur du charbon activé Calgon F-400. Les données expérimentales proviennent de Sudibandriyo *et al*. [90].

Mélange no	CO ₂ /CH ₄ composition	Mélange no	CO ₂ /N ₂ composition
C1	CO ₂ (40 %)	C4	CO ₂ (40 %),
C2	CO ₂ (60 %)	C5	CO ₂ (60%)
C3	CO ₂ (80 %)	C6	CO ₂ (80 %)

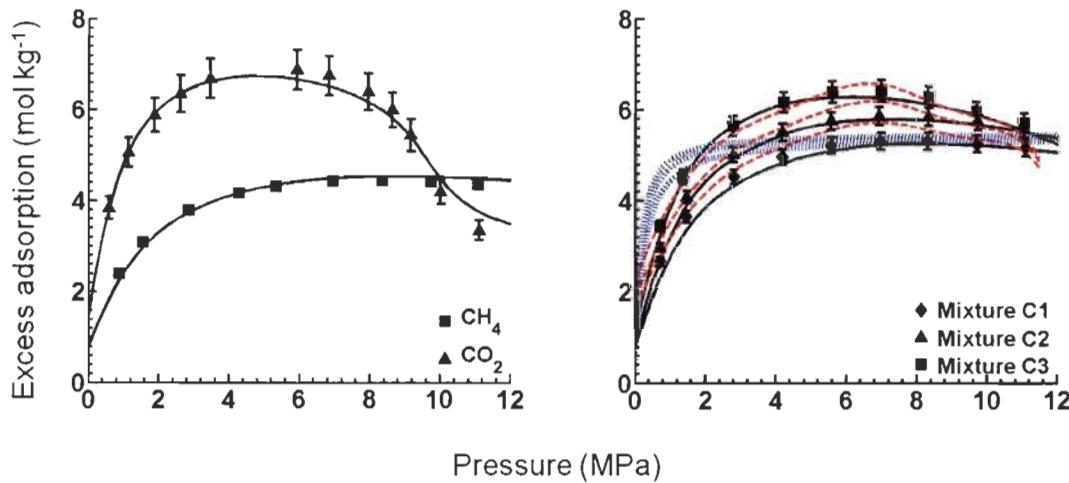


Figure 4.5: Isothermes d'adsorption en excès sur charbon activé Calgon F-400 à 318 K : (**gauche**) ajustement de CO₂ et CH₄ purs corrélés à un volume microporeux limitant commun z_0 et à des énergies caractéristiques ε_{0,CO_2} et ε_{0,CH_4} ; (**droite**) différentes compositions d'un mélange CO₂/CH₄ modélisées à l'aide des paramètres obtenus par ajustement de chacun des gaz purs. Lignes pleines noires : MPTA; lignes pointillées rouges : IAST; lignes pointillées bleues : Langmuir. Les compositions désignées par une lettre suivie d'un chiffre (i.e., C1) sont définies au Tableau 4.5. Les données expérimentales proviennent de Sudibandriyo *et al* [90].

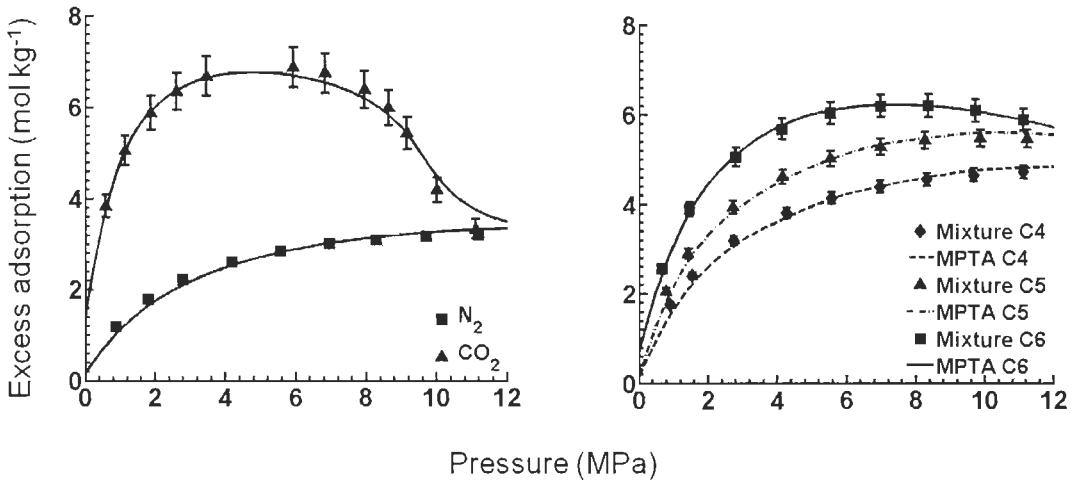


Figure 4.6: Isothermes d'adsorption en excès sur charbon activé Calgon F-400 à 318 K : (**gauche**) ajustement de CO₂ et N₂ purs corrélés à un volume microporeux limitant commun z_0 et à des énergies caractéristiques ε_{0,CO_2} et ε_{0,N_2} ; (**droite**) différentes compositions d'un mélange CO₂/N₂ modélisées à l'aide des paramètres obtenus par ajustement de chacun des gaz purs. Les compositions désignées par une lettre suivie d'un chiffre (i.e., C4) sont définies au Tableau 4.5. Les données expérimentales proviennent de Sudibandriyo *et al* [90].

Tableau 4.6: Paramètres du modèle MPTA pour des mélanges binaires de CO₂, CH₄, et N₂ sur du charbon activé Calgon F-400 à 318 K. Les données expérimentales proviennent de Sudibandriyo *et al* [90].

Paramètres du modèle	Mélange binaire CO ₂ /CH ₄	RSU	Mélange binaire CO ₂ /N ₂	RSU
ε_{0,CO_2} , J mol ⁻¹	7781	0.04	7665	0.04
ε_{0,CH_4} , J mol ⁻¹	7738	0.03		
ε_{0,N_2} , J mol ⁻¹			6064	0.03
z_0 , cm ³ g ⁻¹	0.298	0.02	0.300	0.02

Tableau 4.7: Erreurs-types de l'estimation pour différentes compositions de mélanges binaires de CO₂/CH₄ et CO₂/N₂ sur du charbon activé Calgon F-400 à 318 K. Les données expérimentales proviennent de Sudibandriyo *et al* [90].

CO ₂ /CH ₄ isotherme	σ_{EST} mol kg ⁻¹	CO ₂ /N ₂ isotherme	σ_{EST} mol kg ⁻¹
CO ₂ pur	0.236	CO ₂ pur	0.236
CH ₄ pur	0.104	N ₂ pur	0.110
C1	0.187	C4	0.124
C2	0.132	C5	0.120
C3	0.138	C6	0.072
Total	0.155		0.108

Parmi les mélanges de CO₂/CH₄ montrés au Tableau 4.5, les compositions C1 et C3 sont très similaires aux compositions des mélanges N2 et N3 adsorbés sur le charbon Norit R1 (Tableau 4.1). De même, les compositions C5 et C6 sont semblables aux compositions N5 et N6 respectivement, nous permettant de comparer les erreurs-types de l'estimation de mélanges similaires à différentes températures. Pour le mélange CO₂/CH₄, les erreurs-types de l'estimation des compositions C1 et C3 sont beaucoup plus basses, de 73 % et 67 % respectivement, comparées aux erreurs des compositions N2 et N3. Cependant, les paramètres ajustés des compositions sur Calgon F-400 présentent une incertitude légèrement plus grande que celle des compositions correspondantes sur Norit R1 à 298 K. Les mêmes observations peuvent être faites si on compare C5 et C6 à N5 et N6, respectivement. En comparant les Tableaux 4.3 et 4.7, on voit aussi que pour les mélanges sur le charbon Norit R1 à 298 K, l'erreur-type de l'estimation augmente avec la teneur en dioxyde de carbone pour les mélanges CO₂/CH₄ et CO₂/N₂, alors que pour les mélanges adsorbés sur Calgon F-400 on ne trouve pas cette tendance. En fait, sauf pour la composition C3, l'erreur-type de l'estimation semble diminuer avec l'augmentation de la teneur en dioxyde de carbone. Puisque Norit R1 et Calgon F-400 sont tous deux des charbons activés et qu'en principe ils ne présentent pas de différences significatives dans leur structure de pore [90], nous considérons que la plus haute température d'équilibre est un facteur majeur contribuant à la diminution des divergences entre les isothermes d'adsorption en excès prédictes par le MPTA et les données expérimentales sur chacun des charbons activés. Ceci renforce l'hypothèse selon laquelle sous la température critique du dioxyde de carbone, l'adsorption d'un mélange contenant une forte proportion de ce gaz combinée à une pression croissante avoisinant sa pression critique crée des conditions pouvant provoquer de la condensation, causant de plus grandes erreurs au niveau des calculs d'itérations dans le MPTA.

4.2.2 MOFs

MOF-508b

Les prédictions des isothermes d'adsorption en excès de mélanges équimolaires de CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 et $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$ à 303, 323 et 343 K sont comparées avec les données expérimentales de Bastin *et al* [91]. Les isothermes d'adsorption en excès pures de dioxyde de carbone, de méthane et d'azote sur MOF-508b, ajustées à l'aide du modèle MPTA sont présentées à la Fig. 4.7. On peut voir que malgré le fait qu'à ces pressions relativement basses la saturation n'est pas atteinte, le MOF-508b affiche une sélectivité supérieure pour le dioxyde de carbone à 303 K par rapport aux deux autres gaz. Cependant, la différence entre les quantités adsorbées pour les trois gaz diminue avec l'augmentation de la température.

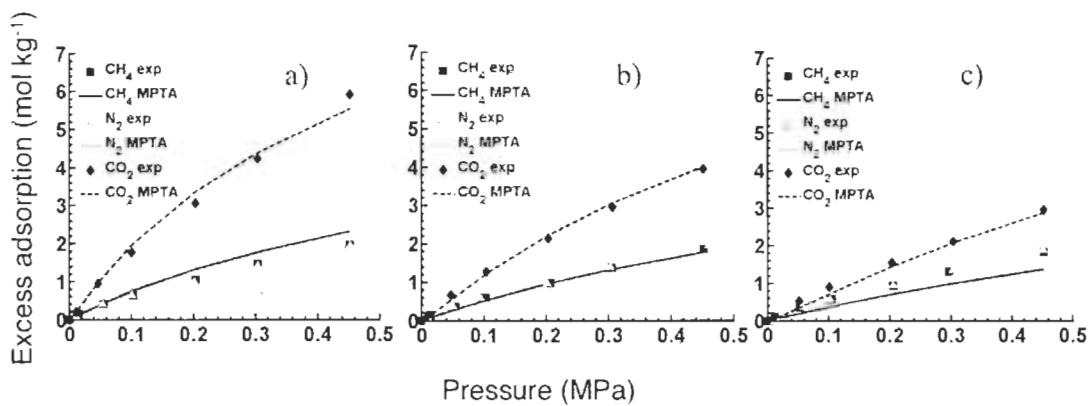


Figure 4.7: Isothermes d'adsorption en excès pour les gaz purs CO_2 , CH_4 et N_2 sur MOF-508b à a) 303 K, b) 323 K et c) 343 K. Toutes les isothermes ont été ajustées simultanément, à toutes les températures, pour obtenir au total quatre paramètres d'ajustement. Les données expérimentales proviennent de Bastin *et al* [91].

Tableau 4.8: Paramètres du modèle MPTA obtenus à partir des isothermes d'adsorption du CO_2 , CH_4 et N_2 purs sur MOF-508b. Toutes les isothermes ont été ajustées simultanément pour obtenir une énergie caractéristique ε par composante et un volume microporeux limitant commun z_0 pour toutes les températures. Les données expérimentales proviennent de Bastin *et al* [91].

Paramètres MPTA	Pour toutes les températures	RSU
$\varepsilon_{0,\text{CO}_2}$, J mol ⁻¹	7437	0.02
$\varepsilon_{0,\text{CH}_4}$, J mol ⁻¹	7363	0.02
$\varepsilon_{0,\text{N}_2}$, J mol ⁻¹	8160	0.02
z_0 , cm ³ g ⁻¹	0.428	0.05

Puisque les canaux unidimensionnels du MOF-508b sont assez larges ($4.0 \times 4.0 \text{ \AA}$) pour négliger les effets de sélectivité dus à la forme, on attribue plutôt la différence significative en quantité adsorbée à l'important moment quadripolaire et à la polarisabilité du dioxyde de carbone [92]. Tel qu'on peut le remarquer à partir de la Fig. 4.7, le MPTA prédit adéquatement les isothermes aux trois températures. Les paramètres du modèle obtenus pour les ajustements individuels, i.e. le volume microporeux limitant z_0 et l'énergie caractéristique ε ajustés à chaque isotherme (dix-huit paramètres) et ceux obtenus en utilisant un seul volume microporeux limitant pour chaque température (douze paramètres) sont présentés en annexe (Tableaux S1 et S2 et Figs. S1 et S2 respectivement). Nous remarquons que même si ces prédictions représentent de manière plus précise les isothermes des composantes pures, il n'y a pas d'avantage à utiliser autant de paramètres pour décrire les isothermes des mélanges. En effet, nous avons trouvé que la capacité prédictive du modèle utilisant les quatre paramètres résultant d'un ajustement simultané de toutes les isothermes (Fig. 4.7, Tableau 4.8) est largement suffisante pour la prédiction de l'adsorption des mélanges à 303, 323 et 343 K. De plus, ceci décroît considérablement les ressources computationnelles nécessaires. Le Tableau 4.9 présente une comparaison des déviations moyennes absolues obtenues dans ce travail avec celles obtenues par Barcia *et al.* [92]. Ces auteurs définissent la déviation moyenne absolue comme étant:

$$\bar{\Delta}q = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sqrt{(q_{exp,i} - q_i)^2}, \quad (4.9)$$

où $q_{exp,i}$ et q_i sont les valeurs du i ème point experimental d'adsorption en excès et de la i ème prédiction d'adsorption en excès en mol kg⁻¹ et N est le nombre de points expérimentaux. Afin de prédire les isothermes expérimentales d'adsorption en excès, Barcia *et al.* ont utilisé le modèle de Langmuir [89, 92] qui, pour les trois gaz et à toutes les températures, utilise dix-huit paramètres alors que le MPTA, pour les mêmes conditions, n'en utilise que quatre. Tel que montré au Tableau 4.9, le modèle de Langmuir donne légèrement de meilleurs résultats que le MPTA pour la description des données expérimentales, probablement dû à son utilisation d'un nombre de paramètres ajustables beaucoup plus grand. Cependant, le gain en précision que démontre le modèle de Langmuir au Tableau 4.9 ne nous semble pas assez significatif pour justifier la hausse en ressources computationnelles que requerrait l'ajout de quatorze paramètres ajustables au MPTA.

Tableau 4.9: Comparaison entre les déviations moyennes absolues $\overline{\Delta q}$ obtenues dans ce travail et celles obtenues par Barcia *et al* [92] pour les prédictions d'adsorption en excès des composantes pures et des mélanges binaires et ternaires de CO₂, CH₄, et N₂ sur MOF-508b. Les données expérimentales proviennent de Bastin *et al* [91].

isotherme	Ce travail $\overline{\Delta q}$, mol kg ⁻¹	Référence [92] $\overline{\Delta q}$, mol kg ⁻¹
CO ₂	0.122	0.098
CH ₄	0.167	0.084
N ₂	0.146	0.098
CO ₂ /CH ₄	0.084	0.028
CO ₂ /N ₂	0.128	0.049
CO ₂ /CH ₄ /N ₂	0.131	0.059

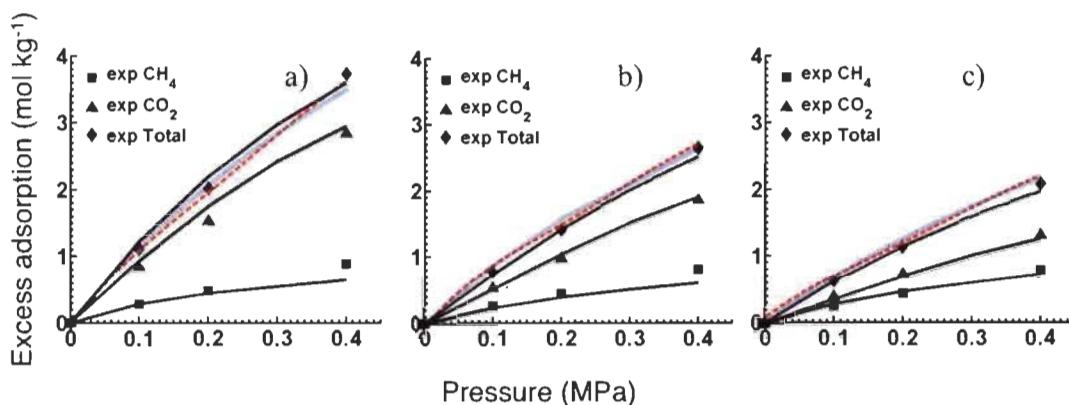


Figure 4.8: Isothermes d'adsorption en excès pour un mélange équimolaire de CO₂/CH₄ sur MOF-508b à a) 303 K, b) 323 K et c) 343 K. Lignes pleines noires : MPTA (les paramètres utilisés sont ε_{0,CO_2} , ε_{0,CH_4} et z_0 provenant du Tableau 4.8, pour toutes les températures); lignes pointillées rouges : IAST; lignes pointillées bleues : Langmuir. Les données expérimentales proviennent de Bastin *et al* [91].

Tableau 4.10: Erreurs-types de l'estimation pour un mélange équimolaire de CO₂/CH₄ à 303, 323 et 343 K sur MOF-508b.

isotherme	303 K σ_{EST} mol kg ⁻¹	323 K σ_{EST} mol kg ⁻¹	343 K σ_{EST} mol kg ⁻¹
CO ₂	0.133	0.037	0.037
CH ₄	0.124	0.103	0.037
Total	0.124	0.080	0.059

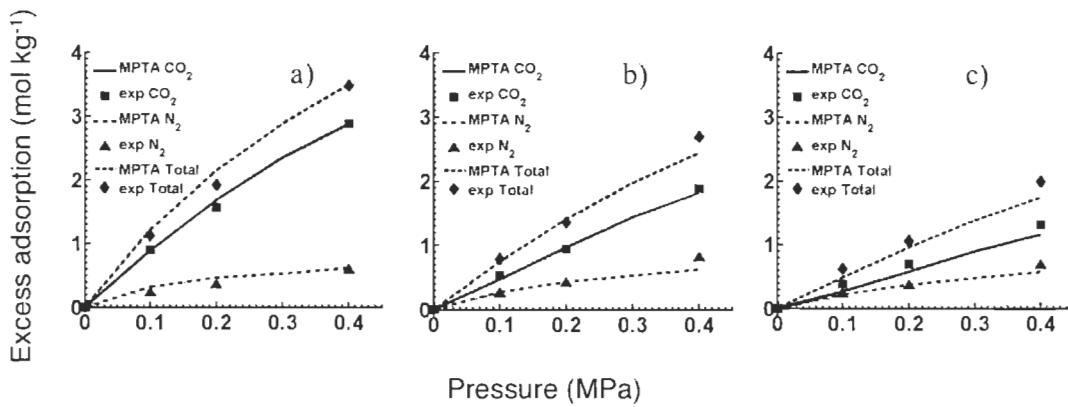


Figure 4.9: Isothermes d'adsorption en excès pour un mélange équimolaire de CO₂/N₂ sur MOF-508b à a) 303 K, b) 323 K et c) 343 K. Les paramètres utilisés sont ε_{0,CO_2} , ε_{0,N_2} et z_0 provenant du Tableau 4.8, pour toutes les températures. Les données expérimentales proviennent de Bastin *et al* [91].

Tableau 4.11: Erreurs-types de l'estimation pour un mélange équimolaire de CO₂/N₂ à 303, 323 et 343 K sur MOF-508b.

isotherme	303 K σ_{EST} mol kg ⁻¹	323 K σ_{EST} mol kg ⁻¹	343 K σ_{EST} mol kg ⁻¹
CO ₂	0.057	0.050	0.115
N ₂	0.073	0.092	0.049
Total	0.119	0.129	0.152

Les Figs 4.8, 4.9 et 4.10 montrent les isothermes d'adsorption en excès pour des mélanges équimolaires de CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 et $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$ et leurs variations avec la température. Plus particulièrement, la Fig. 4.8 présente les prédictions des modèles MPTA, IAST et Langmuir pour l'isotherme d'adsorption totale du mélange CO_2/CH_4 et cette comparaison est commentée à la section 4.3. La prédition des isothermes expérimentales est satisfaisante pour les trois mélanges, tel que montré par les erreurs-types d'estimation aux Tableaux 4.9, 4.10 et 4.11. Dans les trois cas, les caractéristiques principales sont la diminution significative de la quantité de dioxyde de carbone adsorbée et l'insensibilité relative de l'adsorption du méthane et de l'azote face à l'augmentation de la température, comportements allant dans le même sens que l'hypothèse voulant que le fort moment quadripolaire du dioxyde de carbone joue un rôle prépondérant dans la séparation de ces gaz dans les mélanges [92, 93].

Même si elles ne sont pas significatives, quelques déviations sont tout de même présentes lors de la description des mélanges par le MPTA (prédition du méthane aux Figs. 4.8 et 4.9). Comme l'expliquent Bjorner *et al*, ceci pourrait être dû à l'utilisation d'un volume microporeux commun z_0 pour les adsorbats, ce qui suppose un cas idéal où le volume total des micropores est: 1-accessible à toutes les molécules d'adsorbat; 2- le même pour toutes les composantes; 3-proportionnel au vrai volume de l'adsorbant. Cependant, il est possible que le volume poreux diffère tout dépendant des espèces, surtout si des adsorbats aux polarités très différentes et de nature associative sont considérés [94]. Par exemple, dû au fait que le dioxyde de carbone est plus fortement attiré par l'adsorbant que l'azote et le méthane, il se pourrait qu'il prenne tout simplement beaucoup plus de volume dans le pore que les deux autres gaz. Conséquemment la forte quantité de dioxyde de carbone déjà recouverte dans le pore exclurait l'adsorption de l'azote et du méthane, qui, par surcroît, ont des liens moins forts avec l'adsorbant, par manque d'espace dans le micropore. Finalement, il est à noter que la quantité de dioxyde de carbone adsorbée est très sensible à la température aux environs de sa température critique, alors que celle des deux autres gaz ne l'est pas. Ceci pourrait être utile dans l'optimisation des conditions pour l'enlèvement du dioxyde de carbone du gaz naturel/biogaz [92].

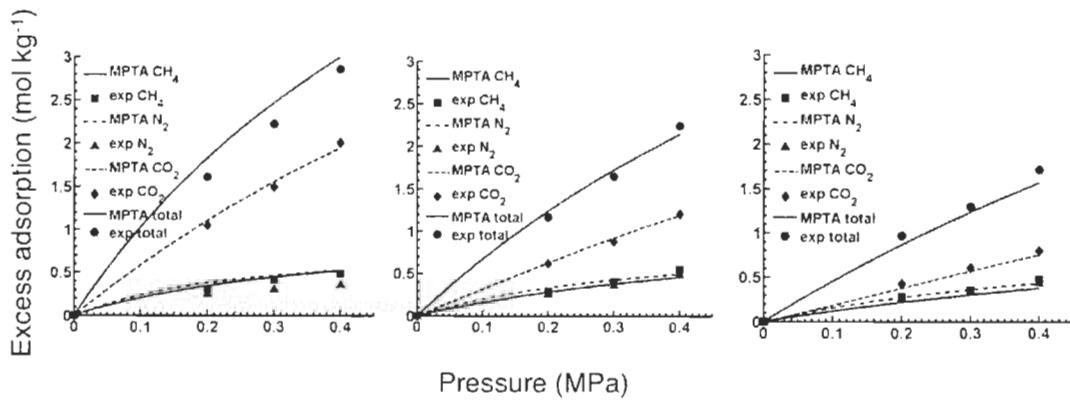


Figure 4.10: Isothermes d'adsorption en excès pour un mélange équimolaire de $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{CO}_2$ sur MOF- 508b à a) 303 K, b) 323 K et c) 343 K. Les paramètres utilisés sont $\varepsilon_{0,\text{CO}_2}$, $\varepsilon_{0,\text{CH}_4}$, $\varepsilon_{0,\text{N}_2}$ et z_0 provenant du Tableau 4.8, pour toutes les températures. Les données expérimentales proviennent de Bastin *et al* [91].

Tableau 4.12: Erreurs-types de l'estimation pour un mélange équimolaire de $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{CO}_2$ à 303, 323 et 343 K sur MOF-508b.

isotherme	303 K σ_{EST} mol kg ⁻¹	323 K σ_{EST} mol kg ⁻¹	343 K σ_{EST} mol kg ⁻¹
CO_2	0.050	0.024	0.066
CH_4	0.028	0.049	0.035
N_2	0.133	0.049	0.017
Total	0.178	0.074	0.098

MOF-5

Pour MOF-5, nous avons étudié les isothermes d'adsorption en excès d'un mélange équimolaire de CO_2/CH_4 . Les données expérimentales pour le dioxyde de carbone pur proviennent de Millward et Yaghi [95] alors que celles du méthane pur ont été obtenues à partir des simulations GCMC de Düren et Snurr [96]. Les isothermes d'adsorption en excès du dioxyde de carbone et du méthane sur MOF-5 sont présentées à la gauche de la Fig. 4.11. Les paramètres d'ajustement obtenus sont montrés au Tableau 4.13. Pour les modèles MPTA, IAST et Langmuir, la sélectivité calculée est montrée à la droite de la Fig. 4.11 et discutée à la prochaine section. À l'exception de la région de très basse pression ($< 1 \text{ MPa}$), les prédictions du MPTA pour la sélectivité du dioxyde de carbone par rapport au méthane correspondent aux calculs GCMC de Yang et Zhong [97]. Ces derniers

définissent la sélectivité de la composante A par rapport à la composante B comme étant $S = (x_A/x_B)(y_B/y_A)$, où x_A et x_B sont les fractions molaires des composantes A et B dans la phase adsorbée, respectivement, alors que y_A et y_B sont les fractions molaires des composantes A et B dans la phase gazeuse, respectivement.

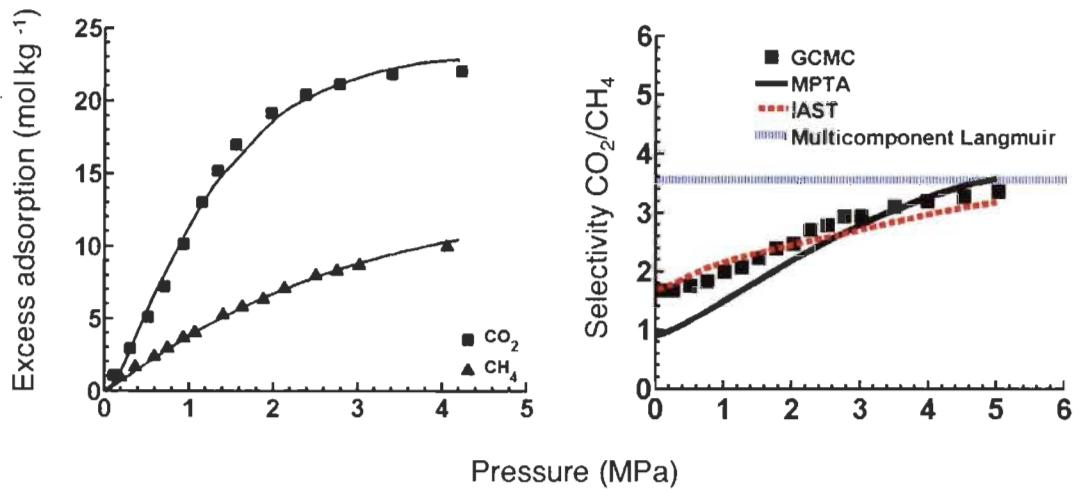


Figure 4.11: (gauche) Isotherme d'adsorption expérimentale de dioxyde de carbone pur mesurée par Millward et Yaghi [95] et isotherme d'adsorption GCMC de méthane pur calculée par Düren et Snurr [96] sur MOF-5 à 298 K. Les lignes pleines sont les prédictions du modèle MPTA calculées avec les paramètres ε_{0,CO_2} , ε_{0,CH_4} et z_0 du Tableau 4.13. (droite) Sélectivité pour un mélange équimolaire de CO_2/CH_4 sur MOF-5 à 298 K, calculée par Yang et Zhong [97]. Lignes pleines noires : MPTA; Lignes pointillées rouges : IAST; Lignes pointillées bleues : Langmuir.

Tableau 4.13: Paramètres du modèle MPTA pour CO_2 et CH_4 purs avec un volume microporeux commun z_0 sur MOF-5 à 298 K. Les données expérimentales de dioxyde de carbone et les calculs GCMC pour le méthane proviennent de [95] et [96], respectivement.

Paramètres du modèle	Mélange CO_2/CH_4	RSU
ε_{0,CO_2} , J mol⁻¹	4303	0.03
ε_{0,CH_4} , J mol⁻¹	4564	0.02
z_0 , cm³ g⁻¹	1.06	0.01

Tableau 4.14: Erreurs-types de l'estimation pour CO₂ et CH₄ purs et pour la sélectivité du CO₂ par rapport au CH₄ sur MOF-5 à 298 K.

CO ₂ /CH ₄ isotherme	σ_{EST} mol kg ⁻¹
CO ₂ pur	0.576
CH ₄ pur	0.162
sélectivité CO ₂ /CH ₄	0.405

Dans le MOF-5, la structure cristalline est simple et homogène avec de larges pores cubiques [34, 97]. Ceci fait en sorte que l'effet de densification qui favoriserait normalement l'adsorption des molécules d'hydrogène liées au méthane est insignifiant dans les pressions étudiées ici. La légère augmentation de la sélectivité du dioxyde de carbone est due aux interactions électrostatiques entre les molécules de dioxyde de carbone et le "cadre" du composé métallo-organique, de même qu'entre les molécules de dioxyde de carbone elles-mêmes, ces interactions favorisant la sélectivité du dioxyde de carbone avec l'augmentation de la pression [97]. Cependant, puisque le MPTA ne tient pas compte des effets électrostatiques [56], ceci peut avoir mené à des erreurs de prédiction additionnelles dans ce cas. Les erreurs-types de l'estimation pour les isothermes d'adsorption de dioxyde de carbone et de méthane purs calculés en utilisant les paramètres du Tableau 4.13 et pour la sélectivité du dioxyde de carbone dans le mélange CO₂/CH₄ sont présentés au Tableau 4.14.

4.3 Comparaison des modèles théoriques pour la prédiction de l'adsorption du mélange CO₂/CH₄

Aux Figs. 4.1, 4.5 et 4.8, les prédictions des isothermes d'adsorption du MPTA pour différentes compositions du mélange CO₂/CH₄ sont comparées aux prédictions des théories IAST et Langmuir sur les adsorbants Norit R1, Calgon F-400, et MOF-508b respectivement. À la Fig. 4.11 ce sont les sélectivités calculées par les trois modèles, pour une composition équimolaire de ce même mélange, qui sont comparées sur MOF-5. Les trois théories sont de nature prédictive, en ce sens que l'adsorption à plusieurs composantes peut être prédite avec des paramètres obtenus, pour une température donnée, à partir de la corrélation des données d'adsorption du gaz pur/adsorbant [89]. La Fig 4.1 montre que les trois modèles fournissent, de manière qualitative, un bon ajustement pour le mélange CO₂/CH₄ sur Norit R1, même si le modèle de Langmuir ne semble pas être en mesure de prédire le maximum de l'adsorption en excès à 45% et 80% en contenu en dioxyde de carbone et qu'il tend vers la saturation. Ceci était quelque peu à prévoir, vu

la nature conceptuellement simple du modèle et son comportement à haut recouvrement [89, 92]. Dans le cas du charbon activé Calgon F-400, présenté du côté droit de la Fig. 4.5, le modèle de Langmuir ne prédit correctement aucune des trois compositions du mélange sur l'intervalle de pression étudié alors que l'IAST a tendance à surestimer légèrement l'adsorption en excès pour les compositions contenant 40% et 60% de dioxyde de carbone. Le MPTA décrit très bien l'adsorption pour les trois compositions du mélange sur tout l'intervalle de pression investigué. Une fois de plus, la simplicité du modèle de Langmuir et quelques-unes de ses hypothèses comme la création d'une monocouche au maximum ou l'utilisation de l'équation d'état des gaz parfaits pour régir les propriétés thermodynamiques du mélange sont probablement en partie responsables de son inhabileté à fournir une description adéquate de l'adsorption du mélange CO_2/CH_4 sur ce charbon activé. Les surestimations de la théorie IAST, quant à elles, peuvent être attribuées à la déviation de l'idéalité due à la variation des conditions de pression et de température à l'équilibre d'adsorption. La Fig. 4.8 montre que les trois modèles théoriques décrivent correctement l'équilibre d'adsorption à basse pression aux températures étudiées, 303, 323 et 343 K sur MOF-508b. Cependant, trois comportements distincts sont observés lors du calcul de la sélectivité par chacun des modèles sur un mélange équimolaire de CO_2/CH_4 sur MOF-5: la sélectivité calculée par le modèle de Langmuir ne varie pas avec la pression et a une valeur près de celle calculée par GCMC à haute pression [92]; le MPTA sous-estime la sélectivité du mélange à basse pression mais s'approche des calculs GCMC de Yang et Zhong [97] aux environs de 2.5 MPa; la sélectivité calculée par le modèle IAST est celle qui est la plus près des données GCMC, ce qui est rapporté dans la littérature comme étant une des forces de ce modèle [89, 22]. Ainsi, en prédisant l'adsorption du mélange CO_2/CH_4 dans les conditions de pression et de température étudiées ici, aucun des modèles n'est clairement favori. Cependant, en se fiant aux comparaisons effectuées dans ce travail, les modèles MPTA et IAST semblent globalement mieux performer que le modèle Langmuir, corroborant ainsi les observations de Bartholdy *et al* [89].

4.4 Influence de la teneur en dioxyde de carbone dans un mélange sur la prédiction de l'adsorption

Tout au long de la modélisation de l'adsorption des mélanges présentée jusqu'à maintenant dans ce travail, on a pu remarquer l'impact qu'a la teneur en dioxyde de carbone dans un mélange sur la précision des prédictions du MPTA. Afin d'expliquer les difficultés rencontrées lors de l'ajustement des données d'adsorption correspondant à ces mélanges, nous considérons comment le dioxyde de carbone interagit avec les adsorbants. Ce gaz possède deux propriétés caractéristiques qui font qu'il se comporte différemment des autres gaz. Premièrement, le dioxyde

de carbone possède un moment quadripolaire et, jusqu'à un certain point, une polarisabilité plus importants que le méthane ou l'azote (Tableau 15 pris de la réf. [92]), de sorte qu'il est fortement attiré par la surface de l'adsorbant. Dans le MPTA, il n'y a pas de façon directe de tenir compte de tels phénomènes de niveau moléculaire étant donné la nature purement thermodynamique du modèle. En effet, une des principales restrictions de la théorie est qu'elle devient inefficace dans les cas où les phénomènes moléculaires tels que les interactions électrostatiques adsorbat-adsorbant et adsorbat-adsorbat ont une contribution importante dans le procédé d'adsorption [56].

Tableau 4.15: Propriétés physiques des molécules étudiées. Données proviennent de Barcia *et al* [92].

Propriétés physiques	CO ₂	CH ₄	N ₂
Diamètre cinétique (Å)	3.30	3.80	3.64
Moment dipolaire $\times 10^{18}$ (esu cm)	0	0	0
Moment quadripolaire $\times 10^{26}$ (esu cm ²)	4.30	0	1.52
Polarisabilité $\times 10^{25}$ (cm ³)	31.0	26.0	17.6

La seconde caractéristique associée au dioxyde de carbone est sa haute température critique (304.13 K) qui se situe au-dessus de la température de la pièce. Sous la température critique et si la pression du gaz est assez haute, le dioxyde de carbone peut afficher une transition de la phase gazeuse à la phase liquide, menant à des changements discontinus de la densité du mélange. Cet effet joue un rôle d'importance croissante au fur et à mesure que la fraction de dioxyde de carbone dans la phase gazeuse augmente. À la Fig. 4.12, les variations de la densité des mélanges gazeux de CO₂/CH₄ et CO₂/N₂ (sans adsorption) pour différentes concentrations de dioxyde de carbone sont montrées à 298 K et 318 K. Pour les deux mélanges binaires à 298 K, la variation de la densité devient de plus en plus abrupte avec une augmentation de la teneur en dioxyde de carbone (Fig. 4.12 a) et b)). Par contre, pour les mêmes mélanges à 318 K, même s'il y a également une forte variation de la densité, elle se fait de manière plus graduelle (Fig. 4.12 c) et d)). La variation soudaine de la densité rend plus difficile la convergence système d'Éqs (2.20), (2.23) et (2.24), menant à des erreurs accrues lors de la modélisation des isothermes d'adsorption à la température de la pièce. Tel qu'on peut voir à la Fig. 12 c), la variation de la densité se fait de manière moins accentuée pour des mélanges ternaires dont la teneur en dioxyde de carbone varie entre 8 et 36%. En effet, dans le cas des mélanges ternaires, les divergences entre les isothermes prédictes par le modèle et les données expérimentales (Fig. 4.3) sont attribuées en partie aux limitations inhérentes de l'utilisation de peu de paramètres ajustables pour décrire l'adsorption à plusieurs composantes à haute pression et aussi à l'accumulation des erreurs associées à la technique expérimentale de mesure volumétrique de l'adsorption.

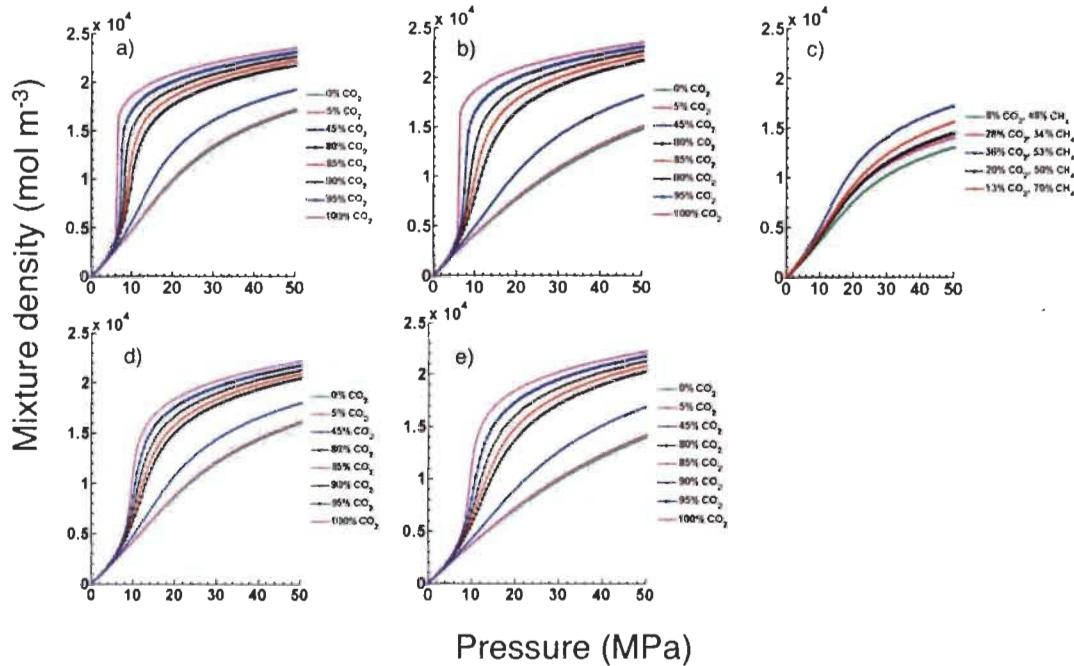


Figure 4.12: Variation de la densité des mélanges avec la teneur en CO₂ a) CO₂/CH₄, b) CO₂/N₂ et c) CH₄/CO₂/N₂ à 298 K; d) CO₂/CH₄ et e) CO₂/N₂ à 318 K. Les données thermodynamiques proviennent de l'application REFPROP 9.1 de NIST [44].

Une autre cause possible des divergences de l'ajustement était la solidification du dioxyde de carbone aux très hautes pressions effectives localement atteintes dans les micropores. En effet, lors du processus de calculs des propriétés thermodynamiques du dioxyde de carbone dans la phase adsorbée, il a été remarqué par les valeurs de sortie des itérations que sous certaines conditions (haute pression de la phase gazeuse, petit volume microporeux) les calculs s'arrêtaient abruptement. La cause de ceci était qu'à une température sous-critique donnée, le dioxyde de carbone avait atteint la pression à laquelle un changement de phase de la phase liquide vers la phase solide se produit (phase I à 298 K Fig. 4.13). Étant donné l'absence d'une équation d'état dans le logiciel REFPROP pour décrire la phase solide du dioxyde de carbone, les itérations cessaient d'être calculées au-delà de cette pression de solidification.

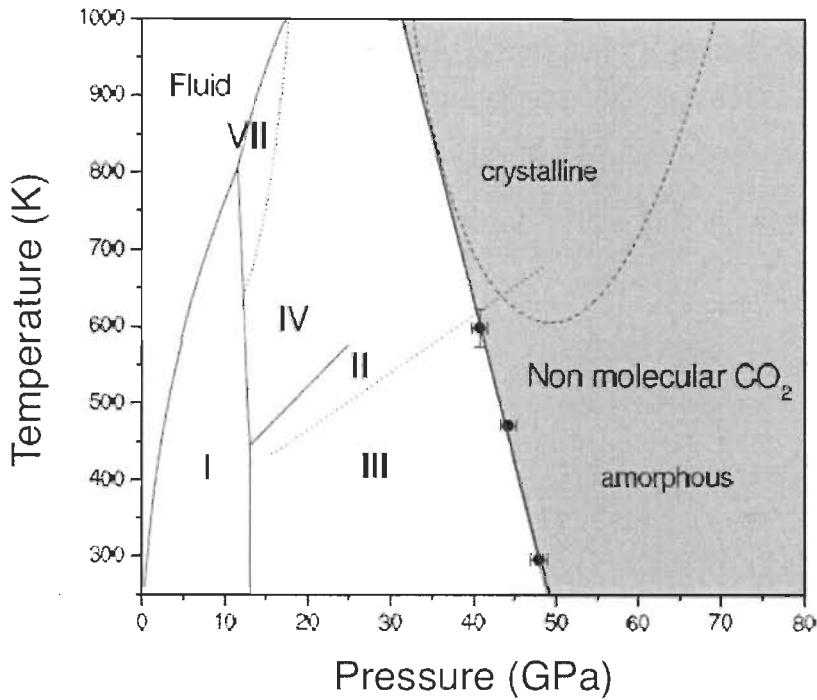


Figure 4.13: Diagramme de phase thermodynamique et cinétique du dioxyde de carbone. Dans ce travail, les pressions rencontrées dans les micropores sont restreintes à la région de très basse pression de la phase I (glace sèche). Image provient de [98].

Afin de vérifier si ce phénomène de solidification expliquerait une partie des erreurs de prédiction du modèle, nous avons implémenté l'équation d'état de Vinet pour le dioxyde de carbone solide dans notre code, tel que décrit par Giordano *et al* [99]. L'équation de Vinet à trois paramètres s'exprime:

$$P(V, T_R) = 3B_0 x^{-2} (1 - x) \exp[1.5(B'_0 - 1)(1 - x)] \quad (4.10)$$

où $x = (V/V_0)^{1/3}$ et V_0 , B_0 , et B'_0 sont le volume spécifique, le module de compressibilité, sa dérivée en fonction de la pression à pression zéro et T_R est la température de référence [99]. Nous avons utilisé cette équation pour ajuster les données expérimentales P-V-T de Giordano *et al* à $T_R = 295$ K et, après avoir réarrangé, avons obtenu une expression pour le volume molaire en fonction de la pression pour l'intervalle de pression 0.57 – 8.3 GPa, tel que montré à la gauche de la Fig. 4.14.

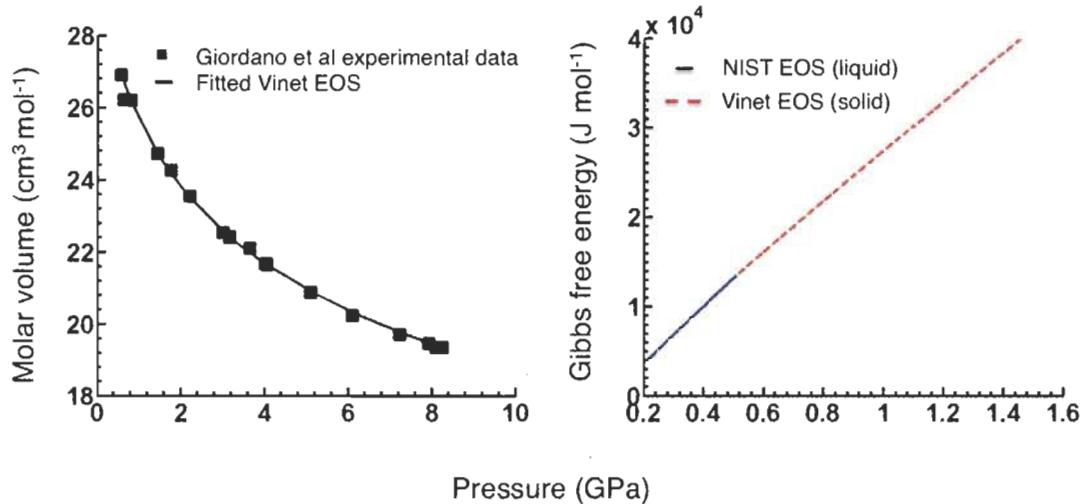


Figure 4.14: (gauche) Ajustement de l'équation d'état de Vinet à trois paramètres aux données expérimentales P-V-T mesurées par Giordano *et al* [99]. (droite) L'énergie libre de Gibbs pour le dioxyde de carbone dans ses phases liquide (équation d'état intégrée dans le logiciel REFPROP de NIST [44]) et solide (équation d'état de Vinet).

Ceci est un intervalle beaucoup plus grand que celui auquel peut vraisemblablement être soumis le micropore puisque les pressions maximales rencontrées dans celui-ci se restreignent à la région de très basse pression de la phase I du diagramme de phase du dioxyde de carbone (Fig. 4.13). Finalement, en intégrant numériquement la courbe volume molaire-pression (partie gauche de la Fig. 4.14), on obtient l'énergie libre de Gibbs pour la phase solide du dioxyde de carbone (partie droite de la Fig. 4.14). Ceci nous permet ensuite de calculer d'autres propriétés thermodynamiques de la phase solide dont la fugacité, qui est la propriété nécessaire pour les calculs itératifs de la phase adsorbée selon l'Eq. 2.20. On remarque par la transition entre les deux courbes à la partie droite de la Fig. 4.14 qu'il y a concordance entre l'énergie libre de Gibbs de la phase liquide, c'est-à-dire entre l'équation d'état du NIST et celle de la phase solide, celle calculée par l'équation de Vinet. Cependant, malgré l'utilisation de l'équation d'état de Vinet pour la phase solide, nous n'avons pas obtenu d'amélioration notable en ce qui a trait aux ajustements des paramètres ou aux prédictions des isothermes avec une diminution maximale de l'erreur-type de l'estimation de 0.44 % pour l'ajustement des paramètres du mélange CO₂/CH₄ sur Norit R1 à 298 K. Dans ce cas spécifique, la pression dans la phase adsorbée dépassait les 800 MPa, se soumettant définitivement à un changement de phase vers la phase solide. Par contre, cette transition se produisant seulement très près de la paroi du micropore, elle était trop localisée pour influencer significativement les calculs dans la phase adsorbée de manière globale. Dans d'autres cas, comme avec le MOF-5 qui possède des pores beaucoup plus gros, il n'y a pas de transition vers la

phase solide, puisque le potentiel plus faible s'y trouvant ne provoque pas une augmentation importante de la pression. Notons toutefois que nous présumons que l'équation constitutive de la MPTA tient toujours de part et d'autres de la transition de phase du premier ordre.

4.5 Conclusion

Le modèle MPTA, couplé aux équations d'état du NIST pour la description des propriétés thermodynamiques du méthane, du dioxyde de carbone et de l'azote gazeux, a été utilisé pour prédire l'adsorption de mélanges binaires et ternaires de ces gaz sur deux charbons activés et deux MOFs dans des conditions thermodynamiques variées. Il a été constaté qu'à 298 K, le MPTA est en mesure d'offrir de très bonnes prédictions pour les mélanges CO_2/CH_4 et CO_2/N_2 jusqu'à 6 MPa sur le charbon activé Norit R1. Cependant, l'augmentation de la teneur en dioxyde de carbone, lorsque l'équilibre est au-dessous de la température critique de ce gaz, est susceptible de provoquer des fluctuations et des écarts dans les prédictions pour les deux mélanges binaires à mesure que la pression augmente au-dessus de ≈ 3 MPa. L'hypothèse d'une forte augmentation de la densité du mélange en raison de la condensation du dioxyde de carbone est prise en considération. Les modèles prédictifs IAST et Langmuir à plusieurs composantes sont aussi capables de bien prédire, de manière qualitative, les différentes compositions de CO_2/CH_4 . Dans le cas des mélanges ternaires à la même température, les écarts par rapport aux valeurs expérimentales d'adsorption en excès sont minimes sous ≈ 1 MPa. Au-dessus de cette pression, on trouve des déviations et celles-ci sont principalement associées au faible nombre de paramètres utilisés et possiblement à l'accumulation des erreurs liées à la méthode volumétrique des mesures expérimentales d'adsorption en excès, plutôt qu'à l'augmentation abrupte de la densité du mélange comme ce fut le cas pour les mélanges binaires.

Pour les mélanges CO_2/CH_4 et CO_2/N_2 dans des proportions similaires à celles étudiées sur Norit R1, les prédictions du modèle MPTA sont excellentes sur le charbon activé Calgon F-400 à 318 K. Dans le cas du CO_2/CH_4 , les erreurs-types de l'estimation sont jusqu'à 73% inférieures aux erreurs prédictives pour le même mélange, avec une teneur en dioxyde de carbone similaire sur Norit R1 à 298 K. Puisqu'il n'y a pas de différence significative dans la structure de pore de ces deux charbons activés, ceci vient renforcer l'argument qu'aux températures avoisinant celle de la température critique du dioxyde de carbone, une augmentation de la teneur en ce gaz et de la pression d'équilibre décroît les capacités prédictives du MPTA. Dans le cas du mélange CO_2/CH_4 , le modèle IAST surestime légèrement les compositions de 40% et 60% en dioxyde de carbone,

comportement que nous attribuons à la déviation de l'idéalité des conditions de pression et de température à l'équilibre d'adsorption. Le modèle de Langmuir à plusieurs composantes, quant à lui, n'est en mesure de prédire correctement aucune des compositions du mélange dans cet intervalle de pression. Nous croyons que certaines des hypothèses du modèle comme l'impossibilité d'obtenir plusieurs couches adsorbées joueraient un rôle dans cette imprécision.

L'adsorption en excès expérimentale a aussi été décrite par le modèle MPTA, pour les mêmes mélanges, sur les MOFs. Sur MOF-508b à basse pression (0 - 0.4 MPa) et à 303, 323 et 343 K, malgré le fait que la saturation ne soit pas atteinte, une adsorption considérable de dioxyde de carbone est remarquée à 303 K, comparée à celle du méthane ou de l'azote pour les mélanges équimolaires CO_2/CH_4 et CO_2/N_2 . Cette différence décroît significativement avec l'augmentation de la température et est attribuée au moment quadripolaire important du dioxyde de carbone qui cause une forte attraction entre ce dernier et la surface de l'adsorbant donc une plus grande adsorption. Les modèles IAST et Langmuir à plusieurs composantes décrivent aussi correctement les isothermes d'adsorption de CO_2/CH_4 sur cet adsorbant aux trois températures étudiées.

La sélectivité du dioxyde de carbone pour un mélange équimolaire de CO_2/CH_4 à 298 K et pour un intervalle de pression de 0 - 5 MPa a aussi été modélisée. Malgré la sous-estimation de la sélectivité dans la région de basse pression, les prédictions du MPTA étaient adéquates. Les déviations peuvent être dues aux erreurs associées aux limitations du modèle ne tenant pas compte des interactions moléculaires. Le modèle IAST a très bien modélisé la sélectivité des calculs GCMC alors que les prédictions du modèle de Langmuir à plusieurs composantes pour la sélectivité ne varient pas avec la pression et calculent une valeur près de la valeur maximale des données GCMC.

Finalement, nous avons investigué la possibilité d'une transition de phase vers un état quasi-solide pour le dioxyde de carbone lorsque la pression adsorbée dans les micropores est très élevée. Par l'implémentation dans notre modèle de l'équation de Vinet, une équation d'état décrivant la phase solide du dioxyde de carbone, nous nous sommes assurés que certaines déviations ou écarts dans nos résultats n'étaient pas causés par un changement de phase dont l'équation d'état du NIST n'aurait pas tenu compte. En effet, la différence en erreur-type de l'estimation trouvée entre l'inclusion de l'équation de Vinet et son absence a été de l'ordre de 0.44% dans le cas du mélange CO_2/CH_4 sur Norit R1 à 298 K. Cette différence étant négligeable, nous en avons conclu que cette transition de phase, même si elle est plausible, ne joue pas un rôle dans la justesse des résultats obtenus.

Chapitre 5

Conclusion générale et travaux futurs

Le présent projet de doctorat s'intègre dans les efforts dont l'objectif global est la conception de nouveaux matériaux et de systèmes adsorptifs pour la purification, le transport et le stockage de l'hydrogène. Alors que les données expérimentales d'adsorption de gaz à une seule composante sont disponibles dans la littérature, celles pour les mélanges de gaz, plus particulièrement sur les nouveaux matériaux nanoporeux comme les composés métalllo-organiques (MOFs), sont plutôt rares. Ceci est principalement dû au fait que les manipulations expérimentales impliquant l'équilibre d'adsorption des mélanges gazeux à compositions variables sont associées à des temps d'opération considérables, des coûts élevés et à l'acquisition d'équipements spécialisés. Ainsi, les modèles théoriques capables de prévoir l'équilibre d'adsorption de gaz et de mélanges de gaz sur divers matériaux poreux sont devenus de précieux outils pour permettre la caractérisation précise de systèmes d'adsorption tout en évitant les manipulations extensives en laboratoire. Dans cette thèse, nous avons commencé par analyser la capacité de prédiction d'un modèle théorique à représenter les isothermes expérimentales de divers gaz à une seule composante sur du charbon activé. Nous avons adapté le potentiel d'adsorption de ce modèle pour prédire plus particulièrement l'adsorption de l'hydrogène supercritique sur une vaste gamme de pressions et de températures. Nous avons par la suite vérifié la capacité de notre modèle à représenter les isothermes d'adsorption de l'hydrogène sur différents MOFs pour différents intervalles de température. De plus, une comparaison aux capacités prédictives de deux autres modèles théoriques populaires a été effectuée. Finalement, la prédiction de l'adsorption de mélanges gazeux binaires et ternaires sur charbon activé et MOFs a été analysée. Dans cette section, les conclusions qui ont été présentées à la fin de chaque chapitre sont reprises.

5.1 Modélisation de l'adsorption de gaz purs dans le charbon activé

Nous avons modifié le potentiel de Dubinin-Radushkevich-Astakhov (DRA) en y introduisant un paramètre dépendant de la température afin que, lorsqu'utilisé avec le modèle MPTA, l'adsorption supercritique des gaz puisse être modélisée avec précision pour des intervalles de température plus larges. Les modélisations de l'hydrogène sur le charbon activé AX-21 (60 – 298 K), de l'azote sur CO-34 (153-298 K) et du méthane sur CNS-201(233-333 K) pour des pressions allant de 0- 10 MPa ont été effectuées en utilisant le modèle MPTA et le potentiel de Dubinin modifié, de même qu'avec le potentiel 10-4-3 de Steele. L'équation d'état du NIST a été utilisée

pour décrire les phases gazeuse et adsorbée de l'hydrogène alors que celles de l'azote et du méthane ont été décrites par l'équation d'état de SRK. Nous avons trouvé que le modèle MPTA couplé au potentiel DRA modifié est plus précis que lorsque couplé au potentiel DRA « classique » et réduit l'erreur-type de l'estimation de près de 50%. Le MPTA couplé au potentiel modifié est aussi plus précis que lorsque couplé au potentiel de Steele. Il a été trouvé que les isothermes d'adsorption en excès obtenues avec le MPTA-MDP et celles obtenues par le D-A modifié concordent très bien. Cependant, les prédictions des isothermes d'adsorption absolue de ces modèles sont différentes dû au plus grand volume d'adsorption prédit par le modèle de D-A modifié, qui considérerait la contribution en adsorption des pores dont le diamètre est supérieur à 2 nm.

Nous avons utilisé le modèle MPTA-MDP pour calculer la variation de la densité de la phase adsorbée de l'hydrogène dans le volume microporeux de l'AX-21 à 40 et 77 K. Il a été trouvé qu'à 40 K, les calculs cessent lorsqu'une pression de 140 MPa est atteinte et la densité de l'hydrogène atteint une valeur de 53.3 mol L⁻¹ après quoi elle demeure constante. Cette densité limite est supérieure à la densité de l'hydrogène solide à 13.8 K et 1 atm. Ainsi, on considère que cette densité constante représente la densité limite de la phase gazeuse juste avant le point de transition vers la phase solide. Nous attribuons cette phase quasi-solide à la nature quantique que peut démontrer l'hydrogène lorsque confinée aux petits pores des adsorbants microporeux à très basse température.

Finalement, nous avons calculé les chaleurs isostériques d'adsorption sur AX-21 en utilisant les isothermes d'adsorption absolue obtenues avec le MPTA-MDP. Pour ce faire, nous avons utilisé l'équation de Clausius-Clapeyron puisqu'il n'est pas possible de dériver une expression analytique pour la chaleur isostérique en utilisant le modèle MPTA, contrairement au modèle de D-A modifié. Les chaleurs isostériques de l'hydrogène obtenues avec MPTA-MDP sont dans l'ordre de 5.0-6.5 kJ mol⁻¹, concordant bien avec les données expérimentales pour des scénarios de remplissage de pore similaires.

5.2 Étude de la performance de trois modèles théoriques d'adsorption

Les modèles théoriques d'adsorption Unilan, D-A modifié et MPTA-MDP ont été utilisés pour lisser les isothermes expérimentales d'adsorption en excès de l'hydrogène sur trois MOFs prototypiques ayant des structures de pores significativement différentes. Nous avons trouvé que tous les modèles testés résulttaient en des lissages raisonnables et qu'aucun n'était clairement le

plus performant dans toutes les conditions de température et de pression et sur tous les adsorbants. Il a été trouvé que le modèle Unilan, un modèle monocouche simple utilisant l'équation de Langmuir pour décrire les isothermes locales, réussissait le mieux à prédire les isothermes d'adsorption en excès de l'hydrogène sur MOF-5 pour des conditions de 30 – 300 K et 0 – 6 MPa. Cependant, la performance de ce modèle sur les autres adsorbants et pour un intervalle de température plus restreint de 77 K – RT sur MOF-5 était moins bonne, comme en témoignent les hautes incertitudes sur ses paramètres E_{min} et n_{max} . Dans le cas du modèle D-A modifié, nous avons conclu que ce modèle n'était pas très efficace pour prédire l'adsorption en excès de l'hydrogène sur MOF-5 pour l'intervalle 30 – 300 K, que le paramètre d'hétérogénéité du pore soit ajustable ou non. Cependant, les paramètres et incertitudes obtenus sur le même adsorbant lors de l'ajustement pour l'intervalle 77 – 300 K concordent très bien avec ceux obtenus dans des travaux précédents et peuvent être utilisés pour des prédictions à basse température. Les résultats d'ajustements du modèle D-A modifié pour MIL-101 dans les intervalles 77 – 298 K et 0 – 2 MPa sont excellents si nous omettons la région de basse pression et haute température. Ce modèle obtient de très bons ajustements sur Cu-BTC également. Le modèle MPTA-MDP obtient sans doute les meilleures prédictions (les RMSR et incertitudes les plus bas) pour les trois MOFs quand les ajustements se font aux données expérimentales acquises dans l'intervalle 77 K – RT. Pour MIL-101, si son paramètre d'hétérogénéité du pore est laissé à varier, le RMSR du MPTA-MDP est comparable à celui du D-A modifié; ceci sans les prédictions négatives d'adsorption en excès à basse pression et haute température. De même, sur MOF-5, pour l'intervalle de températures 30 – 300 K, la justesse de la prédition pour l'adsorption en excès est comparable à celle du modèle Unilan si le paramètre d'hétérogénéité du pore est ajustable.

La capacité de chaque modèle à décrire avec précision l'adsorption en excès dépend de la dimension des pores de l'adsorbant, de l'hétérogénéité énergétique de la structure poreuse et des hypothèses émises selon le modèle. Dans les cas étudiés dans cette section, le modèle monocouche simple, de type Langmuir, s'accorde bien avec le mécanisme d'adsorption dans les MOFs dont les diamètres de pores sont plus grands et dont la distribution homogène des pores est homogène, tel que MOF-5. D'un autre côté, les modèles de type TVFM sont plus performants sur des MOFs aux pores plus petits et dont la distribution est hétérogène, tels que Cu-BTC et MIL-101.

Pour ce qui est de la chaleur isostérique, les trois modèles montrent des tendances différentes sur MOF-5 avec des paramètres recueillis pour des plages de 77 – 300 K et 0 - 10 MPa. Le modèle Unilan demeure dans un intervalle relativement constant de chaleur isostérique (entre 3.2 et 3.8 kJ mol⁻¹) en fonction du recouvrement, ce qui va de pair avec la supposition du modèle selon laquelle la distribution énergétique est faite selon une moyenne. Le MPTA-MDP a une valeur de ΔH d'autour de 5.0 kJ mol⁻¹ à très faible recouvrement et diminue abruptement à partir de 5 mol kg⁻¹ pour demeurer relativement constante à autour de 3.8 kJ mol⁻¹. Ce comportement est similaire à ce qu'on trouve dans la littérature, dans les travaux de Hirscher notamment. Finalement, le modèle de D-A modifié a la plus grande variation en ΔH , de 2.5 à 5.0 kJ mol⁻¹ et les plus basses valeurs moyennes si on exclut la zone de singularité à l'approche de zéro. Ces valeurs moyennes pour chaque modèle vont de pair avec les paramètres de volume d'adsorption utilisés pour calculer les isothermes d'adsorption absolue: plus le paramètre de volume est bas, plus les interactions entre l'adsorbat et le l'adsorbant seront forts dû au champ de potentiel qui est plus influent.

À mesure que l'on s'approche de la température critique de l'hydrogène, les profils de la densité de la phase adsorbée et de la pression adsorbée démontrent un effet accru du champ de force dans le micropore. Cet effet, qui devient plus prononcé avec l'augmentation de la pression de la phase gazeuse, semble induire à l'hydrogène une transition de sa phase gazeuse à une phase quasi-solide, reflétée par des densités supérieures à celle de l'hydrogène solide (13.8 K, 1 atm). Suite à cette transition, les propriétés de la phase adsorbée ne peuvent plus être calculées à l'aide du logiciel NIST REFPROP puisque l'équation d'état de la phase solide de l'hydrogène n'y est pas décrite. Les limites de cette transition de phase peuvent aussi concerner l'essence de la théorie du potentiel, tel que discuté à la section 2.3 de cette dissertation. Il serait intéressant de vérifier si l'implémentation d'une équation d'état solide pour l'hydrogène dans les calculs numériques permettrait d'améliorer les lissages des isothermes d'adsorption en excès à basse température et les profils des propriétés thermodynamiques au-delà de la courbe de sublimation.

5.3 Modélisation de l'adsorption de mélanges de gaz

Le modèle MPTA, couplé aux équations d'état du NIST pour la description des propriétés thermodynamiques du méthane, du dioxyde de carbone et de l'azote gazeux, a été utilisé pour prédire l'adsorption de mélanges binaires et ternaires de ces gaz sur deux charbons activés et deux

MOFs dans des conditions thermodynamiques variées. Il a été constaté qu'à 298 K, le MPTA est en mesure d'offrir de très bonnes prédictions pour les mélanges CO₂/CH₄ et CO₂/N₂ jusqu'à 6 MPa sur le charbon activé Norit R1. Cependant, l'augmentation de la teneur en dioxyde de carbone, lorsque l'équilibre est au-dessous de la température critique de ce gaz, est susceptible de provoquer des fluctuations et des écarts dans les prédictions pour les deux mélanges binaires à mesure que la pression augmente au-dessus de ≈ 3 MPa. L'hypothèse d'une forte augmentation de la densité du mélange en raison de la condensation du dioxyde de carbone est prise en considération. Les modèles prédictifs IAST et Langmuir à plusieurs composantes sont aussi capables de bien prédire, de manière qualitative, les différentes compositions de CO₂/CH₄. Dans le cas des mélanges ternaires à la même température, les écarts par rapport aux valeurs expérimentales d'adsorption en excès sont minimes sous ≈ 1 MPa. Au-dessus de cette pression, on trouve des déviations et celles-ci sont principalement associées au faible nombre de paramètres utilisés et possiblement à l'accumulation des erreurs liées à la méthode volumétrique des mesures expérimentales d'adsorption en excès, plutôt qu'à l'augmentation abrupte de la densité du mélange comme ce fut le cas pour les mélanges binaires.

Pour les mélanges CO₂/CH₄ et CO₂/N₂ dans des proportions similaires à celles étudiées sur Norit R1, les prédictions du modèle MPTA sont excellentes sur le charbon activé Calgon F-400 à 318 K. Dans le cas du CO₂/CH₄, les erreurs-types de l'estimation sont jusqu'à 73% inférieures aux erreurs prédites pour le même mélange, avec une teneur en dioxyde de carbone similaire sur Norit R1 à 298 K. Puisqu'il n'y a pas de différence significative dans la structure de pore de ces deux charbons activés, ceci vient renforcer l'argument qu'aux températures avoisinant celle de la température critique du dioxyde de carbone, une augmentation de la teneur en ce gaz et de la pression d'équilibre décroît les capacités prédictives du MPTA. Dans le cas du mélange CO₂/CH₄, le modèle IAST surestime légèrement les compositions de 40% et 60% en dioxyde de carbone, comportement que nous attribuons à la déviation de l'idéalité des conditions de pression et de température à l'équilibre d'adsorption. Le modèle de Langmuir à plusieurs composantes, quant à lui, n'est en mesure de prédire correctement aucune des compositions du mélange dans cet intervalle de pression. Nous croyons que certaines des hypothèses du modèle comme l'impossibilité d'obtenir plusieurs couches adsorbées joueraient un rôle dans cette imprécision.

L'adsorption en excès expérimentale a aussi été décrite par le modèle MPTA, pour les mêmes mélanges, sur les MOFs. Sur MOF-508b à basse pression (0 - 0.4 MPa) et à 303, 323 et 343 K, malgré le fait que la saturation ne soit pas atteinte, une adsorption considérable de dioxyde de carbone est remarquée à 303 K, comparée à celle du méthane ou de l'azote pour les mélanges

équimolaires CO_2/CH_4 et CO_2/N_2 . Cette différence décroît significativement avec l'augmentation de la température et est attribuée au moment quadripolaire important du dioxyde de carbone qui cause une forte attraction entre ce dernier et la surface de l'adsorbant donc une plus grande adsorption. Les modèles IAST et Langmuir à plusieurs composantes décrivent aussi correctement les isothermes d'adsorption de CO_2/CH_4 sur cet adsorbant aux trois températures étudiées.

La sélectivité du dioxyde de carbone pour un mélange équimolaire de CO_2/CH_4 à 298 K et pour un intervalle de pression de 0 - 5 MPa a aussi été modélisée. Malgré la sous-estimation de la sélectivité dans la région de basse pression, les prédictions du MPTA étaient adéquates. Les déviations peuvent être dues aux erreurs associées aux limitations du modèle ne tenant pas compte des interactions moléculaires. Le modèle IAST a très bien modélisé la sélectivité des calculs GCMC alors que les prédictions du modèle de Langmuir à plusieurs composantes pour la sélectivité ne varient pas avec la pression et calculent une valeur près de la valeur maximale des données GCMC.

Finalement, nous avons investigué la possibilité d'une transition de phase vers un état quasi-solide pour le dioxyde de carbone lorsque la pression adsorbée dans les micropores est très élevée. Par l'implémentation dans notre modèle de l'équation de Vinet, une équation d'état décrivant la phase solide du dioxyde de carbone, nous nous sommes assurés que certaines déviations ou écarts dans nos résultats n'étaient pas causés par un changement de phase dont l'équation d'état du NIST n'aurait pas tenu compte. En effet, la différence en erreur-type de l'estimation trouvée entre l'inclusion de l'équation de Vinet et son absence a été de l'ordre de 0.44% dans le cas du mélange CO_2/CH_4 sur Norit R1 à 298 K. Cette différence étant négligeable, nous en avons conclu que cette transition de phase, même si elle est plausible, ne joue pas un rôle dans la justesse des résultats obtenus.

5.4 Travaux futurs

Vu les résultats intéressants obtenus avec le modèle MPTA-MDP, il serait valable d'effectuer une analyse approfondie de la signification des paramètres γ et z_0 . Dans ce travail, ces paramètres ont été ajustés aux isothermes expérimentales puis utilisées pour leurs prédictions, sans aborder davantage les détails de leur interprétation physique. Le développement de l'équation constitutive (Éq 2.19) en fonction de la densité et du gradient de la densité permettrait de révéler plus d'information quant à la portée du paramètre γ . Étant donné les possibilités actuelles de calculer

précisément le volume des cages des MOFs à partir de leurs structures cristallines, les valeurs obtenues avec un haut niveau de confiance pour le paramètre z_0 favoriseraient une meilleure définition de celui-ci. Nous croyons que ces analyses donneront une dimension plus théorique aux résultats déjà obtenus dans ce travail, ajoutant ainsi à sa valeur scientifique.

La combinaison de fonctions potentielles autres que le DRA, 10-4-3 Steele ou MDP avec le MPTA pourrait aussi être d'intérêt. Il serait possible, par exemple, de coupler des fonctions potentielles telles que Lennard-Jones ou Sutherland [100] au MPTA pour décrire les isothermes expérimentales décrites dans ce travail et en comparer les performances à celle du potentiel MPTA-MDP.

Dans le cas de mélanges contenant de l'hydrogène, en profitant de la versatilité de la théorie du potentiel il serait envisageable de remplacer l'équation d'état du NIST par une autre, comme par exemple l'équation d'état de la simplified Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory (sPC-SAFT) [11, 101, 102] ou la Cubic-Plus-Association (CPA) [89, 94, 104]. Cette dernière combine la simplicité de l'équation d'état cubique du SRK qui représente le terme physique [94, 103] avec le terme d'association provenant de la théorie de la perturbation de Wertheim [104-106] utilisé dans la famille d'équations d'état SAFT. L'utilisation du CPA avec le MPTA a permis par le passé des descriptions précises de l'équilibre de plusieurs composés (associatifs ou pas) dans différents mélanges binaires et ternaires [89, 94, 103]. En ce qui concerne les mélanges à forte teneur en dioxyde de carbone sous la température critique de ce dernier et les mélanges ternaires, une recherche de données expérimentales fiables, c'est-à-dire dont l'information sur l'incertitude des points expérimentaux est fournie, est nécessaire. De même, une analyse méticuleuse du code du programme MATLAB pour le calcul de l'adsorption de ces mélanges s'avère cruciale afin de vérifier si des erreurs subtiles au niveau de l'équilibre thermodynamique ne se seraient pas glissées, surtout concernant la gestion des changements de phase. Finalement, rendre le programme plus accessible (sous forme exécutable) et plus convivial serait également un pas important vers une utilisation plus répandue de l'approche MPTA sous sa forme décrite dans cette thèse.

SECTION 2

Articles

Article 1

"Modified potential theory for modeling supercritical gas adsorption"

Dundar E, Zacharia R, Chahine R, Bénard P. Modified potential theory for modeling supercritical gas adsorption. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012;37:9137-47.

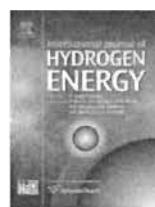
La modélisation théorique joue un rôle-clé dans notre compréhension du phénomène d'adsorption, des isothermes et des chaleurs isostériques. Cependant, l'adsorption de l'hydrogène, comparativement à d'autres gaz, nécessite la modélisation d'un plus large intervalle de températures dû à sa très basse température critique. Nous avons adapté la théorie du potentiel (MPTA) en y introduisant un paramètre tenant compte de cette grande variation en température pour décrire avec plus de précision l'adsorption supercritique de l'hydrogène, de l'azote et du méthane sur du charbon activé. Le calcul de la chaleur isostérique de l'hydrogène sur le charbon activé AX-21 a été effectué. De plus, deux potentiels énergétiques fluide-solide de même que deux équations d'état ont été implémentés et comparés. Finalement, grâce à la nature semi-numérique de la théorie du MPTA, les propriétés thermodynamiques de la phase adsorbée de l'hydrogène dans les micropores du charbon AX-21 ont pu être calculées.



Available online at www.sciencedirect.com

SciVerse ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/he



Modified potential theory for modeling supercritical gas adsorption

E. Dundar*, R. Zacharia, R. Chahine, P. Bénard

Hydrogen Research Institute, Université du Québec à Trois-Rivières, P.O. Box 500, Trois-Rivières, Québec G9A 5H7, Canada

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 November 2011

Received in revised form

17 February 2012

Accepted 7 March 2012

Available online 10 April 2012

Keywords:

Adsorption

Hydrogen

MPTA

DRA potential

Supercritical

ABSTRACT

Theoretical modeling of adsorption plays a crucial role in providing better understanding of the adsorption phenomena, isotherms and isosteric heats. However, when modeling the adsorption of gas mixtures containing hydrogen, it is necessary to accommodate a wide temperature range because of hydrogen's low critical temperature. In this work, we extend the multicomponent potential theory of adsorption's (MPTA) capability of predicting adsorption isotherms to a wide temperature range by introducing a temperature dependent Dubinin potential parameter and use it to model adsorption isotherms of supercritical hydrogen, nitrogen and methane on various activated carbons. This extended MPTA can accurately predict the adsorption isotherms when used with NIST equation of state (EOS). The resulting isosteric heats of adsorption of hydrogen agree well with the experimental data for similar volume filling scenarios. Hydrogen's low temperature adsorbed-phase pressure inside the activated carbon's micropore volume reaches the melting pressure of solid hydrogen. This causes the transition of adsorbed hydrogen from supercritical gas to solid-like phase which is clearly observed in our model. Our study, thus, provides a better understanding of physisorption of hydrogen inside the micropores.

Copyright © 2012, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Recovery of by-product hydrogen from industrial waste-gas streams and anaerobic biodegradation pathways using adsorptive separation and purification is an emerging application of microporous adsorbents. Availability of pure and multicomponent gas adsorption isotherms and isosteric heats is of crucial importance to design and optimize efficient adsorptive hydrogen recovery units. While experimental data involving pure gas adsorption equilibria are readily available, those involving multicomponent gas adsorption are rare. The

reason for this is that experiments on multicomponent gas adsorption equilibria with varying mixture compositions are time-consuming and require specialized equipments, such as isotope exchange systems [1]. A more convenient approach for studying multicomponent gas mixture adsorption is to develop theoretical adsorption models that fit available experimental single-component data, which can then be extended in an easy and reliable manner to multicomponent adsorption systems. A number of theoretical adsorption models ranging from simple empirical correlations to those based on computationally intensive statistical mechanics

* Corresponding author. Tel.: +1 819 376 5011x4463; fax: +1 819 376 5164.

E-mail addresses: ege.dundar@uqtr.ca (E. Dundar), Renju.Zacharia@uqtr.ca (R. Zacharia), Richard.Chahine@uqtr.ca (R. Chahine), Pierre.Benard@uqtr.ca (P. Bénard).
0360-3199/\$ – see front matter Copyright © 2012, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.ijhydene.2012.03.021

simulations and quantum mechanical calculations have been developed in the past. The modified Dubinin-Astakhov (DA) model [2], for example, is a five parameter analytical model that has shown excellent fit to experimental adsorption isotherms of pure gases such as hydrogen, nitrogen and methane on microporous adsorbents over wide pressure and temperature ranges. However, it assumes that the properties of the adsorbate are equal to their saturation values and remain constant in the whole porous space [3]. Therefore it cannot, by itself, be used to model the adsorption isotherms of gas mixtures. Other thermodynamic approaches like ideal adsorption solution theory (IAST) [4] are developed for predicting adsorption properties of ideal mixtures. For studying non-ideal mixtures, the vacancy solution theory [5] and the corrected Langmuir model [6,7] have been used with some success. The former predicts the adsorption of binary and ternary systems reasonably well, but the expressions for activity coefficients can become complex and the pressure ranges in which it can be used are rather narrow [5,8]. The corrected Langmuir model, on the other hand, fails to accurately predict adsorption at higher pressures [3]. Computational methods, such as the density functional theory (DFT) [9] and the grand canonical Monte-Carlo simulations (GCMC) [10], are very rigorous. However, they are computationally demanding and require explicitly accommodating the quantum mechanical nature of hydrogen in the calculations when performed for lower temperatures. The multicomponent potential theory of adsorption (MPTA) is a thermodynamic approach to model multicomponent real gas mixture adsorption in terms of pure, single-component experimental data. It has better prediction capabilities than the corrected Langmuir model [3] and can be used in a wider range of conditions than the vacancy solution theory. It is also less resource-demanding when compared with DFT or GCMC methods. Originally based on Polanyi's potential theory of adsorption [11], it considers the interaction between a heterogeneous adsorbent and an inhomogeneous fluid mixture using a potential function. A single equation of state (EOS) is used in MPTA to describe gases both in the bulk phase and the adsorbed phase. Monsalvo and Shapiro recently used MPTA to model supercritical adsorption of pure methane, nitrogen, carbon dioxide and argon on various microporous adsorbents [3]. With only a few fitted parameters and even a limited set of pure component experimental data, they showed that MPTA can predict the adsorption behavior of pure fluids and their mixtures in wide ranges of pressure and temperature with a high degree of accuracy. Two EOSs considered in their work are: a simplified version of the statistical associating fluid theory (sPC-SAFT) and the widely used cubic Soave-Redlich-Kwong (SRK) EOS. Even though sPC-SAFT EOS with MPTA yielded better results, this improvement compared to SRK EOS was only 1% for both pure fluids and mixtures, suggesting that SRK EOS is still applicable when importance is given to the simplicity of the model. In order to account for the fluid-solid interaction, they used the Dubinin-Radushkevich-Astakov (DRA) potential and a more elaborate 10-4-3 Steele potential. The former is based on Dubinin's theory of micropore volume filling and takes into account the properties of real gases and vapor on microporous adsorbents [12]. The latter is typically used in more rigorous methods,

such as DFT and molecular simulations [13]. While the 10-4-3 potential is normally applicable to activated carbons where the pores are slit-shaped, the correct qualitative behavior of the model isotherms suggests that it may be used for wider range of adsorbents.

Owing to hydrogen's low critical temperature, its supercritical region encompasses a wider temperature range than the largest range (233–333 K) considered by Monsalvo and Shapiro. Modeling hydrogen adsorption using MPTA therefore requires: 1) explicitly accommodating a temperature dependence in the model and 2) using a suitable EOS that can accurately describe bulk and adsorbed hydrogen's thermodynamic properties above its critical temperature. The aim of this work is to extend the MPTA model to accommodate a wider temperature range than the ones reported in literature and use it to predict excess adsorption of supercritical hydrogen, nitrogen and methane on microporous activated carbon materials over wide temperature ranges (60–298 K for hydrogen, 153–298 K for nitrogen and 233–333 K for methane) and pressure ranges (0–6 MPa for hydrogen and nitrogen and 0–10 MPa for methane). We accomplish this by incorporating a temperature dependent parameter in the DRA potential used in the model. The developed model would then in future works be used for predicting adsorption isotherms of mixtures involving large variations of temperature. For representing the fluid–fluid interaction in bulk and adsorbed hydrogen we use Leachman's NIST EOS (which in the text will be referred to as NIST EOS) [14], while for nitrogen and methane we still use SRK EOS [15]. The fluid–solid interactions are modeled using DRA and 10-4-3 Steele potentials. The predicted excess adsorption isotherms are compared with those obtained using the modified DA model.

In MPTA, the thermodynamic properties of the adsorbed phase are determined iteratively starting from the bulk phase gas. A key advantage of this is that we can use this model to calculate the variation of various thermodynamic properties inside the micropore volume, which to our knowledge no one has utilized until now. We use MPTA to analyze the variation of adsorbate density in the micropores and obtain its limiting value. Recently, this limiting density value has attracted significant interest because of its proximity to densities of solid hydrogen and therefore, can provide insight on the true nature of adsorbed hydrogen. Works of Bae and Snurr [16] and that of Richard et al. [2] have predicted limiting densities of hydrogen very close to that of solid hydrogen, particularly when the hydrogen is confined in the narrow pores of microporous adsorbents. Poirier and Dailly [17] however, observed lower limiting densities in the range of liquid hydrogen when hydrogen is adsorbed on IRMOF-1.

In the final part of this work, we use the absolute adsorption obtained from MPTA to calculate the isosteric heats of hydrogen adsorption on AX-21. Unlike with the modified DA model [18], it is not possible to derive an analytical expression for isosteric heat of adsorption with the MPTA, due to the numerical method involved in the calculation of adsorbed thermodynamic properties. Hence, we use the Clausius–Clapeyron equation [19] to obtain the isosteric heat. The calculated isosteric heats are compared with that obtained using the modified DA model and that measured experimentally.

2. Theory

In the potential theory of adsorption, the driving force for physisorption is an external adsorption potential $\epsilon(z)$ which describes the fluid–solid interactions between the adsorbate and the adsorbent. By calculating the fluid's thermodynamic properties in the presence of this potential, the effects introduced by the microporous materials are accounted for [3,20,21].

Fig. 1 illustrates the basic principles of MPTA where a heterogeneous adsorbent-adsorbate system is shown. The bulk phase gas, characterized by a uniform gas density ρ_B , is described using a real gas EOS. The adsorbed phase and all its thermodynamic properties, such as density, fugacity, pressure, and compressibility factor are functions of the potential $\epsilon(z)$. This potential is a function of micropore volume z corresponding to each adsorbate molecule's position d normal to the adsorbent surface. The micropore volume corresponding to each adsorbate's position is given by $z = d \times A_s$, where A_s is the specific surface area of the adsorbent.

Let us begin by considering the equilibrium between the bulk phase gas and the adsorbed phase at a given temperature and pressure. This equilibrium can be expressed by including a perturbation term in the chemical potential of the bulk phase gas [3]:

$$\mu(\rho(z)) - \epsilon(z) = \mu_B(\rho_B) \quad (1)$$

where, $\mu(\rho(z))$ is the chemical potential of the adsorbed phase and ρ is the molar density. Subscript B represents the bulk gas phase. For a given gaseous bulk phase condition ρ_B , all thermodynamic properties of the adsorbed phase corresponding to each micropore volume z are uniquely determined by Eq. (1). It can be written into a more convenient form in terms of the fugacity:

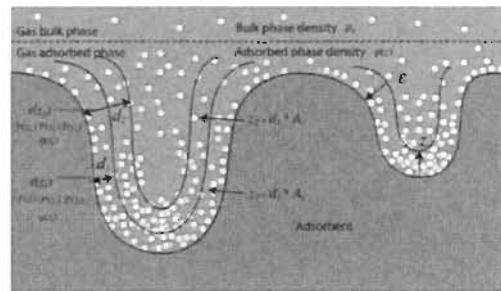


Fig. 1 – Basic principles of the MPTA approach for single-component adsorption. Potential $\epsilon(z)$ as well as thermodynamic properties fugacity $f(z)$, pressure $P(z)$, compressibility factor $Z(z)$ and density $\rho(z)$ depend on the position of the adsorbate in the micropore volume z . Variable d represents distance normal to the adsorbent surface. Micropore volume corresponding to the distance d is given by $z = d \times A_s$, where A_s is the specific surface of the adsorbent. Potential $\epsilon(z)$ increases as micropore volume z decreases.

$$f(\rho(z)) = f_B(\rho_B) \times \exp\left(\frac{\epsilon(z)}{RT}\right) \quad (2)$$

where, $f(\rho(z))$ is the fugacity of the gas in the adsorbed phase, R is the universal gas constant and T is temperature at equilibrium. We consider two types of potentials to describe the fluid–solid interactions: DRA potential and 10-4-3 Steele potential.

2.1. DRA potential

DRA potentials are semi-empirical potentials based on Dubinin's theory of volume filling of micropores (TVFM). They take into account the heterogeneity of adsorbent materials which allows the calculation of the adsorption behavior of real gases and vapors. It has been shown that they apply well to microporous adsorbents, such as activated carbons and zeolites [22–24]. The DRA potential is given by:

$$\epsilon(z) = \epsilon_0 \left(\ln \left[\frac{z_0}{z} \right] \right)^{1/\beta} \quad (3)$$

Parameters ϵ_0 and z_0 in Eq. (3) represent, respectively, the characteristic energy of adsorption which quantifies the fluid–solid interaction forces between the gas and the adsorbent and the adsorbent's limiting micropore volume. The limiting micropore volume can be interpreted as the maximum volume of the pore significantly contributing to adsorption. These two parameters are usually adjusted with respect to experimental adsorption isotherms [3]. Parameter β is a measure of the heterogeneity of the microporous material. We use $\beta = 2$, as used widely in literature for activated carbon [2,25]. The fugacity profile of the gas in the adsorbed phase can be calculated by combining Eqs. (2) and (3). In the limit when z approaches z_0 , ϵ_0 becomes 0 and the thermodynamic properties of the adsorbed phase approach those of the bulk phase. For a given bulk state density described by an appropriate EOS, we solve the system of Eqs. (2)–(4) numerically using Newton–Raphson iterations to calculate excess adsorption I . Excess adsorption is related to the densities of the adsorbed phase and bulk gas as:

$$I = \int_0^{z_0} (\rho(z) - \rho_B) dz \quad (4)$$

The best ϵ_0 and z_0 parameters are obtained by minimizing the error between experimentally measured adsorption data and those calculated (Eq. (4)), using a nonlinear least square Levenberg–Marquardt [26] algorithm with MATLAB software package. In order to compare the accuracy of each predicted isotherm, the standard error of estimate σ_{EST} is calculated using:

$$\sigma_{EST} = \sqrt{\frac{\sum (Y_{MOD} - Y_{EXP})^2}{N}} \quad (5)$$

where Y_{MOD} is the excess adsorption calculated by the model, Y_{EXP} is the corresponding experimental data and N is the number of experimental data points.

2.2. Steele potential

Unlike the DRA potential which does not assume a specific geometry for the pore, the Steele potential assumes the pores

to be slit-shaped [13,27]. This implies that the adsorbed particle exists between two infinite parallel walls in the x - y plane which are separated by a distance H (in a direction l orthogonal to the x - y plane). The Steele potential also assumes that the walls of adsorbent materials are made of a graphite-type material composed of Lennard-Jones (LJ) atoms. Steele potential $u_{sf}(l)$ is given by:

$$u_{sf}(l) = -2\pi\rho_s \epsilon_{sf} \sigma_{sf}^2 \Delta \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma_{sf}}{l} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{sf}}{l} \right)^4 - \left(\frac{\sigma_{sf}^4}{3\Delta(l + 0.61\Delta)^3} \right) \right] \quad (6)$$

where, σ_{sf} is the solid-fluid LJ diameter, Δ is the distance between graphitic planes, ϵ_{sf} is the fluid-solid energy parameter and ρ_s is the number of carbon atoms per unit volume in graphite. Table 1 summarizes the Steele potential parameters used in this work for H₂/AX-21 system. They are adapted from Ref [3,13].

We use a cutoff distance of $0.91616 \times \sigma_f$ nm which gives a minimum standard error of estimate, where σ_f is the fluid molecular diameter [3,13]. The cutoff distance implies that the fluid molecules cannot approach close to $l = 0$ or $l = H$ due to their finite sizes. Taking into account the potential of the two walls, the external potential affecting one mole of hydrogen in a carbon slit pore at l is given by:

$$\epsilon(l) = N_A [u_{CH}(l) + u_{CH}(H-l)] \quad (7)$$

where, N_A is Avogadro's number. The surface excess is given by:

$$\Gamma = \left(\frac{A_s}{2} \right) \int_{0.9162\sigma_f}^{H-0.9162\sigma_f} (\rho(l) - \rho_\infty) dl \quad (8)$$

where, A_s is the specific surface of the solid and is an adjustable parameter.

3. Results and discussion

To fit our model we use the experimental data of hydrogen adsorbed on AX-21 [28], nitrogen adsorbed on CO-34 [29] and methane adsorbed on CNS-201 [30]. We use Leachman's EOS for hydrogen implemented in the NIST-REFPROP software database and the SRK EOS as these equations of state can describe the bulk and adsorbed gas properties accurately in the wide temperature and pressure range considered in the experiment. For modeling adsorption data collected above 77 K, we initially found that both EOSs accurately represent the thermodynamic properties of all three gas-solid adsorption systems mentioned above. However, for modeling hydrogen adsorption at temperatures below 77 K we observed that the use of NIST EOS results in better agreement with the

experimental data. This is probably due to NIST EOS's greater accuracy in describing low temperature behavior of hydrogen than the SRK EOS [14]. Hence, we model H₂/AX-21 system using NIST EOS and SRK EOS. For nitrogen and methane, for which experimental data were obtained at temperatures 153–298 K and pressures 0–6 MPa and temperatures 233–333 K and pressures 0–10 MPa respectively, we used SRK EOS as it is accurate enough to correctly represent their thermodynamic properties in these specific conditions.

3.1. DRA potential

For modeling hydrogen, nitrogen and methane using the DRA potential on activated carbon, we followed the same procedure as given in the Refs. [3,21]. Parameters ϵ_0 and z_0 were fitted to experimental data for each gas-adsorbent pair and were subsequently used to generate excess adsorption isotherms in the pressure range of 0–10 MPa and temperature range of 60–333 K.

In the left panel of Fig. 2 we show the excess adsorption isotherms modeled using MPTA together with the experimental data collected for H₂/AX-21 system. The standard error of estimate corresponding to the best fit is $\sigma_{EST} = 0.6753 \text{ mol kg}^{-1}$. It is clear that the predictions made at higher temperatures (153–298 K) deviate from the experimental values as compared with those made at lower temperatures. This is because most of the experimental points are collected at lower temperatures which cause the model predictions to be biased toward that direction. To accommodate the wider range of temperature conditions, we introduce a temperature dependent parameter in the DRA potential. This temperature dependence is manifest if a correction factor $C(T,z)$ is added to the DRA potential and fitted at each temperature while keeping ϵ_0 and z_0 constant:

$$\epsilon(z, T) = \epsilon_0 \left(\ln \left[\frac{z_0}{z} \right] \right)^{1/\beta} + C(T, z) \quad (9)$$

Such an approach is not new; a similar method was used by Richard et al. who formulated a temperature dependent characteristic energy of adsorption in order to model adsorption isotherms collected over a wide temperature range [2]. Likewise, Zhan et al. introduced temperature dependent terms in both the amount of adsorbed molecules and characteristic energy of adsorption [25]. In another work, Srinivasan et al [31] let the index of the temperature term in Dubinin's equation to be temperature dependent and, based on over 50 combinations of activated carbons and adsorbates, found that this change fit experimental data quite well. We found that the introduction of a temperature dependent term in the characteristic energy parameter results in larger errors in the fit.

The physical significance of the DRA potential's temperature dependence can be understood in terms of the limitations of Eq. (1). As can be seen in Evans [32], Eq. (1) stems from considering only the lowest order terms in an expansion of the local chemical potential in terms of the density and its gradients. The formal expansion suggests that additional terms which depend on temperature and position are required when the gradients become very steep in the pore due to the large density variations. These effects are taken

Table 1 – Steele potential parameters used with MPTA model.

$\rho_s \text{ nm}^{-3}$	$a_s \text{ nm}$	$\Delta \text{ nm}$	$\sigma_{sf} \text{ nm}$	Cutoff distance nm
0.114	0.34	0.335	0.2958	$0.92 \times \sigma_f$

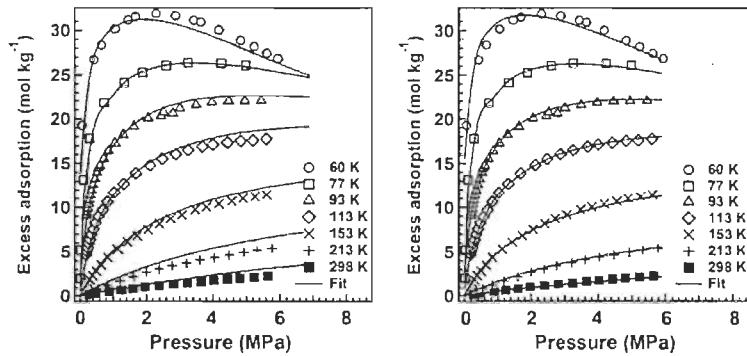


Fig. 2 – (Left panel) Excess gravimetric adsorption isotherms of hydrogen adsorbed on AX-21 for a temperature range of 60–298 K. Experimental data is adapted from Bénard and Chahine [28]. Solid lines show the fit using MPTA model with the NIST EOS. $\sigma_{EST} = 0.6753$. (Right panel) Fit of the same experimental data using a temperature-dependent or corrected limiting micropore volume (MPTA-MDP). $\sigma_{EST} = 0.3473$.

into account in the simplest way by assuming that their contribution to the equation for the chemical potential takes the following form:

$$\mu(\rho(z), T) = \mu_B(\rho_B) + \epsilon(z) + C(T, z) \quad (10)$$

The two terms $\epsilon(z) + C(T, z)$ can be defined as the temperature dependent effective external potential introduced in Eq. (9), which lead to the equation:

$$\mu(\rho(z), T) = \mu_B(\rho_B) + \epsilon(z, T) \quad (11)$$

The variation of parameter z_c as a function of temperature is shown in Fig. 3, where it is compared to the maximum adsorbed density in the pore. A clear correlation can be seen between the two as a function of temperature. By examining the values obtained from fitting of the Dubinin potential parameters (ϵ_0, z_0) for each individual isotherm, we found that

a simple way to include the gradient corrections in Eq. (10) was to replace the temperature dependent micropore volume parameter by an effective parameter given by:

$$z'_0 = z_0 + \alpha T \quad (12)$$

where z'_0 is an effective parameter which includes the limiting micropore volume z_0 and a correction term α that incorporates the effects of density gradients and other temperature dependent corrections. The specific form of this correction term is determined by examining the behavior of the Dubinin potential parameters as a function of temperature. Over the temperature range considered in this study, the best parameter values were $\epsilon_0 = 3096 \text{ J mol}^{-1}$, $z_0 = 0.9348 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ and $\alpha = -1.3416 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Including this correction term in this fashion allows us to introduce it in the fitting procedure in a convenient way through the effective pore volume parameter. The effective DRA potential can then be expressed as:

$$\epsilon(z, T) = \epsilon_0 \left(\ln \left[\frac{z'_0}{z} \right] \right)^{\frac{1}{n}} \quad (13)$$

As shown in the right panel of Fig. 2, the introduction of the α parameter in the DRA potential resulted in better prediction of adsorption isotherms collected at higher temperatures. It decreased σ_{EST} , the standard error obtained with the two parameter model, by nearly 50%.

It is important to emphasize that the dependence of the effective volume parameter z'_0 on temperature does not imply a physical change in the adsorbent's pore volume. The temperature dependence of z'_0 is a convenient way to take into account the changes in density gradients when large temperature variations occur, resulting in significant chemical potential variations. It would have also been possible to simply add the $C(T, z)$ term to Eq. (1) and obtain a separate expression for density gradient correction (Eq. (10)), but including it in the limiting micropore volume term of the DRA potential gave very good results in terms of fits to experimental data (Eq. (13)). Note that we cannot exclude the possibility that factors such as the pore size distribution might

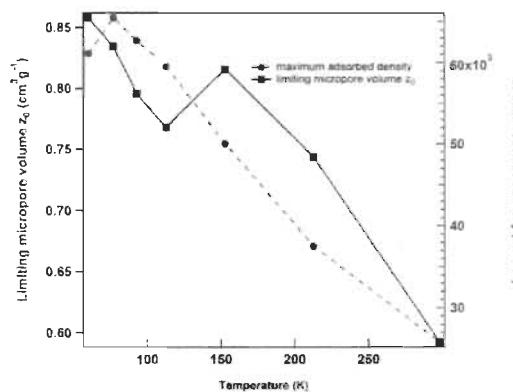


Fig. 3 – Dependence of the limiting micropore volume (DRA potential parameter z_0) and maximum adsorbed density on temperature in the range 60–298 K using MPTA and NIST EOS. Clearly, a dependence of the DRA potential parameter on temperature is observed.

also play a factor in this temperature dependence. The introduction of parameter α to the DRA potential when large temperature ranges are involved will be referred to as modified Dubinin Potential or MDP in the remaining of this work.

Excess adsorption isotherms obtained by fitting experimental data for $N_2/CO\text{-}34$ and $CH_4/CNS\text{-}201$ are shown on the left and right panels of Fig. 4, respectively. Since both nitrogen and methane have higher critical temperatures compared to that of hydrogen, their bulk and adsorbed phase behaviors can be accurately described using the SRK EOS. Therefore, we used the SRK EOS to fit data for both gases. In Table 2, the parameters obtained for the MPTA-MDP model adsorption isotherms and those obtained using modified DA model are presented. The fit parameters n_{\max} and ρ_{\lim} are the maximum adsorption and the limiting density. The latter is the adsorbed phase's density corresponding to the maximum adsorption. V_a and z'_0 represent adsorption volume in the modified DA model and corrected limiting micropore volume in MPTA, respectively. From this comparison we find that n_{\max} and V_a (for modified DA) and n_{\max} and z'_0 (for MPTA) are different, but the limiting densities, n_{\max}/V_a and n_{\max}/z'_0 agree well. The consequence of this similarity is that the excess adsorption isotherms predicted by both models are comparable but due to the difference in numerical values of n_{\max} and the volume parameters V_a and z'_0 , the corresponding absolute adsorption will differ. This behavior stems from the definition of excess adsorption, n_{ex} for these two models. For modified DA model, we have¹⁷

$$n_{\text{ex DA}} = n_a \text{ DA} - \rho_g V_a \quad (14)$$

and for MPTA model

$$n_{\text{ex MPTA}} = n_a \text{ MPTA} - \rho_g z'_0 \quad (15)$$

Since both models' excess adsorption predictions are comparable, we combine the above equations:

$$n_a \text{ DA} = n_a \text{ MPTA} + \rho_g (V_a - z'_0) \quad (16)$$

where, n_a is absolute adsorption and ρ_g is the gas bulk phase density. If we accommodate this difference in the adsorption

volumes, we see that there is a relatively good agreement between the absolute adsorption calculated using both models. These findings are summarized in Figs. 5 and 6.

From these results, we conclude that the main difference between the modified DA and the MPTA models is the interpretation of the adsorption volume. In MPTA, z'_0 is defined as the corrected limiting micropore volume of the adsorbent where a potential is interacting with the adsorbate, which for activated carbon AX-21 represents mostly the microporous region. In the modified DA model, on the other hand, the adsorption volume V_a seems to encompass additional volumes, such as that of the mesoporous region. This is illustrated in Fig. 7, where the cumulative pore volume of AX-21 is plotted as function of pore diameter. All pores with diameters of less than 2 nm, recognized as the limit for microporous region [9] would be filled when the cumulative pore volume reaches $0.86 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, the corrected limiting micropore volume for MPTA model. On the other hand, the adsorption volume obtained using the modified DA model, $1.2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, has additional contributions from pores as wide as 2.5 nm.

3.2. 10-4-3 Steele potential

Fits to experimental data using 10-4-3 Steele potentials are made using three adjustable parameters: slit pore width H , internal surface of the solid A_s , and fluid-solid interaction energy ϵ_{sf} [3,13,33]. To keep the MPTA modeling as simple as possible we assume that all the pores in the adsorbent have the same width H . In reality, microporous adsorbents exhibit a pore size distribution, therefore H should be considered as a mean slit width in a broad sense [7,34,35]. This introduces a certain error but allows a significant simplification of the potential as reported by Ref. [35]. Initial guesses for adsorbent parameters H and A_s are taken from Ref. [3]. In Fig. 8, we compare the fits made using both potentials with NIST and SRK EOSs. It can be seen that while the isotherms modeled with both potentials correlate very well with the experimental data, the MDP potential yields better fits. Therefore, we

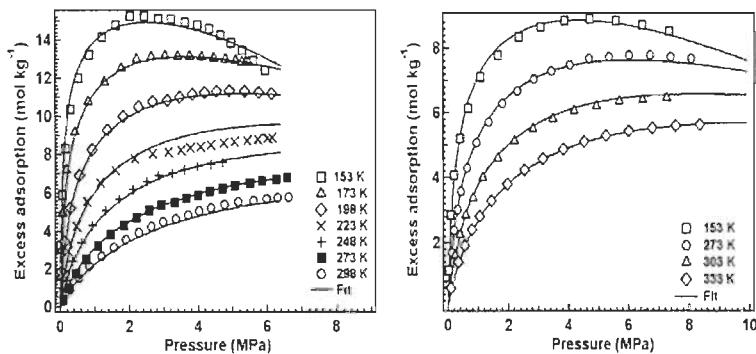


Fig. 4 – (Left panel) Excess adsorption isotherms of nitrogen adsorbed on CO-34 activated carbon over a temperature range of 153–298 K, measured by Czerny et al [29]. Solid lines are fits using MPTA-MDP model with the SRK EOS. $\sigma_{\text{EST}} = 0.3509$. (Right panel) Excess adsorption isotherms of methane adsorbed on CNS-201 activated carbon over a temperature range of 233–333 K, measured by Bénard and Chahine [32]. Solid lines are fits using MPTA-MDP model with the SRK EOS. $\sigma_{\text{EST}} = 0.1014$.

Table 2 – Parameters obtained with the MPTA-MDP model and SRK EOS compared to those obtained with the modified DA model using NIST EOS.

Adsorbate/adsorbent pair	Modified DA (NIST)			MPTA-MDP (SRK)		
	n_{\max} mol kg ⁻¹	V_a cm ³ g ⁻¹	ρ_{\lim} mol L ⁻¹	n_{\max} mol kg ⁻¹	z_0' cm ³ g ⁻¹	ρ_{\lim} mol L ⁻¹
H ₂ /AX-21 60–298 K	62.7	1.20	53.3	46.8 (52.8) ^a	0.908 (0.864) ^a	51.5 (61.1) ^a
N ₂ /CO-54 153–298 K	63.8	1.83	36.4	20.8	0.603	34.5
CH ₄ /CNS-201 233–333 K	25.4	0.85	30.0	13.4	0.435	30.8

^a Parameters in parentheses are obtained using NIST EOS.

conclude that MDP potential gives a better standard error of estimate compared to that using the Steele potential, especially when combined with the NIST EOS. Nevertheless, when modeling adsorption data at higher temperatures, SRK EOS is adequate enough.

3.3. Density profile of adsorbate in the micropore volume and the limiting density

As mentioned in the introduction, one of the advantages of the potential theory is its ability to calculate the adsorbed phase's thermodynamic property profiles iteratively from bulk phase EOS and the expression for external potential $\epsilon(z)$. This is a valuable asset for optimizing microporous volume of bulk powder adsorbent materials by densification, for example [36,37]. Here, we use MPTA to determine low temperature pressure and density profiles of adsorbed hydrogen in the micropore volume of AX-21. In Fig. 9 panel a we show the pressure profile of the adsorbed phase in the micropore volume for bulk gas pressures 0–6 MPa at 40 K. In panels b and c, we compare the adsorbed phase density profiles at 77 and 40 K, respectively. At 77 K, the density profiles reach a maximum and merge with the y axis at the lowest micropore volume considered. In contrast, at 40 K calculations cease at a limiting pressure and densities remain

constant once they reach a value around 53.3 mol L⁻¹. These characteristics are highlighted in panel d. The corresponding limiting pressure at 40 K is 140 MPa which, according to the hydrogen melting curve reported by NIST [38,39] is the maximum pressure to which supercritical hydrogen gas can be compressed without inducing a gas to solid phase transition at that temperature. At this pressure, the limiting density is already higher than that of solid hydrogen (43.7 mol L⁻¹ measured at 13.8 K and 1 atm) [16]. Therefore, the onset of constant density curves represents the limiting gas phase density before the transition to the solid phase occurs. Note that more micropore volume is occupied by the solid phase at higher bulk pressures. Since the EOS does not describe interactions in the solid phase, the model does not calculate the densities beyond their corresponding limiting pressures. In panel d, we show the limiting adsorbed phase densities for different experimental temperatures. Above 77 K the limiting adsorbed phase density increases with decreasing temperature while below 77 K, it decreases and follows the melting curve which separates the solid phase from the supercritical gas phase. As shown in Table 2, the limiting density for hydrogen at 60 K obtained using MPTA/SRK, MPTA/NIST and modified DA/NIST are in the range of that of solid hydrogen.

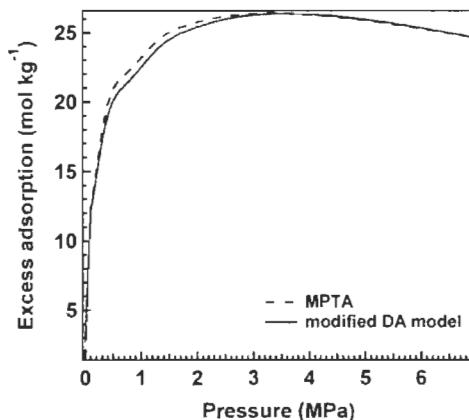


Fig. 5 – Comparison of excess adsorption isotherms fitted using the modified DA model and the MPTA model. Experimental excess adsorption data of hydrogen on AX-21 at 77 K were used.

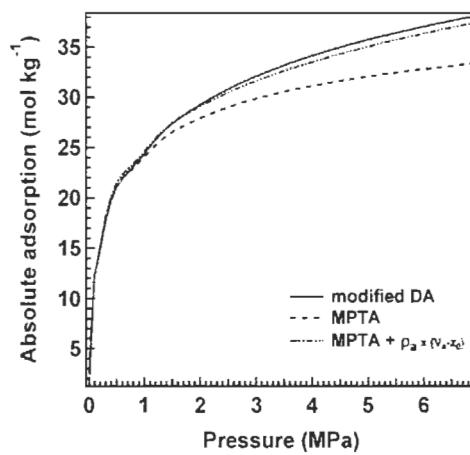


Fig. 6 – Comparison of absolute adsorption isotherms fitted using the modified DA model and the MPTA model. Experimental excess adsorption data of hydrogen on AX-21 at 77 K were used to calculate the absolute adsorption isotherms.

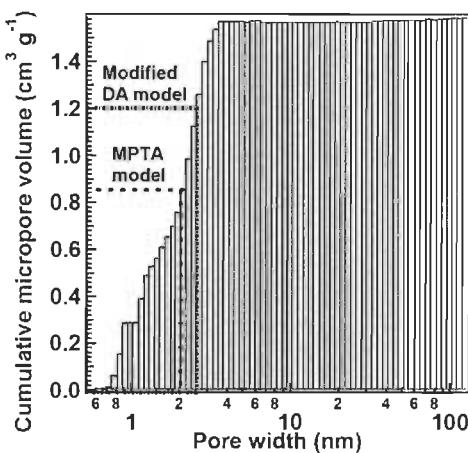


Fig. 7 – Cumulative pore volume for AX-21 activated carbon as a function of pore diameter obtained from low-pressure nitrogen adsorption data measured at 77 K. When cumulative pore volume reaches $0.9 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ all pores of diameters less than approximately 2 nm, widely recognized as the limit for the microporous region [9] have contributed to adsorption (shown as solid line indicated by MPTA model). This pore volume agrees with the corrected limiting micropore volume of $z_0 = 0.864 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ obtained using MPTA model. The pore volume obtained using modified DA model is $V_a = 1.2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ has additional contributions of pores as large as 2.5 nm.

Similar densities of adsorbed hydrogen have been previously observed by Bae and Snurr [16] for adsorbents with very small pore volumes of the order of $1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. With the use of small-angle neutron scattering (SANS), Gallego et al. [40] have experimentally reported very similar density behavior for adsorbed H_2 confined in the pores of a carbon adsorbent at

298 K. Meanwhile, lower limiting densities in the range of liquid hydrogen were observed by Poirier and Dailly for $\text{H}_2/\text{IRMOF-1}$ system [17].

It is important to note that at these low temperatures, the validity limits of the constitutive equation (Eq. (1)) would have been reached and classical thermodynamics alone can no longer explain the whole realm of the phenomena. It is widely acknowledged that at low temperatures hydrogen exhibits solid-like behaviors due to quantum effects [41,42], especially when confined in small pores of microporous adsorbents. As discussed above, these solid-like behaviors are not accounted for by the EOS used in our model [43]. Even if adsorption is almost complete at the onset of melting pressure, we assume that quantum fluctuations contribute to the higher standard error of estimate for the excess adsorption isotherm modeled at 40 K ($\sigma_{\text{EST}} = 1.43$).

3.4. Isosteric heat of adsorption

For supercritical gas adsorption, reliable estimation of isosteric heats requires absolute adsorption isotherms instead of experimentally measured excess ones. It is generally advantageous to have an analytical expression which relates isosteric heat directly with the absolute adsorption, like the one derived by Richard et al. in the modified DA model [18]. However, this is not possible with MPTA because it uses a numerical method to calculate the thermodynamic properties of the adsorbed phase. Therefore, we use the Clausius–Clapeyron equation [19,44] to calculate the isosteric heat of adsorption.

$$\Delta H = -R \left[\frac{\partial \ln(P)}{\partial(T^{-1})} \right]_{n_f} \quad (17)$$

where ΔH is the isosteric heat of adsorption. For this, we initially construct adsorption isosteres from absolute adsorption data generated by the MPTA-MDP/SRK model for the temperature range 60–298 K (not shown).

Isosteric heats determined using the slope of isosteres are plotted in Fig. 10 as function of absolute adsorption. For

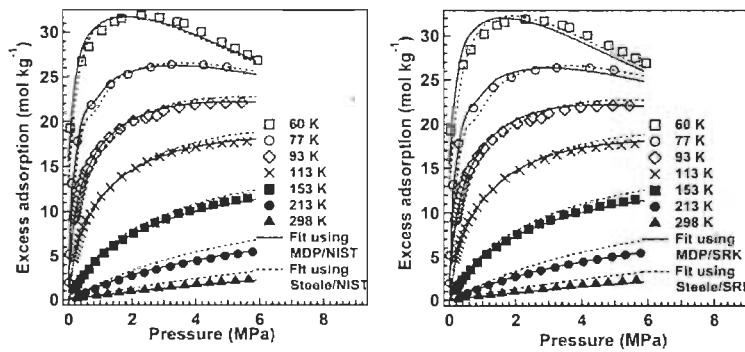


Fig. 8 – Excess adsorption isotherms of hydrogen on AX-21 over a temperature range of 60–298 K. Solid lines are fits obtained using the MDP potential while dotted lines are obtained using the 10-4-3 Steele potential. (Left panel) NIST EOS used with MDP potential: $\sigma_{\text{EST}} = 0.3473$. NIST EOS used with Steele potential: $\sigma_{\text{EST}} = 0.6911$. (Right panel) SRK EOS used with MDP potential: $\sigma_{\text{EST}} = 0.4775$. SRK EOS used with Steele potential: $\sigma_{\text{EST}} = 0.7361$.

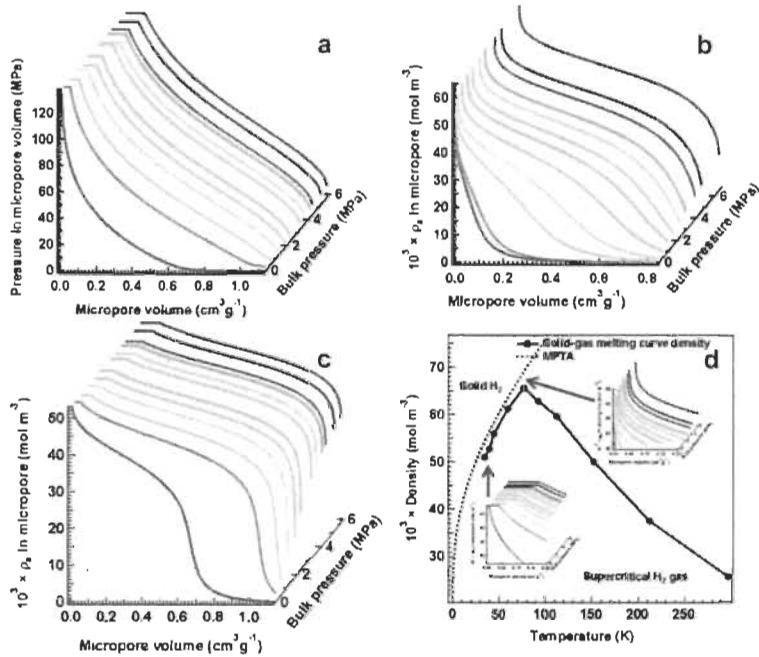


Fig. 9 – (a) Variation of adsorbed phase pressure of hydrogen in the micropore volume of AX-21 for different bulk pressures at 40 K (b,c) Variation of adsorbed phase densities of hydrogen in the micropore volume of AX-21 for different bulk pressures at 77 and 40 K, respectively. For individual excess adsorption isotherms (not shown), $\sigma_{\text{EST}} = 0.619$ at 77 K and $\sigma_{\text{EST}} = 1.43$ at 40 K. At 77 K, the densities reach a maximum and merge with the y- axis. In contrast, at 40 K, the densities cease to increase at limiting pressure and remain constant beyond that (d) Limiting densities at temperatures below 77 K follow the melting curve which separates solid hydrogen from supercritical gas phase.

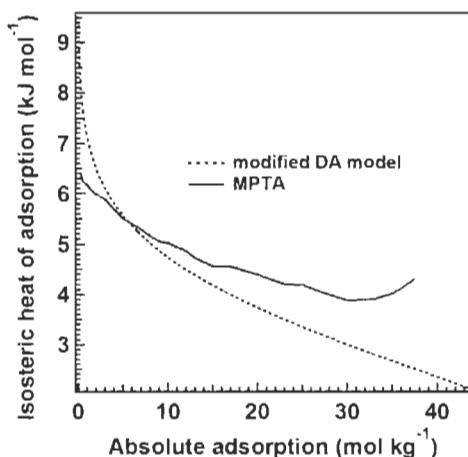


Fig. 10 – Comparison of isosteric heat of adsorption for $\text{H}_2/\text{AX}-21$ system calculated using MPTA-MDP and modified DA models.

comparison, we also plot the isosteric heats determined using modified DA model. At low-pressure region, i.e., at the beginning of pore volume filling, both models show significantly different characteristics. Isosteric heat calculated using the modified DA model diverges to infinity at the limit of zero pressure. This singularity stems from the lack of a proper Henry's law limit in modified DA model [18]. The MPTA model does not show such singularity. Both models show a monotonic decrease for intermediate volume filling. However, MPTA-MDP model estimates comparatively higher isosteric heat for a given n_{ad} above 6 mol kg⁻¹. This difference is consistent with the larger adsorption volume predicted by the modified DA model as discussed earlier in this section. Overall, the isosteric heat for $\text{H}_2/\text{AX}-21$ obtained using the MPTA-MDP model agrees well with values found in literature [45].

4. Conclusion

We extended the multicomponent potential theory of adsorption by introducing a temperature dependent Dubinin potential parameter for modeling supercritical gas adsorption over temperature ranges wider than those previously considered in the literature. Modeling of supercritical

adsorption of hydrogen on AX-21 (60–298 K), nitrogen on CO-34 (153–298 K) and methane on CNS-201 (233–333 K) for pressures ranging from 0 to 10 MPa are carried out using the modified Dubinin potential-MPTA and also with 10-4-3 Steele potential. Bulk and adsorbed phase properties of hydrogen gas are described using Leachman's NIST EOS, while those of nitrogen and methane are represented by SRK EOS. We found that the MPTA model with modified Dubinin potential is more accurate than those with 2-parameter Dubinin potential or Steele potential and reduces the standard error of estimate by nearly 50% compared to the model with the 2-parameter Dubinin potential. Comparison of the excess adsorption predicted by MPTA and that predicted by modified DA model indicated very good agreement. However, the absolute adsorption predictions of these models were different due to the larger adsorption volume predicted by the modified DA model, which considers the adsorption in pores wider than 2 nm.

We used MPTA to calculate the variation of adsorbed phase hydrogen's density inside the micropore volume of AX-21 at 40 K and 77 K. At 40 K, we found the calculations cease at a limiting pressure of 140 MPa and density reaches 53.3 mol L^{-1} after which it remained constant. This limiting density is higher than the density of bulk solid hydrogen at 13.8 K and 1 atm. Thus, the onset of the constant density represents the limiting gas phase density before the transition to the solid-like phase occurs. We attributed this solid-like phase to the quantum nature of hydrogen when it is confined in small pores of microporous adsorbents.

Finally, we calculated the isosteric heats of hydrogen adsorption on AX-21 using the MPTA derived absolute adsorption. For this, we used Clausius–Clapeyron equation as it is not possible to derive an analytical expression for isosteric heat using MPTA model, unlike the modified DA model. The isosteric heats of adsorption of hydrogen on AX-21, estimated using MPTA, were found to be in the range of 5–6.5 kJ mol⁻¹, agreeing well with the experimental data for similar volume filling scenario.

Acknowledgments

The authors acknowledge the Natural Science and Engineering Research Council (NSERC) of Canada, Air Liquide, the H₂Can network, and Natural Resources Canada (NRCan) for the financial support for this work.

REFERENCES

- [1] Rynders RM, Rao MB, Sircar S. Isotope exchange technique for measurement of gas adsorption equilibria and kinetics. *AIChE Journal* 1997;43:2456–70.
- [2] Richard MA, Benard P, Chahine R. Gas adsorption process in activated carbon over a wide temperature range above the critical point. Part 1: modified Dubinin-Astakhov model. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society* 2009;15:43–51.
- [3] Monsalvo MA, Shapiro AA. Study of high-pressure adsorption from supercritical fluids by the potential theory. *Fluid Phase Equilibria* 2009;283:56–64.
- [4] Myers AL, Prausnitz JM. Thermodynamics of mixed-gas adsorption. *AIChE Journal* 1965;11:121–7.
- [5] Suwanayuen S, Danner RP. Vacancy solution theory of adsorption from gas mixtures. *AIChE Journal* 1980;26:76–83.
- [6] Sipe R. On the structure of a catalyst surface. *Journal of Chemical Physics* 1948;16:490–5.
- [7] Yang X, Lira CT. Theoretical study of adsorption on activated carbon from a supercritical fluid by the SLD-ESD approach. *The Journal of Supercritical Fluids* 2006;37:191–200.
- [8] Ruthven DM. *Principles of adsorption and adsorption processes*. New York: Wiley-Interscience; 1984. 433.
- [9] Lastoskie C, Gubbins KE, Quirk N. Pore size distribution analysis of microporous carbons: a density functional theory approach. *The Journal of Physical Chemistry* 1993;97:4786–96.
- [10] Wang Q, Johnson JK. Computer simulations of hydrogen adsorption on graphite nanofibers. *The Journal of Physical Chemistry B* 1998;103:277–81.
- [11] Polanyi M. The potential theory of adsorption. *Science* 1963;141:1010–3.
- [12] Dubinin MM. Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: characteristics of their adsorption properties and microporous structures. *Carbon* 1989;27:457–67.
- [13] Cracknell RF. Molecular simulation of hydrogen adsorption in graphitic nanofibres. Cambridge, ROYAUME-UNI: Royal Society of Chemistry; 2001.
- [14] Leachman JW. Fundamental equations of State for Parahydrogen, normal hydrogen, and orthohydrogen. Master's thesis. 2007; University of Idaho.
- [15] Zhou L, Zhou Y. Determination of compressibility factor and fugacity coefficient of hydrogen in studies of adsorptive storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 2001;26:597–601.
- [16] Bae Y-S, Snurr RQ. Molecular simulations of very high pressure hydrogen storage using metal-organic frameworks. *Microporous and Mesoporous Materials* 2010;135:178–86.
- [17] Poirier E, Daily A. Investigation of the hydrogen state in IRMOF-1 from measurements and modeling of adsorption isotherms at high gas densities. *The Journal of Physical Chemistry C* 2008;112:13047–52.
- [18] Richard MA, Bénard P, Chahine R. Gas adsorption process in activated carbon over a wide temperature range above the critical point. Part 2: conservation of mass and energy. *Adsorption* 2009;15:53–63.
- [19] Sircar S, Mohr R, Ristic C, Rao MB. Isosteric heat of adsorption: theory and Experiment. *Journal of Physical Chemistry* 1999;103.
- [20] Monsalvo MA, Shapiro AA. Modeling adsorption of binary and ternary mixtures on microporous media. *Fluid Phase Equilibria* 2007;254:91–100.
- [21] Shapiro AA, Stenby EH. Potential theory of multicomponent adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science* 1998;201:146–57.
- [22] Dubinin MM. Theory of the physical adsorption of gases and vapors and adsorption properties of adsorbents of various natures and porous structures. *Russian Chemical Bulletin* 1960;9:1072–8.
- [23] Dubinin MM, Stoeckli HF. Homogeneous and heterogeneous micropore structures in carbonaceous adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science* 1980;75:34–42.
- [24] Stoeckli F. Recent developments in Dubinin's theory. *Carbon* 1998;36:363–8.
- [25] Zhan L, Li KX, Zhang R, Liu QF, Lu CX, Ling LC. Improvements of the DA equation for application in hydrogen adsorption at

- supercritical conditions. *The Journal of Supercritical Fluids* 2004;28:37–45.
- [26] Burden RL, Faires JD. Numerical analysis. 6th ed. Pacific Grove: Brooks/Cole; 1997.
- [27] Wang Q, Johnson JK. Molecular simulation of hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes and idealized carbon slit pores. *Journal of Chemical Physics* 1999;110:577.
- [28] Bénard P, Chahine R. Modeling of adsorption storage of hydrogen on activated carbons. *International Journal of Hydrogen Energy* 2001;26:849–55.
- [29] Czerny AM, Benard P, Chahine R. Adsorption of nitrogen on granular activated carbon: experiment and modeling. *Langmuir* 2005;21:2871–5.
- [30] Bénard P, Chahine R. Modeling of high-pressure adsorption isotherms above the critical temperature on microporous adsorbents: application to methane. *Langmuir* 1997;13:808.
- [31] Srinivasan K, Saha BB, Ng KC, Dutta P, Prasad M. A method for the calculation of the adsorbed phase volume and pseudo-saturation pressure from adsorption isotherm data on activated carbon. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2011;13:12559–70.
- [32] Evans R. The nature of the liquid-vapour interface and other topics in the statistical mechanics of non-uniform, classical fluids. *Advances in Physics* 1979;28:143–200.
- [33] Nguyen TX, Bae JS, Wang Y, Bhatia SK. On the strength of the hydrogen–carbon interaction as deduced from physisorption. *Langmuir* 2009;25:4314–9.
- [34] Soule AD, Smith CA, Yang XN, Lira CT. Adsorption modeling with the ESD equation of state. *Langmuir* 2001;17:2950–7.
- [35] Fitzgerald JE, Robinson RL, Gasem KAM. Modeling high-pressure adsorption of gas mixtures on activated carbon and coal using a simplified local-density model. *Langmuir* 2006; 22:9610–8.
- [36] Purewal JJ, Liu D, Yang J, Sudik A, Siegel DJ, Maurer S, et al. Increased volumetric hydrogen uptake of MOF-5 by powder densification. *International Journal of Hydrogen Energy*; 2011.
- [37] Andrea Sudik JP, Mauer Stefan, Yang Jun, Dong'an Liu DS, Leung Emi, Müller Ulrich. Achieving optimal hydrogen storage in MOF-5. 2010 Annual AIChE Meeting; 2010.
- [38] E. W. Lemmon MLH, . McLinden MO. NIST standard reference database 23: reference fluid thermodynamic and transport properties-REFPROP. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Data Program; 2007. version 8.0.
- [39] Verkin BI. Handbook of properties of condensed phases of hydrogen and oxygen. Hemisphere Publishing Corporation; 1991.
- [40] Gallego NC, He L, Saha D, Contescu CI, Melnichenko YB. Hydrogen confinement in carbon nanopores: extreme densification at ambient temperature. *Journal of the American Chemical Society* 2011;133:13794–7.
- [41] Tanaka H, Noguchi D, Yuzawa A, Kodaira T, Kanoh H, Kaneko K. Quantum effects on hydrogen isotopes adsorption in nanopores. *Journal of Low Temperature Physics* 2009;157: 352–73.
- [42] Tanaka H, Kanoh H, Yudasaka M, Iijima S, Kaneko K. Quantum effects on hydrogen isotope adsorption on single-wall carbon nanohorns. *Journal of the American Chemical Society* 2005;127:7511–6.
- [43] Qing X, Liu D, Yang Q, Zhong C. Molecular simulation study of the quantum effects of hydrogen adsorption in metal-organic frameworks: influences of pore size and temperature. *Molecular Simulation* 2009;35:7.
- [44] Schmitz B, Müller U, Trukhan N, Schubert M, Férey G, Hirscher M. Heat of adsorption for hydrogen in microporous high-surface-area materials. *Chem Phys Chem* 2008;9:3.
- [45] Benard P, Chahine R. Determination of the adsorption isotherms of hydrogen on activated carbons above the critical temperature of the adsorbate over wide temperature and pressure ranges. *Langmuir* 2001;17:1950–5.

Article 2

"Performance comparison of adsorption isotherm models for supercritical hydrogen sorption on MOFs"

Dundar E, Zacharia R, Chahine R, Bénard P. Performance comparison of adsorption isotherm models for supercritical hydrogen sorption on MOFs. *Fluid Phase Equilibria*. 2014; 363: 74-85.

Après avoir modifié le potentiel énergétique du MPTA (MDP) et présenté ses capacités prédictives sur charbon activé, nous modélisons dans ce travail l'adsorption de l'hydrogène sur trois matériaux organo-métalliques aux propriétés et structures différentes. De plus, nous comparons exhaustivement les performances du MPTA-MDP à celles de deux autres modèles couramment utilisés, Unilan et le modèle de Dubinin-Astakhov (DA) modifié sur deux intervalles de température différents. Des conclusions sur la capacité d'un modèle particulier à prédire l'adsorption de l'hydrogène sur un MOF donné sont émises et les rapports entre les structures poreuses des MOFs et l'énergie de liaison fluide-solide sont discutés.



Performance comparison of adsorption isotherm models for supercritical hydrogen sorption on MOFs



E. Dundar*, R. Zacharia, R. Chahine, P. Bénard

Hydrogen Research Institute, Université du Québec à Trois-Rivières, P.O. Box 500, Trois-Rivières, QC, Canada G3A 5H7

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 July 2013

Received in revised form 8 November 2013

Accepted 17 November 2013

Available online 25 November 2013

Keywords:
Adsorption
Hydrogen
MPTA
Modified DA
Unilan

ABSTRACT

Modeling of adsorption on porous material plays a crucial role in providing a better understanding of adsorption phenomena, isotherms, and isosteric heats, and predicting the thermodynamics of adsorption-based storage systems. In this work, the multicomponent potential theory of adsorption (MPTA) coupled with the modified Dubinin potential (MDP), the modified Dubinin–Astakhov (DA) model, and the Unilan model are compared for their effectiveness in nonlinear least square fitting of experimental hydrogen adsorption data on three prototypical metal–organic frameworks (MOFs) in two temperature ranges: 30 K–room temperature (RT) for MOF-5, and 77 K–RT for MOF-5, Cu-BTC, and MIL-101. The ability of each model to accurately describe excess adsorption is found to depend on the pore size and the energetic pore heterogeneity of MOFs, and the latter's relation to the assumptions used within each model. The simpler Langmuir-like Unilan model complies best with the monolayer type adsorption mechanism in MOFs with large pores and homogeneous pore distribution, such as in MOF-5, while the pore filling models like modified DA and MPTA–MDP better represent the adsorption phenomena in MOFs with smaller pores and heterogeneous pore distributions, such as Cu-BTC and MIL-101. In the vicinity of hydrogen's critical temperature, adsorbed hydrogen inside the pores of MOF-5 undergoes a phase-transition to solid-like phase with densities higher than that of bulk solid hydrogen, which is attributed to the increased force field in the confined pores of MOF-5.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Gaseous hydrogen intrinsically has a very low volumetric density which imposes stringent constraints on the size and weight of the energy storage systems of typical automobiles and portable applications. Improving the volumetric density of stored hydrogen is, therefore, one of the most intensely investigated problems in the field of hydrogen storage. Among several proposed techniques for high density hydrogen storage like compressed gaseous hydrogen (CH_2) and liquefied hydrogen (LH_2), physisorption of hydrogen on microporous materials, such as activated carbons, microporous polymers, and metal–organic frameworks (MOFs), is widely acknowledged as a promising and maturing technique [1–3]. Because of its low heat of adsorption compared to other storage processes (like in metal hydrides), physisorption requires no extra heat management. Also, due to its extremely fast kinetics, this process allows short refueling times. However, the low heat of adsorption of the process does require adsorptive systems to be

at cryogenic temperatures for storage capacities to be significant [4]. Experimental characterization of adsorption isotherms on these materials requires the measurement of adsorbed hydrogen density at equilibrium over wide pressure and temperature ranges, which can be cumbersome and time consuming, particularly at cryogenic temperatures, high pressures or both. To generate sorption data over a continuous range of thermodynamic states as required in system simulation models, appropriate analytical or numerical models are instead used, which must be parameterized and validated. Ideally, only two easily achievable and widely spread experimental adsorption isotherms, such as those collected at 298 and 77 K should be required to parameterize the model [5]. Sorption density and adsorption heats at any specific thermodynamic condition within the range of validity of the model can then be easily predicted and implemented within system-level computation [6]. To this end, several theoretical adsorption approaches ranging from simpler Langmuir-like Toth [7,8], Sips [9,10], Unilan [8,10], double-Langmuir fitting equation [11] models, and the pore-filling-type modified Dubinin–Astakhov [5,12] model, to computationally rigorous methods based on statistical mechanics such as the grand canonical Monte Carlo simulations [13] or the quantum mechanical density functional theory [14] have been used in the past. An alternative thermodynamic approach to model adsorption isotherms is the multicomponent potential theory of adsorption (MPTA).

* Corresponding author. Tel.: +1 819 376 5011x4463; fax: +1 819 376 5164.
E-mail addresses: Ege.Dundar@uqtr.ca (E. Dundar), Remiu.Zacharia@uqtr.ca
(R. Zacharia), Richard.Chahine@uqtr.ca (R. Chahine), Pierre.Benard@uqtr.ca
(P. Bénard).

which is based on Polanyi's potential theory [15–17]. MPTA is more rigorous than the Langmuir-type monolayer and pore-volume filling models, and hence describes the sorption characteristics more accurately. At the same time, it is computationally less demanding than statistical/quantum mechanical approaches.

Accurate prediction of hydrogen excess adsorption on MOFs is expected to present somewhat of a challenge due to their unique pore structure, which is characterized by rigid framework, narrow pore size distribution and restricted pore heterogeneity. Parameterization of hydrogen adsorption on MOF-5 using Toth, modified DA and Unilan models has been recently studied by Purewal et al. [8]. Their study revealed that at low pressures and high temperatures, the modified DA model predictions deviate significantly from the experimental data and even predict negative excess adsorption, while Unilan predictions were found to be the most consistent ones with the experiments. The authors attributed the modified DA model's discrepancy to fit experimental data to the fundamental nature of the MOF-5/H₂ interactions, and to the sorption mechanism assumed within these models. MOF-5's wider pores render only weak interactions with hydrogen, a property which does not comply with the pore-filling mechanism of the modified DA model. Unilan model's monolayer-type surface filling mechanism, on the other hand, complies well with the dominant weak interactions between adsorbed hydrogen and MOF-5. Also, it can be expected that MOF-5, whose largely homogeneous pore structure furnishes small energy differences between the various hydrogen binding sites, conforms to the uniform energy distribution assumed in the Unilan model. Since the prevailing study is only limited to a MOF with a rather uniform pore structure, more work is required to assess the effects of various MOFs with drastically different pore characteristics on the models' predictions. A way to understand this is by parameterizing various adsorption models using published experimental hydrogen adsorption data of MOFs having widely different pore topologies, metal atoms and different coordinatively unsaturated metal centers (CUMCs). To this end, we study the performances of three adsorption models; MPTA–MDP, modified DA, and Unilan models to parameterize and evaluate the capabilities of these models to predict hydrogen adsorption on three prototypical MOFs: MOF-5, Cu-BTC and MIL-101. MOF-5 ($Zn_4O(BDC)_3$; BDC = benzene dicarboxylate) is a zinc oxide terephthalate-based MOF with a cubic topology and large uniform pores ($\phi > 11.2\text{--}15\text{ \AA}$) [18,19]. It is regarded as the prototype of an extensive family of Zn-based cubic MOFs generalized by the formula Zn_4OL_3 , where L is an aromatic dicarboxylate ligand. Cu-BTC ($Cu_3(BTC)_2$; BTC = benzene tricarboxylate), is a dimeric cupric tetracarboxylate MOF with paddle-wheel structured building units and is characterized by the presence of open metal atoms or CUMCs. Cu-BTC's pore structure follows a bimodal pore size distribution: larger square shaped pores have a diameter of $\sim 9\text{--}10\text{ \AA}$ while the smaller tetrahedral side pockets have a diameter of $\sim 3.5\text{ \AA}$ [19,20]. MIL-101 ($(Cr_3(H_2O)_2O(1,4-BDC)_3$) is a zeolitic mesoporous MOF with a trimodal pore size distribution: the largest pores of diameters 29 and 34 \AA are built from corner sharing supertetrahedra (ST) [18,19,21]. Each ST consists of chromium trimers connected through terephthalate linkers to form cavities of diameter 8.7 \AA [18,19].

2. Description of theoretical models

2.1.1. MPTA

The multicomponent potential theory of adsorption is a thermodynamic approach to model both single-component real gas adsorption and real gas mixture adsorption in terms of pure gas experimental data. It considers the interaction between a heterogeneous adsorbent and an inhomogeneous fluid or fluid mixture

using a potential function. The basis of the MPTA is that the driving force for physisorption is an external adsorption potential $\varepsilon(z)$ which describes the fluid–solid interactions between the adsorbate and the adsorbent. By calculating the fluid's thermodynamic properties in the presence of this potential, the effects introduced by the microporous materials are accounted for: the bulk phase, characterized by a uniform gas density ρ_B , is described using a real gas equation of state (EOS) while the adsorbed phase and all its thermodynamic properties, such as density, fugacity, pressure, and compressibility factor are functions of the potential $\varepsilon(z)$. Equilibrium between the bulk phase gas and the adsorbed phase at a given temperature and pressure can be expressed by including a perturbation term in the chemical potential of the bulk phase gas [16,17]:

$$\mu(\rho(z)) - \varepsilon(Z) = \mu_B(\rho_B), \quad (1)$$

where $\mu(\rho(z))$ is the chemical potential of the adsorbed phase and ρ is the molar density. Subscript B in Eq. (1) represents the bulk gas phase, and notations $\rho(z)$ and $\varepsilon(z)$ are used to emphasize that the properties in the adsorbed phase depend on volume z. For a given gaseous bulk phase condition ρ_B , all thermodynamic properties of the adsorbed phase corresponding to volume z are uniquely determined by Eq. (1), which can be written into a more convenient form in terms of the fugacity:

$$f(\rho(z)) = f_B(\rho_B) \exp\left(\frac{\varepsilon(z)}{RT}\right), \quad (2)$$

where $f(\rho(z))$ is the fugacity of the gas in the adsorbed phase, R is the universal gas constant and T is the equilibrium temperature. The fluid–solid interactions in Eq. (1) are described using potential functions, such as DRA [15,22], Dreiding [23], universal force field (UFF) [24], and the 10–4–3 Steele potential [15,25,26]. MPTA has previously been used to model experimental adsorption isotherms of a variety of pure supercritical gases like methane, nitrogen, carbon dioxide, argon, and the mixtures of these gases on activated carbon and silica adsorbents [15,16]. To encompass wider temperature ranges for modeling supercritical hydrogen, the original MPTA was recently extended by the addition of a temperature-dependent Dubinin–Radushkevich–Astakhov (DRA) potential to form the modified Dubinin potential (MDP). This modification was done by introducing a parameter that takes into account the influence of temperature in the expansion of the local chemical potential expression in terms of density and its gradients. Details explaining the physical significance of this temperature dependent parameter and details on the DRA potential's parameters are found in Ref. [26]. The temperature dependence of the potential is represented as:

$$\varepsilon(z, T) = \varepsilon_0 \left(\ln \left[\frac{z_0'}{z} \right] \right)^{1/m}, \quad (3)$$

where $z_0' = \lambda + \gamma T$. Parameter m is an indicator of the adsorbent's pore heterogeneity, which is usually assumed to be 2 for most activated carbons, but can vary up to 7 for other microporous solids [15,27]. By combining Eqs. (2) and (3), an expression for the adsorbed density profile, $\rho(z)$ for a single-component gas system is obtained:

$$f(\rho(z)) = f_B \exp \frac{\varepsilon_0 \left(\ln \left[(\lambda + \gamma T)/z \right] \right)^{1/m}}{RT}. \quad (4)$$

The excess adsorption, n_{ex} , is the integral of the difference between adsorbed density and bulk density over the whole porous space of the adsorbent:

$$n_{ex} = \int_0^{z_0} (\rho(z) - \rho_B) dz. \quad (5)$$

n_{ex} is obtained by numerically solving the system of Eqs. (4) and (5) using a real gas EOS expression and Newton–Raphson iterations, as detailed in [16] and [26]. The three adjustable parameters that would be required to fit experimental excess adsorption data are ϵ_0 , λ and γ . The absolute adsorption, n_a is given by the integration of the adsorbed density over the same porous space:

$$n_a = \int_0^{z_0} \rho(z) dz. \quad (6)$$

2.1.2. Modified DA model

The modified Dubinin–Astakhov (DA) model is a micropore volume-filling adsorption model which is particularly adapted to describe supercritical hydrogen adsorption in activated carbons and zeolites with considerable success [5,22,28,29]. Recently, it was used to model hydrogen adsorption isotherms of MOFs such as MOF-5 and Cu-BTC [8,30,31]. In this model, the absolute adsorption is given by:

$$n_a = n_{max} \exp \left[-\left(\frac{RT}{\epsilon} \right)^m \ln^m \left(\frac{P_0}{p} \right) \right], \quad (7)$$

where n_a is the absolute adsorption, n_{max} is the maximum absolute adsorption corresponding to pseudosaturation pressure P_0 , $\epsilon = \alpha + \beta T$ is the characteristic energy of adsorption where α and β represent the enthalpic and entropic contributions of ϵ , and m is the measure of the pore heterogeneity of the microporous material, as in the case of MPTA. The pseudosaturation pressure in the modified DA model is obtained by replacing saturation pressure P_s in Dubinin's adsorption theory for subcritical sorption. In the original version of the Dubinin theory, the saturation pressure is related to the adsorption potential A . A is expressed as:

$$A = RT \ln \left(\frac{P_s}{p} \right), \quad (8)$$

where A is the differential maximal molar work of adsorption [5] which represents the difference in free energy between the adsorbed phase and the bulk liquid phase in equilibrium with the saturated vapor at the same temperature. Eq. (2) can be simplified to obtain Eq. (8) by assuming that the properties of the adsorbate are equal to their saturation values and thus remain constant over the whole porous volume, and that the adsorbed and bulk phases behave ideally. These simplifications were made in order to overcome cumbersome calculations encountered in the original Polanyi theory [15,32] and represent a key difference between modified DA model and the MPTA. For the modified DA model, the experimental excess isotherms are given as:

$$n_{ex} = n_{max} \exp \left[-\left(\frac{RT}{\alpha + \beta T} \right)^m \ln^m \left(\frac{P_0}{p} \right) \right] - \rho_g V_a, \quad (9)$$

where the five parameters required to fit the experimental excess adsorption data are n_{max} , α , β , P_0 and V_a . The gas phase density in Eq. (9) is determined with a real gas EOS [33]. The main disadvantage of the DA model is that it does not reduce to Henry's law at low pressure, which is evident from the asymptotic behavior of Eq. (9) [34]. In addition to excess adsorption, the modified DA model also gives an analytical expression for the isosteric heat, $-\Delta h_a^{(0)}$:

$$-\Delta h_a^{(0)} = \alpha \sqrt{-\ln \left(\frac{n_a}{n_{max}} \right)}. \quad (10)$$

This is a very useful feature since isosteric heat is an important parameter used in heat transfer calculations for the design of adsorptive systems. Although at the limit of zero absolute adsorption, i.e., at $n_a = 0$, the absolute differential enthalpy model shows a

logarithmic singularity, the range of values used for practical purposes is accurate and this singularity has little effect on the high pressure limit [2]. To our knowledge, neither the MPTA–MDP nor Unilan model has the ability to analytically calculate the isosteric heat of adsorption (the Clausius–Clapeyron equation is needed in their cases).

2.1.3. Unilan model

The Unilan model (i.e., uniform energy distribution and Langmuir local isotherm) is an empirical model that uses the monolayer Langmuir equation, one of the simplest surface adsorption models, to describe local isotherms. It has recently been used by Purewal et al. [8] for describing hydrogen adsorption isotherms on MOF-5. Within this model, the absolute adsorption is expressed as the standard Langmuir equation [35]:

$$n_a = \frac{n_{max}}{1 + K/p}, \quad (11)$$

and

$$K = p^0 \exp \left[-\frac{\Delta S}{R} + \frac{\Delta H}{RT} \right], \quad (12)$$

where ΔH is the (constant) molar differential enthalpy of adsorption and is interpreted as the molar integral entropy at $n_a = n_{max}$; p^0 is the standard pressure set here to 1 bar. Unlike the original Langmuir model which superposes the discrete Langmuir equations appropriate for a multi-site adsorption, the Unilan model averages the Langmuir equation over a continuous energy interval E_{min} to E_{max} . It essentially means that this model treats energetic pore heterogeneity by assuming a uniform distribution of adsorption enthalpies between a minimum and maximum adsorption enthalpy value, and zero elsewhere. Accordingly, the probability density function that an adsorption site has enthalpy q is given by [9,10]:

$$N(q) = \begin{cases} \frac{1}{E_{max} - E_{min}} & \text{if } E_{min} < q < E_{max} \\ 0 & \text{elsewhere} \end{cases} \quad (13)$$

where q is positive-valued and substituted for $-\Delta H$. The expression for absolute adsorption in the Unilan model is obtained by evaluating

$$\begin{aligned} n_a &= n_{max} \int_0^{\infty} \frac{N(q)}{1 + a/\exp(-q/RT)} dq \\ &= \frac{n_{max} RT}{E_{max} - E_{min}} \ln \left(\frac{a + pe^{E_{max}/RT}}{a + pe^{E_{min}/RT}} \right), \end{aligned} \quad (14)$$

where $a = \exp(-\Delta S/R)$. Since the Unilan function is a monotonically increasing function of pressure, it conforms to Henry's law at low pressure ($n_a = k_B T p$) and reduces to $n_{a(p=0)} = 0$ and $n_{a(p=\infty)} = n_{max}$. The excess adsorption is calculated with the standard expression $n_{ex} = n_a - \rho_g V_a$. Therefore, the five parameters that are required to fit the experimental excess adsorption data are n_{max} , E_{max} , E_{min} , ΔS and V_a .

3. Results and discussion

3.1. Analysis of model performance comparison

The performances of the modified DA, Unilan and MPTA–MDP models for predicting hydrogen adsorption on MOFs are compared by evaluating the quality of their fits to previously published excess hydrogen experimental data adsorbed on MOF-5, Cu-BTC and MIL-101. For MOF-5, the fits are made for the available data

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

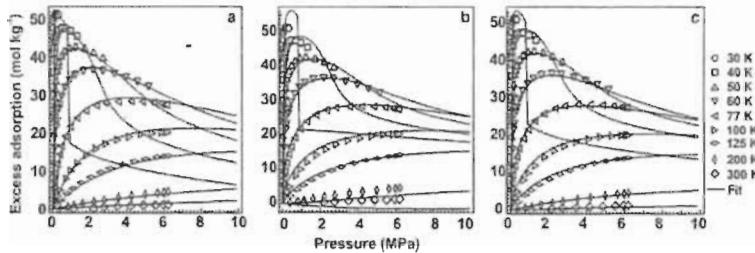


Fig. 1. Excess adsorption isotherms of hydrogen on MOF-5 over a temperature range of 30–300 K using (a) Unilan, (b) modified DA, and (c) MPTA-MDP. Vertical bars in the symbol are the experimental error ($\pm 2\%$ of excess adsorption). Experimental data from Zhou et al. [40].

in two temperature ranges: 30–300 K and 77–300 K, while for Cu-BTC and MIL-101, the fits are made in the temperature range of 77–296 K and 77–298 K, respectively. Standard curve fitting techniques involve minimizing the sum of the weighted squares (or the weighted residuals) between the measured data $y(t_i)$ (here $n_{ex}(P)$) and the curve fit function $\hat{y}(t_i; p)$, where t is a vector of independent variables, p is a vector of n parameters, and the curve fit function is the modified DA, Unilan or MPTA-MDP model. A traditional way of analyzing how good the fitting has proceeded is to compare the sum of the weighted squares of errors between the measured isotherm data and curve-fit results, i.e., the standard error in the so-called *chi square* criterion. While this method works for parameterizing a single model, it is not suitable for comparing the results from different adsorption models, as it underestimates the different number of parameters used in each model and hence their complexity. When comparing results from models with different complexities and experiments with different data points, the best method is to normalize the *chi square* to obtain a reduced root mean square residual (RMSR), which is a *reduced chi square statistic*, as was done in Ref. [36]. RMSR is given by:

$$\text{RMSR} = \sqrt{\chi^2_{\text{red}}} = \sqrt{\frac{\text{RSS}}{\text{DOF}}} = \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (15)$$

where χ^2_{red} is the reduced chi squared value, RSS is the residual sum of squares, i is the index for the data, y_i is the experimental data, and \hat{y}_i is the best fit data. DOF is the number of degrees of freedom, given by $\text{DOF} = n - p$, where n is the number of data points, and p is the number of fitted parameters [37]. Non-linear fitting was carried out using the Levenberg–Marquardt algorithm integrated in the MATLAB R2012b software package. Mathematical details of this technique can be found in [38]. The termination tolerance, a specified positive scalar value, on both the residual sum of squares and on the estimated parameters was set to 1×10^{-8} and the maximum number of iterations allowed was set to 100. Iterations continue until estimates are within the termination tolerance or the maximum number of iterations is reached [39]. Once the optimal curve-fit parameters p_{fit} are determined, the parameter statistics are computed for the converged solution. Model parameter uncertainties are expressed using each parameter's absolute standard error (SE) and are also expressed in relative standard uncertainty (RSU); so as to facilitate a comparison between the models. RSU is given by:

$$\text{RSU} = \frac{\text{SE}}{\text{Parameter Value}} \quad (16)$$

The RSU error in Eq. (16) is an approximate standard error, which is a measure of how unexplained variability in the data propagates to variability in the solution. Accurate calculation of

this requires the measurement error and is implemented in the Levenberg–Marquardt algorithm by means of a weighting matrix. Since not all experimental data used in this present work report the corresponding measurement errors, we use default weighting, which assumes that each model correctly represents the data, and residuals of the fit are a sampling of an unknown Gaussian distribution with uniform variance for all data points and a zero mean. As far as we understand, in most adsorption model fittings encountered in the reported literature, only the sum of the squares of the errors is considered without actually taking into account the weighting. This can significantly influence errors in the parameters and is particularly true for the adsorption data collected using volumetric techniques, as the cumulative error at higher data points has to be accordingly given lesser weights by using a correct weighing matrix.

An additional means of evaluating the performance of fits is by analyzing the fit residuals, $r_i = y_i - \hat{y}_i$, as reported by Sharpe et al. [36]. However, these residuals can have temperature-dependent bias due to the statistical distribution of the experimental data points. Representative plots of the residuals for each model and each adsorbent are shown in Appendix A. The EOS used in this work is the Leachman EOS for hydrogen implemented in the NIST REFPROP 9.1 Standard thermodynamic reference database [33].

3.2. Model comparison for hydrogen adsorption data on MOFs

Zhou et al. [40] have experimentally measured hydrogen and methane excess adsorption isotherms over large temperature (30–300 K) and pressure (up to 6.5 MPa) ranges on MOF-5 and ZIF-8 adsorbents. On the basis of a comparison of the isotherm data they obtained with the ones obtained with a commercial instrument, the authors report the experimental error on their adsorption data to be less than $\pm 2.0\%$ [40]. Fig. 1 shows the three models' predictions for their hydrogen excess adsorption isotherms on MOF-5 for temperature range 30–300 K. The resulting fit parameters are compared in Table 1.

Among the models used here, the Unilan model is the most accurate in its predictions as evident from the RMSR. The RMSRs for modified DA and MPTA-MDP are nearly 140% and 45% higher than that of Unilan, respectively. Purewal et al. [18] hypothesized that the characteristically wider channels and larger pore cavities of MOF-5 (diameters of $>15\text{ \AA}$) and lack of CUMC sites as in the case of Cu-BTC result in less adsorption at low pressure for MOF-5. Based on that hypothesis, they suggested that the hydrogen excess could be more accurately predicted with a monolayer model like the simpler Langmuir equation [8]. For the pore-filling models, if the pore heterogeneity parameter m is set as a free variable, the corresponding RMSR improves drastically [Fig. 2 and

Table 1

Parameters obtained with each of the three models for temperature range 30–300 K on MOF-5 adsorbent. Experimental data from Zhou et al. [40].

Model parameters	Ulanian	RSU	Modified DA	RSU	MPTA-MDP	RSU
n_{\max} (mol kg ⁻¹)	54.01 ± 0.45	0.01	79.2 ± 1.9	0.02	58.90 ^a	
V_0 (cm ³ g ⁻¹)	1.32 ± 0.04	0.03	1.50 ± 0.14	0.09	1.216 ^b	
ρ_{des} (mol m ⁻³)	40.824 ^c		52.723 ^c		48.490	
E_{max} (J mol ⁻¹)	21.17 ± 43	0.02				
E_{sat} (J mol ⁻¹)	47.10 ± 52	0.01				
ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	-46.47 ± 0.37	0.01				
α (J mol ⁻¹)			3150 ± 104	0.03		
β (J mol ⁻¹ K ⁻¹)			10.3 ± 1.4	0.13		
P_0 (MPa)			733 ± 215	0.29		
e_0 (J mol ⁻¹)					2217 ± 24.97	0.01
λ (cm ³ g ⁻¹)					1.318 ± 0.01	0.01
γ (cm ³ g ⁻¹ K ⁻¹)					-3.41 10 ⁻³ ± 0.1916 ⁻³	0.06
RMSR	0.7817		1.574		1.126	

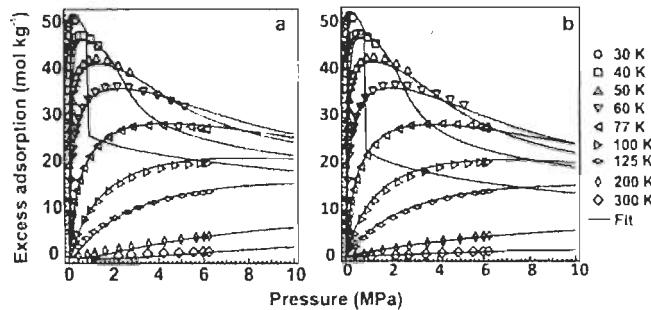
^a For MPTA-MDP n_{\max} is given by $n_{\max} = V_0 \times \rho_{\text{des}}$.^b V_0 and ρ_{des} for MPTA-MDP is determined at 30 K ($\lambda + \gamma \times 10$). For tables in remainder of the article they are determined at T K ($\lambda + \gamma \times T$).^c For Ulanian and modified DA, $\rho_{\text{des}} = n_{\max}/V_0$.

Fig. 2. Excess adsorption isotherms of hydrogen on MOF-5 over a temperature range of 30–300 K and the effect of variation of the pore heterogeneity parameter for (a) modified DA model and (b) MPTA-MDP. Vertical bars in the symbol are the experimental error (-2% of excess adsorption). Experimental data from Zhou et al. [40].

Table 2). This agrees well with Purewal et al.'s findings. The very high P_0 and its large uncertainty for modified DA model are due to the pressure associated with hydrogen's quasi incompressible supercritical gas phase. Because in this phase the compressibility factor is such that density is less influenced by the pressure (in hydrogen's real gas EOS), it becomes difficult to associate one specific pressure with the adsorbed density, which causes erroneous parameterized pressure in the DA model. However, Purewal et al.'s hypothesis is somewhat contradicted by MPTA-MDP's prediction since the parameter uncertainty when m is set as a free parameter is very low, comparable to that for the Ulanian model and its RMSR is only 7.5% higher than that for Ulanian. Also, because the number of

parameters is taken into account using the degrees of freedom in the calculation of the RMSR, its reduction for MPTA-MDP does not stem solely from the inclusion of an additional parameter, but from the effect that this parameter has on the fit. We would thus be confident in saying that when using MPTA-MDP on MOF-5, the pore heterogeneity parameter needs to vary so as to take into account the simpler and more uniform structure of MOF-5, unlike the case of Cu-BTC or activated carbons, for which m is set to a constant value of 2. The variation of m is directly related to the *Weibull-type* energy distribution of the pores used in the Dubinin potential. For this distribution, an increasing m results in a narrow distribution of adsorption energy, which physically means

Table 2

Parameters obtained with the modified DA and MPTA-MDP models, by varying the pore heterogeneity parameter for temperature range 30–300 K on MOF-5 adsorbent. Experimental data from [40].

Model parameters	Modified DA (six param.)	RSU	MPTA-MDP (four param.)	RSU
n_{\max} (mol kg ⁻¹)	55.23 ± 0.61	0.02	59.96 ^a	
V_0 (cm ³ g ⁻¹)	1.004 ± 0.054	0.05	1.15 ^b	
ρ_{des} (mol m ⁻³)	55.001 ^c		48.490	
α (J mol ⁻¹)	3677 ± 44	0.01		
β (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	2009 ± 45	0.22		
P_0 (MPa)	$6.66 \times 10^{12} \pm 35.8 \times 10^1$	5.37		
e_0 (J mol ⁻¹)			2303 ± 16.29	0.01
λ (cm ³ g ⁻¹)			1.24 ± 0.004819	<0.01
γ (cm ³ g ⁻¹ K ⁻¹)			$-2.74 \times 10^{-3} \pm 0.11 \times 10^{-3}$	0.04
m	13.24 ± 2.47	0.19	2.822 ± 0.067	0.02
RMSR	0.9019		0.8409	

^a ^b Please refer to the footnotes in Table 1.

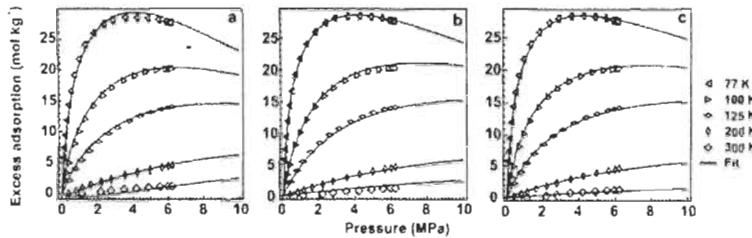


Fig. 3. Excess adsorption isotherms of hydrogen on MOF-5 over a temperature range of 77–300 K using three theoretical models: (clockwise) Unilan, modified DA model, and MPTA-MDP. Vertical bars in the symbol are the experimental error (~2% of excess adsorption). Experimental data from Zhou et al. [40].

a more homogeneous pore structure. Since MOF-5 does in fact have a more homogeneous pore structure compared to AX-21 or Cu-BTC, letting the heterogeneity parameter acquire larger values results in a better fit.

The negative excess adsorption predicted by the modified DA model at low pressure and high temperature, even when the pore heterogeneity parameter is left to vary, is probably due to the fact that in the low-pressure region, the DA model does not comply with Henry's law [5,34]. With increasing temperature (Eq. (9)), this non-compliance becomes more evident because of the exponential term's "amplifying effect" on the deviation of the predicted excess from the experimental data. This is why, when the parameter m is left to vary instead of having a constant value of 2, the supercritical pseudosaturation pressure reaches an unusually high value of $6.66 \times 10^{12} \pm 3.58 \times 10^{11}$ MPa. The modified DA model's inability to reproduce isotherms in the low-density (high temperature, low pressure) region is well known, although some solutions have been proposed to overcome it [12,41].

3.2.2. MOF-5 (77–300 K)

Although Unilan predicts excess adsorption better than other models in the 30–300 K temperature range, it is not the case for a temperature range of 77–300 K. In this region, the MPTA-MDP model shows a better fit (especially at higher temperatures) as seen in Fig. 3. The corresponding RMSR is lower than the Unilan and modified DA models by 20.0% and 47.9%, respectively (Table 3). The standard parameter errors for MPTA-MDP are also significantly lower than for the two other models. For the modified DA model, the fit is good and the predicted parameter values and standard errors are comparable to those obtained by Veenstra et al. [42] for a similar temperature range on MOF-5. Fig. 4 and Table 4 show the excess adsorption predictions and parameters obtained when

letting the pore heterogeneity parameter vary for modified DA and MPTA-MDP, respectively. As was the case for the 30–300 K temperature range, the modified DA model results in unrealistic pseudosaturation pressure and associated large standard error when the pore heterogeneity parameter is varied. In MPTA-MDP's case, variation of the m parameter decreases slightly the overall RMSR, but is not worth the increase in each parameter's standard error.

To understand why the MPTA-MDP model prediction improves at 77–300 K compared to that in the range of 30–300 K, we calculated the profiles of the adsorbed hydrogen density and pressure inside the pores as function of the distance from the adsorbent wall. As the adsorbate approaches the adsorbent walls, the interaction potential it experiences increases the pressure inside the pores, which is evident from Fig. 5a. At lower temperature ranges like 40 K, this increase in pressure is high enough to asymptotically increase the hydrogen density which eventually induces hydrogen to undergo a phase transition from gaseous to a solid-like phase [23,26,43]. At the onset of this change, the real gas EOS implemented in NIST is no longer suitable for calculating the thermodynamic properties of the solid phase and the calculations terminate as indicated by constant pressure and density of hydrogen in Fig. 5a and c, respectively. Further, at these extreme temperatures, hydrogen exhibits solid-like characteristics owing to the quantum effects [44,45]. This would result in reaching the validity limit of the constitutive equation (Eq. (1)) and classical thermodynamics would no longer be able to explain the whole realm of the phenomena [26]. In contrast, at higher temperature ranges, such as above 77 K, the densities asymptotically converge to saturation, without showing any transition to a solid-like phase. This would result in better prediction of excess adsorption isotherms when MPTA-MDP is used above 77 K. It would be

Table 3
Parameters obtained with each of the three models for temperature range 77–300 K on MOF-5 adsorbent. Experimental data from [40].

Model parameters	Unilan	RSU	Modified DA	RSU	MPTA-MDP	RSU
$n_{\text{max}} (\text{mol kg}^{-1})$	58.03 ± 7.94	0.14	151.8 ± 7.30	0.05	66.22 ^a	
$V_0 (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	1.348 ± 0.140	0.11	2.84 ± 0.14	0.05	1.167 ^b	
$\delta_{\text{H}} (\text{nm m}^{-1})$	43.042 ^c		53.451 ^c		56.940	
$E_{\text{max}} (\text{J mol}^{-1})$	1604 ± 500	0.11				
$k_{\text{max}} (\text{J mol}^{-1})$	4834 ± 51	0.01				
$\Delta S (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$	-46.07 ± 0.31	0.01				
$\sigma (\text{J mol}^{-1})$			19.41 ± 4.4	0.02		
$\beta (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$			19.20 ± 0.52	0.03		
$P_0 (\text{MPa})$			12.46 ± 1.41	0.11		
$n_0 (\text{J mol}^{-1})$					19.62 ± 10	0.01
$\lambda (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$					1.409 ± 0.010	0.01
$\gamma (\text{J MPa}^{-1} \text{K}^{-1})$					-3.190 × 10 ⁻⁴ ± 0.093 × 10 ⁻²	0.03
RMSR	0.2885		0.4431		0.2309	

^{a,b,c} Please refer to footnotes in Table 1.

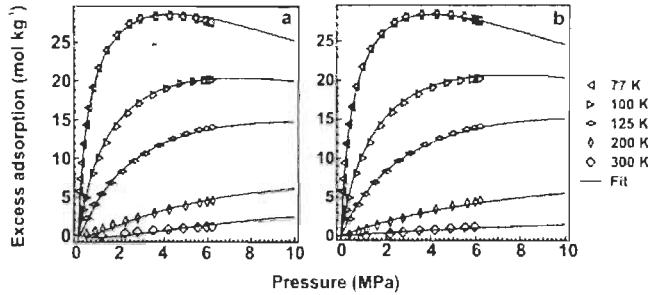


Fig. 4. Excess adsorption isotherms of hydrogen on MOF-5 over a temperature range of 77–300 K and variation of the pore heterogeneity parameter for modified DA model and MPTA-MDP. Vertical bars in the symbol are the experimental error (~2% of excess adsorption). Experimental data from Zhou et al. [40].

possible to mitigate this shortcoming by implementing an EOS for solid hydrogen.

3.2.3. Cu-BTC (77–296 K)

Hydrogen excess adsorption isotherms of Cu-BTC fitted to experimental data measured by Richard et al. [31] for a temperature range of 77–296 K are predicted by all three models and shown in Fig. 6. Information on the isotherm measurement errors was not available. The resulting parameters shown in Table 5 indicate that although the values are comparable, the standard errors of Unilan's n_{\max} , V_0 and E_{\min} are very high. Larger errors of Unilan parameters, particularly E_{\min} , are somewhat expected because the model assumes uniform energy distribution for hydrogen, which does not conform to Cu-BTC's heterogeneous pore structure. This argument is reinforced by a wider distribution of hydrogen binding energies on Cu-BTC than on MOF-5, as recently reported in thermal desorption spectroscopy (TDS) studies [146]. The saturation parameters (n_{\max}) of all three models agree well with each other. MPTA-MDP shows the best global fit with the lowest RMSR and the lowest uncertainties on its three parameters.

3.2.4. MIL-101

Fig. 7 presents model predictions of experimental excess hydrogen adsorption data on MIL-101 measured by Schmitz et al. [4]. Adsorption isotherms were measured at liquid nitrogen and liquid argon temperatures, and temperatures above 87 K. Temperature was controlled to ± 1 K. Details on the experimental procedure can be found in Ref. [4]. Numerical values of these data were kindly provided to us by Hirscher [47]. Although the available experimental data are limited to pressures below 2 MPa, the model parameters are used to predict

excess adsorption up to 10 MPa. As evident from Fig. 7a, the Unilan model overestimates excess adsorption for pressures >2 MPa and is unable to predict the maximum of the excess adsorption, as typically observed in excess measurements. Furthermore, the obtained V_0 for this model is negative, which is clearly unphysical. On the other hand, both pore-volume filling models are able to predict a maximum which appears between 4 and 6 MPa. By arbitrarily constraining V_0 in the range $1.00 \leq V_0 \leq 2.00 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, we obtained a maximum excess adsorption value using the Unilan model, although this constraint leads to a slightly increased RMSR (Table 6). Its error, however, shows more variation from which we can conclude that Unilan is not suitable for predicting the adsorption isotherms of MIL-101 in the considered temperature and pressure ranges. Since the available experimental data do not extend to pressures above 2 MPa, we are not certain if the maxima predicted by modified DA and MPTA-MDP are accurate. Nevertheless, the fact that both models predict the presence of a saturation point, even if no corresponding experimental data are available, is consistent with observed maxima in typical experimental measurements. Based on the RMSR and the RSUs, we find that the modified DA model performs best for MIL-101 (Tables 6 and 7). Although when closely examining the low pressure (0–0.7 MPa) region of the 298 K isotherm it can be seen that negative excess adsorption values are predicted by the model, which is the consequence of non-compliance with the Henry's law. It must be noted that in practice, this region of the excess adsorption isotherm is not crucial in the design of most adsorptive systems and does not hinder its use. Even though its RSU on the γ parameter is slightly high, MPTA-MDP with varying pore heterogeneity parameter also performs well on this adsorbent, with a comparable RMSR to that of modified DA (Tables 6 and 7). The choice of the model to use

Table 4

Parameters obtained with the modified DA and MPTA-MDP models, by varying the pore heterogeneity parameter for temperature range 77–300 K on MOF-5 adsorbent. Experimental data from [40].

Model parameters	Modified DA (six param.)	RSU	MPTA-MDP (four param.)	RSU
n_{\max} (mol kg⁻¹)	67.54 ± 2.57	0.04	56.39^*	
V_0 (cm³ g⁻¹)	1.228 ± 0.071	0.06	1.161^*	
ρ_{des} (mol m⁻³)	55,000 [†]		56,940	
α (J mol⁻¹)	1481 ± 80	0.02		
β (J mol⁻¹ K⁻¹)	153.6 ± 29.9	0.20		
P_0 (MPa)	$2.753 \times 10^{10} \pm 10.2 \times 10^{10}$	3.71		
γ_0 (1 mol⁻¹)			2030 ± 16.66	0.01
λ (cm³ g⁻¹)			1.341 ± 0.01494	0.01
γ (cm³ g⁻¹ K⁻¹)			$-3.000 \times 10^{-3} \pm 8.435 \times 10^{-5}$	0.03
m	9.045 ± 1.300	0.17	2.327 ± 0.07556	0.03
RMSR	0.2260		0.1987	

*[†]Please refer to footnotes in Table 1.

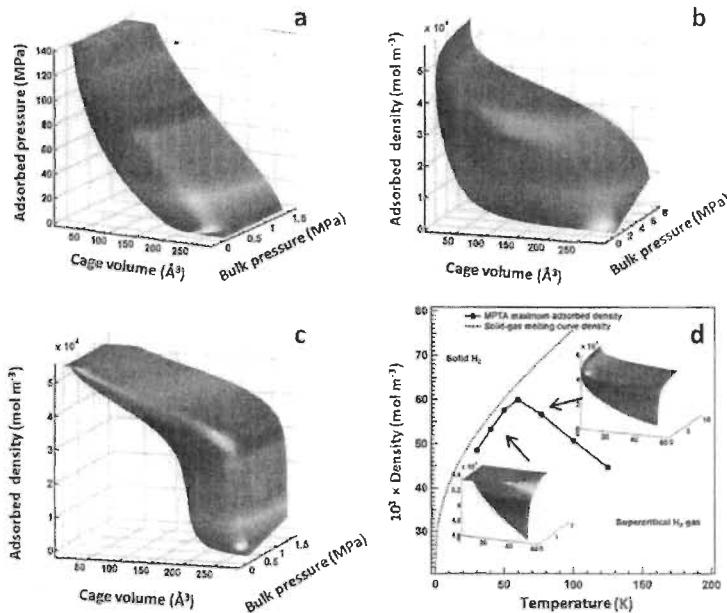


Fig. 5. (a) MPTA calculations for variation of adsorbed phase pressure of hydrogen in the cage volume of MOF-5 for different bulk pressures at 40 K (b and c) Variation of adsorbed phase densities of hydrogen in a cage volume of MOF-5 for different bulk pressures at 77 and 40 K, respectively. At 77 K, the densities reach a maximum and merge with the y-axis. In contrast, at 40 K, the densities cease to increase at the limiting pressure and remain constant beyond that. (d) Limiting densities at temperatures below 77 K follow the melting curve which separates solid hydrogen from supercritical gas phase.

on MIL-101 from an engineering perspective is debatable as both these models perform well: modified DA's prediction is excellent at the lower temperatures but rather less reliable at room temperature, while MPTA-MDP's prediction capacity is globally better at both lower and higher temperature ranges.

The general lack of information on measurement system errors (pressure, temperature measurements, etc.) of reported experimental isotherms makes it rather difficult to judge the influence of experimental errors on the accuracy of model fits. Access to instrument experimental error gives the possibility of experimental data weighting which improves the robustness of the fit.

Because of this increased robustness, residual values decrease and get closer to zero, but their distribution or pattern remains. Residual distributions are provided for 77 K–RT temperature range on each adsorbent in Appendix A. They show temperature dependent bias as some evidence of systematic patterns in the residual plot. This behavior was also observed by Sharpe et al. when analyzing the quality of fit of the Toth isotherm to hydrogen excess adsorption data on TE7 carbon beads [36]. Another influence of the addition of experimental errors is the possibility of visually interpreting whether the model represents the experimental data correctly (i.e., if the curve goes through the error bars or passes

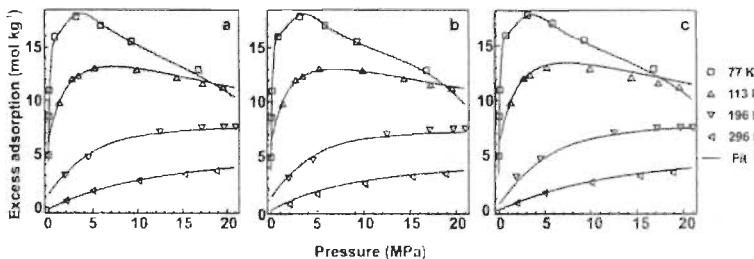


Fig. 6. Excess adsorption isotherms of hydrogen on Cu-BTC over a temperature range of 77–296 K using three theoretical models: (a) Unilan, (b) modified DA model and (c) MPTA-MDP. Experimental data provided by Richard et al. [31].

Table 5

Parameters obtained with each of the three models for temperature range 77–296 K on Cu-BTC adsorbent. Experimental data from [31].

Model parameters	Umlan	RSU	Modified DA	RSU	MPTA-MDP ^a	RSU
$n_{\text{max}} (\text{mol g}^{-1})$	30.74 ± 18.77	0.61	34.72 ± 1.08	0.03	33.57^b	
$V_0 (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	0.5098 ± 0.1297	0.23	0.649 ± 0.03	0.05	0.5023^b	
$\rho_{\text{ads}} (\text{mmol m}^{-3})$	53.949 ^c		53.522 ^c		66.840 ^c	
$E_{\text{des}} (\text{J mol}^{-1})$	874.3 ± 4929	4.58				
$E_{\text{max}} (\text{J mol}^{-1})$	7608 ± 127	0.02				
$\Delta S (\text{1 mol}^{-1} \text{K}^{-1})$	-49.27 ± 0.75	0.02				
$\alpha (\text{1 mol}^{-1})$			4428 \pm 113	0.03		
$\beta (\text{1 mol}^{-1} \text{K}^{-1})$			14.10 \pm 1.11	0.08		
$P_0 (\text{MPa})$			1297 \pm 220	0.17		
$v_0 (\text{1 mol}^{-1})$					3704 \pm 55	0.02
$\lambda (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$					0.5548 ± 0.0078	0.01
$y (\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{K}^{-1})$					$-6.815 \times 10^{-4} \pm 0.526 \times 10^{-5}$	0.08
RMSR	0.3420		0.3194		0.2680	

^{a,b,c} Please refer to footnotes in Table 4.

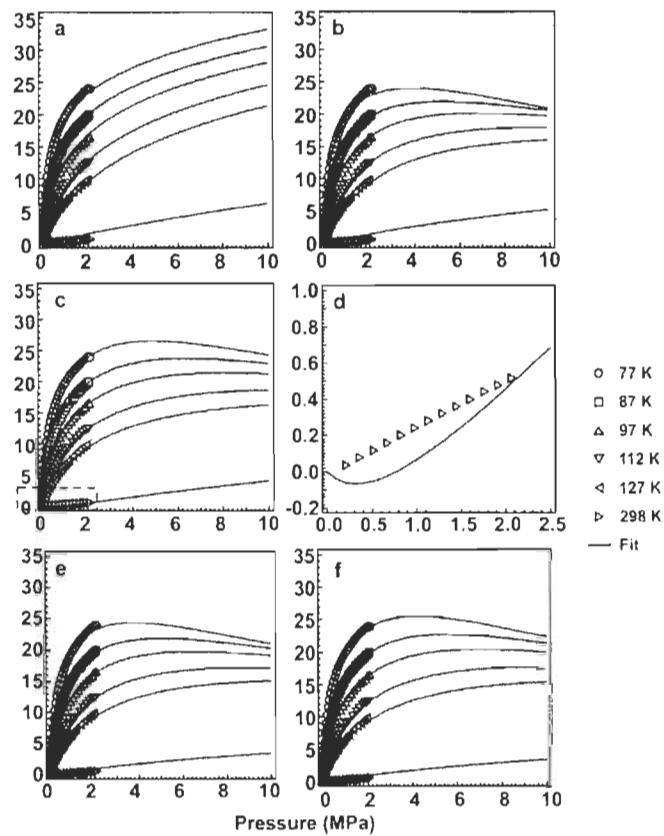


Fig. 7 Excess adsorption isotherms of hydrogen on MOF-501 over a temperature range of 77–298 K using three theoretical models: (a), Umlan, (b) Umlan with constraint of positive values for pore-volume, (c) modified DA model, (d) zoom on the 298 K isotherm predictions for modified DA model, (e) MPTA-MDP with 3 fitted parameters and (f) MPTA-MDP with 6 fitted parameters. Experimental data and their numerical values from Schreiter et al. [4] and Hirscher [47], respectively.

Table 6
Parameters obtained with each of the three models for temperature range 77–298 K on MIL-101 adsorbent. Experimental data from Refs. [4,47].

Model parameters	Unilan	RSU	Unilan ($1 \pm V_0 = 2$)	RSU	Modified DA	RSU
$n_{\text{max}} (\text{mol kg}^{-1})$	40.14 ± 52.91	1.32	54.27 ± 28.93	0.53	82.91 ± 2.73	0.03
$V_0 (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	-0.1812 ± 0.5374	2.97	1.00 ± 0.23	0.23	1.381 ± 0.104	0.08
$\rho_{\text{ads}} (\text{mol m}^{-3})$	-221.520		54.270		60.072	
$E_{\text{des}} (\text{J mol}^{-1})$	1079 ± 6537	6.06	169.9 ± 2714	15.98		
$E_{\text{des}} (\text{J mol}^{-1})$	6011 ± 103	0.02	5316 ± 111	0.02		
$\Delta S (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$	-49.27 ± 0.77	0.02	-42.86 ± 0.83	0.02		
$\alpha (\text{J mol}^{-1})$					2514 ± 41	0.02
$\beta (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$					17.81 ± 0.55	0.03
$P_0 (\text{MPa})$					1083 ± 110	0.10
RMSR	0.3587		0.4202		0.1875	

^a Please refer to footnotes in Table 1.**Table 7**

Parameters obtained with the MPTA-MDP model for temperature range 77–298 K on MIL-101 adsorbent, in its standard form (left) and by varying the pore heterogeneity parameter (right). Experimental data from Refs. [4] and [47].

Model parameters	MPTA-MDP (three param.)	RSU	MPTA-MDP (four param.)	RSU
$n_{\text{max}} (\text{mol kg}^{-1})$	51.07 ^a		60.57 ^a	
$V_0 (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	0.9783 ^b		1.042 ^b	
$\rho_{\text{ads}} (\text{mol m}^{-3})$	58.150		58.150	
$\epsilon_0 (\text{J mol}^{-1})$	2372 ± 10	< 0.01	2049 ± 31	0.02
$\lambda (\text{cm}^{-1})$	0.910 ± 0.011	0.01	1.093 ± 0.021	0.02
$y (\text{cm}^3 \text{g}^{-3} \text{K}^{-1})$	-4.12 × 10 ⁻⁴ ± 1.36 × 10 ⁻⁴	0.33	-6.67 × 10 ⁻⁴ ± 1.19 × 10 ⁻⁴	0.18
m			1.531 ± 0.012	0.02
RMSR	0.2662		0.1950	

^a Please refer to footnotes in Table 1.

outside). However, in the case of a constant ±2% error on the isotherms like in the case of MOF-5, it is not easy to visualize this as the error bars are very small at low uptakes.

3.3. Comparison between absolute adsorption of modified DA, Unilan and MPTA-MDP

Since the three models' excess predictions are or at least should be around the same values, using the general expression for excess adsorption in terms of absolute adsorption and bulk gas density, it is possible to deduce some correlations between the models' parameters. MPTA-MDP defines z'_0 as the corrected limiting micropore volume of the adsorbent where the adsorbate experiences an interaction potential [26]. In the modified DA model also, the adsorption volume V_0 corresponds to the volume of the adsorbent subjected to the potential of the solid [5,48], but in this case it is considered constant. It is assumed that the adsorbed gas occupies the whole adsorption field furnished by the solid surface and that its average density gradually increases up to an asymptotic value during adsorption. For Unilan, Purewal et al. considered a strict physical interpretation of V_0 as the true adsorbate volume [8]. It is interesting to note that for both modified DA and Unilan models, V_0 does not manifest itself in the expressions for absolute adsorption (Eqs. (7) and (11), respectively). It only appears when parameterizing the models to experimental excess adsorption isotherms. For MPTA-MDP, however, the corrected microporous volume z'_0 is the volume across which the adsorbed density is integrated, and therefore implicitly appears in the expression for absolute adsorption (Eq. (6)). Obviously, when fitted to experimental excess data, this volume corresponds to that subjected to the characteristic energy ϵ_0 , by the virtue of the DRA potential's definition (Eq. (3)). This makes the physical significance of the MPTA-MDP's corrected volume parameter and its relation to the adsorbed phase density easier to grasp than that for modified DA and Unilan models. Expressing n_a for modified DA and Unilan, in terms of that of MPTA-MDP, we obtain:

$$n_a \text{ (Unilan)} \approx n_a \text{ (MPTA)} + \rho_{\text{g}} (V_0 \text{ (Unilan)} - z'_0). \quad (17)$$

and

$$n_a \text{ (DA)} \approx n_a \text{ (MPTA)} + \rho_{\text{g}} (V_0 \text{ (DA)} - z'_0). \quad (18)$$

For all MOFs considered in this study for which realistic fitting parameters were obtained, z'_0 obtained from the MPTA-MDP model is consistently smaller than the adsorption volume predicted by the modified DA and Unilan models. This leads to some over-estimation of the absolute adsorption predicted especially by Unilan as compared with that predicted by MPTA-MDP, which is shown in Fig. 8 for MOF-5. Even though MOF-5's adsorption volume estimated by fitting 30–300 K data using 6-parameter modified DA model is smaller than that estimated from MPTA-MDP, the fit obtained using the former is less reliable due to its unusually large saturation pressure and high uncertainty.

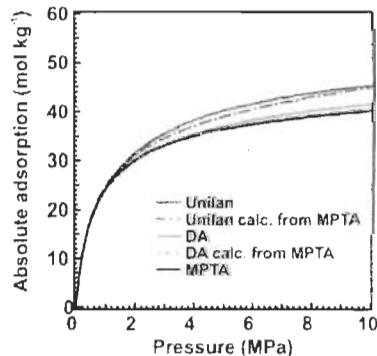


Fig. 8. Absolute hydrogen adsorption isotherms at 77 K on MOF-5 using three theoretical models: (dashed) Unilan, 6-parameter modified DA, and 4-parameter MPTA-MDP.

Table 8

Energetic parameters obtained in this work for each model.

	Cu-BTC	MIL-101	MOF-5	MOF-5
	77–296 K	77–298 K	77–300 K	30–300 K
Unilan (J mol ⁻¹)	4341	3545	3219	3414
Modified DA (J mol ⁻¹)	5514	3885	3419	3459
MPTA-MDP (J mol ⁻¹)	3704	2372	1952	2217

3.4. Physical interpretation of the models' energetic parameters

The adsorption enthalpies E_{\min} and E_{\max} of Unilan, and the characteristic energies of adsorption $\varepsilon = \alpha + \beta T$ and ε_0 of modified DA and MPTA-MDP, respectively, obtained from model parameterization can be correlated to each of the H₂/MOF pairs' strength of interactions [5,8,15]. For each MOF, Table 8 compares the energetic parameters obtained by the three models in this study. In Unilan's case, the average of parameters E_{\min} and E_{\max} is used while for modified DA model, the ε corresponding to the lowest temperature of the fitted range is used. Although each model's treatment of energetic heterogeneity is different, we notice a common systematic pattern of the adsorption enthalpies for all three adsorbents.

In effect, for all models, the interaction energy due to adsorption decreases in the order Cu-BTC > MIL-101 > MOF-5, which qualitatively indicates the order in which the strength of interaction of hydrogen with the MOFs' binding sites decreases. The order of adsorption energies agrees very well with hydrogen's interaction strength, revealed from TDS measurements of hydrogen in the MOFs [46,49]. Specifically, temperatures at which hydrogen desorption rates form maxima or shoulders in the TDS spectrum (T_{\max}) represent direct measures of the strength of hydrogen's interaction with the MOF's adsorption sites [49]. The TDS of hydrogen on Cu-BTC has two characteristic maxima, which are attributed to the existence of two distinct adsorption sites [50]. It was concluded that like argon atoms [31], hydrogen molecules are small enough to access Cu-BTC's tetrahedral side pockets through its 3.5 Å-diameter triangular windows. Hydrogen's access to these preferential adsorption sites leads to stronger interactions and is manifested by a T_{\max} above 50 K [46]. Dybtsev et al. have found that for MIL-101, three characteristic maxima appear on hydrogen's thermal desorption spectrum. Although most of the hydrogen is released at $T_{\max} = 35$ K, there are adsorption sites located at higher temperatures where T_{\max} are equal to 50 and 72 K, suggesting presence of adsorption sites where stronger H₂/MIL-101 interactions occur [49]. According to Latroche et al., the microporous STS of MIL-101 are the sites of strongest interaction in this adsorbent. In the case of MOF-5, Panella et al. found that in vacuum, this adsorbent desorbs all hydrogen at temperatures below 50 K, which reflects slightly weaker H₂/MOF-5 interactions than H₂/MIL-101 (due to the latter's adsorption sites at 50 and 72 K), but considerably weaker than for H₂/Cu-BTC [46]. Therefore, the decreasing H₂/MOF adsorption interactions in the order Cu-BTC > MIL-101 > MOF-5 obtained in this study are in agreement with the H₂/MOF energetic bond order measured by TDS measurements. It can also be seen from Table 8 that for a wider range of MOF-5 isotherms, particularly those extended to lower temperatures (30–300 K), the strength of interactions increases when fitted with all models. This is also justified by the aforementioned references, where hydrogen desorption spectra clearly show that important portion of hydrogen desorbs at very low temperature [46,49,50].

4. Conclusion

Unilan, modified DA and MPTA-MDP theoretical adsorption models were used to fit the experimental hydrogen adsorption isotherms on three prototypic MOFs with significantly different

pore structures. We found that all models resulted in reasonable fits of the experimental isotherms and none was clearly the best on all adsorbents and under all experimental conditions of temperature and pressure.

- The Unilan model, a simple monolayer model which uses the Langmuir equation to describe local isotherms was found to best predict excess adsorption isotherms on MOF-5 for 30–300 K and 0–6 MPa. However, the model's performance on the other adsorbents, and for a narrower 77–RT temperature range on MOF-5, was poor as indicated by high uncertainty of its E_{\min} and n_{\max} parameters.
- In the case of the modified DA model, we concluded that it is not effective in describing hydrogen adsorption isotherms on MOF-5 for the 30–300 K range, whether the heterogeneity parameter is varied or not. However, the model's predictions for the 77–300 K temperature range are consistent with previous work [42]. The modified DA model yields excellent fit for MIL-101, if the data collected at highest temperature and low pressures are omitted. This model also yields very good fit for excess adsorption on Cu-BTC.
- MPTA-MDP model provides the best predictions (lowest RMSR and parameter uncertainties) for all MOFs when fitted to the data collected between 77 K and room temperature. If the pore heterogeneity parameter is left to vary for the MPTA-MDP model on MIL-101, the model's RMSR is comparable to that of modified DA model: that too without having the latter's negative excess predictions at low pressure and high temperature. Likewise, on MOF-5, for the 30–300 K temperature range, prediction accuracy for excess adsorption is comparable to that of Unilan's if the pore heterogeneity parameter is left to vary.
- The ability of each model to accurately describe excess adsorption depends on the size of pore, the energetic pore heterogeneity and the assumptions used within each model. The simpler Langmuir-like monolayer filling model complies well with the adsorption mechanism in MOFs with larger pores and homogeneous pore distribution, such as MOF-5. On the other hand, pore volume filling models comply well with the adsorption mechanism of MOFs with smaller pores and heterogeneous pore distributions, such as Cu-BTC and MIL-101.
- The decreasing H₂/MOF adsorption interactions in the order Cu-BTC > MIL-101 > MOF-5 obtained in this study are in agreement with the H₂/MOF energetic bond order measured by TDS measurements.
- In the vicinity of hydrogen's critical temperature, thermodynamic profiles of adsorbed-phased density and pressure clearly show the effect of an increased force field in the micropore. This effect, which is stronger with increasing bulk pressure, induces a phase transition of hydrogen gas to a solid-like phase with densities higher than that of bulk solid hydrogen. Subsequent to this transition, the adsorbed phase properties cannot be calculated with the NIST REFPROP as it does not describe the EOS of solid-phases of hydrogen. Furthermore, the limitations may also arise in the potential theory due to a phase transition. An interesting work to pursue in future would be to implement an EOS for solid hydrogen in the numerical calculation (Eqs. (4) and (5)).
- The main advantage of the MPTA-MDP is its ability to predict excess adsorption of various gases on various adsorbents with fewer fitting parameters than the other approaches. Since this theoretical model numerically calculates the thermodynamic properties of the adsorbed phase (which cannot be accomplished analytically), it provides valuable insight on the adsorption phenomena within the micropore, which is valuable for optimizing microporous volume of bulk powder adsorbent materials by densification. Also, unlike the other models studied here, in MPTA-MDP, χ_0 manifests itself in the thermodynamic

derivation of the model, which makes the physical significance of this model's corrected volume parameter easier to grasp than that for modified DA and Unilan models.

Acknowledgments

The authors acknowledge the Natural Science and Engineering Research Council (NSERC) of Canada, Air Liquide, and Natural Resources Canada [NRCan] for the financial support for this work.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2013.11.029>.

References

- [1] M. Hirscher, R. Panella, R. Schmitz, Metal-organic frameworks for hydrogen storage, *Microporous and Mesoporous Materials* 129 (2010) 315–339.
- [2] B. Hardy, C. Corpiale, R. Chahine, M.-A. Richard, S. Garrison, D. Tamburello, D. Coscione, D. Anton, Modeling of adsorbed based hydrogen storage systems, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 5691–5705.
- [3] S.M. Jones, G.D. Ferry, J. Martinez-Frias, F. Aguirre-Lopez, Vehicular storage of hydrogen in insulation pressure vessels, *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 2274–2283.
- [4] R. Schmitz, U. Müller, N. Truskina, M. Schubert, G. Férey, M. Hirscher, Heat of adsorption for hydrogen in microporous high-surface-area materials, *ChemPhysChem* 9 (2008) 2181–2184.
- [5] M.A. Richard, P. Benard, R. Chahine, Gas adsorption process in activated carbon over a wide temperature range above the critical point, Part I: modified Dubinin–Astakhov model, *Adsorption—Journal of the International Adsorption Society* 15 (2009) 43–51.
- [6] P. Benard, R. Chahine, Modeling of adsorption storage of hydrogen on activated carbons, *International Journal of Hydrogen Energy* 26 (2001) 849–855.
- [7] J. Tschürl, Thermodynamical correctness of gas/solid adsorption isotherm equations, *Journal of Colloid and Interface Science* 163 (1994) 296–302.
- [8] J. Pareek, D. Liu, A. Sudik, M. Veenstra, J. Yang, S. Maurer, U. Müller, D.J. Siegel, Improved hydrogen storage and thermal conductivity in high-density MOF-5 composites, *The Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 20199–20212.
- [9] R. Sips, On the structure of a catalyst surface, *The Journal of Chemical Physics* 16 (1948) 490–495.
- [10] R. Sips, On the structure of a catalyst surface. II, *The Journal of Chemical Physics* 18 (1950) 1024–1026.
- [11] Adsorption, in: D.M. Ruthven (Ed.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 2000.
- [12] M.A. Richard, P. Benard, R. Chahine, Gas adsorption process in activated carbon over a wide temperature range above the critical point, Part 2: conservation of mass and energy, *Adsorption* 15 (2009) 93–93.
- [13] Q. Wang, J.K. Johnson, Molecular simulation of hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes and idealized carbon slit pores, *Journal of Chemical Physics* 110 (1999) 577.
- [14] C. Lantuejoul, K.E. Gubbins, N. Quirke, Pure size distribution analysis of microporous carbons: a density functional theory approach, *The Journal of Physical Chemistry* 97 (1993) 4786–4796.
- [15] M.A. Montaño, A.A. Shapiro, Study of high-pressure adsorption from supercritical fluids by the potential theory, *Fluid Phase Equilibria* 283 (2009) 56–64.
- [16] A.A. Shapiro, E.H. Sternly, Potential theory of multicomponent adsorption, *Journal of Colloid and Interface Science* 201 (1996) 146–157.
- [17] M. Polanyi, The potential theory of adsorption, *Science* 141 (1963) 1016–1013.
- [18] H. Li, M. Esdaoudi, M. Ukeiley, O.M. Yaghi, Design and synthesis of an exceptionally stable and high-pore metal-organic framework, *Nature* 462 (1999) 276.
- [19] M. Latroche, S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Drazic, P.L. Clewellin, J.-H. Lee, J.-S. Chang, S.H. Jhung, G. Férey, Hydrogen storage in the giant-pore metal-organic frameworks MIL-100 and MIL-101, *Angewandte Chemie International Edition* 45 (2006) 8227–8231.
- [20] S.S. Choi, S.M. Lo, P. Charman, A.G. Orpen, I.D. Williams, A chemically functionalizable nanoporous material, *Science* [New York, N.Y.] 283 (1999) 1148–1150.
- [21] O.I. Lebedev, F. Millange, C. Serre, G. Van Zedelen, G. Férey, First direct imaging of giant pores of the metal-organic framework MIL-101, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 6525–6527.
- [22] M.M. Dubinin, Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: characteristics of their adsorption properties and microporous structures, *Carbon* 27 (1989) 457–467.
- [23] Y.-S. Rue, R.Q. Smid, Molecular simulations of very high pressure hydrogen storage using metal-organic frameworks, *Microporous and Mesoporous Materials* 135 (2010) 178–186.
- [24] J. Liu, J.Y. Lee, L. Pan, R.T. Obermyer, S. Simizu, B. Zande, J. Li, S.G. Samkar, J.R. Johnson, Adsorption and diffusion of hydrogen in a new metal-organic framework material, [Zr8Bdc]fied[O.5]. *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 2911–2917.
- [25] R.F. Arnould, *Molecular Simulation of Hydrogen Adsorption in Graphitic Nanofibres*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2001, ROYAUME-UNI.
- [26] E. Dundar, R. Zacharia, R. Chahine, P. Benard, Modified potential theory for modeling supercritical gas adsorption, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 9137–9147.
- [27] A.P. Terzyk, P.A. Gauden, New relationships between the characteristic energy of adsorption and the average effective diameter of carbon slit-like micropores—the dependence on the type of an adsorbate, colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 177 (2001) 57–68.
- [28] M.M. Dubinin, H.F. Stoeckli, Homogeneous and heterogeneous micropore structures in carbonaceous adsorbents, *Journal of Colloid and Interface Science* 75 (1980) 34–42.
- [29] F. Stoeckli, Recent developments in Dubinin's theory, *Carbon* 36 (1998) 363–368.
- [30] Y. Gemerler, H₂ and CH₄ sorption on Cu-BTC metal-organic frameworks at pressures up to 15 MPa and temperatures between 273 and 318 K, *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology* 1 (2011) 23–29.
- [31] M.-A. Richard, D. Coscione, P.-A. Chantana, R. Chahine, D. Mon, E. Hirscher, Preliminary evaluation of the performance of an adsorption-based hydrogen storage system, *AIChE Journal* 55 (2009) 2985–2996.
- [32] M.M. Dubinin, Theory of the physical adsorption of gases and vapors and adsorption properties of adsorbents of various natures and porous structures, *Russian Chemical Bulletin* 9 (1960) 1072–1078.
- [33] C.W. Lemmon, M.L. Huber, M.O. McLinden, *NIST Standard Reference Database 27: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties—REFPROP*, Version 9.1 (2009) 2274–2283.
- [34] S.G. Chen, K.T. Yang, Theoretical basis for the potential theory adsorption isotherms: The Dubinin–Radushkevich and Dubinin–Astakhov equations, *Langmuir* 10 (1994) 4244–4249.
- [35] J.M. Rutledge, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Wiley-Interscience, New York, NY, 1984, pp. 433.
- [36] J. Sharpe, N. Birbun, V. Ting, A. Burrows, D. Jiang, T. Mays, Supercritical hydrogen adsorption in nanostructured solids with hydrogen density variation in pores, *Adsorption* 19 (2013) 643–652.
- [37] P. Bevington, K. Robinson, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, McGraw-Hill Science/Engineering/Math, New York, NY, 2001.
- [38] D.W. Marquardt, An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters, *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics* 11 (1963) 431–441.
- [39] T.M. MATLAB and Statistics Toolbox Release 2012, Inc., Natick, MA, 2012.
- [40] W. Zhou, H. Wu, M.R. Hartman, I. Valdman, Hydrogen and methane adsorption in metal-organic frameworks: a high-pressure volumetric study, *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 16131–16137.
- [41] M. Pera-Tomàs, On an isotherm thermodynamically consistent in Henry's region for describing gas adsorption in microporous materials, *Journal of Colloid and Interface Science* 245 (2010) 410–416.
- [42] M. Veenstra (P.I.), J. Yang, U. Müller, S. Maurer, S. Gaab, et al., *Fotonjaki-SM/DM* activities in support of the Hydrogen Storage Engineering Center of Excellence, in: DOE Annual Merit Review Meeting, 2012, http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review12-sm010_veenstra_2012.pdf.
- [43] N.C. Gallegos, L. He, D. Saha, C.S. Contescu, Y.B. Meintanis, Hydrogen confinement in carbon nanopores: extreme densification at ambient temperature, *Journal of the American Chemical Society* 133 (2011) 13794–13797.
- [44] H. Kanaka, H. Kanoh, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kawao, Quantum effects on hydrogen isotope adsorption on single-wall carbon nanotubes, *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005) 7511–7516.
- [45] H. Tanaka, D. Noguchi, A. Yuzawa, T. Koida, H. Kanoh, K. Kawao, Quantum effects on hydrogen isotopes adsorption in nanopores, *Journal of Low Temperature Physics* 157 (2009) 252–373.
- [46] B. Panella, K. Hönes, U. Müller, N. Truskina, M. Schubert, H. Pütter, M. Hirscher, Desorption studies of hydrogen in metal-organic frameworks, *Angewandte Chemie International Edition* 47 (2008) 2138–2142.
- [47] M. Hirscher, Private communication: numerical values for Fig. 3 in the Supplementary Information section of Ref. [4] were kindly provided by Michael Hirscher (2010).
- [48] A.L. Myers, P.A. Munson, Adsorption in porous materials at high pressure: theory and experiment, *Langmuir* 18 (2002) 10261–10273.
- [49] B. Dubreuil, C. Serre, E. Schmitz, B. Panella, M. Hirscher, M. Latroche, P.L. Devreux, S.p. Cordes, Y. Molard, M. Hanafi, F. Taulelle, G.J. Férey, Influence of [Mg(H₂O)₆]_n²⁺-cluster ion inclusion within the mesoporous solid MIL-101 on hydrogen storage performance, *Langmuir* 26 (2010) 11283–11290.
- [50] A. Soleimani-Douchek, R.E. Domenech, A. Koc, O. Magdyssak, F. Adam, D. Denysenko, T. Henne, D. Volmer, W. Danner, M. Hirscher, Novel characterization of the adsorption sites on large pore metal-organic frameworks: combination of X-ray powder diffraction and thermal desorption spectroscopy, *Physical Chemistry Chemical Physics* 14 (2012) 12892–12897.
- [51] A. Vishnyakov, P.J. Rakovitch, A.V. Neimark, M. Bilew, Q.M. Wang, Nanopore structure and sorption properties of Cu-BTC metal-organic framework, *Kang. Letters* 3 (2007) 713–718.

Corrigendum

Corrigendum to "Performance comparison of adsorption isotherm models for supercritical hydrogen sorption on MOFs" [Fluid Phase Equilib. 363 (2014) 74–85]



E. Dundar*, R. Zacharia, R. Chahine, P. Bénard

Hydrogen Research Institute, Université du Québec à Trois-Rivières, P.O. Box 500, Trois-Rivières, QC, G1A 5H7, Canada

The authors regret the erroneous captions for Figs. 3 and 4 of their article. These figures' corrected captions are indicated below. The authors would like to apologise for any inconvenience caused.

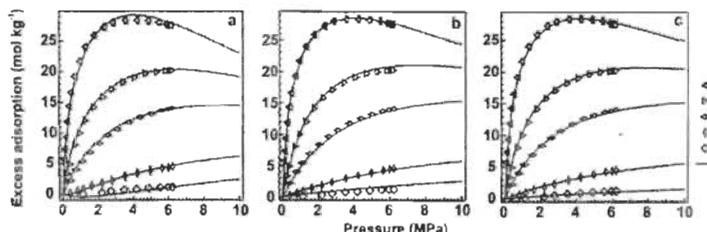


Fig. 3. Excess adsorption isotherms of hydrogen on MOF-5 over a temperature range of 77–300 K using three theoretical models: (a) modified DA, (b) Unilan, and (c) MPTA-MDP. Vertical bars in the symbol are the experimental error (~2% of excess adsorption). Experimental data from Zhou et al. [40].

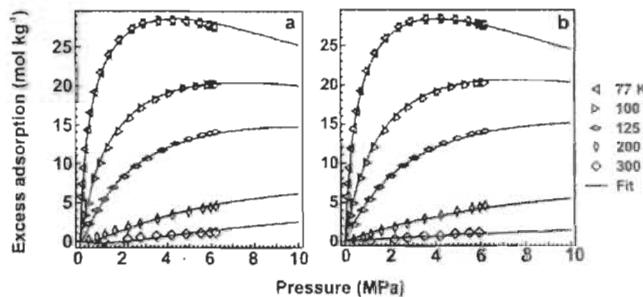


Fig. 4. Excess adsorption isotherms of hydrogen on MOF-5 over a temperature range of 77–300 K and the effect of variation of the pore heterogeneity parameter for (a) modified DA model and (b) MPTA-MDP model. Vertical bars in the symbol are the experimental error (~2% of excess adsorption). Experimental data from Zhou et al. [40].

* DOI of original article: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2013.11.020>.

* Corresponding author. Tel.: +1 819 376 5011x4463; fax: +1 819 376 5164.

E-mail address: egc.dundar@uqtr.ca (E. Dundar).

0378-3812/\$ - see front matter © 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2014.01.040>

Supplementary information

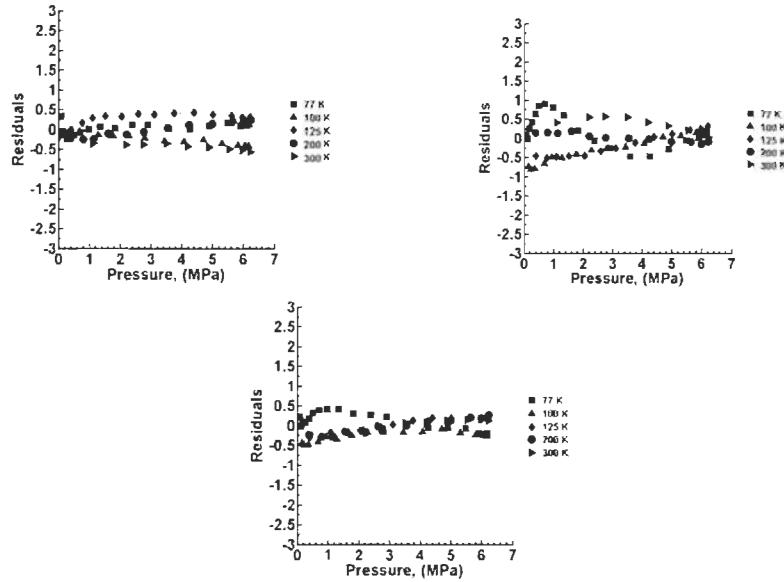


Figure S1. Residuals from each fitted model for MOF-5 adsorbent: (clockwise) Unilan, modified DA model, and MPTA using MDP.

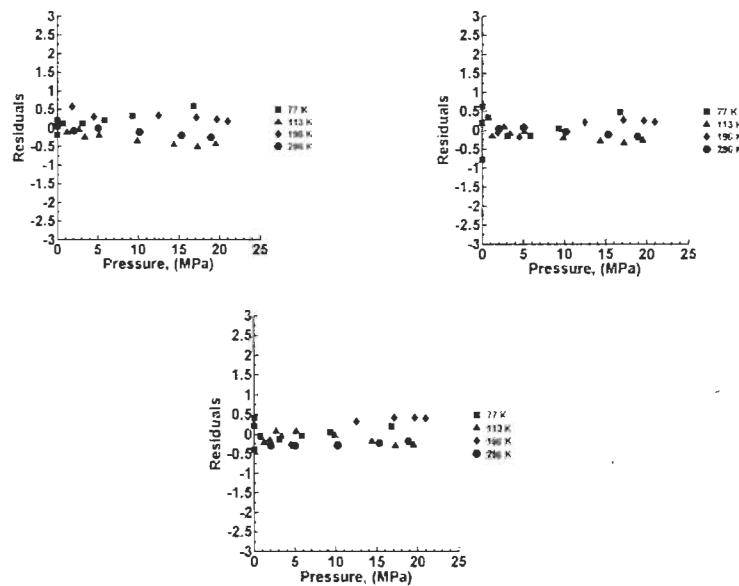


Figure S2. Residuals from each fitted model for Cu-BTC adsorbent: (clockwise) Unilan, modified DA model, and MPTA-MDP.

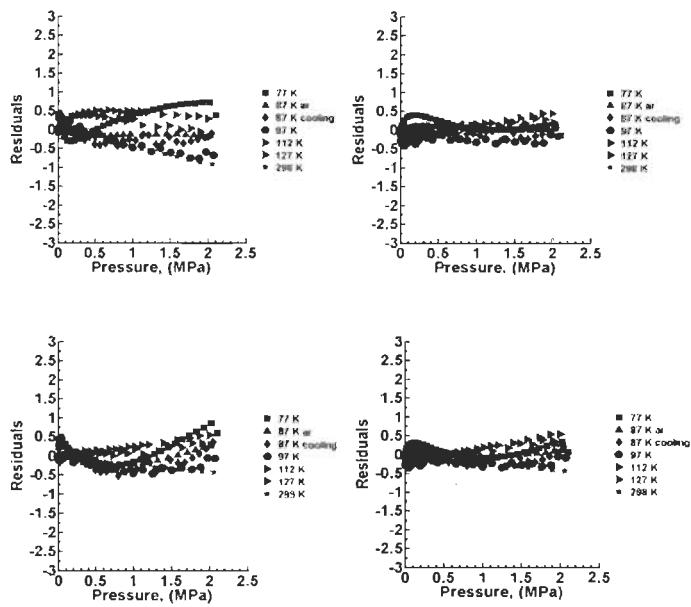


Figure S3. Residuals from each fitted model for MIL-101 adsorbent: (clockwise) Unilan, modified DA model, MPTA –MDP with four fitting parameters and MPTA – MDP with three fitting parameters.

Article 3

"Potential theory for prediction of high-pressure gas mixture adsorption on activated carbon and MOFs"

Article soumis pour publication dans la revue *Separation and Purification Technology* le 4 décembre 2013 et accepté avec révisions le 2 mai 2014.

La compréhension fondamentale de l'adsorption à haute pression de mélanges de gaz est nécessaire entre autres pour des applications telles que la séquestration du dioxyde de carbone et les procédés de stockage d'énergie (gaz naturel et hydrogène). Dans cet article, nous présentons une étude détaillée des capacités du modèle MPTA à prédire les données expérimentales d'adsorption en excès de mélanges binaires et ternaires de dioxyde de carbone, de méthane et d'azote, à partir des données d'adsorption en excès de chaque gaz pur sur du charbon activé et sur des composés organo-métalliques (MOFs). Entre autres, cette étude nous a permis de constater qu'à 298 K, le MPTA est en mesure d'offrir de très bonnes prédictions pour les mélanges CO₂/CH₄ et CO₂/N₂ jusqu'à 6 MPa sur le charbon activé Norit R1. Par contre, l'augmentation de la teneur en dioxyde de carbone, lorsque l'équilibre est au-dessous de la température critique de ce gaz, est susceptible de provoquer des fluctuations et des écarts dans les prédictions pour les deux mélanges binaires à mesure que la pression augmente au-dessus d'environ 3 MPa. Ceci est probablement dû à des augmentations drastiques de densité du mélange dû à une possibilité de changement de phase du dioxyde de carbone, causant des irrégularités dans la convergence des itérations de la méthode numérique utilisée. Par ailleurs, la grande sélectivité du dioxyde de carbone due à son fort moment quadripolaire est bien prédictive par le MPTA, que ce soit sur le charbon activé ou sur les MOFs.

POTENTIAL THEORY FOR PREDICTION OF HIGH-PRESSURE GAS MIXTURE ADSORPTION ON ACTIVATED CARBON AND MOFS

Dundar, E.⁵, Zacharia, R., Chahine, R. and Bénard, P.

Hydrogen Research Institute, Université du Québec à Trois-Rivières, (P.O. Box 500), Trois-Rivières, Québec, G9A 5H7, Canada

Ege.Dundar@uqtr.ca, Renju.Zacharia@uqtr.ca, Richard.Chahine@uqtr.ca, Pierre.Benard@uqtr.ca

Abstract

While selective adsorption of carbon dioxide has recently attracted special interest due to concerns over greenhouse emissions, separation of methane from its mixtures with carbon dioxide and nitrogen is a key operation for biogas and natural gas enrichment. Herein we present a detailed study of the multicomponent potential theory of adsorption's (MPTA) capabilities to predict published experimental adsorption data of binary and ternary mixtures of carbon dioxide, methane and nitrogen from each gas' pure component adsorption data on activated carbons Norit R1 and Calgon F-400 and on the metal-organic frameworks (MOFs) MOF-508b and MOF-5. It is observed that at temperatures below its critical temperature (304 K), and pressures in the vicinity of its critical pressure (7.37 MPa), carbon dioxide content in the binary mixtures adsorbed on Norit R1 has significant influence on the accuracy of MPTA's predictions, as sharp mixture density increases due to possible carbon dioxide phase changes cause convergence difficulties in the model's numerical iterations. This phenomenon is not observed in the studied ternary mixtures' case. Here, discrepancies are rather attributed to the inherent limitations of using four adjustable parameters to describe multicomponent adsorption at high pressure, and to the additive errors associated with the volumetric experimental measurement technique. Carbon dioxide's high selectivity due to its strong quadrupole moment is well predicted by the MPTA, on activated carbon as well as on MOFs.

⁵ Corresponding Author: Tel.: 819-376-5011 ext.3432; fax 819-376-5164, E-mail address: Ege.Dundar@uqtr.ca

1. Introduction

Selective adsorption of certain gases from gaseous mixtures forms the fundamental basis of several industrial gas separation and purification processes, such as pressure swing adsorption (PSA) and temperature swing adsorption (TSA) [1, 2]. These processes make use of the different adsorption affinities exerted by each component in a gas mixture to an adsorbent material like activated carbon, porous alumina or zeolite, for various applications such as the design of heterogeneous chemical reactors and removal of low-concentration impurities and pollutants from fluid streams [3, 4]. The discovery of metal-organic frameworks (MOFs), a novel class of extended network materials whose pore size and functionality can be tailored for specific applications, has a significant impact in separation/purification since an endless number of these materials' properties can readily be adapted to the requirements of the mixtures they are combined with [5].

Selection of a sorbent material for separation and purification applications and tuning of the process parameters depend ultimately on the sorption uptake, selectivity, kinetics, and isosteric heats of adsorption of gas mixtures. In order to properly choose the optimal adsorbent for specific separation purposes, rather than experimentally measuring adsorption equilibria which can be cumbersome and time consuming, theoretical models using published experimental data are often used to predict adsorption isotherms and screen different adsorptive materials [6]. However, although multicomponent gas adsorption data on activated carbon and high-quality single-component gas adsorption data on MOFs are easily found in the literature [7-9], experimental data on the direct separation of multicomponent gas adsorption on MOFs are rather scarce [10]. Hence, the most convenient approach for studying gas mixture adsorption on MOFs is to develop theoretical adsorption models that fit available experimental single-component data, which can then be extended in an easy and reliable manner to multicomponent adsorption systems [3, 11]. Theoretical approaches to understanding and predicting adsorption range from simple empirical correlations like the Langmuir or Toth equations [12], to computationally intensive methods grounded in statistical mechanics, such as the density functional theory (DFT) [13]. One of the most commonly used models for predicting multicomponent adsorption equilibria is the ideal adsorption solution theory (IAST) proposed by Myers and Prausnitz or its modified version for real gases, the real adsorbed solution theory (RAST) [14]. In IAST, both the adsorbed and bulk

phases are assumed to be ideal, and the model attempts to describe adsorption looking only at its thermodynamic aspects while ignoring the molecular interactions in the adsorbed layer. Since in many industrial cases the mixtures are complex, and involve pressures or temperatures that deviate from ideality, this approach can in some cases lack accuracy [3, 15]. RAST can be used in the case of non-ideal mixtures but the model loses its predictive nature since it needs to be fitted to binary data by use of a bulk phase activity coefficient model, which would not appropriately describe the adsorbed phase of the mixture [16-18]. The vacancy solution theory (VST) [19] and corrected Langmuir model [20] have had some success for studying non-ideal mixture adsorption. While VST predicts binary and ternary mixture adsorption reasonably well, the pressure ranges in which it can be used are rather narrow [19, 21], and the corrected Langmuir model is not able to predict adsorption at high pressures accurately [22]. Finally, although computational methods like DFT and the grand canonical Monte-Carlo (GCMC) simulations are very rigorous, they are also computationally demanding and require significant resources to implement [11, 23]. An alternative thermodynamic approach for modeling real gas mixture adsorption is the multicomponent potential theory of adsorption (MPTA) [4, 16, 22, 24]. The MPTA is an approach that is less sophisticated than the DFT and GCMC methods, but that better describes the particular physical peculiarities of the studied systems than the Langmuir-type models [22]. The MPTA has been previously used to model experimental adsorption isotherms of a variety of pure supercritical gases like methane, nitrogen, carbon dioxide, argon and the mixtures of these gases [4, 16, 22]. Bjorner *et al* have recently applied the MPTA for prediction of the adsorption equilibria of several associating binary mixtures on industrial adsorbents [15] while Bartholdy *et al* have compared MPTA's performance to that of the IAST and multicomponent Langmuir theories for prediction of multicomponent adsorption on various solids, with an emphasis on polar systems [3]. To encompass wider temperature ranges for the modeling of supercritical hydrogen, the Dubinin-Radushkevich-Astakhov (DRA) potential often used with the original MPTA was modified by the addition of a temperature-dependent parameter to form the so-called modified Dubinin potential (MDP) [11]. This extended model has shown to accurately predict the excess adsorption data of not only hydrogen/AX-21, but also of nitrogen/CO-34 and methane/CNS-201 for wide temperature ranges (60 – 298 K, 153 - 298 K and 233 – 333 K, respectively). A crucial advantage of MPTA is its ability to accurately predict excess adsorption of various gases on adsorbents with few fitting parameters due to the use of the same equation of state for both the bulk and the adsorbed phases [16]. Nevertheless, the application of MPTA to predict adsorption isotherms on MOFs is challenging due to these materials' unique pore structure characterized by rigid frameworks, narrow pore size distribution and restricted pore

heterogeneity. In fact, in a recent study, Dundar *et al* [25] compared MPTA's performance to fit the experimental adsorption isotherms of hydrogen on three prototypical MOFs: MOF-5, Cu-BTC and MIL-101, with widely different pore size distributions and pore widths. They found that hydrogen adsorption isotherms in MOFs with narrow pores and more heterogeneous pore size distribution, such as Cu-BTC and MIL-101 for which the predominant mechanism of adsorption is pore volume filling can very well be described by MPTA. On the other hand, hydrogen adsorption in MOFs with wider pores and a homogeneous pore size distribution such as MOF-5 follows a simpler monolayer-type filling, and is comparatively less accurately described by MPTA. Although this is true at cryogenic temperatures, for temperature ranges above 60 K hydrogen excess adsorption isotherms on MOF-5 are very well described by the MPTA [25].

In this work, we use MPTA to predict the adsorption isotherms of gas mixtures containing carbon dioxide, methane and nitrogen on Norit R1 and Calgon F-400 activated carbons, and MOF-508b and MOF-5 metal-organic frameworks. To our knowledge, the use of MPTA for multicomponent adsorption prediction on MOFs is done for the first time [3, 4, 15, 16, 22, 26-29]. The experimental data required for the modeling is adapted from published literature. MPTA is particularly disposed for modeling real gas mixture adsorption as it can accurately predict multicomponent adsorption behavior from pure gas experimental data [16, 22, 27]. Parameters obtained from the modeling of excess mixture adsorption isotherms on MOFs are compared with those obtained for similar mixtures on the activated carbon adsorbents used in the separation and purification industry. Influence of different pore structures and heterogeneity of adsorbents on model predictions is discussed. Emphasis is put on carbon dioxide content's influence, especially in subcritical conditions, on MPTA's excess adsorption isotherm predictions. The equations of state (EOSs) used in this work for carbon dioxide, methane, nitrogen, and their mixtures are the ones included in NIST's thermodynamic property database (REFPROP [30]). For mixtures, the default mixing rules implemented in REFPROP were used.

2. Description of the MPTA

The MPTA is a thermodynamic approach developed by Shapiro and Stenby [16] to model both single-component real gas adsorption and real gas mixture adsorption in terms of pure gas experimental data. Originating from Polanyi's potential theory of adsorption [24], it considers the adsorbate as a distributed fluid subjected to an external attractive potential field $\varepsilon(z)$ of the adsorbent. This potential which describes the fluid-solid interactions between the adsorbate and

the adsorbent drives the physisorption. The magnitude of adsorption potential is assumed to depend only on the adsorbate's position in the porous space, and is independent of other molecules within the field, including those already adsorbed [24]. The fundamental basis of predicting sorption characteristics using MPTA is the calculation of the fluid's thermodynamic properties in the presence of the potential; by doing so, the effects introduced by the microporous materials are accounted for. The bulk phase gas, characterized by a uniform gas density ρ_B , is described using a real gas EOS while the adsorbed phase and all its thermodynamic properties, such as density, fugacity, pressure, and compressibility factor are functions of the potential $\varepsilon(z)$ [11]. The equilibrium between the bulk phase gas and the adsorbed phase at a given temperature and pressure can be expressed by including a perturbation term in the chemical potential of the bulk phase gas [22]. In the case of an N -component mixture, we assume that the i th component is subjected to the adsorption potential $\varepsilon_i(z)$. Since these potentials vary from one component to another due to the different interaction forces with the solid, the equilibrium state of the mixture within the potential field is described by the system of equations for the chemical potentials μ_i :

$$\mu_i(x(z), \rho(z)) - \varepsilon_i(z) = \mu_{Bi}(x_B, \rho_B) \quad (1)$$

where $i = [1, \dots, N]$, subscript B represents the bulk gas phase, and notation $x(z)$, $\rho(z)$ is used to emphasize that the properties in the adsorbed phase depend on volume element z . Although z can also be interpreted as the distance from an adsorbent surface [15, 16], in the theory of volume filling of micropores (TVFM) which we base our work on, it takes a meaning of volume [3, 4, 16, 22, 31]. For a given gaseous bulk phase condition ρ_B , all thermodynamic properties of the adsorbed phase corresponding to each micropore volume z are uniquely determined by Eq. 1. If put in a more convenient form in terms of the respective fugacities, Eq.1 becomes:

$$f_i(x(z), \rho(z)) = f_{Bi}(x_B, \rho_B) \exp\left(\frac{\varepsilon_i(z)}{RT}\right) \quad (2)$$

where $f_i(x(z), \rho(z))$ is the fugacity of i th component in the adsorbed phase, $f_{Bi}(x_B, \rho_B)$ is its fugacity in the bulk phase, R is the universal gas constant, and T is the equilibrium temperature. The fluid-solid interactions in Eq.1 are described using potential functions, such as the Dubinin-Radushkevich-Astakhov (DRA) potential [22, 32], or the 10-4-3 Steele potential [11, 22, 33]. In

this work we use the former, since it is easy to implement and it has been used successfully for predicting adsorption on many activated carbons and MOFs [11, 22]. DRA potentials are semi-empirical potentials based on Dubinin's theory of TVFM which take into account the heterogeneity of adsorbent materials, and allow the calculation of the adsorption behavior of real gases and vapors. They can be expressed in a generalized form as a relationship between the porous volume z and the adsorption potential ε given by [12, 16]:

$$z = z_0 \exp \left[- \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \right)^\beta \right]. \quad (3)$$

Although it was initially considered to be purely empirical, Ruthven [21] and Bénard [34] were able to give some theoretical significance to this relation. As was stated earlier, variable z in Eq. 3 takes on a meaning of volume, representing the fraction of adsorbed volume with a given adsorption potential ε [22]. Parameters ε_0 and z_0 in Eq. 3 represent, respectively, the characteristic energy of adsorption, which quantifies the fluid-solid interaction forces between the gas and the adsorbent, and the adsorbent's limiting micropore volume. The latter can be interpreted as the maximum volume of the pore significantly contributing to adsorption [11]. These two parameters are usually adjusted with respect to experimental adsorption isotherms [16, 22]. Parameter β is a measure of the heterogeneity of the microporous material. We use $\beta = 2$, as used widely in literature for activated carbon, but it can go up to 7 for other microporous solids [35].

In the original version of the Dubinin theory, the vapor pressure is related to the adsorption potential as:

$$\varepsilon = RT \ln \left(\frac{P_0}{P_B} \right), \quad (4)$$

where P_0 is the vapor pressure of the pure component at equilibrium temperature T and P_B is the bulk pressure. Eq. 4 is basically a simplified form of Eq. 2 if we consider that the properties of the adsorbate are equal to their saturation values and remain constant over the whole porous volume [22]. To obtain Eq. 4 from Eq. 2 one also should assume that the adsorbed and bulk phases behave ideally. These simplifications were carried out in order to overcome cumbersome calculations encountered in the original Polanyi theory [22, 36] and represent a key difference between the MPTA and other pore-volume filling models based on Dubinin's theory, such as the DA model and its modified form [37, 38]. In effect, since for a multicomponent mixture there is

no direct way of simplifying Eq. 2, no similar simplifications can be made. Also, unlike the original Dubinin theory which should, strictly speaking, be only applicable to pure gases below their critical temperatures, the MPTA can be applied to systems involving gases/liquids, pure fluids/fluid mixtures and subcritical/supercritical conditions. For an N -component mixture, each component is affected by its own adsorption potential ε_i which depends on z in the form [22]:

$$\varepsilon_i(z) = \varepsilon_{0i} \left(\ln \left[\frac{z_0}{z} \right] \right)^{1/\beta}, \quad (5)$$

With the MPTA model, considering a mixture of N components adsorbed on a common adsorbent, the number of fitting parameters to be adjusted to experimental excess adsorption data is $N + 1$: N adsorption potentials and one common adsorption volume z_0 . In this work, we did not let the heterogeneity parameter β vary, but constrained it at a fixed value of 2 in all calculations. To facilitate the calculation of excess adsorption $n_{ex,i}$, the difference between the adsorbed density and the bulk density is integrated over the whole porous space of the adsorbent:

$$n_{ex,i} = \int_0^{z_0} (\rho(z)x_i(z) - \rho_B x_{Bi}) dz \quad (6)$$

In the limit when z approaches z_0 , ε_0 becomes 0 and the thermodynamic properties of the adsorbed phase approach those of the bulk phase. For a given bulk state density described by an appropriate EOS, we solve the system of Eqs. 2, 5, and 6 numerically using Newton-Raphson iterations to calculate excess adsorption [16]. Total excess adsorption is given by:

$$n_{ex} = \sum_{i=1}^N n_{ex,i} \quad (7)$$

The mole fractions x_i of the i th component in the adsorbate are given by [4]:

$$x_i = \frac{n_{ex,i}}{n_{ex}} \quad (8)$$

3. Results and discussion

Analysis of model performance. The performance of the MPTA model for predicting mixture excess adsorption on various microporous adsorbents is evaluated by comparing the quality of its fits to experimental adsorption data on activated carbons Norit R1 and Calgon F-400, and MOFs MOF-508b and MOF-5, available in previously published literature.

Standard curve fitting techniques involve minimizing the sum of the weighted squares (or the weighted residuals) between the measured data $y(t_i)$ (here $n_{ex}(P)$) and the curve fit function $\hat{y}(\mathbf{t}_i; \mathbf{p})$, where \mathbf{t} is a vector of independent variables, \mathbf{p} is a vector of n parameters, and the curve fit function is the MPTA model. A traditional way of analyzing how good the fitting has proceeded is to compare the sum of the weighted squares of errors between the measured isotherm data and curve-fit results, i.e., the standard error in the so-called *chi square* criterion. The accuracy of the model's isotherm predictions is thus measured by the standard error of the estimate σ_{EST} :

$$\sigma_{EST} = \sqrt{\frac{\sum(Y_{EST} - Y_{EXP})^2}{N}} \quad (9)$$

where Y_{EST} is the value estimated by the model, Y_{EXP} is the experimental adsorption value and N is the number of experimental points⁶. Non-linear fitting was carried out using the Levenberg-Marquardt algorithm implemented in the MATLAB R2012b software. Mathematical details of this technique can be found in [39]. The termination tolerance, a specified positive scalar value, on both the residual sum of squares and on the estimated parameters was set to 1×10^{-8} and the maximum number of iterations allowed was set to 100. Iterations continue until estimates are within the termination tolerance or the maximum number of iterations is reached [40]. Once the optimal curve-fit parameters \mathbf{p}_{fit} are determined, the parameter statistics are computed for the converged solution. Model parameter uncertainties are expressed using each parameter's absolute

⁶ In some sections of this work, slightly different error estimations used by various authors (absolute average deviations or mean absolute deviations) are calculated in order to facilitate comparison of results.

standard error (*SE*) and are also expressed in relative standard uncertainty (*RSU*), so as to facilitate a comparison between mixture prediction results. *RSU* is given by:

$$RSU = \frac{SE}{PARAMETER\ VALUE} \quad (10)$$

The *RSU* error in Eq.10 is an approximate standard error, which is a measure of how unexplained variability in the data propagates to variability in the solution. Accurate calculation of this requires the measurement error and is implemented in the Levenberg-Marquardt algorithm by means of a weighing matrix.

3.1 Activated carbons

3.1.1 Norit R1

The adsorption properties of binary mixtures of CO₂/CH₄, CO₂/N₂ and ternary mixtures of CO₂/CH₄/N₂ on the activated carbon Norit R1 were studied. The mixtures' molar percentage compositions correspond to the experimental data reported in Ref. [41] and are presented in Table 1.

Table 1. Binary and ternary mixture compositions in molar percentages of carbon dioxide, methane and nitrogen on Norit R1 activated carbon. Experimental data from Dreisbach *et al* [41].

Mixture no	CO ₂ /CH ₄ composition	Mixture no	CO ₂ /N ₂ composition	Mixture no	CO ₂ /CH ₄ /N ₂ composition
N1	CO ₂ (5 %)	N4	CO ₂ (20 %),	N7	CH ₄ (48%), CO ₂ (8 %), N ₂ (44 %)
N2	CO ₂ (45 %)	N5	CO ₂ (50 %)	N8	CH ₄ (70%), CO ₂ (14%), N ₂ (16 %)
N3	CO ₂ (80 %)	N6	CO ₂ (85 %)	N9	CH ₄ (50 %), CO ₂ (20%), N ₂ (30 %)
				N10	CH ₄ (34 %), CO ₂ (28 %), N ₂ (38%)
				N11	CH ₄ (53%), CO ₂ (36 %), N ₂ (11%)

In the left panels of FIGs. 1, 2 and 3, we show results of simultaneous fits obtained with the MPTA model to experimental excess adsorption isotherms of pure CH₄, CO₂ and N₂ at 298 K. From each of these pure gas fits the corresponding MPTA parameters $\varepsilon_{CH_4}(z)$, $\varepsilon_{CO_2}(z)$, $\varepsilon_{N_2}(z)$ and z_0 are obtained. Values for these parameters for the CO₂/CH₄, CO₂/N₂ and CO₂/CH₄/N₂ mixtures are given in Table 2. The right panels of FIGs. 1 and 2 and center and right panels of FIG. 3 show the mixture excess adsorption isotherms predicted using these parameters. The right panel of FIG. 1 compares MPTA's prediction of the CO₂/CH₄ isotherms with those of the Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST) [3, 14] and multicomponent Langmuir theoretical models [3, 12], while Section 3.3 discusses the performance of the three models for this mixture on each of the studied adsorbents. Standard errors of the estimate for the CO₂/CH₄, CO₂/N₂ and CO₂/N₂/CH₄ mixtures obtained for MPTA are shown in Table 3. For the CO₂/CH₄ mixture in FIG. 1, the overall fit to the experimental data is very good, although slight deviations are noticeable at higher pressure for concentrations containing increasing amounts of carbon dioxide. The same observation can be made for the CO₂/N₂ mixture in FIG. 2, specifically for the isotherm containing 85 % carbon dioxide. In the case of CO₂/N₂, we observe that the predicted high-pressure isotherm oscillates about the experimental data when the computations are performed with 85 % carbon dioxide in the bulk phase. These inconsistencies are attributed to the fact that when modeling mixtures containing high molar compositions of carbon dioxide, the local effective pressure is such that composition close to the micropore wall reaches nearly 100 % carbon dioxide and that of nitrogen decreases to 0 %, resulting in physically unrealistic values as iteration outputs. It follows that a decreased accuracy (σ_{EST}) is observed in Table 3 when high-pressure adsorption data for mixtures containing increasing amounts of carbon dioxide are fitted. This problem can eventually be solved by programming additional functions which would appropriately treat molar fractions when they are too close to compositional extremities.

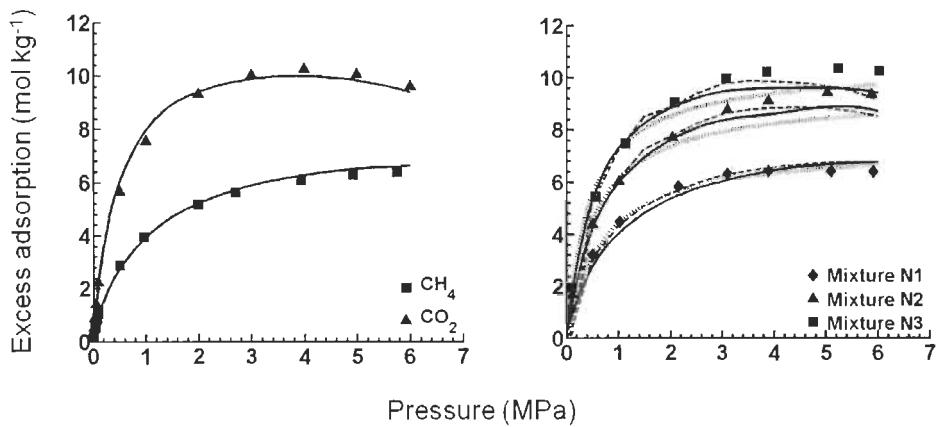


FIG.1. Excess adsorption isotherms on Norit R1 Extra activated carbon at 298 K: (left) fit of pure CO₂ and CH₄ gases correlated with the MPTA model to a common capacity porous volume parameter z_0 and adsorbate-adsorbent specific parameters $\varepsilon_{CO_2}(z)$ and $\varepsilon_{CH_4}(z)$; (right) different concentrations of a CO₂/CH₄ mixture modeled using parameters obtained with the fit of the pure gases. Black solid lines: MPTA; Red dashed lines: IAST; Blue dotted lines: multicomponent Langmuir. Experimental data from [41]. The mixture compositions referred to by a letter followed by a number (i.e., N1) are detailed in Table 1.

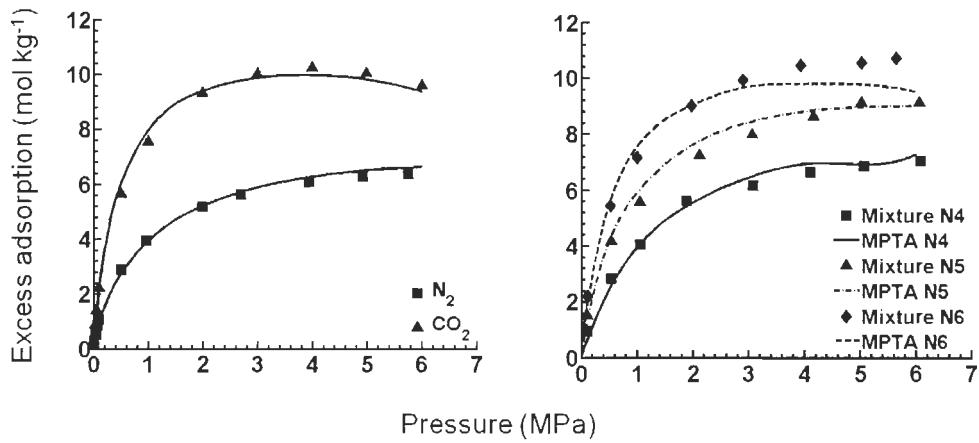


FIG.2. Excess adsorption isotherms on Norit R1 Extra activated carbon at 298 K: (left) fit of pure CO₂ and N₂ gases correlated to a common capacity porous volume parameter z_0 and adsorbate-adsorbent specific parameters $\varepsilon_{CO_2}(z)$ and $\varepsilon_{N_2}(z)$; (right) different concentrations of a CO₂/N₂ mixture modeled using parameters obtained with the fit of the pure gases. Experimental data from [41]. The mixture compositions referred to by a letter followed by a number (i.e., N4) are detailed in Table 1.

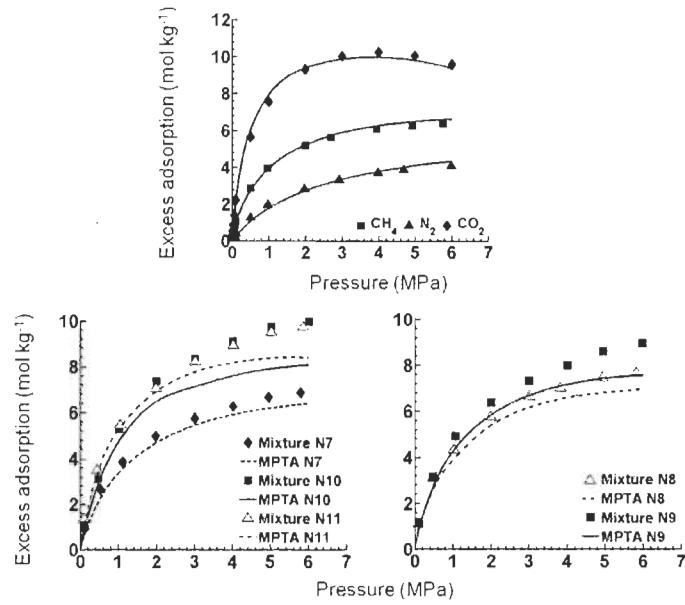


FIG.3. Excess adsorption isotherms on Norit R1 Extra activated carbon at 298 K: (**up**) fit of pure CH_4 , N_2 and CO_2 gases correlated to a common capacity porous volume parameter z_0 and adsorbate-adsorbent specific parameters $\varepsilon_{\text{CH}_4}(z)$, $\varepsilon_{\text{N}_2}(z)$ and $\varepsilon_{\text{CO}_2}(z)$; (**left**) and (**right**) different concentrations of a $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{CO}_2$ mixture modeled using parameters obtained with the fit of the pure gases. Experimental data from Dreisbach *et al* [41]. The mixture compositions referred to by a letter followed by a number (i.e., N7) are detailed in Table 1.

Table 2. MPTA model parameters for binary and ternary mixtures of CO₂, CH₄, and N₂ on Norit R1 activated carbon at 298 K. In the last column are the parameter values obtained by Monsalvo and Shapiro [4] for the same ternary mixture experimental data. Experimental data from Dreisbach *et al* [41].

Model	Binary	RSU	Binary	RSU	Ternary	RSU	Reference [4]
parameters	mixture		mixture		mixture		(SRK EOS)
	CO ₂ /CH ₄		CO ₂ /N ₂		CO ₂ /CH ₄ /N ₂		CO ₂ /CH ₄ /N ₂
$\varepsilon_{0,\text{CO}_2}$, J mol ⁻¹	7507 ± 247	0.03	7465 ± 270	0.04	7540 ± 237	0.03	7980
$\varepsilon_{0,\text{CH}_4}$, J mol ⁻¹	7611 ± 139	0.02	-	-	7632 ± 130	0.02	8143
$\varepsilon_{0,\text{N}_2}$, J mol ⁻¹	-	-	5850 ± 124	0.02	5888 ± 112	0.02	6328
z_0 , cm ³ g ⁻¹	0.411 ± 0.005	0.01	0.414 ± 0.006	0.01	0.410 ± 0.005	0.01	0.409

Table 3. Calculated standard errors of the estimate for different compositions of binary and ternary mixtures of CO₂, CH₄, and N₂ on Norit R1 activated carbon at 298 K. Experimental data from [41].

CO ₂ /CH ₄	σ _{EST}	CO ₂ /N ₂	σ _{EST}	CO ₂ /CH ₄ /N ₂	σ _{EST}
mixture	mol kg ⁻¹	mixture	mol kg ⁻¹	mixture	mol kg ⁻¹
isotherm		isotherm		isotherm	
pure CO ₂	0.227	pure CO ₂	0.225	pure CO ₂	0.230
pure CH ₄	0.151	-----	-----	pure CH ₄	0.146
-----	-----	pure N ₂	0.150	pure N ₂	0.144
N1	0.323	N4	0.261	N7	0.378
N2	0.397	N5	0.325	N8	0.497
N3	0.507	N6	0.515	N9	0.813
-----	-----	-----	-----	N10	1.230
-----	-----	-----	-----	N11	0.700
Total	0.416		0.376		0.781

It can be seen from the left and right panels of FIG. 3 that at lower pressures i.e., below ~1 MPa, the fit for all compositions of the ternary mixture on Norit R1 is satisfactory. However, although the prediction for the mixture containing 8 % molar carbon dioxide produces a very good fit to the experimental data for the entire range of pressure, predictions for mixtures containing increasing amounts of carbon dioxide deviate considerably at higher pressures. This increased deviation is likely due, for the most part, to the higher content of carbon dioxide (FIGs. 1 and 2). If a gas mixture containing a rich carbon dioxide composition is adsorbed at temperatures below the critical temperature (304 K) and in the vicinity of critical pressure (7.37 MPa), carbon dioxide undergoes a phase change (condensation), resulting in sharp changes in density as shown in FIG. 4. This drastic change in density causes unpredictability in the modeling of adsorption isotherms with MPTA because it makes the Newton-Raphson iterations' convergence more difficult in the calculation of the adsorbed phase's thermodynamic properties.

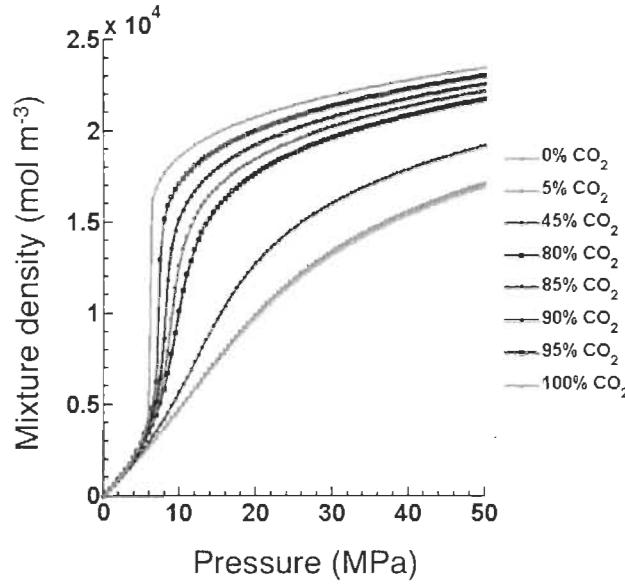


FIG.4. Density variation in a CO₂/CH₄ mixture for various molar percentages of CO₂ at 298 K. Thermodynamic data from NIST's REFPROP 9.1 application [30].

In Table 4 we compare the absolute average deviations (AAD) obtained in this work with those obtained by Monsalvo and Shapiro [4], who coupled the MPTA with the Soave-Redlich-Kwong (SRK) equation of state for the same experimental data on Norit R1. The MPTA parameters they obtained for this data are shown in the last column of Table 2. Monsalvo and Shapiro defined the absolute average deviation for the mole fraction AADx and absolute average deviation for the amount adsorbed AADn as:

$$AADx = \frac{100}{N_{exp}} \sum_{i=1}^{N_{exp}} |x_i^{exp} - x_i^{calc}| \quad (11)$$

and

$$AADn = \frac{100}{N_{exp}} \sum_{i=1}^{N_{exp}} \left| \frac{N_{ads}^{exp,i} - N_{ads}^{calc,i}}{N_{ads}^{exp,i}} \right| \quad (12)$$

where N_{exp} is the number of experimental data points, x_i^{exp} , x_i^{calc} , $N_{ads}^{exp,i}$ and $N_{ads}^{calc,i}$ are the experimental and calculated mole fractions, and the experimental and calculated number of moles in the adsorbed phase, respectively. The AADs for mixtures on Norit R1 obtained in this work and those obtained in [4] are comparable. Most of the mole fraction deviations are slightly better with the MPTA-NIST EOS used in this work, while CH_4/N_2 and $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$ mixtures obtain lower total adsorbed mole deviations with MPTA-SRK EOS.

Table 4. Comparison between absolute average deviations (AADx, AADn) obtained in this work and those obtained by Monsalvo and Shapiro [4] for CO_2 , CH_4 , and N_2 binary and ternary mixture excess adsorption predictions on Norit R1 activated carbon at 298 K. The main difference between the procedure adopted by [4] and this work is the equation of state: Monsalvo and Shapiro have used the SRK EOS while in this work NIST was used. Experimental data from [41].

Mixture	This work	This work	Reference [4]	Reference [4]
	AADx (%)	AADn (%)	AADx (%)	AADn (%)
CO_2/CH_4	5.75	6.80	4.20	7.39
CO_2/N_2	2.35	6.32	3.75	7.89
CH_4/N_2	1.70	5.93	2.52	4.45
$\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$	12.63	12.36	17.47	9.38
(CO_2) ^a				

^aThe deviation value obtained was for CO_2 and was the highest among the three gases.

Obtained AADx values for CH_4 and N_2 were 9.91% and 5.63% respectively.

3.1.2 Calgon F-400

The compositions of CO_2/CH_4 and CO_2/N_2 mixtures adsorbed on Calgon F-400 activated carbon are shown in Table 5, and corresponding excess adsorption isotherms are shown in FIGs. 5 and 6, respectively. Experimental data were measured at 318 K by Sudibandriyo *et al.* [42]. Similar to Norit R1, pure components' fits are presented on the left panels of FIGs. 5 and 6 while the

mixtures' adsorption predictions using the MPTA-fitted parameters are shown on the right panels. The parameters, derived from pure gas adsorption isotherms, are listed in Table 6. The standard errors of the estimate for these mixtures are shown in Table 7. In addition to MPTA's CO₂/CH₄ isotherm predictions, the right panel of FIG. 5 shows those of the IAST and multicomponent Langmuir models and the comparison of their performance is discussed in Section 3.3.

Table 5. Binary mixture compositions in molar percentages of carbon dioxide, methane and nitrogen on Calgon F-400 activated carbon. Experimental data from Sudibandriyo *et al.* [42].

Mixture no	CO ₂ /CH ₄ composition	Mixture no	CO ₂ /N ₂ composition
C1	CO ₂ (40 %)	C4	CO ₂ (40 %),
C2	CO ₂ (60 %)	C5	CO ₂ (60%)
C3	CO ₂ (80 %)	C6	CO ₂ (80 %)

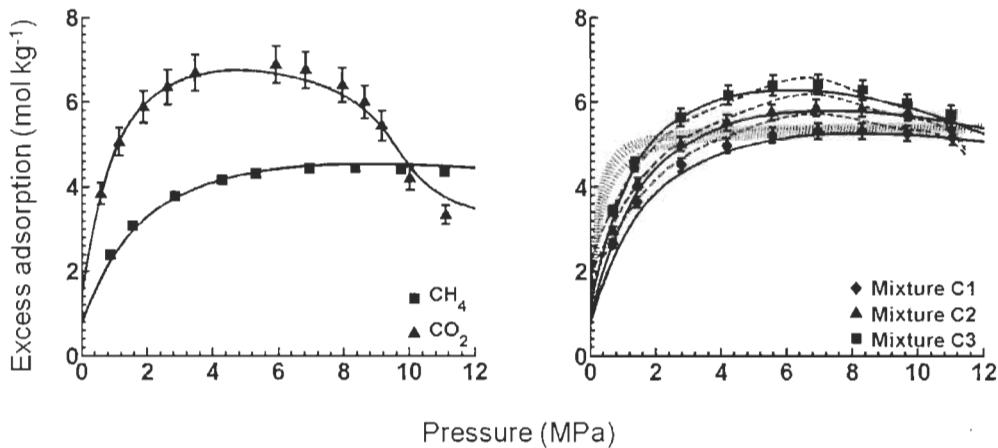


FIG.5. Excess adsorption isotherms of a CO₂/CH₄ mixture on Calgon F-400 activated carbon at 318 K. **(left)** fit of pure CO₂ and CH₄ gases correlated with the MPTA model to a common capacity porous volume parameter z_0 and adsorbate-adsorbent specific parameters $\varepsilon_{CO_2}(z)$ and $\varepsilon_{CH_4}(z)$ **(right)** different concentrations of a CO₂/CH₄ mixture modeled using parameters obtained with the fit of the pure gases. Black solid line: MPTA; Red dashed line: IAST; Blue dotted line: multicomponent Langmuir. Experimental data from [42]. The mixture compositions referred to by a letter followed by a number (i.e., C1) are detailed in Table 5.

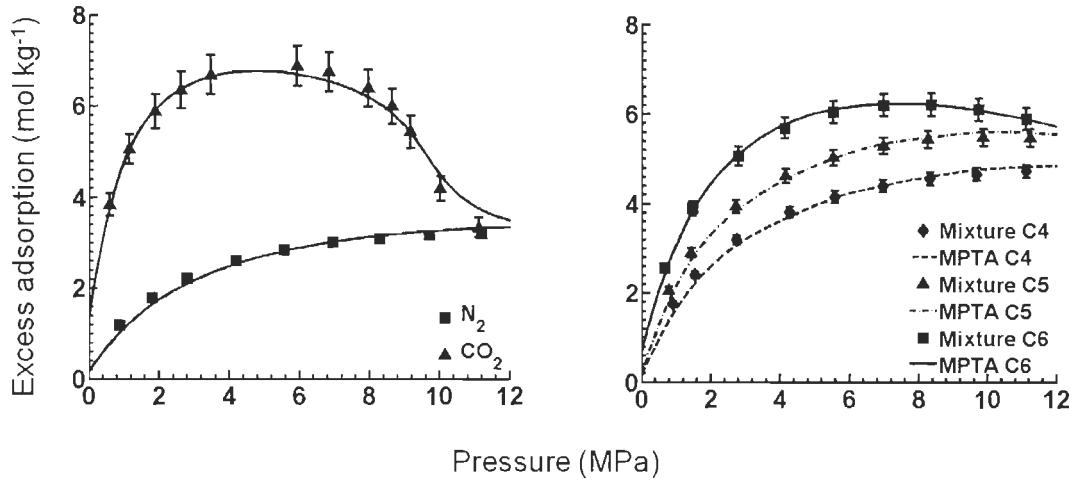


FIG.6. Excess adsorption isotherms of a CO₂/N₂ mixture on Calgon F-400 activated carbon at 318 K. **(left)** fit of pure CO₂ and N₂ gases correlated with the MPTA model to a common capacity porous volume parameter z_0 and adsorbate-adsorbent specific parameters $\varepsilon_{CO_2}(z)$ and $\varepsilon_{CH_4}(z)$ **(right)** different concentrations of a CO₂/N₂ mixture modeled using parameters obtained with the fit of the pure gases. The mixture compositions referred to by a letter followed by a number (i.e., C4) are detailed in Table 5. Experimental data from [42].

Table 6. MPTA model parameters for binary mixtures of CO₂, CH₄, and N₂ on Calgon F-400 activated carbon at 318 K. Experimental data from [42].

Model	Binary	RSU	Binary	RSU
parameters	mixture		mixture	
	CO ₂ /CH ₄		CO ₂ /N ₂	
ε_{0,CO_2} , J mol ⁻¹	7781 ± 305	0.04	7665 ± 287	0.04
ε_{0,CH_4} , J mol ⁻¹	7738 ± 227	0.03		
ε_{0,N_2} , J mol ⁻¹			6064 ± 154	0.03
z_0 , cm ³ g ⁻¹	0.298 ± 0.005	0.02	0.300 ± 0.005	0.02

Table 7. Calculated standard errors of the estimate for different compositions of CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ mixtures on Calgon F-400 activated carbon at 318 K. Experimental data from [42]

CO ₂ /CH ₄ mixture isotherm	σ_{EST} mol kg^{-1}	CO ₂ /N ₂ mixture isotherm	σ_{EST} mol kg^{-1}
pure CO ₂	0.236	pure CO ₂	0.236
pure CH ₄	0.104		
		pure N ₂	0.110
C1	0.187	C4	0.124
C2	0.132	C5	0.120
C3	0.138	C6	0.072
Total	0.155		0.108

Among the mixtures shown in Table 5, the compositions of C1 and C3 are very similar to those of mixtures N2 and N3 adsorbed on Norit R1 activated carbon (Table 1). Likewise, compositions C5 and C6 are close to the contents of N5 and N6 respectively, which allows us to compare the standard errors of the estimate of similar mixtures at different temperatures. For CO₂/CH₄, the standard errors of the estimate for C1 and C3 are much lower, by 73 % and 67 % respectively, compared to those for N2 and N3. However, the uncertainty on the fitted parameters for mixtures on Calgon F-400 is slightly higher than that for the corresponding mixture on Norit R1. Same observations can be made when comparing C5 and C6 to N5 and N6, respectively. Also, as can be seen on Tables 3 and 7, for mixtures on Norit R1 at 298 K, the standard error of the estimate increases with increasing carbon dioxide content for both CO₂/CH₄ and CO₂/N₂, while on Calgon F-400 there is no such trend. In fact, except for mixture C3, the standard error of the estimate seems to decrease with increasing carbon dioxide content. Since both Norit R1 and Calgon F-400 adsorbents are activated carbon, and in principle do not show any significant differences in their pore structure [42], we consider the higher equilibrium temperature to be a major factor contributing to the reduction of discrepancy between MPTA's excess adsorption predictions on

these two activated carbons. This reinforces the hypothesis that below its critical temperature, a high content of carbon dioxide in the mixture combined with increasing pressure possibly causes it to undergo condensation, causing higher calculation errors.

MOFs

MOF-508b

Prediction of excess adsorption isotherms for equimolar mixtures of CO₂/CH₄, CO₂/N₂ and CO₂/CH₄/N₂ on MOF-508b, at 303, 323 and 343 K are compared with experimental data adapted from Bastin *et al* [43]. Pure carbon dioxide, methane and nitrogen excess adsorption isotherms fitted with the MPTA model on MOF-508b adsorbent are shown on FIG. 7. It can be seen that even though saturation is not reached at the low pressures investigated, MOF-508b has higher selectivity for carbon dioxide at 303 K than for the two other gases. However, it can also be observed that the difference between adsorbed quantities of the three gases decreases at higher equilibrium temperatures.

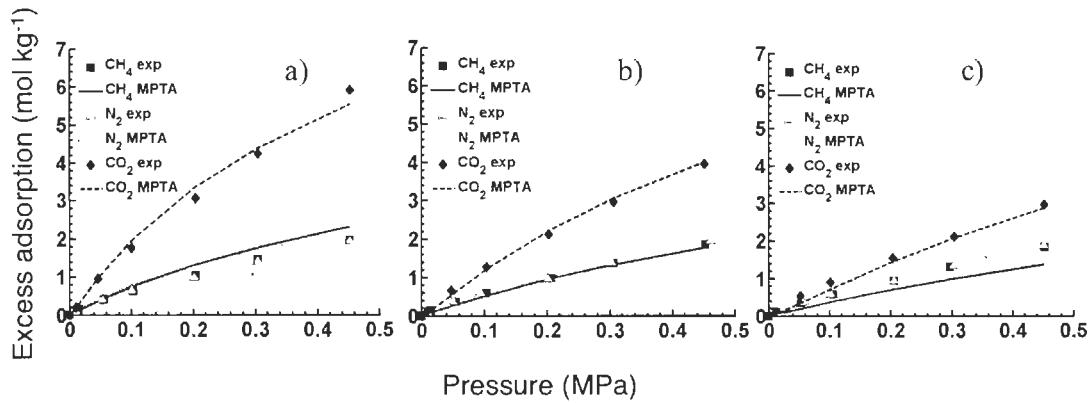


FIG.7. Excess adsorption isotherms of pure gases CO₂, CH₄ and N₂ on MOF-508b at a) 303 K, b) 323 K and c) 343 K. All isotherms were fitted simultaneously at all temperatures to obtain four fitting parameters. Experimental data from [43].

Table 8. Obtained MPTA model parameters from pure CO₂, CH₄ and N₂ adsorbed on MOF-508b adsorbent. Only one characteristic energy ε is used for each gas at all temperatures and one common capacity z_0 is used for all gases at all temperatures. Experimental data from [43].

MPTA model parameters	For all temperatures	RSU
$\varepsilon_{0,\text{CO}_2}$, J mol ⁻¹	7437 ± 170	0.02
$\varepsilon_{0,\text{CH}_4}$, J mol ⁻¹	7363 ± 158	0.02
$\varepsilon_{0,\text{N}_2}$, J mol ⁻¹	8160 ± 182	0.02
z_0 , cm ³ g ⁻¹	0.428 ± 0.02	0.05

Since MOF-508b's one-dimensional channels are large enough (4.0 x 4.0 Å) to neglect shape selectivity effects, the large quadrupolar moment and polarizability of carbon dioxide are thought to be the predominant causes of the difference in adsorption behavior [44]. As can be seen from FIG. 7, MPTA adequately predicts the pure isotherms at all three temperatures. Model parameters obtained for individual fits, i.e., the limiting porous volume z_0 and characteristic energy ε fitted to each isotherm (eighteen parameters) and those obtained when a single limiting porous volume z_0 is fitted at each temperature (12 parameters) are presented in the supplementary data (Tables S1 and S2, and FIGs. S1 and S2, respectively). We notice that although these predictions represent the pure components' isotherms more accurately, there is no advantage in using as many parameters for the prediction of mixtures. In effect, we found that the predictive capability of the model resulting from a simultaneous fit of all isotherms and yielding only four parameters (Table 8, FIG. 7) was largely sufficient for the prediction of the mixtures' adsorption at 303, 323 and 343 K, while using significantly less computational resources. Table 9 presents a comparison of the mean absolute deviations obtained in this work with those obtained by Barcia *et al.* [44]. In their work, the authors define the mean absolute deviation as:

$$\bar{\Delta}q = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sqrt{(q_{exp,i} - q_i)^2}, \quad (13)$$

where $q_{exp,i}$ and q_i are the values of the i th experimental uptake and the i th predicted uptake in mol kg^{-1} and N is the number of experimental data points. To predict the experimental excess adsorption isotherms, Barcia *et al.* used the Langmuir isotherm model which for all three components at all temperatures uses eighteen parameters, while for the same conditions MPTA uses only four parameters. As shown in Table 9, the Langmuir model is slightly more accurate than MPTA in predicting the experimental data, probably due to the much larger number of fit parameters used. However, it is thought that the gain in accuracy shown in Table 9 from the use of the Langmuir model is not significant enough when compared to the increased computational resources that would be required by the addition of fourteen parameters to the MPTA.

Table 9. Comparison between mean absolute deviations $\overline{\Delta q}$ obtained in this work and those obtained by Barcia et al [44] for pure, binary and ternary mixture excess adsorption predictions of CO_2 , CH_4 , and N_2 on MOF-508b. Experimental data from [43, 44]

isotherm	This work	Reference [44]
	$\overline{\Delta q}$, mol kg^{-1}	$\overline{\Delta q}$, mol kg^{-1}
CO_2	0.122	0.098
CH_4	0.167	0.084
N_2	0.146	0.098
CO_2/CH_4	0.084	0.028
CO_2/N_2	0.128	0.049
$\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$	0.131	0.059

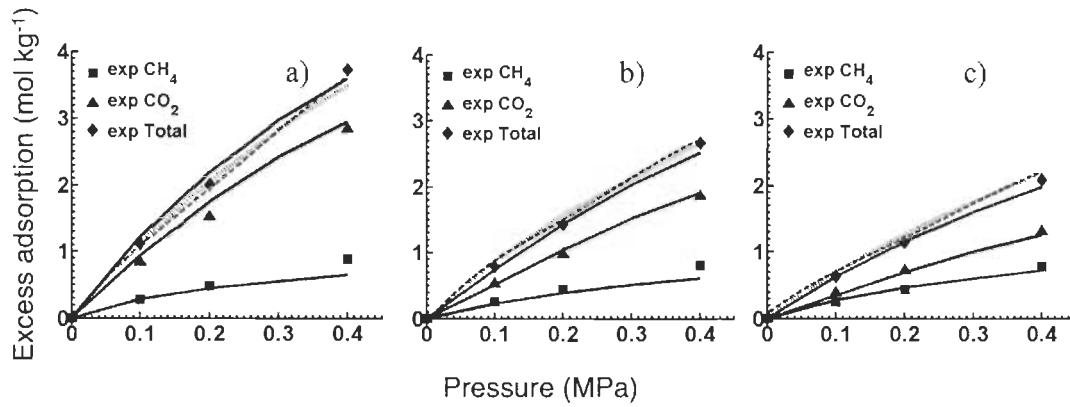


FIG.8. Excess adsorption isotherms of an equimolar CO_2/CH_4 mixture on MOF-508b at a) 303 K, b) 323 K and c) 343 K. Black solid lines: MPTA (predicted with $\varepsilon_{0,\text{CO}_2}$, $\varepsilon_{0,\text{CH}_4}$, and z_0 from Table 8 for all temperatures); Red dashed lines: IAST; Blue dotted lines: multicomponent Langmuir. Experimental data from [43].

Table 10. Calculated standard errors of the estimate for an equimolar CO_2/CH_4 mixture at 303, 323 and 343 K on MOF-508b adsorbent.

isotherm	303 K	323 K	343 K
	σ_{EST}	σ_{EST}	σ_{EST}
	mol kg^{-1}	mol kg^{-1}	mol kg^{-1}
CO_2	0.133	0.037	0.037
CH_4	0.124	0.103	0.037
Total Mixture	0.124	0.080	0.059

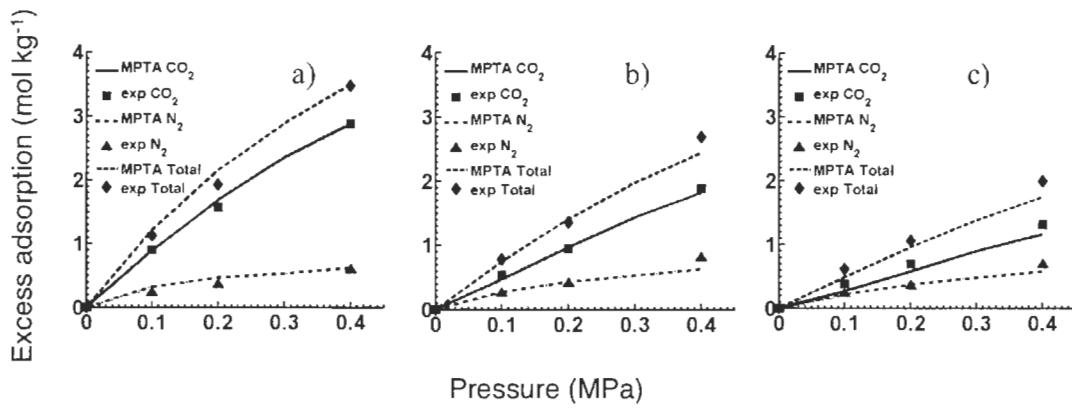


FIG.9. Excess adsorption isotherms of an equimolar CO_2/N_2 mixture on MOF- 508b at a) 303 K, b) 323 K and c) 343 K. Parameters used were $\varepsilon_{0,\text{CO}_2}$, $\varepsilon_{0,\text{N}_2}$, and z_0 from Table 8 for all temperatures. Experimental data from [43]

Table 11. Calculated standard errors of the estimate for an equimolar CO_2/N_2 mixture at 303, 323 and 343 K on MOF-508b adsorbent.

	303 K	323 K	343 K
isotherm	σ_{EST}	σ_{EST}	σ_{EST}
	mol kg^{-1}	mol kg^{-1}	mol kg^{-1}
CO_2	0.057	0.050	0.115
N_2	0.073	0.092	0.049
Total Mixture	0.119	0.129	0.152

FIGs. 8, 9 and 10 show excess adsorption isotherms for equimolar mixtures of CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 , and $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$, and their variations with temperature. In particular, FIG. 8 presents the MPTA,

IAST and multicomponent Langmuir models' predictions for total CO_2/CH_4 adsorption isotherms, and this comparison is discussed in Section 3.3. MPTA's prediction of the experimental data is satisfactory for all three mixtures, as shown by the low standard errors of the estimate in Tables 10, 11 and 12. In all cases, the main characteristics are the significant decrease of the carbon dioxide uptake with increasing temperature, and the relative insensitivity of the methane and nitrogen loadings towards temperature, commensurate with the hypothesis that the carbon dioxide quadrupole moment is a major factor in the separation of these gases from the respective mixtures [43, 44]. Although they are not significant, especially considering the very few parameters used in the MPTA model, some discrepancies are nonetheless present. As explained by Bjorner *et al* [15], this could be due to the use of a common micropore volume z_0 for adsorbates, which assumes an ideal case where the total volume of the micropores is equally accessible to all adsorbates, the same for all components and proportional to the true adsorbent volume. However, it is possible that the pore volume differs depending on the sorptive species, especially when adsorbates of widely different polarities and associative natures are considered [15]. Again, the carbon dioxide uptake is highly sensitive to temperature in the vicinity of its critical temperature, while the two other gases' uptake is not, which could be useful in the optimization of conditions for removal of carbon dioxide from natural gas/biogas [44].

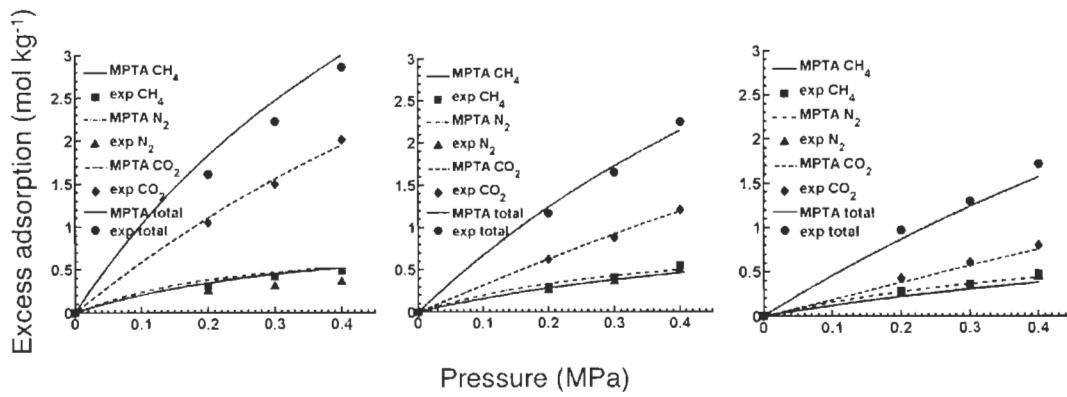


FIG.10. Excess adsorption isotherms of an equimolar $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{CO}_2$ mixture on MOF-508b at a) 303 K, b) 323 K and c) 343 K. Parameters used were $\varepsilon_{0,\text{CH}_4}$, $\varepsilon_{0,\text{CO}_2}$, $\varepsilon_{0,\text{N}_2}$, and z_0 from Table 8 for all temperatures. Experimental data from [43].

Table 12. Calculated standard errors of the estimate for an equimolar CH₄/N₂/CO₂ mixture at 303, 323 and 343 K on MOF-508b adsorbent.

	303 K	323 K	343 K
isotherm	σ_{EST}	σ_{EST}	σ_{EST}
	mol kg ⁻¹	mol kg ⁻¹	mol kg ⁻¹
CO ₂	0.050	0.024	0.066
CH ₄	0.028	0.049	0.035
N ₂	0.133	0.049	0.017
Total	0.178	0.074	0.098
Mixture			

3.2.2 MOF-5

For MOF-5, we studied excess adsorption isotherms of an equimolar mixture of CO₂/CH₄. The experimental data for pure carbon dioxide were obtained from Millward and Yaghi [45], while the data for pure methane were that obtained from GCMC simulations of Düren and Snurr [10]. Excess adsorption isotherms for pure carbon dioxide and methane on MOF-5 are presented on the left panel of FIG. 11. The resulting fit parameters are shown in Table 13. For the MPTA, IAST and multicomponent Langmuir models, the calculated selectivity is shown on the right side of FIG. 11 and discussed in the next section. Except for the very low pressure region (< 1 MPa), the MPTA predictions agree well with that of the GCMC calculations of Yang and Zhong [46]. They defined the selectivity for component A relative to component B as $S = (x_A/x_B)(y_B/y_A)$, where x_A and x_B are the mole fractions of components A and B in the adsorbed phase, respectively, while y_A and y_B are the mole fractions of components A and B in the bulk phase, respectively.

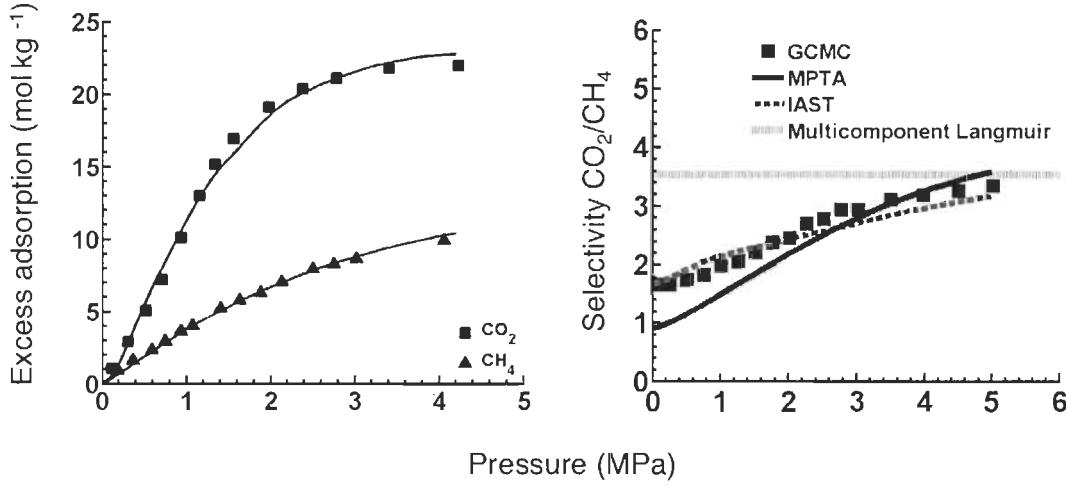


FIG.11. (left) Pure experimental carbon dioxide adsorption isotherm from Millward and Yaghi [45] and pure methane GCMC adsorption isotherm calculated by Düren and Snurr [10] on MOF-5 at 298 K. Solid lines are their predictions calculated by MPTA using ε_{0,CO_2} , ε_{0,CH_4} , and z_0 parameters from Table 13. **(right)** Selectivity for an equimolar CO_2/CH_4 mixture on MOF-5 at 298 K. Black solid line: MPTA; Red dashed line: IAST; Blue dotted line: multicomponent Langmuir. Experimental data from GCMC data from [46]

Table 13. MPTA model parameters for pure CO_2 and CH_4 with common capacity z_0 on MOF-5 adsorbent. Experimental and GCMC data from [45] and [10] respectively .

Model parameters	Mixture CO_2/CH_4	RSU
ε_{0,CO_2} , J mol⁻¹	4303 ± 108	0.03
ε_{0,CH_4} , J mol⁻¹	4564 ± 67	0.02
z_0 , cm³ g⁻¹	1.06 ± 0.014	0.01

Table 14. Standard errors of the estimate for pure CO₂ and CH₄ and for selectivity of CO₂ relative to CH₄ on MOF-5, calculated with MPTA at 298 K.

CO ₂ /CH ₄	σ_{EST}
mixture	mol kg ⁻¹
isotherm	
pure CO ₂	0.576
pure CH ₄	0.162
CO ₂ /CH ₄ selectivity	0.405

In MOF-5, the crystal structure is straightforward and homogeneous with large cubic pores [46, 47]. As a result, the packing effect that would favor the adsorption of methane's hydrogen molecules is insignificant in the pressure ranges studied here. The slight increase in carbon dioxide selectivity is due to electrostatic interactions between the carbon dioxide molecules and the framework of MOF-5 as well as between the carbon dioxide molecules, these interactions enhancing more carbon dioxide selectivity with increasing pressure [46]. However, as the Dubinin potential used in this implementation of MPTA does not specifically take into account electrostatic effects [4], this might have led to additional prediction errors encountered in this case (at low pressure). Standard errors of the estimate for pure carbon dioxide and methane isotherms calculated using parameters in Table 13, and for CO₂/CH₄ selectivity are presented in Table 14.

3.3 Theoretical model comparison for CO₂/CH₄ adsorption prediction

On FIGs. 1, 5, and 8, MPTA's adsorption isotherm predictions for varying compositions of CO₂/CH₄ are compared with those of the multicomponent Langmuir and IAST adsorption theories on Norit R1, Calgon F-400, and MOF-508b respectively, while FIG. 11 compares selectivity calculated for the same mixture on MOF-5. All three theories are predictive in nature, meaning that multicomponent adsorption can be predicted with parameters obtained, at a given temperature, from correlation of single gas/solid data [3]. FIG. 1 shows that all three models qualitatively provide a good fit for the CO₂/CH₄ mixture on Norit R1, although the multicomponent Langmuir model does not seem to be able to predict the maximum of the excess adsorption at 45% and 80% content in carbon dioxide and tends towards saturation, which is expected due to the model's conceptually simple nature and its behavior at high coverage [3]. In the case of Calgon F-400 activated carbon, presented on the right side of FIG. 5, the multicomponent Langmuir model does not correctly predict any of the three compositions of the mixture over the studied pressure range, while IAST tends to overestimate excess adsorption for the compositions containing 40% and 60% carbon dioxide. MPTA describes the adsorption behavior of the mixture very well for its three compositions over the whole range of pressure. Once again, the simplicity of the multicomponent Langmuir model and some of its assumptions like maximum creation of a monolayer and the use of the ideal equation of state to govern the gas mixture's thermodynamic properties are probably responsible for its inability to provide an adequate description of the CO₂/CH₄ mixture adsorption on this activated carbon. IAST's overestimations could be attributed to the deviation from ideality with increasing pressure and temperature conditions at adsorption equilibrium. FIG. 8 shows that all models appropriately describe the low pressure adsorption equilibria at the three studied temperatures, 303, 323 and 343 K on MOF-508b. However, on MOF-5, presented on the right side of FIG. 11, three distinct selectivity behaviors are observed for the equimolar mixture of CO₂/CH₄: multicomponent Langmuir's selectivity does not vary with pressure and has a value close to the GCMC data's selectivity calculation at high pressure [44]; MPTA underestimates the mixture's selectivity at low pressure but approaches the GCMC calculations around 2.5 MPa; IAST's selectivity calculations are the closest to the GCMC data, which is reported in literature as being one of the strengths of the model [3, 14]. Hence, in predicting adsorption of CO₂/CH₄ in the pressure and temperature conditions and adsorbents studied here, no model is the clear favorite. However, from the limited comparisons made in this work, MPTA and IAST globally perform better than the multicomponent Langmuir model, which agrees with Bartholdy et al's observations [3].

Influence of CO₂ content on adsorption prediction

Throughout the modeling presented in this work, it is obvious that modeling mixtures containing larger quantities of carbon dioxide in the subcritical régime using MPTA yields results with higher standard errors compared to those obtained with lower quantities of carbon dioxide. To examine the difficulties encountered in fitting adsorption data corresponding to these mixtures, we consider how carbon dioxide interacts with the adsorbents. Carbon dioxide possesses two characteristic properties which makes it interact with adsorbents in a way different from other gases. Firstly, carbon dioxide has a larger quadrupole moment and, to some extent, higher polarizability than methane or nitrogen (Table 15 taken from [44]).

Table 15. Physical properties of the molecules under study. Data from Barcia *et al* [26].

Physical property	CO ₂	CH ₄	N ₂
Kinetic diameter (Å)	3.30	3.80	3.64
Dipole moment × 10 ¹⁸ (esu cm)	0	0	0
Quadrupole moment × 10 ²⁶ (esu cm ²)	4.30	0	1.52
Polarizability × 10 ²⁵ (cm ³)	31.0	26.0	17.6

This causes it to be strongly attracted to the adsorbent's surface, resulting in considerable uptake. In MPTA there is no direct way of accounting for such molecular-level phenomenon as the model is purely thermodynamic. In effect, one of the theory's main limitations is that it becomes inefficient in cases where specific molecular-level phenomena, such as electrostatic adsorbate-adsorbent and adsorbate-adsorbate interactions have a dominant contribution in the adsorption process [4]. This shortcoming could perhaps be addressed by using an adsorption potential which takes these interactions into account, rather than relying on the DRA potential, which is semi-empirical and distribution-based. The second characteristic associated with carbon dioxide is its

high critical temperature (304.13 K) which is above room temperature. Below the critical temperature, and if the gas pressure is high enough, carbon dioxide can thus undergo a phase transition from gaseous to liquid phase, which can lead to drastic increases in the density of the mixture. This becomes predominant as the carbon dioxide fraction in the bulk gas increases. For gas mixtures without any adsorbents, the drastic rise in the density for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ mixtures with increasing carbon dioxide mole fraction at 298 and 318 K are compared in the panels a,b and d,e of FIG.12. At 298 K ($< T_c$), the rise in the gas mixture density becomes very drastic as the composition becomes richer in carbon dioxide fraction. On the other hand at 318 K, the same gas mixtures show more gradual rise in the density (panels d and e for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ mixtures, respectively). The abrupt shift in density restricts the convergence when iterations for adsorbed phase property calculations are carried out using Eq. 6, leading to increased calculation errors when modeling adsorption isotherms at room temperature. As can be seen from panel c on FIG. 12, the density increase is smoother for ternary mixtures when carbon dioxide content varies between 8 and 36 %. The discrepancies occurring in predicting the ternary mixtures on activated carbon (FIG. 3) are in part attributed to the inherent limitations of using four adjustable parameters to describe multicomponent adsorption at high pressure as discussed earlier, and also to the additive errors associated with the volumetric experimental measurement technique.

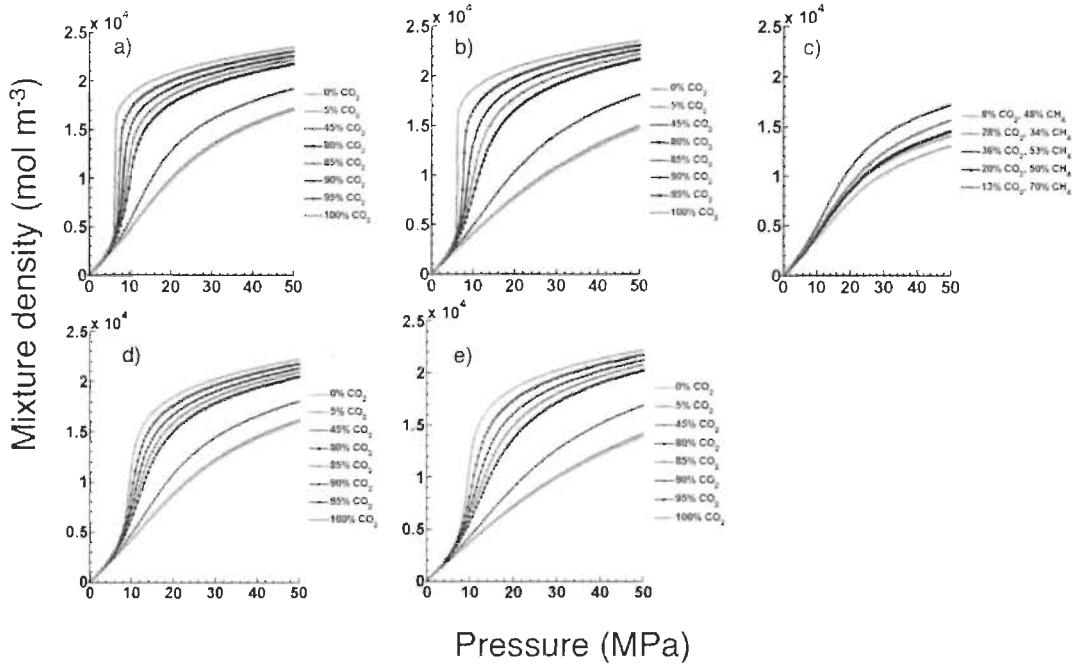


FIG.12. Mixture density variations for various molar percentages of CO_2 at 298 K: **a)** CO_2/CH_4 , **b)** CO_2/N_2 , and **c)** $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$; at 318 K: **d)** CO_2/CH_4 and **e)** CO_2/N_2 . Thermodynamic data from NIST's REFPROP 9.1 application [30]

One other possible cause for the fitting discrepancies was carbon dioxide solidification predicted by the bulk gas EOS at the very high effective pressures reached in the micropores. In effect, when carrying out the thermodynamic property profile calculations for carbon dioxide, it was noticed from the iteration output values that in certain conditions (high pressure in the bulk gas, small micropore volume), the calculations for the pressure profile in the micropore would abruptly stop. The reason for this was that at the given subcritical temperature, carbon dioxide had reached the pressure where a phase change from liquid to solid would occur and that since an EOS for solid carbon dioxide is not implemented in the REFPROP software, the iterations stopped when this maximum liquid phase pressure had been attained. To investigate whether this solidification phenomenon could explain some of our fit errors, we implemented in our code the Vinet EOS for solid carbon dioxide, as was done by Giordano *et al* [51].

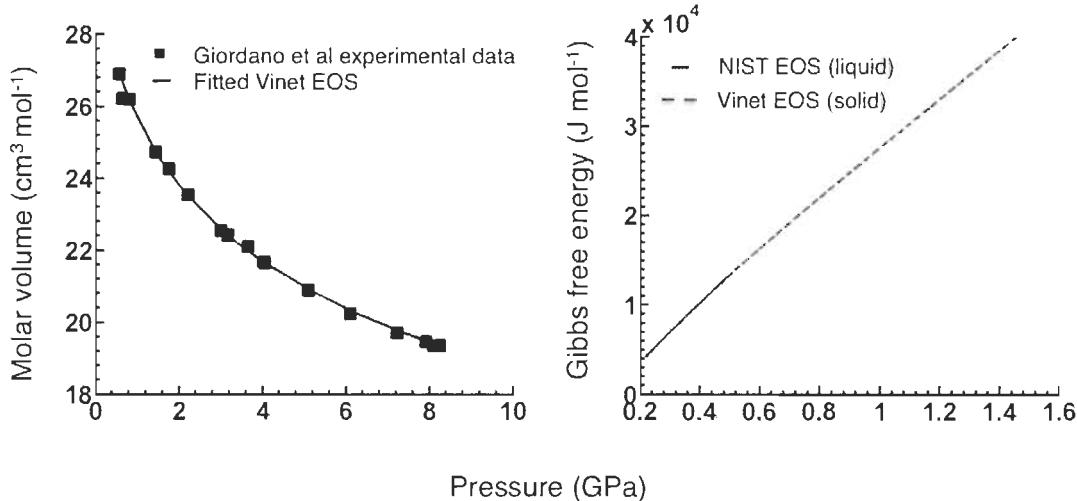


FIG.13. (left) Fit for the three-parameter Vinet EOS to the P-V-T experimental data obtained by Giordano *et al* [51] (right) The Gibbs free energy for solid phase carbon dioxide calculated by numerically integrating the molar volume over pressure. A smooth transition between the Gibbs energy in the liquid phase and that in the solid phase can be observed.

Unfortunately, with many recalculations of fitting parameters and adsorption predictions with the added solid phase EOS, no considerable change in the fits were observed, with a maximum relative reduction in standard error of the estimate of 0.44% for the simultaneous fit of carbon dioxide and methane on Norit R1 at 298 K. It was noted that in this particular case, the pressure in the adsorbed phase for carbon dioxide reached over 800 MPa, thus undergoing a transition to its solid state, but this transition only happened very close to the micropore wall where the potential is extremely high, and is not important enough to influence the adsorption calculations in general. In other cases like MOF-5 which has much larger pores, there is no transition to the solid phase at all, because the potential is weaker and the pressures inside the adsorbed phase are lower.

Conclusions

The MPTA model, coupled with NIST's equations of state for gaseous methane, carbon dioxide and nitrogen, was used to predict binary and ternary mixture adsorption of these gases on two activated carbons and two MOFs in various thermodynamic conditions. It was found that at 298 K, MPTA is able to offer very good predictions for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ mixtures up to 6 MPa on Norit R1 activated carbon. However, the increase in carbon dioxide content, when equilibrium is below its critical temperature, is susceptible of causing fluctuations and discrepancies in the predictions for both binary mixtures as bulk pressure increases above \approx 3 MPa. The hypothesis of a strong mixture density increase due to carbon dioxide condensation is considered. The predictive IAST and multicomponent Langmuir models also qualitatively provide a good fit for different compositions of CO₂/CH₄. In the case of ternary mixtures at the same temperature, the deviations from experimental excess adsorption data values are minimal below \approx 1 MPa. Above this pressure, discrepancies take place and are mainly associated to the low number of parameters used, and possibly to the addition of error linked to the volumetric method of experimental excess adsorption measurements, rather than to the sharp mixture density increase as was the case for the binary mixtures.

For CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ mixtures in similar proportions to those experimented on Norit R1, the MPTA model predictions were excellent on Calgon F-400 activated carbon at 318 K. In the case of CO₂/CH₄, the calculated standard errors of the estimate were up to 73% lower compared to the error predicted for the same mixture, with similar carbon dioxide content, on Norit R1 at 298 K. Since there is no significant difference both activated carbons' pore structure, this reinforces the argument that at temperatures near the critical temperature of carbon dioxide, MPTA can be less accurate with increasing content in carbon dioxide and increasing pressure. For CO₂/CH₄, IAST slightly overestimated the 40% and 60% carbon dioxide compositions while multicomponent Langmuir could not provide an adequate prediction for any of the compositions in this pressure range.

Experimental excess adsorption was also very well predicted by MPTA on MOFs. On MOF-508b at low pressure (0 – 0.4 MPa) and at 303, 323 and 343 K, even though saturation is not reached, considerable uptake of carbon dioxide is noticed at 303 K compared to that of methane or

nitrogen. This difference decreases significantly with increasing temperature and is attributed to carbon dioxide's strong quadrupole moment which produces a strong attraction to the adsorbent surface resulting in higher uptake. IAST and multicomponent Langmuir models also described the CO₂/CH₄ isotherms well on this adsorbent at all temperatures.

Selectivity of carbon dioxide for a CO₂/CH₄ mixture on MOF-5 at 298 K was also predicted over a range of pressures 0 - 5 MPa. Although the low-pressure region was somewhat underestimated by the model, the MPTA calculations were adequate. The deviations could be due to errors associated with the limitations of a model based that does not take into account molecular interactions. The IAST model provided the closest predictions to the GCMC data while the multicomponent Langmuir's selectivity calculation does not vary with pressure and has a value close to the GCMC data's high pressure selectivity calculations.

Finally, in Norit R1 at 298 K, we investigated the possibility of a phase transition to a solid-like state for carbon dioxide when the adsorbed pressure in the micropores is very high, by implementing a solid-phase EOS for carbon dioxide. It was noted that the pressure in the adsorbed phase was high enough to induce a transition to a solid state, but that this transition only happened very close to the micropore wall and was not important enough to influence the adsorption calculations in general.

Acknowledgements

The authors acknowledge the Natural Science and Engineering Research Council (NSERC) of Canada through funding of the NSERC Hydrogen Canada Strategic Network, Air Liquide, and Natural Resources Canada (NRCan) for the financial support for this work.

References

- [1] D.G. Hartzog, Sircar, S, Sensitivity of PSA Process Performance to Input Variables, Adsorption-Journal of the International Adsorption Society, 1 (1995) 133.
- [2] C.A. Grande, Advances in Pressure Swing Adsorption for Gas Separation, ISRN Chemical Engineering, 2012 (2012) 13.
- [3] S. Bartholdy, M.G. Bjørner, E. Solbraa, A. Shapiro, G.M. Kontogeorgis, Capabilities and Limitations of Predictive Engineering Theories for Multicomponent Adsorption, Industrial & Engineering Chemistry Research, 52 (2013) 11552-11563.
- [4] M.A. Monsalvo, A.A. Shapiro, Modeling adsorption of binary and ternary mixtures on microporous media, Fluid Phase Equilibria, 254 (2007) 91-100.
- [5] K.S. Walton, A.R. Millward, D. Dubbeldam, H. Frost, J.J. Low, O.M. Yaghi, R.Q. Snurr, Understanding Inflections and Steps in Carbon Dioxide Adsorption Isotherms in Metal-Organic Frameworks, Journal of the American Chemical Society, 130 (2007) 406-407.
- [6] P. Bénard, R. Chahine, Modeling of adsorption storage of hydrogen on activated carbons, International Journal of Hydrogen Energy, 26 (2001) 849-855.
- [7] W. Zhou, H. Wu, M.R. Hartman, T. Yildirim, Hydrogen and Methane Adsorption in Metal-Organic Frameworks: A High-Pressure Volumetric Study, The Journal of Physical Chemistry C, 111 (2007) 16131-16137.
- [8] M. Hirscher, B. Panella, B. Schmitz, Metal-organic frameworks for hydrogen storage, Microporous and Mesoporous Materials, 129 (2010) 335-339.
- [9] M.-A. Richard, D. Cossement, P.-A. Chandonia, R. Chahine, D. Mori, K. Hirose, Preliminary evaluation of the performance of an adsorption-based hydrogen storage system, AIChE Journal, 55 (2009) 2985-2996.
- [10] T. Düren, R.Q. Snurr, Assessment of Isoreticular Metal-Organic Frameworks for Adsorption Separations: A Molecular Simulation Study of Methane/n-Butane Mixtures, The Journal of Physical Chemistry B, 108 (2004) 15703-15708.

- [11] E. Dundar, R. Zacharia, R. Chahine, P. Bénard, Modified potential theory for modeling supercritical gas adsorption, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 9137-9147.
- [12] A.W. Adamson, A.P. Gast, *Physical chemistry of surfaces*, Wiley, 1997.
- [13] C. Lastoskie, K.E. Gubbins, N. Quirke, Pore size distribution analysis of microporous carbons: a density functional theory approach, *The Journal of Physical Chemistry*, 97 (1993) 4786-4796.
- [14] A.L. Myers, J.M. Prausnitz, Thermodynamics of mixed-gas adsorption, *AIChE Journal*, 11 (1965) 121-127.
- [15] M.G. Bjørner, A.A. Shapiro, G.M. Kontogeorgis, Potential Theory of Adsorption for Associating Mixtures: Possibilities and Limitations, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (2013) 2672-2684.
- [16] A.A. Shapiro, E.H. Stenby, Potential Theory of Multicomponent Adsorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, 201 (1998) 146-157.
- [17] A.L. Myers, Activity coefficients of mixtures adsorbed on heterogeneous surfaces, *AIChE Journal*, 29 (1983) 691-693.
- [18] O. Talu, J. Li, A. Myers, Activity coefficients of adsorbed mixtures, *Adsorption*, 1 (1995) 103-112.
- [19] S. Suwanayuen, R.P. Danner, Vacancy solution theory of adsorption from gas mixtures, *AIChE Journal*, 26 (1980) 76-83.
- [20] X. Yang, C.T. Lira, Theoretical study of adsorption on activated carbon from a supercritical fluid by the SLD-ESD approach, *The Journal of Supercritical Fluids*, 37 (2006) 191-200.
- [21] D.M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Wiley-Interscience, New York, (1984) 433.
- [22] M.A. Monsalvo, A.A. Shapiro, Study of high-pressure adsorption from supercritical fluids by the potential theory, *Fluid Phase Equilibria*, 283 (2009) 56-64.
- [23] Q. Wang, J.K. Johnson, Computer Simulations of Hydrogen Adsorption on Graphite Nanofibers, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1998) 277-281.

- [24] M. Polanyi, The Potential Theory of Adsorption, *Science*, 141 (1963) 1010-1013.
- [25] E. Dundar, Zacharia, R., Chahine, R., Bénard, P., Performance comparison of adsorption isotherm models for supercritical hydrogen sorption on MOFs, *Fluid Phase Equilibria* (2013), 10.1016/j.fluid.2013.11.029.
- [26] A.A. Shapiro, E.H. Stenby, Analysis of Multicomponent Adsorption Close to a Dew Point, *Journal of Colloid and Interface Science*, 206 (1998) 546-557.
- [27] A.A. Shapiro, E.H. Stenby, High pressure multicomponent adsorption in porous media, *Fluid Phase Equilibria*, 158-160 (1999) 565-573.
- [28] M.A. Monsalvo, A.A. Shapiro, Prediction of adsorption from liquid mixtures in microporous media by the potential theory, *Fluid Phase Equilibria*, 261 (2007) 292-299.
- [29] M.A. Monsalvo, A.A. Shapiro, Modeling adsorption of liquid mixtures on porous materials, *Journal of Colloid and Interface Science*, 333 (2009) 310-316.
- [30] E.W. Lemmon, Huber, M.L., McLinden, M.O., NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 9.1 (2013).
- [31] M.G. Bjørner, A.A. Shapiro, G.M. Kontogeorgis, Potential theory of adsorption for associating mixtures: Possibilities and limitations, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52 (2013) 2672-2684.
- [32] M.M. Dubinin, Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: Characteristics of their adsorption properties and microporous structures, *Carbon*, 27 (1989) 457-467.
- [33] R.F. Cracknell, Molecular simulation of hydrogen adsorption in graphitic nanofibres, Royal Society of Chemistry, Cambridge, ROYAUME-UNI, 2001.
- [34] P. Bénard, Isothermes d'adsorption: Approches de remplissage des pores, in, Unpublished, 2011.
- [35] A.P. Terzyk, P.A. Gauden, New relationships between the characteristic energy of adsorption and the average effective diameter of carbon slit-like micropores -- the dependence on the type of

an adsorbate, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 177 (2001) 57-68.

[36] M.M. Dubinin, Theory of the physical adsorption of gases and vapors and adsorption properties of adsorbents of various natures and porous structures, *Russian Chemical Bulletin*, 9 (1960) 1072-1078.

[37] M.A. Richard, P. Benard, R. Chahine, Gas adsorption process in activated carbon over a wide temperature range above the critical point. Part 1: modified Dubinin-Astakhov model, *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, 15 (2009) 43-51.

[38] M.-A. Richard, Adsorption de gaz sur les matériaux microporeux - Modélisation, thermodynamique et applications, in: Institut de recherche sur l'hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, Québec, 2009, pp. 120.

[39] D.W. Marquardt, An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters, *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, 11 (1963) 431-441.

[40] T.M. MATLAB and Statistics Toolbox Release 2012b, Inc., Natick, Massachusetts, United States.

[41] F. Dreisbach, H.W. Lösch, P. Harting, Highest Pressure Adsorption Equilibria Data: Measurement with Magnetic Suspension Balance and Analysis with a New Adsorbent/Adsorbate-Volume, *Adsorption*, 8 (2002) 95-109.

[42] M. Sudibandriyo, Z. Pan, J.E. Fitzgerald, R.L. Robinson, K.A.M. Gasem, Adsorption of Methane, Nitrogen, Carbon Dioxide, and Their Binary Mixtures on Dry Activated Carbon at 318.2 K and Pressures up to 13.6 MPa, *Langmuir*, 19 (2003) 5323-5331.

[43] L. Bastin, P.S. Barcia, E.J. Hurtado, J.A.C. Silva, A.E. Rodrigues, B. Chen, A Microporous Metal–Organic Framework for Separation of CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ by Fixed-Bed Adsorption, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 1575-1581.

[44] P.S. Barcia, L. Bastin, E.J. Hurtado, J.A.C. Silva, A.E. Rodrigues, B.L. Chen, Single and Multicomponent Sorption of CO₂, CH₄ and N₂ in a Microporous Metal-Organic Framework, *Separation Science and Technology*, 43 (2008) 3494-3521.

- [45] A.R. Millward, O.M. Yaghi, Metal–Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 17998-17999.
- [46] Q. Yang, C. Zhong, Molecular Simulation of Carbon Dioxide/Methane/Hydrogen Mixture Adsorption in Metal–Organic Frameworks, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 17776-17783.
- [47] J. Purewal, D. Liu, A. Sudik, M. Veenstra, J. Yang, S. Maurer, U. Müller, D.J. Siegel, Improved Hydrogen Storage and Thermal Conductivity in High-Density MOF-5 Composites, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 20199-20212.
- [48] Y.-Y. Huang, Quadrupole interaction of carbon dioxide on silica-alumina surface, *The Journal of Physical Chemistry*, 77 (1973) 103-106.
- [49] P.S. Yaremov, N.D. Scherban, V.G. Ilyin, Adsorption of nitrogen, hydrogen, methane, and carbon oxides on micro- and mesoporous molecular sieves of different nature, *Theor Exp Chem*, 48 (2013) 394-400.
- [50] M. Santoro, F.A. Gorelli, Constraints on the phase diagram of nonmolecular CO₂ imposed by infrared spectroscopy, *Physical Review B*, 80 (2009) 184109.
- [51] V.M. Giordano, F. Datchi, F.A. Gorelli, R. Bini, Equation of state and anharmonicity of carbon dioxide phase I up to 12 GPa and 800 K, *The Journal of Chemical Physics*, 133 (2010) 144501-144509.

SUPPLEMENTARY INFORMATION

Table S1. Temperature dependence of MPTA model parameters for pure CO₂ CH₄ and N₂ on MOF-508b adsorbent. An individual capacity z_0 is used for the fit at each temperature (18 parameters). Experimental data from [43].

Model	303 K	RSU	323 K	RSU	343 K	RSU
parameters						
$\varepsilon_{0,\text{CO}_2}$, J mol ⁻¹	6606 ± 280	0.04	7669 ± 195	0.03	8158 ± 273	0.03
z_{0,CO_2} , cm ³ g ⁻¹	0.543 ± 0.05	0.09	0.392 ± 0.02	0.06	0.353 ± 0.03	0.08
$\varepsilon_{0,\text{CH}_4}$, J mol ⁻¹	7408 ± 327	0.04	7849 ± 366	0.05	8166 ± 409	0.05
z_{0,CH_4} , cm ³ g ⁻¹	0.353 ± 0.04	0.12	0.377 ± 0.05	0.13	0.430 ± 0.06	0.14
$\varepsilon_{0,\text{N}_2}$, J mol ⁻¹	7206 ± 414	0.06	7432 ± 467	0.06	7339 ± 451	0.06
z_{0,N_2} , cm ³ g ⁻¹	0.505 ± 0.08	0.16	0.586 ± 0.10	0.18	0.750 ± 0.13	0.18

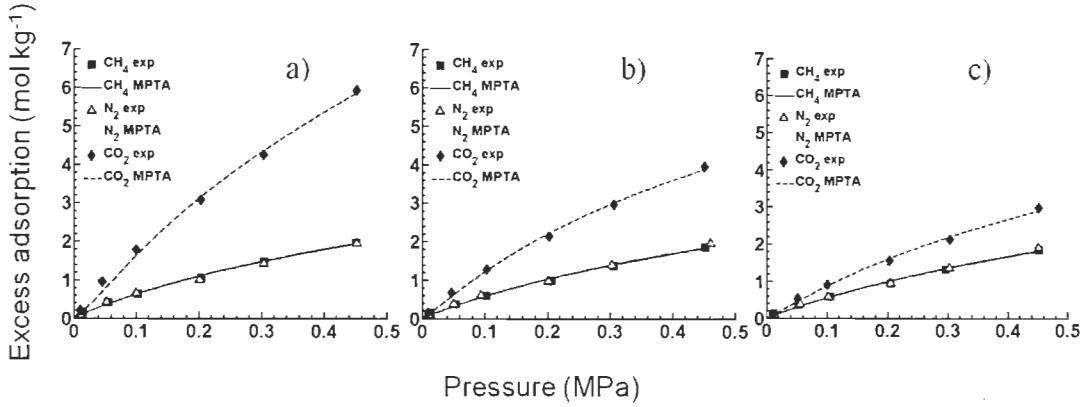


FIG.S1. Excess adsorption isotherms of pure gases CO_2 , CH_4 and N_2 on MOF-508b at a) 303 K, b) 323 K and c) 343 K. Individual capacities z_0 were used at each temperature for the fitting (total 18 parameters for 9 isotherms). Experimental data from [43].

Table S2. Temperature dependence of MPTA model parameters for pure CO_2 , CH_4 and N_2 on MOF-508b adsorbent. Common capacity z_0 is used for all gases at each temperature (12 parameters). Experimental data from [43].

Model	303 K	RSU	323 K	RSU	343 K	RSU
parameters						
$\varepsilon_{0,\text{CO}_2}$, J mol^{-1}	6608 ± 137	0.02	7599 ± 142	0.02	7822 ± 211	0.03
$\varepsilon_{0,\text{CH}_4}$, J mol^{-1}	6360 ± 129	0.02	7678 ± 135	0.02	8422 ± 229	0.03
$\varepsilon_{0,\text{N}_2}$, J mol^{-1}	7023 ± 153	0.02	8525 ± 156	0.02	9208 ± 258	0.03
z_0 , $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0.542 ± 0.025	0.05	0.401 ± 0.017	0.04	0.394 ± 0.028	0.07

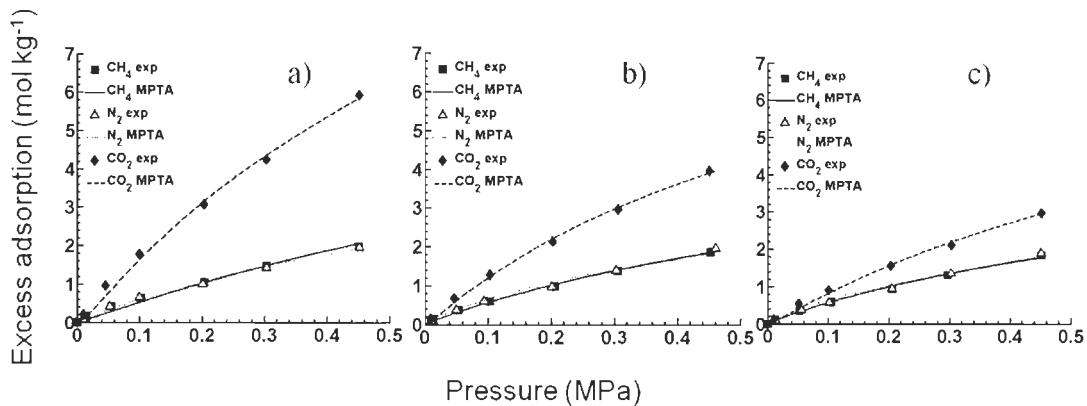


FIG.S2. Excess adsorption isotherms of pure gases CO_2 , CH_4 and N_2 on MOF-508b at a) 303 K, b) 323 K and c) 343 K. Common capacities z_0 were used at each temperature for the fitting (total 12 parameters for 9 isotherms). Experimental data from [43].

Table S3. Comparison of the standard errors of the estimate for pure CO_2 , CH_4 and N_2 on MOF-508b adsorbent obtained using individual z_0 capacities and one common capacity at each temperature.

Pure gas isotherm	Individual capacity z_0			Common capacity z_0		
	(18 parameters)			(12 parameters)		
	303 K	323 K	343 K	303 K	323 K	343 K
	σ_{EST}	σ_{EST}	σ_{EST}	σ_{EST}	σ_{EST}	σ_{EST}
	mol kg ⁻¹	mol kg ⁻¹	mol kg ⁻¹	mol kg ⁻¹	mol kg ⁻¹	mol kg ⁻¹
CO_2	0.150	0.0669	0.0637	0.139	0.0630	0.0691
CH_4	0.0466	0.0436	0.0427	0.0779	0.0413	0.0413
N_2	0.0451	0.0453	0.0362	0.0427	0.0641	0.0798

Références

- [1] Hoffmann P. Tomorrow's Energy Hydrogen, Fuel Cells, and the Prospects for a Cleaner Planet Cambridge, Massachusetts: Massachusetts Institute of Technology; 2012.
- [2] Hirscher M, Panella B, Schmitz B. Metal-organic frameworks for hydrogen storage. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010;129:335-9.
- [3] Stetson N. Annual Merit Review and Peer Evaluation Meeting. US Department of Energy. 2013.
- [4] Hordeski MF. Hydrogen and Fuel Cells: Advances in Transportation and Power: Fairmont Press, Incorporated; 2009.
- [5] Benard P, Chahine R. Storage of hydrogen by physisorption on carbon and nanostructured materials. *Scripta Materialia*. 2007;56:803-8.
- [6] Schlichtenmayer M, Hirscher M. Nanospanges for hydrogen storage. *Journal of Materials Chemistry*. 2012;22:10134-43.
- [7] Hirscher M. Hydrogen Storage by Cryoabsorption in Ultrahigh-Porosity Metal–Organic Frameworks. *Angewandte Chemie International Edition*. 2011;50:581-2.
- [8] Ballard. http://www.ballard.com/files/pdf/media/pwc_report.pdf. Canadian Fuel Cell Commercialization Roadmap Update. 2008.
- [9] Rynders RM, Rao MB, Sircar S. Isotope exchange technique for measurement of gas adsorption equilibria and kinetics. *AIChE Journal*. 1997;43:2456-70.
- [10] Monsalvo MA, Shapiro AA. Modeling adsorption of liquid mixtures on porous materials. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009;333:310-6.
- [11] Monsalvo MA, Shapiro AA. Study of high-pressure adsorption from supercritical fluids by the potential theory. *Fluid Phase Equilibria*. 2009;283:56-64.
- [12] Bae J-S, Bhatia SK. High-Pressure Adsorption of Methane and Carbon Dioxide on Coal. *Energy & Fuels*. 2006;20:2599-607.
- [13] Richard M-A. Adsorption de gaz sur les matériaux microporeux - Modélisation, thermodynamique et applications. Trois-Rivières, Québec: Université du Québec à Trois-Rivières; 2009.
- [14] Ruthven DM. Adsorption. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*: John Wiley & Sons, Inc.; 2000.
- [15] Bruch LW, Cole, M. W., Zaremba, E. Physical adsorption: Forces and phenomena. Mineola, New York: Dover; 2007.
- [16] Barrow GM. *Physical Chemistry*: McGraw-Hill; 1996.
- [17] Nanowerk. <http://www.nanowerk.com/news/newsid=16650.php>. 2010.
- [18] Oscik J. *Adsorption*. West Sussex, England: John Wiley & Sons; 1982.
- [19] Talu O, Myers AL. Molecular simulation of adsorption: Gibbs dividing surface and comparison with experiment. *AIChE Journal*. 2001;47:1160-8.
- [20] Zhou L, Bai S, Su W, Yang J, Zhou Y. Comparative Study of the Excess versus Absolute Adsorption of CO₂ on Superactivated Carbon for the Near-Critical Region†. *Langmuir*. 2003;19:2683-90.
- [21] Richard MA, Benard P, Chahine R. Gas adsorption process in activated carbon over a wide temperature range above the critical point. Part 1: modified Dubinin-Astakhov model. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*. 2009;15:43-51.
- [22] Myers AL, Monson PA. Adsorption in Porous Materials at High Pressure: Theory and Experiment. *Langmuir*. 2002;18:10261-73.
- [23] Adamson AW, Gast AP. *Physical chemistry of surfaces*: Wiley; 1997.

- [24] Sircar S, Mohr R., Ristic C., Rao, M. B. . Isosteric Heat of Adsorption: Theory and Experiment. *Journal of Physical Chemistry*. 1999;103.
- [25] Bhatia SK, Myers AL. Optimum Conditions for Adsorptive Storage. *Langmuir*. 2006;22:1688-700.
- [26] Jakubov TS, Jakubov ES. Adsorption volume and absolute adsorption: 1. Adsorption from a gaseous phase. *Colloid J*. 2007;69:666-70.
- [27] Sips R. On the structure of a catalyst surface. *J Chem Phys*. 1948;16:490-5.
- [28] Lastoskie C, Gubbins KE, Quirk N. Pore size distribution analysis of microporous carbons: a density functional theory approach. *The Journal of Physical Chemistry*. 1993;97:4786-96.
- [29] Brunauer S, Deming LS, Deming WE, Teller E. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society*. 1940;62:1723-32.
- [30] Ruthven DM. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. Wiley-Interscience, New York. 1984:433.
- [31] Myers AL. Thermodynamics of adsorption in porous materials. *AIChE Journal*. 2002;48:145-60.
- [32] Purewal J, Stadie, N., Ahn, C. Enhanced Hydrogen Dipole Physisorption: Henry's Law and isosteric heats in microporous sorbents. http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review10/st016_ahn_2010_o_web.pdf; 2010.
- [33] Van Wylen GJ, Sonntag, R. E., Desrochers, P. Fundamentals of Classical Thermodynamics. Ottawa, Canada: Éditions du Renouveau Pédagogique Inc.; 1992.
- [34] Purewal J, Liu D, Sudik A, Veenstra M, Yang J, Maurer S, et al. Improved Hydrogen Storage and Thermal Conductivity in High-Density MOF-5 Composites. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012;116:20199-212.
- [35] Feng Q, Jia, Yu, Yu, Jianchuan, Yang, Ling, Ning, Ping. Analytical Heterogeneous Extended Langmuir Model: Effect of Unilan Parameters. 2012 Asia Pacific Conference on Environmental Science and Technology: Advances in Biomedical Engineering; 2012. p. 5.
- [36] Cracknell RF. Molecular simulation of hydrogen adsorption in graphitic nanofibres. Cambridge, ROYAUME-UNI: Royal Society of Chemistry; 2001.
- [37] Chen SG, Yang RT. Theoretical Basis for the Potential Theory Adsorption Isotherms. The Dubinin-Radushkevich and Dubinin-Astakhov Equations. *Langmuir*. 1994;10:4244-9.
- [38] Gauden PA, Terzyk AP, Kowalczyk P. Some remarks on the calculation of the pore size distribution function of activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006;300:453-74.
- [39] Gregg SJ, Sing, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity. 2nd Edition ed. London, Great Britain: Academic Press; 1982.
- [40] Bénard P. Isothermes d'adsorption: Approches de remplissage des pores. Unpublished; 2011.
- [41] Czerny AM, Benard P, Chahine R. Adsorption of nitrogen on granular activated carbon: Experiment and modeling. *Langmuir*. 2005;21:2871-5.
- [42] Xiao J, Wang J, Cossement D, Bénard P, Chahine R. Finite element model for charge and discharge cycle of activated carbon hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012;37:802-10.
- [43] Hardy B, Cognale C, Chahine R, Richard M-A, Garrison S, Tamburello D, et al. Modeling of adsorbent based hydrogen storage systems. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012;37:5691-705.
- [44] Lemmon EW, Huber, M.L., McLinden, M.O. NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP. 2013;Version 9.1
- [45] Richard MA, Bénard P, Chahine R. Gas adsorption process in activated carbon over a wide temperature range above the critical point. Part 2: conservation of mass and energy. *Adsorption*. 2009;15:53-63.
- [46] Shapiro AA, Stenby EH. Potential Theory of Multicomponent Adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1998;201:146-57.

- [47] Polanyi M. The Potential Theory of Adsorption. *Science*. 1963;141:1010-3.
- [48] Dubinin MM. Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: Characteristics of their adsorption properties and microporous structures. *Carbon*. 1989;27:457-67.
- [49] Bae Y-S, Snurr RQ. Molecular simulations of very high pressure hydrogen storage using metal-organic frameworks. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010;135:178-86.
- [50] Liu J, Lee JY, Pan L, Obermyer RT, Simizu S, Zande B, et al. Adsorption and Diffusion of Hydrogen in a New Metal–Organic Framework Material: [Zn(bdc)(ted)0.5]. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008;112:2911-7.
- [51] Dubinin MM. Theory of the physical adsorption of gases and vapors and adsorption properties of adsorbents of various natures and porous structures. *Russian Chemical Bulletin*. 1960;9:1072-8.
- [52] Dubinin MM, Stoeckli HF. Homogeneous and heterogeneous micropore structures in carbonaceous adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1980;75:34-42.
- [53] Stoeckli F. Recent developments in Dubinin's theory. *Carbon*. 1998;36:363-8.
- [54] Dundar E, Zacharia R, Chahine R, Bénard P. Modified potential theory for modeling supercritical gas adsorption. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012;37:9137-47.
- [55] Terzyk AP, Gauden PA. New relationships between the characteristic energy of adsorption and the average effective diameter of carbon slit-like micropores -- the dependence on the type of an adsorbate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2001;177:57-68.
- [56] Monsalvo MA, Shapiro AA. Modeling adsorption of binary and ternary mixtures on microporous media. *Fluid Phase Equilibria*. 2007;254:91-100.
- [57] Wang Q, Johnson JK. Molecular simulation of hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes and idealized carbon slit pores. *Journal of Chemical Physics*. 1999;110:577.
- [58] Burden RL, Faires JD. *Numerical Analysis*. 6th ed. Pacific Grove1997.
- [59] Zhan L, Li KX, Zhang R, Liu QF, Lü CX, Ling LC. Improvements of the DA equation for application in hydrogen adsorption at supercritical conditions. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2004;28:37-45.
- [60] Srinivasan K, Saha BB, Ng KC, Dutta P, Prasad M. A method for the calculation of the adsorbed phase volume and pseudo-saturation pressure from adsorption isotherm data on activated carbon. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011;13:12559-70.
- [61] Evans R. The nature of the liquid-vapour interface and other topics in the statistical mechanics of non-uniform, classical fluids. *Advances in Physics*. 1979;28:143-200.
- [62] Tanaka H, Noguchi D, Yuzawa A, Kodaira T, Kanoh H, Kaneko K. Quantum Effects on Hydrogen Isotopes Adsorption in Nanopores. *Journal of Low Temperature Physics*. 2009;157:352-73.
- [63] Bénard P, Chahine R. Modeling of adsorption storage of hydrogen on activated carbons. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2001;26:849-55.
- [64] Nguyen TX, Bae JS, Wang Y, Bhatia SK. On the Strength of the Hydrogen–Carbon Interaction as Deduced from Physisorption. *Langmuir*. 2009;25:4314-9.
- [65] Fitzgerald JE, Robinson RL, Gasem KAM. Modeling High-Pressure Adsorption of Gas Mixtures on Activated Carbon and Coal Using a Simplified Local-Density Model. *Langmuir*. 2006;22:9610-8.
- [66] Verkin BI. *Handbook of Properties of Condensed Phases of Hydrogen and Oxygen*: Hemisphere Publishing Corporation; 1991.
- [67] Gallego NC, He L, Saha D, Contescu CI, Melnichenko YB. Hydrogen Confinement in Carbon Nanopores: Extreme Densification at Ambient Temperature. *Journal of the American Chemical Society*. 2011;133:13794-7.

- [68] Poirier E, Dailly A. Investigation of the Hydrogen State in IRMOF-1 from Measurements and Modeling of Adsorption Isotherms at High Gas Densities. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008;112:13047-52.
- [69] Tanaka H, Kanoh H, Yudasaka M, Iijima S, Kaneko K. Quantum Effects on Hydrogen Isotope Adsorption on Single-Wall Carbon Nanohorns. *Journal of the American Chemical Society*. 2005;127:7511-6.
- [70] Qing X, Liu D, Yang Q, Zhong C. Molecular simulation study of the quantum effects of hydrogen adsorption in metal-organic frameworks: influences of pore size and temperature. *Molecular Simulation*. 2009;35:7.
- [71] Schmitz B, Müller U, Trukhan N, Schubert M, Férey G, Hirscher M. Heat of adsorption for hydrogen in microporous high-surface-area materials. *ChemPhysChem*. 2008;9:3.
- [72] Bénard P, Chahine R. Determination of the adsorption isotherms of hydrogen on activated carbons above the critical temperature of the adsorbate over wide temperature and pressure ranges. 2001;17:1950.
- [73] Sharpe J, Bimbo N, Ting V, Burrows A, Jiang D, Mays T. Supercritical hydrogen adsorption in nanostructured solids with hydrogen density variation in pores. *Adsorption*. 2013;19:643-52.
- [74] Bevington P, Robinson K. Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences: McGraw-Hill Science/Engineering/Math; 2002.
- [75] Marquardt DW. An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*. 1963;11:431-41.
- [76] MATLAB and Statistics Toolbox Release 2012b TM, Inc., Natick, Massachusetts, United States.
- [77] H. Li, Eddaoudi, M., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M. , Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, *Nature*, 402 (1999) 276.
- [78] M. Latroche, S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P.L. Llewellyn, J.-H. Lee, J.-S. Chang, S.H. Jhung, G. Férey, Hydrogen Storage in the Giant-Pore Metal–Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101, *Angewandte Chemie International Edition*, 45 (2006) 8227-8231.
- [79] S.S. Chui, S.M. Lo, J.P. Charmant, A.G. Orpen, I.D. Williams, A chemically functionalizable nanoporous material, *Science* (New York, N.Y.), 283 (1999) 1148-1150.
- [80] O.I. Lebedev, F. Millange, C. Serre, G. Van Tendeloo, G. Férey, First Direct Imaging of Giant Pores of the Metal–Organic Framework MIL-101, *Chemistry of Materials*, 17 (2005) 6525-6527.
- [81] Zhou W, Wu H, Hartman MR, Yildirim T. Hydrogen and Methane Adsorption in Metal–Organic Frameworks: A High-Pressure Volumetric Study. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007;111:16131-7.
- [82] Pera-Titus M. On an isotherm thermodynamically consistent in Henry's region for describing gas adsorption in microporous materials. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010;345:410-6.
- [83] Veenstra M SA, Yang J, Müller U, Maurer S, Gaab M, al. e. Ford/BASF-SE/UM activities in support of the Hydrogen Storage Engineering Center of Excellence. DOE Annual Merit Review Meeting; 2012.
- [84] Panella B, Hönes K, Müller U, Trukhan N, Schubert M, Pütter H, et al. Desorption Studies of Hydrogen in Metal–Organic Frameworks. *Angewandte Chemie International Edition*. 2008;47:2138-42.
- [85] Richard M-A, Cossement D, Chandonia P-A, Chahine R, Mori D, Hirose K. Preliminary evaluation of the performance of an adsorption-based hydrogen storage system. *AIChE Journal*. 2009;55:2985-96.
- [86] Hirscher M. Private communication. 2010.
- [87] Hardy B, Cognale, Claudio, Tamburello, David. Adsorbent Acceptability Envelope. DOE Webinar: Savannah River National Laboratory; 2013.

- [88] Dreisbach F, Staudt R, Keller JU. High Pressure Adsorption Data of Methane, Nitrogen, Carbon Dioxide and their Binary and Ternary Mixtures on Activated Carbon. *Adsorption*. 1999;5:215-27.
- [89] S. Bartholdy, M.G. Bjørner, E. Solbraa, A. Shapiro, G.M. Kontogeorgis, Capabilities and Limitations of Predictive Engineering Theories for Multicomponent Adsorption, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (2013) 11552-11563.
- [90] Sudibandriyo M, Pan Z, Fitzgerald JE, Robinson RL, Gasem KAM. Adsorption of Methane, Nitrogen, Carbon Dioxide, and Their Binary Mixtures on Dry Activated Carbon at 318.2 K and Pressures up to 13.6 MPa. *Langmuir*. 2003;19:5323-31.
- [91] Bastin L, Barcia PS, Hurtado EJ, Silva JAC, Rodrigues AE, Chen B. A Microporous Metal–Organic Framework for Separation of CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ by Fixed-Bed Adsorption. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008;112:1575-81.
- [92] Barcia PS, Bastin L, Hurtado EJ, Silva JAC, Rodrigues AE, Chen BL. Single and Multicomponent Sorption of CO₂, CH₄ and N₂ in a Microporous Metal-Organic Framework. *Separation Science and Technology*. 2008;43:3494-521.
- [93] García-Pérez E, Parra JB, Ania CO, García-Sánchez A, Baten JM, Krishna R, et al. A computational study of CO₂, N₂, and CH₄ adsorption in zeolites. *Adsorption*. 2007;13:469-76.
- [94] Bjørner MG, Shapiro AA, Kontogeorgis GM. Potential Theory of Adsorption for Associating Mixtures: Possibilities and Limitations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013;52:2672-84.
- [95] Millward AR, Yaghi OM. Metal–Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature. *Journal of the American Chemical Society*. 2005;127:17998-9.
- [96] Düren T, Snurr RQ. Assessment of Isoreticular Metal–Organic Frameworks for Adsorption Separations: A Molecular Simulation Study of Methane/n-Butane Mixtures. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004;108:15703-8.
- [97] Yang Q, Zhong C. Molecular Simulation of Carbon Dioxide/Methane/Hydrogen Mixture Adsorption in Metal–Organic Frameworks. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006;110:17776-83.
- [98] Santoro M, Gorelli FA. Constraints on the phase diagram of nonmolecular CO₂ imposed by infrared spectroscopy. *Physical Review B*. 2009;80:184109.
- [99] Giordano VM, Datchi F, Gorelli FA, Bini R. Equation of state and anharmonicity of carbon dioxide phase I up to 12 GPa and 800 K. *The Journal of Chemical Physics*. 2010;133:144501-9.
- [100] M. Hasanzadeh, M.R. Dehghani, F. Feyzi, B. Behzadi, A New Simplified Local Density Model for Adsorption of Pure Gases and Binary Mixtures, *Int J Thermophys*, 31 (2010) 2425-2439.
- [101] N.von Solms, M.L. Michelsen, G.M. Kontogeorgis, Computational and Physical Performance of a Modified PC-SAFT Equation of State for Highly Asymmetric and Associating Mixtures, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42 (2003) 1098-1105.
- [102] J. Gross, G. Sadowski, Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40 (2001) 1244-1260.
- [103] G.M. Kontogeorgis, E.C. Voutsas, I.V. Yakoumis, D.P. Tassios, An Equation of State for Associating Fluids, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35 (1996) 4310-4318.
- [104] M.S. Wertheim, Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics, *J Stat Phys*, 35 (1984) 19-34.
- [105] M.S. Wertheim, Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations, *J Stat Phys*, 35 (1984) 35-47.
- [106] W.G. Chapman, K.E. Gubbins, G. Jackson, M. Radosz, New reference equation of state for associating liquids, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 29 (1990) 1709-1721.