

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

ADSORPTION MULTI-COMPOSANTE PAR LA THÉORIE DU POTENTIEL

THÈSE PRÉSENTÉE COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX

PAR
RAPHAËL GERVAIS LAVOIE

Février 2026

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES
SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX (Ph. D.)

Direction de recherche :

Pierre Bénard, Ph.D.

Directeur de recherche

Jury d'évaluation :

Pierre Bénard, Ph.D.

Directeur de recherche

Maxime Charlebois, Ph.D.

Président du jury

Thomas Auvray, Ph.D.

Évaluateur

Gabriel Antonius, Ph. D.

Évaluateur

Julien Lang, Ph.D.

Évaluateur Externe

Avant-propos

Cette thèse de doctorat représente pour moi un accomplissement majeur, tant sur le plan de ma carrière scientifique que sur le plan personnel.

Je souhaite d'abord remercier mon directeur de recherche, le Professeur Pierre Bénard, pour son accompagnement et son soutien tout au long de ce doctorat, et même au-delà. Je remercie également le Professeur Jean Hamelin pour sa codirection, ses conseils et les échanges toujours enrichissants.

J'aimerais également remercier ma famille et mes parents, qui ont toujours été présents pour moi et m'ont toujours supporté. Je tiens aussi à remercier la mère de mon garçon, qui m'a soutenu et a pris le relais lorsque j'en avais besoin.

Je remercie chaleureusement tous mes collègues de l'IRH pour les bons moments partagés, les discussions stimulantes et les encouragements constants. Je souhaite remercier tout particulièrement ma collègue Marie-Ève, qui a fait preuve d'une grande patience face à mes nombreux questionnements et réflexions concernant mon projet de recherche, et au-delà, et qui m'a soutenu au quotidien durant toutes ces années.

Enfin, je remercie le CRSNG ainsi que le Savannah River National Laboratory pour leur soutien financier.

Raphaël Gervais Lavoie, 17 février 2026.

*À mon fils Olivier, qui, chaque jour,
m'émerveille un peu plus !*

Résumé

Cette thèse présente mes travaux de doctorat portant sur l'étude de l'adsorption des mélanges de gaz dans les matériaux poreux. L'adsorption consiste en l'augmentation de la densité d'un fluide au voisinage d'une surface dû à l'adhésion des molécules du fluide à la surface. De façon analogue à la tension de surface, l'adsorption est un phénomène largement répandu lors de l'interaction d'un fluide avec une surface. L'étude des phénomènes d'adsorption est particulièrement intéressante pour une classe précise de matériaux que sont les matériaux poreux. Ces derniers possèdent généralement une importante surface de contact, ce qui permet de maximiser les interactions fluide–surface, engendrant ainsi l'adsorption d'une quantité significative de molécules du fluide.

Cette thèse s'intéresse tout particulièrement à l'adsorption des mélanges de gaz. Pour ce faire, un modèle en particulier est utilisé, il s'agit du modèle d'adsorption multi-composante par la théorie du potentiel (MPTA pour *multicomponent potential theory of adsorption*). Le modèle MPTA consiste en un modèle thermodynamique avec paramètres ajustables, dans lequel les interactions gaz–surface sont décrites par un potentiel semi-empirique, alors que les interactions gaz–gaz sont obtenues à l'aide d'une équation d'état du gaz réel pour le mélange.

L'implémentation du modèle MPTA présente un certain nombre de subtilités et de difficultés. C'est pourquoi une partie importante des travaux présentés dans cette

thèse s'attardent à l'implémentation du modèle en tant que tel.

Ensuite, une version alternative est proposée afin d'éliminer un couplage des paramètres ajustables du modèle. Dans la version traditionnelle du modèle MPTA, une réduction du nombre de paramètres ajustables est mise de l'avant dans un objectif de simplification. Or, cette réduction du nombre de paramètres ajustables mène à un couplage des paramètres des différents gaz et génère un certain nombre de problèmes au sein du modèle en plus d'ajouter un flou quant à l'interprétation des paramètres ajustables eux-mêmes. Le modèle modifié est testé sur un nombre important de données expérimentales d'adsorption de mélange de gaz, et un gain de performance a été constaté.

Enfin, la dernière partie de la thèse s'intéresse à l'impact des incertitudes expérimentales sur la qualité de prédiction du modèle. L'idée sous-jacente étant de voir si l'écart entre les prédictions du modèle et les valeurs expérimentales peut être expliqué, du moins en partie, par l'effet des incertitudes expérimentales. L'analyse est effectuée sur un cas réel où plusieurs variables sont entachées d'incertitudes expérimentales et l'impact de chacune des sources d'incertitudes est quantifié ainsi que leur effet cumulatif.

Mots clés :

Adsorption, Théorie du potentiel, Dubinin, Fonctionnelle de densité, Mélanges de gaz, Multi-composante

Table des matières

Comité d'évaluation	ii
Avant-propos	iii
Résumé	v
Table des matières	vii
Liste des figures	x
1 Introduction	1
2 L'adsorption des gaz	4
2.1 Définition et terminologie	4
2.2 L'isotherme d'adsorption	5
2.3 Caractéristiques des matériaux adsorbants	7
2.4 Phase gazeuse et phase adsorbée	10
2.4.1 Adsorption absolue et adsorption en excès	11
2.5 Mesurer l'adsorption	13
2.5.1 Technique d'adsorption volumétrique	14
2.5.2 Technique d'adsorption gravimétrique	16
2.6 Revue des différents modèles d'adsorption	17
2.6.1 Modèle de Henry	17
2.6.2 Modèle de Langmuir	18
2.6.3 Modèle de Langmuir–Freundlich	20

2.6.4	Modèle de Toth	21
2.6.5	Modèle de Brunauer–Emmett–Teller	22
2.6.6	Isotherme de Dubinin	24
2.7	Modèles d’adsorption de mélanges de gaz	25
2.7.1	Modèle de Henry multi-composantes	27
2.7.2	Modèle de Langmuir étendu	29
2.7.3	Modèle de Sips (Langmuir–Freundlich) multi-composant	30
2.7.4	Théorie de la solution adsorbée idéale (IAST)	31
2.7.5	Théorie de la solution adsorbée réelle (RAST)	33
2.7.6	Modèle MPTA	34
2.7.7	Comparatif entre les modèles multi-composante	36
3	Le modèle MPTA	37
3.1	Définition du modèle pour les gaz purs	37
3.1.1	Précisions sur le paramètre z_0	41
3.2	Points névralgiques	42
3.2.1	Densité maximale	42
3.2.2	Estimation initiale de la densité	43
3.2.3	Transition de phases du modèle	44
3.3	Le MPTA pour les mélanges	47
3.4	Variante au modèle traditionnel:	
	Le MPTA découplé	48
3.4.1	Interprétation des paramètres ajustable dans la version modifié du MPTA	52
4	Présentation des articles	55
4.1	Premier article	55
4.2	Deuxième article	81
4.3	Troisième article	107
	Conclusion	127

Table des matières

ix

Bibliographie

130

Liste des figures

2.1	Classification des isothermes d'adsorption par l'IUPAC. Reproduction à partir du rapport technique de 2015 [1].	8
2.2	Adsorption à la surface de l'adsorbant.	11
2.3	Représentation schématique de l'interface avec un matériaux adsorbant. La région A représente L'adsorption en excès, alors que la sommes A+b est la quantité totale de gaz dans la phase adsorbée correspondant à l'adsorption absolu. Enfin, la région B représente la quantité de gaz qui serait présente dans les pores du matériaux (selon les conditions de la phase gazeuse) en absence d'interaction gaz-surface.	13
3.1	Implémentation du modèle PTA.	40
3.2	Résultats de l'ajustement du modèle pour le CO ₂ sous-critique (adsorption à 298K sur le charbon activé Norit-R1) avec et sans les modifications de la section 3.2.	44
3.3	Exemple de transition de phase apparente gaz vers liquide dans la phase adsorbée pour le CO ₂ à 995KPa. La ligne verticale constitue le saut entre la phase gazeuse et la phase liquide induit par la condition (3.6).	46

4.1	Exemple de prédiction du modèle lorsque les incertitudes expérimentales sont prises en compte pour un mélange 85% N ₂ / 15% CO ₂ . Les régions hachurées correspondent aux régions de prédiction du modèle (avec un niveau de confiance de 95%), les lignes pleines correspondent aux valeurs médianes, puis les points représentent les données expérimentales.	108
4.2	Algorithme Monte-Carlo pour la propagation des incertitudes.	110

Chapitre 1

Introduction

Les premières observations expérimentales des phénomènes d'adsorption remontent aux années 1770 grâce aux travaux de F. Fontana et C.W. Scheele sur les charbons [2, 3, 4]. On savait déjà à cette époque que certains charbons avaient la capacité de capturer plusieurs fois leur volume en « air », et de le restituer en chauffant le charbon. Rapidement, on observe que la quantité de gaz capté dépend fondamentalement du charbon utilisé. En 1814, N. T. de Saussure propose que la quantité de gaz capté dépende de la surface exposée du matériau. À l'inverse, E. Mischerlich, en 1843, soutient l'importance du rôle des pores présents dans le charbon et tente d'en estimer la dimension [5, 4].

Il est remarquable que, dès 1843, les concepts de surface spécifique et de volume poreux aient été identifiés. Aujourd'hui, ces deux grandeurs jouent des rôles de premier plan dans les modèles d'adsorption pour les matériaux poreux. Selon toute vraisemblance, le terme « adsorption » aurait été introduit par H. Kayser en 1881 [6].

L'adsorption est un phénomène physico-chimique par lequel des molécules présentes dans un fluide (gaz ou liquide) se fixent à la surface d'un solide. Ce processus

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

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

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, cette thèse ou cet essai. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire, de cette thèse et de son essai requiert son autorisation.

repose sur des interactions de surface et est donc favorisé par une grande surface spécifique ainsi que par la présence de sites actifs adaptés aux molécules ciblées. Il s'agit d'un vaste domaine donnant lieu à un grand nombre d'applications variées.

Parmi les exemples classiques d'adsorption, on peut citer le stockage de gaz, la séquestration de polluants ou encore la purification de gaz à l'aide de techniques telles que *l'adsorption par inversion de pression* (Pressure Swing Adsorption). À titre d'exemples concrets, mentionnons les cartouches de masques à gaz, qui permettent d'éliminer les gaz nocifs, ou encore les filtres à eau de type *Brita*, qui servent à réduire les odeurs et à éliminer les composés chlorés de l'eau. Un autre exemple bien connu est celui d'un élément du système antipollution des automobiles, le « canister », qui permet de capter par adsorption les vapeurs d'essence lorsque le véhicule est à l'arrêt, puis de les réintroduire dans la chambre de combustion lorsque le moteur est en fonctionnement.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous limiterons essentiellement à l'étude de l'adsorption de gaz dans des matériaux poreux. Toutefois, en principe, les méthodes et modèles développés pour les systèmes gazeux devraient également s'appliquer à l'adsorption en solution, moyennant uniquement des adaptations mineures. Les travaux présentés ici s'attachent plus particulièrement à un modèle spécifique, le *modèle d'adsorption multi-composantes par la théorie du potentiel* (noté MPTA pour Multi-component Potential Theory of Adsorption).

L'intérêt avoué de ces travaux vise surtout les mélanges de gaz plutôt que les gaz purs. D'une part, l'adsorption des mélanges de gaz s'avère significativement plus complexe à effectuer d'un point de vue expérimental, principalement dû à la sélectivité d'un matériau pour l'une des espèces du mélange au détriment des autres composantes. D'autre part, bon nombre d'applications industrielles de l'adsorption utilisent des mélanges de gaz plutôt que des gaz purs. C'est le cas par exemple de la purification des gaz à l'aide de technique d'adsorption par inversion de pression

(*pressure swing adsorption*), ou encore d'adsorption par inversion de température (*thermal swing adsorption*).

Le chapitre 2 présente une introduction plutôt générale au domaine de l'adsorption de gaz. Les concepts généraux y seront introduits suivant les définitions du *Livre d'Or* de l'IUPAC¹. Ce chapitre introduira également les caractéristiques des matériaux adsorbants, ainsi que les principales méthodes de mesure de l'adsorption. Enfin, une brève revue des principaux modèles d'adsorption sera présentée.

Au chapitre 3, le modèle d'adsorption à l'étude dans le cadre de ce doctorat, le modèle MPTA, sera présenté en détail. Le modèle est d'abord introduit en considérant l'adsorption des gaz purs. L'implémentation du modèle est précisée, de même que l'interprétation physique des différents paramètres ajustables du modèle. Une emphase particulière est mise sur les difficultés rencontrées lors de l'implémentation et de l'utilisation du modèle, ainsi que sur les différentes stratégies employées pour résoudre ces difficultés. Le modèle est ensuite généralisé au cas des mélanges de gaz. Ici encore, les difficultés rencontrées et les stratégies utilisées pour les résoudre sont présentées. Le chapitre 3 se termine sur l'introduction d'une variante au modèle MPTA, variante qui permet de clarifier la signification de chacun des paramètres ajustables.

Enfin, le chapitre 4 présente les trois articles scientifiques émanant de ces travaux. Une brève description de chaque article sera faite, puis les articles eux-mêmes seront introduits.

1. L'IUPAC est la *International Union of Pure and Applied Chemistry*, une institution de référence, notamment pour la définition des termes utilisés dans le domaine de l'adsorption [7].

Chapitre 2

L'adsorption des gaz

L'objectif de ce chapitre est de situer le projet de recherche dans une vision plus globale. Moins technique que les chapitres suivants, le vocabulaire ainsi que les notions de base y seront introduits.

2.1 Définition et terminologie

Afin d'établir une terminologie claire, il importe de bien définir un certain nombre de termes et concepts propres au domaine de l'adsorption. La plupart de ces définitions proviennent du Livre d'Or de l'IUPAC [7]. Ainsi, le terme **sorption** désignera le processus par lequel une substance (le sorbat) est sorbée (adsorbée ou absorbée) sur, ou à l'intérieur d'une autre substance (le sorbant).

L'**adsorption** représente donc l'augmentation de la concentration d'une substance dissoute (l'adsorbat) **à l'interface** avec une autre substance (l'adsorbant) en raison des interactions de surface. Dans le cas d'un adsorbat gazeux, l'adsorption consiste en une augmentation de la densité de l'adsorbat à l'interface avec l'adsorbant.

L'**absorption**, quant à elle, représente la rétention de l'absorbat **à l'intérieur** de l'absorbant.

La **désorption** est le phénomène inverse de l'adsorption ou de l'absorption, par lequel la substance adsorbée ou absorbée (sorbate) est relâchée.

L'adsorption a lieu à l'interface entre l'adsorbat et l'adsorbant, il s'agit donc d'un phénomène de surface. La quantité de substance adsorbée dépendra donc de la **surface spécifique** de l'adsorbant, c'est-à-dire la surface disponible qui contribue au phénomène d'adsorption, par unité de masse d'adsorbant. À l'inverse, l'absorption constitue quant à lui un phénomène de *volume*, dans la mesure où la quantité de molécules sorbées dépend du *volume* de l'absorbant.

Ce travail se restreindra à l'étude des phénomènes d'adsorption de gaz dans les matériaux poreux, à l'intérieur desquels la surface spécifique est élevée.

Les phénomènes d'adsorption dépendent de deux facteurs : les caractéristiques du matériau adsorbant et les caractéristiques de l'interaction adsorbat-adsorbant. De fait, l'adsorption représente un phénomène universel des surfaces [8].

2.2 L'isotherme d'adsorption

La plupart des expériences d'adsorption de gaz dans des matériaux poreux ont pour objectif principal de mesurer ce qu'on appelle l'isotherme d'adsorption. L'isotherme d'adsorption correspond à la courbe décrivant la quantité de gaz adsorbé par le matériau en fonction de la pression appliquée sur le gaz, le tout à température constante. Pour ce faire, on commence à basse pression, puis la quantité de gaz adsorbé par le matériau est mesurée alors que la pression externe est graduellement

augmentée.

La connaissance de cette courbe, qu'est l'isotherme d'adsorption, représente l'outil le plus important dans le domaine de l'adsorption. C'est grâce à cette courbe qu'il est possible d'extraire des informations sur le matériau adsorbant, sur l'interaction adsorbat-adsorbant, ainsi que de prédire la quantité de gaz adsorbé dans un adsorbant sous des conditions données.

Il est de pratique courante de mesurer également l'**isotherme de désorption**. Dans ce cas, l'expérience démarre à haute pression et la quantité de gaz désorbé par le matériau est mesurée alors que la pression externe est progressivement abaissée.

Lorsque les isothermes d'adsorption et de désorption coïncident à basse pression, le processus est qualifié de *complètement réversible*, ce qui signifie que tout le gaz adsorbé par le matériau en sort lors de la désorption. En revanche, lorsque les isothermes d'adsorption et de désorption ne se superposent pas à basse pression, le processus est qualifié *d'irréversible* et une quantité spécifique de gaz est retenue dans le matériau. Il est alors nécessaire d'introduire une quantité d'énergie externe, habituellement par chauffage du matériau, afin de désorber complètement le gaz.

La réversibilité du processus adsorption-désorption indique que l'interaction adsorbat-adsorbant est *relativement faible* et est généralement associée à la **physisorption**. Les forces en jeu lors de phénomènes de physisorption sont des liaisons faibles de type intermoléculaire (forces de Van der Waals, ponts hydrogènes, etc.). Dans ce cas, l'adsorption représente l'équilibre d'un processus dynamique, les molécules d'adsorbants ne sont pas fixées à l'adsorbat ; l'équilibre est atteint quand le flux de molécules adsorbées est le même que le flux de molécules désorbées. La physisorption permet la formation de multiples couches de molécules adsorbées, et le phénomène est favorisé par une diminution de la température [8].

À l'inverse, lorsque le processus adsorption–désorption n'est pas réversible, cela indique que l'interaction adsorbat–adsorbant est *relativement forte* et requiert donc une énergie supplémentaire afin de « briser les liens » entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ce type d'adsorption est généralement associé à la **chimisorption**. Dans ce cas, les forces en jeu sont des interactions de valence dues au partage d'électrons entre l'adsorbat et l'adsorbant (interactions covalentes, ioniques ou métalliques). Ces liaisons impliquent une réorganisation des nuages électroniques et constituent un véritable lien entre l'adsorbat et l'adsorbant. Dans le cas de la chimisorption, seule la formation d'une monocouche de molécules adsorbées est possible, contrairement à la physisorption [9].

Les différentes formes d'isothermes d'adsorption sont regroupées en six classes. La figure 2.1 illustre ces différentes classes d'isothermes.

2.3 Caractéristiques des matériaux adsorbants

Comme l'adsorption dépend de la surface disponible, la caractéristique principale d'un matériau adsorbant est sa *surface spécifique*. Par convention, celle-ci est généralement estimée à partir du modèle de Brunauer, Emmett et Teller [10] pour l'adsorption d'azote à la température de l'azote liquide (77K) et dans une région précise de faible adsorption. Ce point sera précisé lors de la présentation du modèle de BET. Ainsi, la surface spécifique porte souvent le nom de *surface de BET*.

Bien que la surface de BET soit majoritairement utilisée comme surface spécifique, plusieurs autres modèles introduisent leur propre définition de la « surface spécifique » via un paramètre particulier à l'intérieur du modèle. Ainsi, l'ajustement d'un modèle X à l'isotherme d'adsorption donnera comme résultat l'obtention d'une valeur de la *surface spécifique* différente de celle définie par le modèle de BET. De

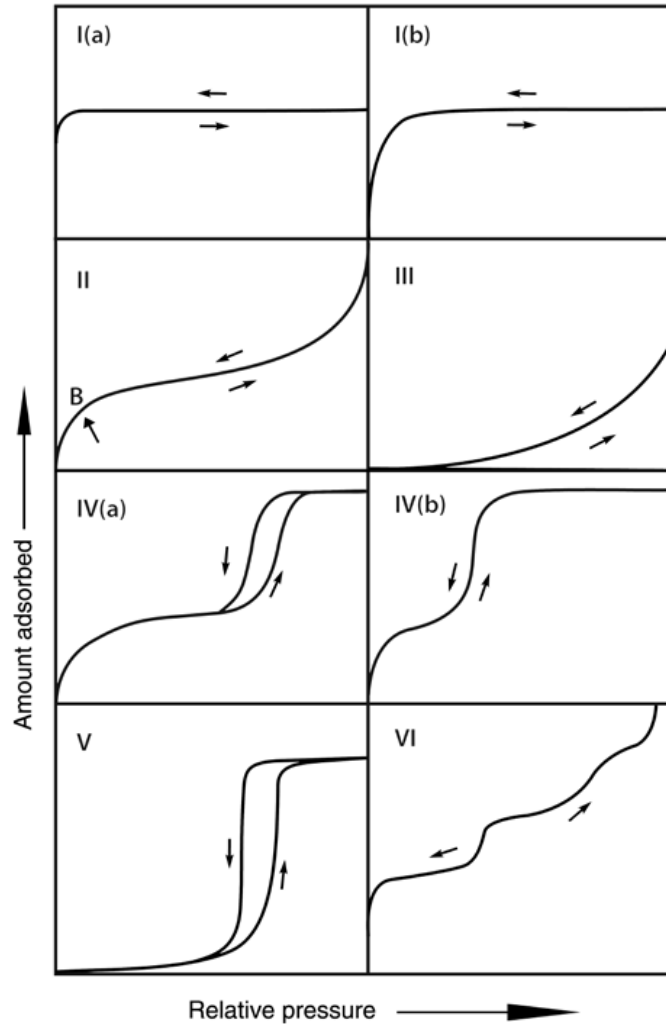


FIGURE 2.1 – Classification des isothermes d'adsorption par l'IUPAC. Reproduction à partir du rapport technique de 2015 [1].

plus, le choix de l'azote comme adsorbat est également arbitraire. Ainsi, l'argon est parfois utilisé comme adsorbat, les mesures d'adsorption étant alors réalisées à la température de l'argon liquide, et le modèle de BET est utilisé pour déterminer la surface spécifique.

La surface spécifique est normalement exprimée en m^2/g et les matériaux poreux peuvent avoir des surfaces spécifiques allant de quelques dizaines à plusieurs milliers de m^2/g . La très grande surface qui caractérise ces matériaux provient justement de la présence importante de *pores* dans le matériau. Ces pores peuvent prendre une multitude de formes et de tailles, mais ont tous pour effet de contribuer, de façon

cumulative, à la surface totale du matériau.

L'IUPAC divise la taille des pores en trois catégories : les **micropores**, qui possèdent une petite dimension, inférieure à 2 nm ; les **mesopores**, qui ont une dimension moyenne, comprise entre 2 nm et 50 nm ; et les **macropores**, qui possèdent une grande dimension, au-delà de 50 nm.

Évidemment, un même matériau peut posséder des pores de différentes dimensions, et donc, la distribution de taille des pores est normalement une donnée importante caractérisant le matériau.

Une autre propriété importante des matériaux poreux est le **volume poreux**, c'est-à-dire le volume total contenu dans les pores du matériau. Comme la dimension des pores est classée par catégories, il sera normalement question de *volume microporeux*, de *volume mesoporeux* et de *volume poreux total* afin de tenir compte de la contribution de chacune des catégories de pores.

Que ce soit pour la surface spécifique ou le volume poreux, il importe de bien comprendre la méthodologie derrière ces mesures de caractérisation. La mesure de l'isotherme d'adsorption d'un gaz X est effectuée sur l'adsorbant à une température T. Par la suite, un modèle M est ajusté à l'isotherme (ou à une partie de celle-ci) afin d'en déduire la surface spécifique ou le volume poreux. Le résultat dépendra donc de la combinaison X–T–M choisit. Par exemple, l'utilisation d'une isotherme d'argon afin de déterminer le volume poreux donnera un résultat différent de l'utilisation d'une isotherme d'azote, mais les deux résultats seront néanmoins tout aussi valables l'un que l'autre. La comparaison de ces caractéristiques importantes des matériaux requiert donc un consensus sur la méthodologie précise à utiliser afin de les obtenir.

2.4 Phase gazeuse et phase adsorbée

L'augmentation de la densité de molécules d'adsorbat près de la surface d'un adsorbant suggère naturellement de séparer l'espace en deux régions distinctes, la **phase gazeuse** et la **phase adsorbée** (voir la figure 2.2) :

- La **phase gazeuse** (notée « bulk phase » en anglais) correspond à la région « loin » de la surface, dans laquelle les molécules de gaz ne sont pas significativement affectées par la présence de l'adsorbant.
- La **phase adsorbée**, quant à elle, est la région « près » de la surface, à l'intérieur de laquelle les molécules de gaz sont significativement affectées par la présence de l'adsorbant.

La frontière entre les phases gazeuses et adsorbées est donc fixée de façon quelque peu arbitraire par la condition « significativement affectée par l'adsorbant ».

Néanmoins, ces deux régions possèdent des caractéristiques différentes. Dans la phase gazeuse, la présence de l'adsorbant étant à toute fin pratique négligeable, les propriétés thermodynamiques du gaz resteront constantes. Par exemple, la densité du gaz dans la phase gazeuse sera une constante. Dans la phase adsorbée, la situation est différente puisque chacune des molécules de gaz sera affectée différemment en fonction de leur position par rapport à la surface de l'adsorbant. En général, la densité de gaz adsorbée augmente lorsque l'on s'approche de la surface de l'adsorbant. Dans la phase adsorbée, la densité du gaz et les propriétés thermodynamiques en général ne sont plus constantes et deviennent donc fonction de la position.

Évidemment, lorsque l'on s'éloigne de la surface, les propriétés thermodynamiques tendent vers celles de la phase gazeuse.

L'une des contributions de cette thèse sera justement de préciser quelque peu cette définition des phases gazeuses et adsorbées.

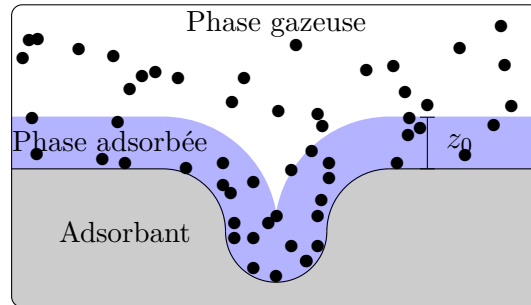


FIGURE 2.2 – Adsorption à la surface de l'adsorbant.

2.4.1 Adsorption absolue et adsorption en excès

Dans la littérature, le terme *adsorption* (ou parfois la *capacité adsorbée*) peut prendre différentes significations. Par exemple, en ingénierie, la quantité d'intérêt est souvent la quantité totale de gaz pouvant être stocké dans un réservoir contenant un matériau adsorbant. On parle dans ce cas de capacité ou d'adsorption *totale*. En science des matériaux cependant, la quantité d'intérêt correspond plutôt à la quantité de gaz additionnelle présente dans la phase adsorbée. Conséquemment, il importe de bien comprendre la distinction entre les deux types d'adsorption dont il sera question, soit l'**adsorption absolue** et l'**adsorption en excès** ou **adsorption de Gibbs** :

- L'**adsorption absolue** représente la quantité totale de gaz situé dans la phase adsorbée du matériau adsorbant.
- L'**adsorption en excès** (ou adsorption de Gibbs) représente la quantité totale de gaz situé dans la phase adsorbée, moins la quantité de gaz qui serait présent dans cette même région si l'adsorbant n'interagissait pas avec le gaz. L'adsorption en excès correspond donc à la contribution réelle de l'adsorbant à la quantité totale de gaz.

Pour clarifier ces définitions, considérons un matériau adsorbant dont la phase

adsorbée engendre un volume poreux V_p . L'adsorption absolue correspond alors à la quantité totale de molécules de gaz contenue dans la phase adsorbée, et donc dans le volume V_p . Or, même si le matériau adsorbant n'interagissait aucunement avec les molécules de gaz, ce volume poreux V_p contiendrait tout de même des molécules de gaz, à savoir les molécules qui seraient présentes dû à la densité de gaz dans la phase gazeuse. L'adsorption en excès tient compte de ceci et correspond donc à la valeur de l'adsorption absolue moins la contribution attribuable à la phase gazeuse :

$$N_{ex} = N_{abs} - V_p \rho_B. \quad (2.1)$$

Dans cette équation, N_{ex} correspond à l'adsorption en excès, N_{abs} à l'adsorption absolue, V_p est le volume poreux et ρ_B est la densité du gaz dans la phase gazeuse (l'indice B est utilisé pour *Bulk phase*).

La figure 2.3 schématise la distinction entre l'adsorption absolue et l'adsorption en excès. La somme des quantités A et B correspond à l'adsorption absolue, alors que la partie A représente l'adsorption en excès. La partie B correspond donc à la quantité de gaz présente dans la phase adsorbée dû à la densité de gaz de la phase gazeuse.

Soulignons que la plupart des modèles d'adsorption se basent sur *l'adsorption absolue*. Or, expérimentalement, c'est *l'adsorption en excès* qui est directement mesurée. L'évaluation précise du volume poreux est donc nécessaire afin de faire la correspondance entre la mesure réelle et le résultat des modèles.

Notons l'importance d'un élément supplémentaire : dans toute mesure d'adsorption, il est nécessaire de procéder, en amont, à une détermination du volume à l'aide d'un gaz de référence. Selon la technique d'adsorption employée, ce volume correspondra soit au volume accessible au gaz au cours de l'expérience (volume mort ou volume libre), soit au volume occupé par le *squelette* du matériau adsorbant.

Ceci implique que toute mesure d'adsorption repose également sur les hypothèses formulées concernant le comportement de ce gaz de référence. En particulier, celui-ci ne devrait pas interagir de manière significative avec le matériau adsorbant, et la taille de ses molécules devrait être suffisamment faible pour permettre une exploration représentative du volume poreux accessible.

Le gaz le plus couramment utilisé à cette fin est l'hélium, en raison de son interaction généralement négligeable avec la majorité des solides adsorbants.

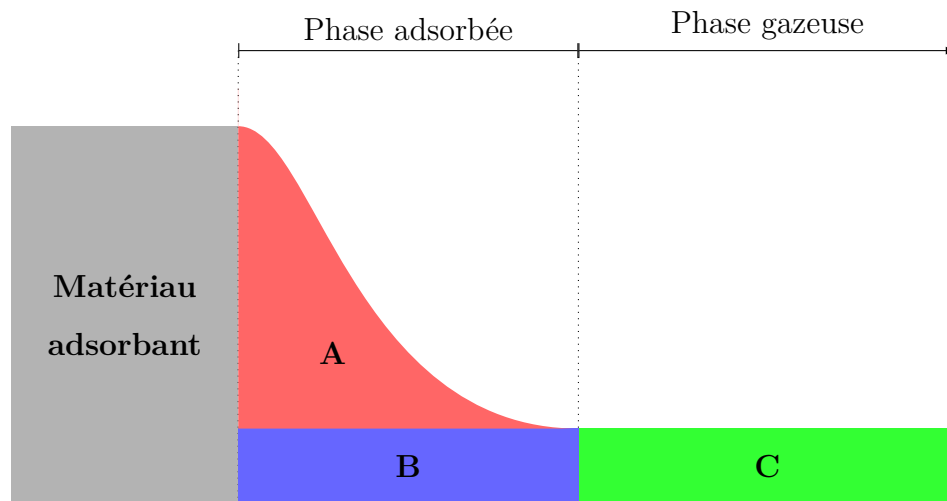


FIGURE 2.3 – Représentation schématique de l'interface avec un matériaux adsorbant. La région A représente l'adsorption en excès, alors que la sommes A+b est la quantité totale de gaz dans la phase adsorbée correspondant à l'adsorption absolue. Enfin, la région B représente la quantité de gaz qui serait présente dans les pores du matériaux (selon les conditions de la phase gazeuse) en absence d'interaction gaz-surface.

2.5 Mesurer l'adsorption

Les mesures d'adsorption les plus précises sont normalement réalisées en systèmes fermés. Les mesures effectuées dans des systèmes ouverts sont habituellement destinées à caractériser des processus d'ingénierie adaptés aux applications industrielles, comme, par exemple, un système d'adsorption par inversion de pression (pressure

swing adsorption en anglais) pour la séparation des gaz. Les mesures en systèmes fermés, quant à elles, sont plutôt destinées à caractériser un matériau adsorbant ou encore une paire adsorbat-adsorbant.

Les deux méthodes largement utilisées pour mesurer l'adsorption en systèmes fermés sont la **technique d'adsorption volumétrique** et la **technique d'adsorption gravimétrique**.

2.5.1 Technique d'adsorption volumétrique

La technique d'adsorption volumétrique est basée sur la connaissance précise des différents volumes internes du montage d'adsorption ainsi que sur la mesure de la pression.

Dans cette technique, un volume de capacité connue est rempli de gaz jusqu'à une pression P_1 . Ce volume est ensuite mis en contact avec un porte-échantillon contenant le matériau adsorbant. Une partie du gaz contenu dans le volume initial se retrouvera dans le porte-échantillon, ce qui fera chuter la pression P_1 dans le système. Pour un volume initial V_1 et un volume de porte-échantillon V_2 , la pression finale P_2 devrait être donnée par :

$$P_1V_1 = P_2V_2. \quad (2.2)$$

Or, la pression à l'équilibre sera **inférieure** à la pression P_2 en raison de l'adsorption d'une partie du gaz par l'adsorbant. C'est à partir de cette chute de pression supplémentaire que l'adsorption en excès est déterminée.

Les principales difficultés associées à cette méthode sont les suivantes :

— Expérimentalement, la mesure précise du volume interne d'un montage d'ad-

sorption représente un enjeu à lui seul, et est normalement effectuée à partir de la détente d'hélium à partir d'un volume de référence.

- Toute variation de température dans le système entraînera des changements de pression, ce qui pourrait être interprété à tort comme étant de l'adsorption. Il est donc impératif que la température soit maintenue aussi constante que possible durant l'expérience, ou encore qu'un mécanisme permette de compenser cette variation.
- Le volume du porte-échantillon doit correspondre au **volume accessible** dans celui-ci, qui contient l'adsorbant. Le volume du *squelette* de l'adsorbant doit donc être déduit du volume du porte-échantillon à vide. Pour ce faire, on effectue normalement une mesure d'adsorption avec de l'hélium, en acceptant l'hypothèse que l'hélium n'interagit pas avec le matériau et n'est donc pas adsorbé. Dans ce cas, le terme V_2 dans l'équation (2.2) représente véritablement le volume accessible à l'intérieur du porte-échantillon.

Cette technique de mesure du volume accessible par détente d'hélium fait l'objet de discussions dans la littérature, puisqu'il existe des cas répertoriés où l'adsorption de l'hélium dans un matériau ne peut pas être négligée. C'est particulièrement vrai à haute pression. De plus, l'hélium étant une petite molécule, cette mesure pourrait avoir tendance à surestimer le volume accessible, particulièrement dans les expériences où l'adsorbant est constitué de molécules de grande taille.

- L'adsorption volumétrique est particulièrement sensible à l'erreur commise sur la mesure de la pression. L'incertitude sur les jauges de pression électroniques est normalement constante sur toute la plage de pression de la jauge. Cela a pour effet qu'à basse pression, l'incertitude relative sur la mesure de la pression sera grande. Il est souvent nécessaire d'utiliser plusieurs jauges différentes afin de minimiser l'incertitude relative sur toute la gamme de pression désirée.

Néanmoins, cette technique est somme toute relativement simple et permet de soumettre l'adsorbant à des conditions extrêmes, comme, par exemple, l'immersion dans un bain d'azote liquide, tout en maintenant les instruments de mesure à l'exté-

rieur du bain où la température leur est plus convenable.

2.5.2 Technique d'adsorption gravimétrique

La technique d'adsorption gravimétrique permet de mesurer directement la quantité de gaz adsorbé par l'adsorbant en mesurant simplement la variation de la masse de ce dernier. Pour ce faire, il est courant d'utiliser une balance à suspension magnétique grâce à laquelle l'échantillon est isolé dans une enceinte où le gaz est injecté, et la balance se situe hors de l'enceinte. La suspension magnétique élimine tout lien mécanique entre l'instrument de pesée et l'échantillon, ce qui améliore grandement la précision de la mesure.

De prime abord, on pourrait penser que le problème du volume accessible est complètement écarté par cette méthode. Or, ce n'est pas tout à fait le cas !

Cette méthode comporte cependant certaines difficultés :

- Afin d'obtenir une mesure précise de la quantité de gaz adsorbée, une correction doit être apportée à la mesure due à l'effet de « flottaison » (buoyancy effect en anglais) provenant de la poussée d'Archimède. La poussée d'Archimède correspond à une force verticale égale à la masse du fluide déplacé, et tend à sous-estimer la mesure d'adsorption gravimétrique. La masse de fluide déplacé correspond au volume de fluide déplacé multiplié par la densité du fluide. Or, le volume de fluide déplacé correspond en fait au volume du squelette de l'adsorbant. On retrouve donc ici le même problème que pour le cas volumétrique : déterminer le volume du squelette de l'adsorbant.
- Puisque cette technique mesure directement la variation de masse due à l'adsorption, il sera plus difficile d'obtenir une mesure précise de l'adsorption pour un adsorbat léger, car la variation de masse due à l'adsorption sera faible. La pire situation étant donc l'adsorption de l'hydrogène à basse pression.

- Bien que l'échantillon soit situé dans une enceinte isolée, il est plus difficile de l'exposer à des conditions extrêmes, comme dans le cas de la technique volumétrique.

Cependant, cette technique est moins sensible aux variations de température, car, bien que la pression soit responsable de la quantité de gaz adsorbée, ce n'est pas directement ce paramètre qui est mesuré, mais bien la variation de masse.

2.6 Revue des différents modèles d'adsorption

Dans cette section, quelques-uns des principaux modèles utilisés pour décrire les phénomènes d'adsorption seront brièvement présentés [11, 12]. Ces modèles visent à établir une relation entre la quantité de gaz adsorbé et la pression (à température constante), tout en reposant sur des hypothèses physiques et chimiques spécifiques quant à la nature de la surface et aux mécanismes d'interaction. Bien qu'aucun modèle ne puisse rendre compte de l'ensemble des données expérimentales, leur présentation permet de mettre en évidence les concepts fondamentaux de l'adsorption et de fournir un cadre d'analyse pour l'interprétation des résultats lors de leur comparaisons aux données expérimentales.

2.6.1 Modèle de Henry

Le modèle de Henry constitue le modèle le plus simple et le plus fondamental pour décrire l'adsorption de gaz sur une surface solide. Il correspond à la limite de très basse pression, dans laquelle la quantité de gaz adsorbé est proportionnelle à la pression de la phase gazeuse. Physiquement, cette limite traduit un régime où les interactions entre molécules adsorbées sont négligeables et où les sites d'adsorption

disponibles sont très largement inoccupés.

Dans ce régime dilué, l'adsorption d'un gaz sur une surface homogène est décrite par la relation linéaire

$$N = K_H p. \quad (2.3)$$

Cette équation représente la loi de Henry, où N est la quantité totale de gaz adsorbé par gramme d'adsorbant, K_H est la constante de Henry, caractéristique du couple adsorbat-adsorbant et de la température, et p est la pression du gaz. La constante de Henry constitue ainsi un paramètre clé pour quantifier l'affinité initiale d'un gaz pour une surface donnée.

Sur le plan expérimental, il a été observé que l'adsorption de gaz faiblement interactifs, tels que l'argon, l'azote ou l'oxygène, sur des charbons activés ou des gels de silice à température ambiante et pour des pressions inférieures à la pression atmosphérique, obéit généralement assez bien à la loi de Henry [9]. Ce comportement valide l'hypothèse d'un régime d'adsorption diluée et justifie l'utilisation de ce modèle comme approximation à basse pression.

2.6.2 Modèle de Langmuir

La théorie de Langmuir propose une description plus élaborée de l'adsorption des gaz sur une surface solide, en introduisant explicitement la notion de sites d'adsorption [9, 13]. Le modèle repose sur plusieurs hypothèses simplificatrices : l'existence d'un nombre fini de sites d'adsorption équivalents, la possibilité pour chaque site de capter au maximum une seule molécule de gaz, l'absence d'interactions latérales entre molécules adsorbées, ainsi que l'homogénéité énergétique de la surface. Le nombre total de sites dépend de la nature de l'adsorbant et est proportionnel à sa surface

spécifique.

Ces hypothèses impliquent que l'adsorption est limitée à la formation d'une seule couche moléculaire à la surface du solide, ce qui fait du modèle de Langmuir un modèle monocouche. À l'équilibre thermodynamique, la quantité de gaz adsorbé est ainsi donnée par l'isotherme de Langmuir

$$N = \frac{a_m k p}{1 + k p}. \quad (2.4)$$

Dans cette équation, N est la quantité de gaz adsorbé par gramme d'adsorbant, a_m correspond à la capacité maximale d'adsorption, directement liée à la densité de sites d'adsorption disponibles, k est une constante d'équilibre associée à l'affinité du gaz pour la surface, et p est la pression du gaz.

Il est intéressant de noter que, dans la limite des basses pressions, le terme $k p$ devient négligeable devant l'unité, de sorte que $1 + k p \approx 1$. L'isotherme de Langmuir se réduit alors à une relation linéaire équivalente à la loi de Henry :

$$p \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad N \approx a_m k p. \quad (2.5)$$

Ainsi, la constante de Henry peut être interprétée comme le produit $K_H = a_m k$ dans le cadre du modèle de Langmuir, ce qui établit un lien direct entre les deux descriptions.

L'isotherme de Langmuir peut être dérivée de la physique statistique en modélisant la surface adsorbante comme un ensemble de sites d'adsorption discrets, équivalents et énergétiquement indépendants, chacun ne pouvant accueillir au plus une molécule. La phase adsorbée est alors décrite à l'aide de l'ensemble grand canonique, la surface étant en équilibre thermodynamique avec un réservoir gazeux qui impose la température et le potentiel chimique. Dans ce cas, l'occupation moyenne des sites résulte de la minimisation du potentiel grand canonique et reflète le compromis entre

le gain énergétique associé à l'adsorption et l'entropie de mélange liée aux échanges de particules avec la phase gazeuse. Le lien thermodynamique entre le potentiel chimique du gaz et sa pression permet d'exprimer la probabilité d'occupation d'un site en fonction de la pression, ce qui conduit naturellement à une isotherme présentant un comportement linéaire dans la limite des basses pressions et une saturation à haute pression (correspondant à l'occupation complète de la monocouche).

Grâce à sa forme simple, à son interprétation physique claire et à son bon accord avec un large éventail de données expérimentales, l'isotherme de Langmuir est l'un des modèles d'adsorption les plus connus et les plus largement utilisés. [9].

2.6.3 Modèle de Langmuir–Freundlich

Le modèle de *Langmuir–Freundlich*, parfois également désigné sous le nom d'isotherme de Sips, constitue une généralisation empirique du modèle de Langmuir visant à mieux décrire l'adsorption sur des surfaces énergétiquement hétérogènes [14]. Contrairement au modèle de Langmuir, qui suppose une surface homogène composée de sites d'adsorption équivalents, le modèle de Langmuir–Freundlich introduit un paramètre supplémentaire afin de tenir compte d'une distribution d'énergies d'adsorption sur la surface.

Cette modification se traduit par l'introduction d'un exposant c , qui permet d'ajuster la courbure de l'isotherme et de mieux représenter les comportements d'adsorption observés expérimentalement, en particulier dans le domaine des pressions intermédiaires. L'isotherme de Langmuir–Freundlich s'écrit alors sous la forme

$$N = \frac{a_m (kp)^c}{1 + (kp)^c}, \quad (2.6)$$

où N représente la quantité de gaz adsorbé par gramme d'adsorbant, a_m correspond

à la capacité maximale d'adsorption associée à la formation d'une monocouche, k est une constante d'affinité et p est la pression du gaz. Le paramètre sans dimension c caractérise le degré d'hétérogénéité énergétique de la surface. Lorsque $c = 1$, l'équation se réduit à l'isotherme de Langmuir, ce qui montre que ce dernier constitue un cas particulier du modèle de Langmuir–Freundlich.

À basse pression, le modèle de Langmuir–Freundlich conserve un comportement de type loi de puissance, reflétant l'influence de l'hétérogénéité des sites les plus énergétiquement favorables. À haute pression, l'isotherme tend vers une saturation correspondant à la capacité maximale a_m , ce qui assure une description physiquement cohérente du remplissage progressif des sites d'adsorption. Ce modèle est largement utilisé pour ajuster des données expérimentales d'adsorption sur des matériaux poreux complexes tels que les charbons activés, pour lesquels la surface est fortement inhomogène.

2.6.4 Modèle de Toth

Le modèle de *Toth* constitue une autre extension du modèle de Langmuir destinée à améliorer la description de l'adsorption sur des surfaces hétérogènes, tout en conservant une forme mathématique relativement simple [14, 15]. Contrairement au modèle de Langmuir–Freundlich, le modèle de Toth est construit de manière à préserver le comportement linéaire de type loi de Henry dans la limite des basses pressions, indépendamment de la valeur du paramètre d'hétérogénéité.

L'isotherme de Toth s'exprime par la relation

$$N = \frac{a_m k p}{(1 + (k p)^c)^{1/c}}, \quad (2.7)$$

où N désigne la quantité de gaz adsorbé par gramme d'adsorbant, a_m représente la

capacité maximale d'adsorption, k est une constante liée à l'affinité du gaz pour la surface, p est la pression, et c est un paramètre sans dimension associé à l'hétérogénéité énergétique de l'adsorbant. Lorsque $c = 1$, l'équation de Toth se réduit à l'isotherme de Langmuir classique, ce qui confirme à nouveau le rôle central de ce dernier comme modèle de référence.

Le modèle de Toth présente l'avantage de fournir une transition plus progressive entre le régime de basse pression, dominé par les sites les plus énergétiques, et le régime de saturation à haute pression. Il est particulièrement bien adapté à la description des isothermes présentant une courbure douce et asymétrique, fréquemment observées pour l'adsorption de gaz sur des solides microporeux et hétérogènes. Pour cette raison, l'isotherme de Toth est largement employée dans l'analyse de données expérimentales d'adsorption de gaz, notamment dans le contexte de la capture et de la séparation des gaz sur des matériaux carbonés ou de type zéolithe.

2.6.5 Modèle de Brunauer–Emmett–Teller

Le modèle de Brunauer–Emmett–Teller, communément appelé modèle de BET, constitue une extension majeure du modèle de Langmuir en autorisant explicitement l'adsorption multicouches à la surface d'un solide [16]. Alors que le modèle de Langmuir se limite à la formation d'une monocouche, le modèle de BET repose sur l'hypothèse que les molécules adsorbées sur la surface peuvent, à leur tour, servir de sites d'adsorption pour des couches supplémentaires. Ce mécanisme permet ainsi de décrire le passage progressif de l'adsorption de surface vers un comportement de type remplissage de pore.

Le modèle de BET repose sur plusieurs hypothèses fondamentales : (i) l'adsorption peut se produire en un nombre théoriquement infini de couches, (ii) l'enthalpie d'adsorption de la première couche est différente de celle des couches suivantes, (iii)

les couches supérieures possèdent une enthalpie d'adsorption identique à l'enthalpie de condensation du fluide, et (iv) il n'existe pas d'interactions latérales significatives entre les molécules adsorbées au sein d'une même couche. L'adsorption se poursuit jusqu'à ce que la dernière couche soit en équilibre thermodynamique avec la phase gazeuse.

À l'équilibre, la quantité de gaz adsorbé est décrite par l'isotherme de BET

$$N = \frac{a_m C, p/p_0}{(1 - p/p_0)[1 + (C - 1)p/p_0]}. \quad (2.8)$$

Dans cette expression, a_m représente la capacité de la monocouche, correspondant au nombre de sites d'adsorption initiaux, p_0 est la pression de saturation du gaz, et C est une constante caractérisant l'intensité relative de l'adsorption de la première couche par rapport aux couches suivantes.

La constante C est directement liée à la différence entre l'enthalpie d'adsorption de la première couche et l'enthalpie de condensation du gaz :

$$C = g_0 \exp\left(-\frac{\Delta_a H_m^s - \Delta H_m^L}{RT}\right). \quad (2.9)$$

Ici, $\Delta_a H_m^s$ correspond à l'enthalpie molaire d'adsorption de la première couche, tandis que ΔH_m^L désigne l'enthalpie molaire de condensation du fluide. Le facteur g_0 est un terme entropique exprimant la différence d'entropie entre les états adsorbé et liquide :

$$g_0 = \frac{\exp(\Delta_a S_m^s - \Delta S_m^L)}{R}. \quad (2.10)$$

Ces paramètres traduisent le caractère plus ou moins favorable de l'adsorption de la première couche par rapport à la condensation en phase liquide.

Les constantes a_m et C peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la linéarisation de l'équation de BET, en traçant les données expérimentales sous la

forme $(p/p_0)/[N(1 - p/p_0)]$ en fonction de p/p_0 . La pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite permettent d'extraire directement les valeurs des paramètres recherchés.

En pratique, le modèle de BET est largement utilisé comme référence pour la détermination de la surface spécifique des matériaux poreux à partir de mesures d'adsorption de gaz à basse température, typiquement à l'aide de l'azote à 77 K [9]. Malgré ses hypothèses simplificatrices, le modèle de BET demeure un outil incontournable en science des matériaux.

2.6.6 Isotherme de Dubinin

La théorie d'adsorption de Dubinin–Polanyi repose sur une approche conceptuellement différente des modèles de type Langmuir ou BET, en considérant l'adsorption comme un phénomène de remplissage de pores plutôt que comme une succession d'événements localisés sur des sites d'adsorption [17, 18, 19]. Dans cette approche, l'adsorption est gouvernée par le potentiel d'adsorption généré par les parois du pore, et non par une description discrète de sites indépendants.

Cette approche s'est révélée particulièrement pertinente pour décrire l'adsorption dans les matériaux microporeux, où les dimensions des pores sont comparables à celles des molécules adsorbées. Le modèle est notamment très performant pour les adsorbants à base de carbone, tels que les charbons activés, les fibres de carbone ou les nanotubes, pour lesquels les effets de confinement jouent un rôle dominant.

L'expression la plus générale de cette approche est donnée par l'isotherme de Dubinin–Radushkevich–Astakhov (DRA) [20], qui s'écrit :

$$N = \rho_L z_0 \exp \left[- \left(\frac{RT \ln \left(\frac{P_S}{P_B} \right)}{\varepsilon_0} \right)^\beta \right]. \quad (2.11)$$

Dans cette équation, ρ_L est la densité du fluide à l'état liquide, atteinte à la pression de saturation P_S . Le paramètre z_0 correspond au *volume microporeux limitant*, représentant la capacité maximale de remplissage des micropores. Le terme ε_0 est l'*énergie caractéristique d'adsorption*, qui reflète l'intensité du potentiel d'adsorption dans les pores. La pression de la phase gazeuse est notée P_B , et β est un paramètre empirique décrivant la largeur de la distribution d'énergies d'adsorption.

Pour les adsorbants carbonés, il est courant de fixer $\beta = 2$, ce qui correspond au modèle de Dubinin–Radushkevich, tandis que d'autres valeurs de β permettent d'ajuster plus finement les isothermes expérimentales lorsque l'hétérogénéité énergétique du matériau est plus prononcée. Malgré sa formulation relativement simple, le modèle de Dubinin offre une description remarquablement efficace de l'adsorption dans les micropores et constitue un outil de choix pour l'analyse et la comparaison des performances des matériaux microporeux.

2.7 Modèles d'adsorption de mélanges de gaz

Pour les mélanges de gaz, la description des phénomènes d'adsorption devient nettement plus complexe que dans le cas des gaz purs, en raison de l'introduction d'une variable supplémentaire fondamentale : le ratio de mélange. Celui-ci est noté x_B dans la phase gazeuse et x_{ad} dans la phase adsorbée. Le ratio de mélange s'exprime en termes de la fraction molaire de chacune des composantes du mélange, ce qui permet de quantifier la composition chimique locale du fluide considéré. Afin de simplifier la discussion et d'en faciliter l'interprétation, seuls les mélanges binaires seront considérés dans ce travail. Toutefois, la généralisation à des mélanges comportant un nombre arbitraire de composantes est immédiate.

Dans la phase gazeuse, la fraction molaire d'un mélange homogène et à l'équilibre

thermodynamique est constante par définition. Cette homogénéité est le résultat de la mobilité des molécules et du caractère isotrope de la phase gazeuse, qui tend à uniformiser la composition à l'échelle macroscopique. En revanche, cette propriété ne se transpose pas directement à la phase adsorbée. En effet, la phase adsorbée est fortement influencée par la présence de la surface solide, laquelle introduit une anisotropie spatiale marquée et des gradients importants de potentiel.

Les interactions gaz-surface dépendent de plusieurs facteurs, parmi lesquels la nature chimique de l'adsorbat, la structure électronique et chimique de l'adsorbant, ainsi que la géométrie et la distribution des pores. Pour un adsorbant donné, deux molécules de gaz de nature distincte interagiront généralement de manière différente avec la surface, en raison de différences dans leur polarisabilité, leur moment quadrupolaire, leur taille moléculaire ou encore leur capacité à établir des interactions spécifiques avec des sites actifs. De manière analogue, un même adsorbat pourra présenter des comportements d'adsorption très différents selon la nature de l'adsorbant considéré.

Dans le contexte d'un mélange de gaz, ces différences d'interactions se traduisent par une adsorption préférentielle de l'une des composantes du mélange. Autrement dit, une composante possédant une plus grande affinité pour la surface sera adsorbée de façon plus marquée, au détriment des autres composantes. Ce phénomène est à l'origine de la sélectivité d'adsorption, propriété centrale pour de nombreuses applications industrielles telles que la séparation de gaz, la purification, la capture sélective du dioxyde de carbone ou encore le stockage de gaz.

Il en résulte que la fraction molaire dans la phase adsorbée n'est généralement ni uniforme ni égale à celle de la phase gazeuse. Au contraire, la composition de la phase adsorbée varie à la fois en fonction de la position par rapport à la surface et de l'intensité du potentiel d'interaction. Contrairement à la densité locale, la fraction molaire devient ainsi une grandeur spatiale dépendante, reflétant la compétition entre

les différentes composantes du mélange pour l'occupation des sites d'adsorption.

Par conséquent, tout modèle visant à décrire correctement l'adsorption de mélanges de gaz doit être capable de prendre en compte simultanément la variation spatiale de la densité et celle de la composition du mélange dans la phase adsorbée. Cette exigence constitue l'un des principaux défis de la modélisation de l'adsorption multi-composante et explique la complexité accrue des modèles développés dans ce domaine.

Un grand nombre de modèles initialement développés pour décrire l'adsorption de gaz purs ont été étendus afin de traiter le cas des mélanges de gaz. Ces généralisations reposent sur des hypothèses supplémentaires concernant les interactions entre les différentes composantes adsorbées, ainsi que leur compétition pour l'occupation des sites d'adsorption disponibles. Selon le régime de pression considéré et la nature de l'adsorbant, ces modèles présentent des degrés de complexité et de validité variables.

2.7.1 Modèle de Henry multi-composantes

Dans le cas des mélanges de gaz, le modèle de Henry peut être généralisé de manière naturelle afin de décrire l'adsorption multi-composante à très basse pression. Cette généralisation repose sur l'hypothèse que, dans le régime dilué, chaque composante du mélange s'adsorbe indépendamment des autres, sans interaction latérale significative entre les molécules adsorbées. Les sites d'adsorption étant très majoritairement inoccupés, la compétition entre les différentes espèces peut être négligée.

Dans ce contexte, la contribution de chaque composante du mélange à l'adsorption totale est supposée proportionnelle à sa pression partielle dans la phase gazeuse. Pour un mélange binaire composé des espèces A et B , la quantité adsorbée de chaque

composante est décrite par [21]

$$N_A = K_{H,A} p_A, \quad (2.12)$$

$$N_B = K_{H,B} p_B, \quad (2.13)$$

où N_i désigne la quantité adsorbée de la composante i , $K_{H,i}$ est la constante de Henry associée au couple adsorbat–adsorbant correspondant, et p_i est la pression partielle dans la phase gazeuse. La pression partielle p_i associée à la composante i représente la contribution de cette composante à la pression totale p . Dans l'hypothèse d'un comportement idéal, elle est reliée à la fraction molaire de la phase gazeuse x_{iB} par la loi de Dalton [22]

$$p_i = x_{iB} p. \quad (2.14)$$

La pression totale du mélange est alors donnée par la somme des pressions partielles, $p = \sum_i p_i$. La pression partielle constitue la variable thermodynamique pertinente pour décrire l'adsorption multi-composante dans les modèles valides à basse pression. Pour les gaz réels, p_i est remplacée par la fugacité partielle, afin de tenir compte des écarts à l'idéalité.

La quantité totale adsorbée est alors donnée par la somme des contributions individuelles,

$$N = \sum_i N_i = \sum_i K_{H,i} p_i. \quad (2.15)$$

Chaque constante de Henry $K_{H,i}$ conserve son interprétation physique fondamentale, à savoir celle d'un paramètre caractérisant l'affinité initiale d'une espèce gazeuse pour la surface adsorbante. La sélectivité d'adsorption à basse pression peut ainsi être directement reliée au rapport des constantes de Henry des différentes composantes du mélange. Une espèce possédant une constante de Henry plus élevée sera préféren-

tiellement adsorbée, même si sa fraction molaire dans la phase gazeuse est faible.

Sur le plan expérimental, le modèle de Henry multi-composantes décrit de manière satisfaisante l'adsorption de mélanges de gaz faiblement interactifs dans le domaine des très basses pressions, lorsque les interactions adsorbat-adsorbat sont négligeables. Il constitue ainsi une référence fondamentale pour l'analyse des données expérimentales et un point de départ naturel pour le développement de modèles d'adsorption multi-composantes plus élaborés.

2.7.2 Modèle de Langmuir étendu

Le modèle de Langmuir étendu constitue l'une des généralisations les plus simples et les plus utilisées du modèle de Langmuir mono-composant pour décrire l'adsorption de mélanges de gaz sur une surface solide. Il repose sur l'hypothèse que les différentes composantes du mélange entrent en compétition pour un ensemble commun de sites d'adsorption équivalents et indépendants [13, 23]. Le modèle conserve ainsi les hypothèses fondamentales du Langmuir classique, à savoir une surface homogène, une adsorption monocouche et l'absence d'interactions latérales entre molécules adsorbées.

Pour un mélange de M composantes, la quantité adsorbée de l'espèce i est donnée par

$$N_i = \frac{N_{\text{sat}} b_i p_i}{1 + \sum_{j=1}^M b_j p_j}, \quad (2.16)$$

où N_i est la quantité adsorbée de l'espèce i , N_{sat} la capacité maximale d'adsorption (supposée identique pour toutes les composantes), b_i la constante de Langmuir associée à l'espèce i , et p_i sa pression partielle dans la phase gazeuse.

La somme apparaissant au dénominateur traduit explicitement la compétition entre les différentes espèces pour les sites d'adsorption disponibles. Une augmentation de la pression partielle d'une composante entraîne ainsi non seulement une augmentation de sa propre adsorption, mais également une diminution de l'adsorption des autres espèces. La sélectivité du matériau vis-à-vis d'un mélange est alors principalement gouvernée par les rapports des constantes b_i .

Dans la limite des très basses pressions, lorsque $b_i p_i \ll 1$, l'équation (2.16) se réduit à

$$N_i \approx N_{\text{sat}} b_i p_i, \quad (2.17)$$

ce qui permet d'identifier la constante de Henry comme $K_{H,i} = N_{\text{sat}} b_i$.

Malgré sa simplicité et sa large utilisation en génie des procédés, le modèle de Langmuir étendu ne tient pas compte de l'hétérogénéité énergétique des surfaces ni des interactions spécifiques entre espèces adsorbées, ce qui peut limiter sa validité pour certains systèmes réels.

2.7.3 Modèle de Sips (Langmuir–Freundlich) multi-composant

Le modèle de Sips, également connu sous le nom de modèle de Langmuir–Freundlich, constitue une extension empirique du modèle de Langmuir destinée à tenir compte de l'hétérogénéité énergétique des surfaces adsorbantes. Dans sa formulation mono-composant, il combine un comportement de type Freundlich à basse pression et une saturation de type Langmuir à haute pression.

Pour les mélanges de gaz, le modèle est généralisé en supposant que les différentes composantes entrent en compétition pour un ensemble commun de sites d'adsorption,

tout en conservant un paramètre d'hétérogénéité propre à chaque espèce [24, 25, 23]. La quantité adsorbée de l'espèce i s'écrit alors

$$N_i = \frac{N_{\text{sat}} (b_i p_i)^{c_i}}{1 + \sum_{j=1}^M (b_j p_j)^{c_j}}, \quad (2.18)$$

où c_i est un paramètre d'hétérogénéité ($0 < c_i \leq 1$). Lorsque $c_i = 1$ pour toutes les composantes, le modèle se réduit au modèle de Langmuir étendu.

Dans la limite des faibles pressions partielles, lorsque $(b_i p_i)^{c_i} \ll 1$, on obtient

$$N_i \approx N_{\text{sat}} (b_i p_i)^{c_i}, \quad (2.19)$$

ce qui montre que la loi de Henry n'est rigoureusement retrouvée que pour $c_i = 1$. Le modèle de Sips multi-composant est largement utilisé pour la corrélation de données expérimentales, bien que son caractère empirique limite son extrapolation hors du domaine de validité expérimental.

2.7.4 Théorie de la solution adsorbée idéale (IAST)

La théorie de la solution adsorbée idéale (Ideal Adsorbed Solution Theory, IAST), développée par Myers et Prausnitz, constitue un cadre thermodynamique rigoureux pour la description de l'adsorption compétitive des mélanges gazeux [26, 27, 28, 29]. Elle repose sur une analogie formelle entre la phase adsorbée et une solution liquide idéale bidimensionnelle, dans laquelle les molécules adsorbées sont assimilées à des constituants d'une solution idéale à la surface du solide. Cette approche permet de prédire la composition et la quantité de gaz adsorbés à partir des seules isothermes d'adsorption des gaz purs, sans recourir à des paramètres ajustables spécifiques aux mélanges.

L'IAST suppose notamment que la phase adsorbée se comporte comme une solution idéale, que les interactions latérales entre molécules adsorbées sont similaires pour toutes les espèces, et que les propriétés thermodynamiques de la phase adsorbée peuvent être déduites des isothermes mono-composants. Dans ce cadre, la variable thermodynamique centrale est la *pression d'étalement* (*spreading pressure*) π , qui joue un rôle analogue à celui de la pression dans les solutions liquides. Pour un gaz pur, cette grandeur est définie par [26]

$$\pi = \int_0^p \frac{N(p')}{p'} dp', \quad (2.20)$$

où $N(p)$ représente l'isotherme d'adsorption du gaz considéré.

À l'équilibre, l'IAST impose l'égalité de la pression d'étalement pour l'ensemble des composantes adsorbées, traduisant l'équilibre thermodynamique de la phase adsorbée. À cette valeur commune de π correspond, pour chaque espèce i , une pression fictive p_i^* , définie comme la pression à laquelle le gaz pur i présenterait la même pression d'étalement

$$\pi = \int_0^{p_i^*} \frac{N_i^{\text{pure}}(p)}{p} dp. \quad (2.21)$$

La fraction molaire adsorbée de chaque composante est alors donnée par

$$x_i^{\text{ad}} = \frac{p_i}{p_i^*}, \quad (2.22)$$

où p_i est la pression partielle de l'espèce i dans la phase gazeuse. La quantité totale adsorbée N_{tot} est ensuite obtenue à partir des isothermes des gaz purs, et la quantité adsorbée de chaque espèce s'écrit

$$N_i = x_i^{\text{ad}} N_{\text{tot}}. \quad (2.23)$$

Grâce à sa cohérence thermodynamique et à son absence de paramètres empiriques multi-composants, l'IAST s'est imposée comme une méthode de référence pour la prédiction de l'adsorption compétitive de nombreux mélanges gazeux, en particulier sur des adsorbants microporeux tels que les charbons activés, les zéolithes et les matériaux poreux cristallins. Elle constitue un outil central pour l'analyse et la modélisation des procédés de séparation de gaz par adsorption.

2.7.5 Théorie de la solution adsorbée réelle (RAST)

Lorsque les gaz présentent un comportement non idéal, en particulier à haute pression, pour des mélanges contenant des molécules fortement polaires ou des interactions spécifiques significatives, l'IAST devient insuffisante pour prédire correctement l'adsorption compétitive. Dans ces conditions, la *Real Adsorbed Solution Theory* (RAST) constitue une généralisation de l'IAST, en remplaçant les pressions partielles par les fugacités des gaz, ce qui permet de tenir compte des non-idéalités du mélange [30, 31].

La variable thermodynamique centrale reste la pression d'étalement (π), qui est alors définie en fonction de la fugacité f du gaz

$$\pi = \int_0^f \frac{N(f')}{f'} df', \quad (2.24)$$

où $N(f')$ représente la quantité adsorbée à fugacité f' . Cette formulation permet d'étendre l'analogie avec une solution liquide à la phase adsorbée non idéale. La fraction molaire adsorbée de chaque composante est alors donnée par

$$x_i^{ad} = \frac{f_i}{f_i^*}, \quad (2.25)$$

où f_i^* correspond à la fugacité fictive à laquelle la composante i aurait la même

pression d'étalement que la phase adsorbée totale. La quantité totale adsorbée et la quantité adsorbée de chaque composante peuvent ensuite être calculées de manière similaire à l'IAST, mais en utilisant les fugacités plutôt que les pressions partielles [31, 32].

L'un des principaux avantages de l'IAST et de la RAST est qu'elles reposent uniquement sur les isothermes des gaz purs et ne nécessitent pas de paramètres empiriques multi-composantes supplémentaires. Cependant, leurs performances peuvent être limitées lorsque l'adsorbant présente une forte hétérogénéité chimique, des effets de taille moléculaire importants ou des interactions spécifiques fortement sélectives [30, 32]. Malgré ces limitations, la RAST constitue une extension robuste et thermodynamiquement cohérente de l'IAST pour traiter des systèmes complexes, tels que les mélanges contenant du CO_2 , du CH_4 ou des hydrocarbures lourds à haute pression.

2.7.6 Modèle MPTA

Le MPTA (*Multicomponent Potential Theory of Adsorption*) représente un modèle thermodynamique à paramètres ajustables, permettant de prédire l'adsorption compétitive de mélanges de gaz dans des matériaux poreux [27, 33]. Il repose sur l'idée que la phase adsorbée peut être décrite en termes de potentiel chimique local, qui varie à l'intérieur des pores et gouverne la distribution des molécules adsorbées. Chaque composante du mélange ressent ce potentiel et son adsorption est déterminée à partir de l'isotherme du gaz pur correspondante, couplée à l'effet des autres espèces présentes. Le modèle permet ainsi de tenir compte de la compétition entre les composants et de la variation locale de la densité dans les pores. Contrairement aux modèles purement empiriques, le MPTA conserve un fondement thermodynamique solide et peut être appliqué à des gaz réels et à des adsorbants microporeux ou mésoporeux, avec une capacité à reproduire des effets de saturation et de sélectivité.

Le MPTA s'inscrit dans la continuité directe de la théorie du potentiel d'adsorption développée par Polanyi et formalisée par Dubinin pour décrire le remplissage des micropores. Les isothermes de Dubinin–Radushkevich et de Dubinin–Astakhov reposent sur l'idée que l'adsorption est gouvernée par un potentiel d'adsorption global qui dépend de la pression et des propriétés du solide. Le MPTA peut être vu comme une généralisation thermodynamique et locale de cette approche : alors que les modèles de Dubinin décrivent le remplissage des pores de manière moyenne, le MPTA considère explicitement la variation spatiale du potentiel et de la densité du fluide adsorbé à l'intérieur des pores. Dans certaines limites — notamment pour des gaz peu polaires, à basse pression et dans des micropores étroits — le comportement prédit par le MPTA se rapproche de celui des isothermes de Dubinin, ce qui illustre le lien entre ces deux modèles théoriques.

Par rapport aux autres modèles multi-composantes, le MPTA se distingue par sa capacité à prédire de manière robuste les isothermes compétitives de mélanges à partir des données sur les gaz purs, tout en tenant compte de la distribution locale de densité dans les pores et de la compétition entre composantes. Comparativement, l'IAST fonctionne bien pour des mélanges idéaux ou faiblement non idéaux, mais elle devient moins précise pour des gaz polaires ou à haute pression, où les effets de non-idéalité sont significatifs. La RAST corrige cette limitation en intégrant les fugacités, ce qui améliore la prédiction pour les gaz réels à forte pression ou pour les interactions non idéales, mais elle reste dépendante de l'exactitude des équations d'état utilisées et peut être plus complexe à mettre en œuvre. Le MPTA, en revanche, offre un compromis puissant : il conserve une structure conceptuelle relativement simple tout en incorporant des effets de densité locale, de saturation et de compétition moléculaire, permettant souvent une meilleure correspondance avec les données expérimentales pour des adsorbants microporeux ou mésoporeux et pour des mélanges multi-composantes industriels, tels que ceux contenant CO_2 , CH_4 ou H_2 .

Le modèle MPTA sera décrit en détail au chapitre chap3.

2.7.7 Comparatif entre les modèles multi-composante

Le tableau 2.1 résume les modèles d'adsorption de mélanges de gaz présentés dans cette section et énonce certains avantages et limites pour chacun d'eux [34].

TABLEAU 2.1 – Comparaison synthétique des principaux modèles d'adsorption multi-composantes

Modèle	Hypothèses clés	Domaine de validité	Avantages / limites
Henry multi-composantes	Adsorption diluée, pas de compétition	Très basses pressions	+ Très simple – Applicable uniquement à très basse pression
Langmuir étendu	Sites équivalents, monocouche, compétition	Basses à moyennes pressions	+ Simple, très utilisé – Surface homogène
Sips (Langmuir–Freundlich)	Hétérogénéité empirique, saturation	Large gamme de pressions	+ Bonne corrélation – Peu rigoureux thermodynamiquement
IAST	Solution adsorbée idéale, équilibre thermodynamique	Gaz idéaux, pressions modérées	+ Sans ajustement multi-composante – Sensible à l'hétérogénéité
RAST	IAST avec fugacités (gaz réels)	Hautes pressions	+ Adapté aux gaz réels – Complexité accrue
MPTA	Théorie du potentiel d'adsorption, continuum	Large gamme de pressions	+ Physique, prédictif – Paramétrisation délicate

Chapitre 3

Le modèle MPTA

Dans ce chapitre, le modèle MPTA, principal modèle à l'étude lors de ce doctorat, sera présenté. Bien que les détails présentés ici se retrouvent en partie dans les articles qui seront introduits par la suite, une description détaillée du modèle MPTA s'impose afin de bien comprendre les différents enjeux, les difficultés rencontrées ainsi que les solutions proposées.

3.1 Définition du modèle pour les gaz purs

L'adsorption par la théorie du potentiel (ou Potential Theory of Adsorption (PTA) en anglais) [35] est un modèle thermodynamique permettant de modéliser les phénomènes d'adsorption. L'hypothèse principale du modèle consiste à supposer que l'interaction gaz-surface est complètement décrite par le potentiel d'interaction local ε , généré par la surface. Le potentiel est fortement attractif près de la surface (dans la phase adsorbée) et tend vers 0 à grande distance (dans la phase gazeuse). Partant de ces définitions, l'équation constitutive du modèle d'adsorption par la théorie du

potentiel est donnée par

$$\mu_B(\rho_B, T) = \mu_{ad}(\rho_{ad}, T) - \varepsilon. \quad (3.1)$$

Dans cette équation, μ_B et ρ_B sont le potentiel chimique et la densité de gaz dans la phase gazeuse (l'indice B fait référence à « Bulk phase »), μ_{ad} et ρ_{ad} quant à eux sont le potentiel chimique et la densité de gaz dans la phase adsorbée, et finalement ε est le potentiel d'interaction gaz–surface. ρ_B correspond à la densité du gaz dans la phase gazeuse associé à une pression P_B .

L'équation (3.1) définit en fait l'équilibre thermodynamique. En effet, cette équation signifie, entre autres, que le flux de molécules passant de la phase gazeuse vers la phase adsorbée sera égale au flux de molécule passant de la phase adsorbée vers la phase gazeuse. Cette équation n'impose donc pas aux molécules d'adsorbat d'être fixées à l'adsorbant, mais impose plutôt un équilibre entre les flux de molécules d'une phase à l'autre.

Afin de pouvoir appliquer cette équation constitutive, une représentation du potentiel ε doit être établie, ainsi qu'une façon de déterminer les potentiels chimiques μ et la densité du gaz à partir des mesures expérimentales de pression.

Un potentiel d'interaction gaz–surface largement utilisé dans la littérature est le potentiel semi-empirique à paramètres ajustables de Dubinin-Radushkevich-Astakhov [36] donné par

$$\varepsilon(z) = \begin{cases} \varepsilon_0 \left(\ln \left(\frac{z_0}{z} \right) \right)^{1/\beta} & \text{si } 0 < z < z_0, \\ 0 & \text{si } z \geq z_0, \end{cases} \quad (3.2)$$

où ε_0 est l'énergie caractéristique d'adsorption de l'adsorbat sur l'adsorbant, un paramètre représentant l'intensité de l'interaction gaz–surface. z est une variable représentant un volume, et z_0 correspond au *volume microporeux limitant*. Enfin, β est un

paramètre caractérisant l'homogénéité de l'adsorbant. Pour les charbons activés, β est normalement fixé à 2. Ce paramètre peut également être ajusté comme ce sera le cas ici. ϵ_0 , z_0 et β constituent donc les trois paramètres ajustables du modèle PTA qui devront être optimisés.

En ce qui concerne la densité et du potentiel chimique, ceux-ci sont obtenus à partir de l'équation d'état qui permet de décrire les propriétés thermodynamiques du gaz réel en fonction de la pression. Dans la littérature, les équations d'états Soave–Redlich–Kwong (SRK) [37, 38] et Cubic-Plus-Association (CPA) [39, 40, 41] auxquelles s'ajoutent des équations d'état alternatives tel que SAFT-VR Mie [42]. Nous avons cependant opté pour la base de données REFPROP¹ du NIST [43] comme remplacement à l'équation d'état.

La connaissance de μ_B et $\varepsilon(z)$ permet alors d'inverser l'équation (3.1) afin d'obtenir la densité $\rho_{ad}(z)$ en fonction de μ_B , ρ_B , $\varepsilon(z)$ et T . Enfin, la quantité de gaz adsorbé en excès sera donnée par

$$N_{ex} = \int_0^{z_0} (\rho_{ad}(z) - \rho_B) dz. \quad (3.3)$$

L'adsorption en excès N_{ex} est ainsi calculée pour chacune des valeurs expérimentales de pression, et est ensuite comparée à la valeur mesurée expérimentalement.

La procédure du modèle PTA va comme suit :

- Un choix de potentiel gaz–surface est fait, le potentiel de Dubinin-Radushkevich-Astakhov est utilisé ici ;
- Un choix d'équation d'état est fait, le REFPROP est utilisé ici ;
- Le potentiel gaz–surface requiert l'ajustement des paramètres z_0 , ϵ_0 et β . Une valeur initiale approximative pour chacun de ces paramètres est donnée ;

1. La base de données NIST REFPROP fournit les modèles de propriétés thermophysiques les plus précis pour une variété de fluides et de mélanges de fluides d'importance industrielle, y compris les standards reconnus.

- La phase adsorbée est divisée en N sous-intervalles ;
- Pour chacune des valeurs expérimentales de pression, la densité correspondante est obtenue de l'équation d'état, puis l'équation (3.1) est inversée afin de trouver la densité du gaz pour chacun des sous-intervalles de la phase adsorbée ;
- L'intégrale (la somme discrète en fait) de chacun des sous-intervalles est effectuée afin de calculer l'adsorption en excès pour chacune des valeurs de pression expérimentales ;
- La valeur des paramètres ajustables est optimiser afin de minimiser la différence entre les valeurs d'adsorptions du modèle et les valeurs mesurées expérimentalement ;
- Une fois les valeurs optimales des paramètres ajustable déterminées, le modèle peut être utilisé afin de prédire l'adsorption pour toute valeur de pression.

La figure 3.1 présente l'implémentation du modèle pour les gaz purs sous la forme d'un organigramme.

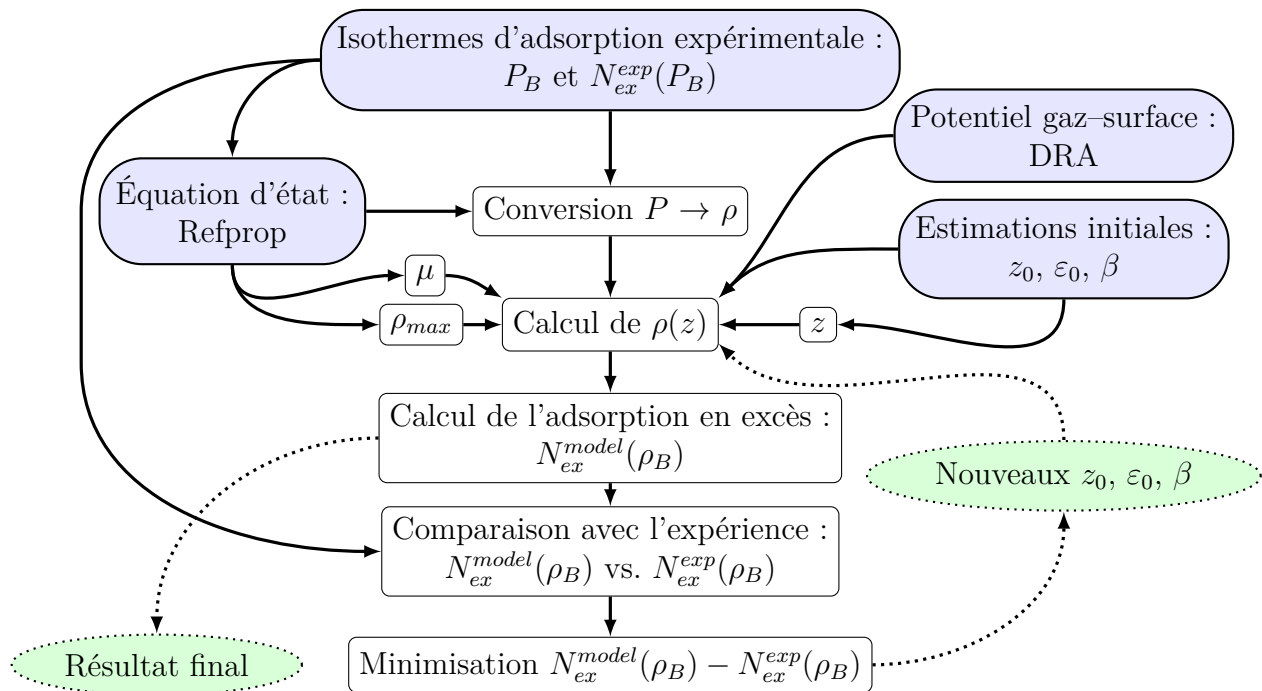


FIGURE 3.1 – Implémentation du modèle PTA.

Dans la littérature, il est courant d'utiliser la *fugacité* f plutôt que le potentiel

chimique. dans ce cas, l'équation (3.1) prend alors la forme

$$f_{ad}(\rho(z), T) = f_B(\rho_B, T) \exp\left(\frac{\varepsilon(z)}{RT}\right). \quad (3.4)$$

Comme la fugacité est essentiellement l'exponentiel du potentiel chimique, le choix s'est porté sur le potentiel chimique puisque dans ce cas, la singularité logarithmique de l'équation (3.2), lorsque $z \rightarrow z_0$, est intégrable, ce qui n'est pas le cas avec la fugacité.

3.1.1 Précisions sur le paramètre z_0

Puisque z_0 constitue le volume microporeux limitant, le ratio z/z_0 représente le taux de remplissage des micropores de l'adsorbant. Or, la variable z peut également être interprétée, de façon plus intuitive, comme une mesure de la « distance » à la surface [44]. Pour illustrer ce point, considérons un adsorbant possédant une symétrie planaire, comme c'est le cas des adsorbants de type « slit pore » à l'intérieur desquelles les pores sont constitués de plans de graphites juxtaposés.

Dans un adsorbant de type « slit pore », le volume poreux peut se réécrire comme étant la surface moyenne des plans de graphites, qui sera notée A_0 , multipliée par une distance d par rapport à la surface. C'est donc dire que

$$z = A_0 d. \quad (3.5)$$

En prenant A_0 comme une surface moyenne, celle-ci sera constante sur tout le pore, et donc, la dépendance de la variable z est donc uniquement en termes de la distance d à la surface. Le ratio z/z_0 se réduit alors à d/d_0 qui correspond à la distance à la surface dans la phase adsorbée, sur l'intervalle $[0, 1]$ (dans ce cas, d_0 représente la distance caractéristique où se situe l'interface entre les phases gazeuses et adsorbées).

Le même raisonnement peut s'appliquer pour des adsorbants en général. Dans ce cas, La surface caractéristique A_0 sera cependant une moyenne géométrique compliquée, calculée sur l'ensemble des pores de l'adsorbant.

Le point important à retenir de cette discussion est que la variable z (ainsi que le paramètre z_0) peuvent être à la fois interprétée en terme de volume, ou encore en terme de distance à la surface.

3.2 Points névralgiques

Lors de l'implémentation de ce modèle, plusieurs points plus délicats ont été rencontrés, d'où la pertinence de les mentionner et de faire état des solutions apportées.

3.2.1 Densité maximale

Comme toute fonction approchée, le REFPROP possède une certaine plage de valeurs correspondant à son domaine d'application. Ainsi, pour chaque gaz, le REFPROP établit une densité maximale au-delà de laquelle les résultats peuvent devenir incohérents. Il importe donc de rester en deçà de cette densité maximale en appliquant une valeur de coupure à la densité, correspondant à cette densité maximale. Or, la densité dans la phase adsorbée (pour une certaine valeur de z) provient de l'inversion (ou la résolution, si on préfère) de l'équation (3.1) qui fait intervenir le REFPROP *via* les potentiels chimiques. Ceci signifie que l'on doit s'assurer *a priori* que le REFPROP demeure dans son domaine de validité. On ne peut se contenter de simplement tester *a posteriori* que la densité obtenue est en deçà de la valeur limite. En effet, on peut imaginer une situation où la valeur obtenue de la densité se situerait à l'intérieur du domaine de définition du à un résultat erroné renvoyé par le

REFPROP suite à une excursion hors du domaine de définition.

Afin de contourner ce problème, la solution apportée consiste à mettre une limite non pas sur la densité du gaz, mais plutôt sur la valeur du potentiel chimique associé à cette densité maximale. En clair, $\mu(\rho_{max}, T)$ sera la nouvelle contrainte à ne pas dépasser, plutôt que ρ_{max} (si cette limite de $\mu(\rho_{max}, T)$ est dépassée, la densité est restreinte à la valeur ρ_{max}).

Cette substitution $\rho_{max} \leftrightarrow \mu(\rho_{max}, T)$ n'est possible uniquement que si le potentiel chimique est une fonction croissante monotone de la densité. Tout semble indiquer que c'est effectivement le cas, du moins dans des conditions « normales ».

3.2.2 Estimation initiale de la densité

La majorité des algorithmes de résolution d'équations requièrent une estimation initiale afin de converger vers une solution dans le voisinage de cette estimation. C'est le cas de l'algorithme de Levenberg–Marquardt utilisé pour résoudre l'équation (3.1). Dans bien des situations, à peu près n'importe quelle estimation raisonnable sera suffisante pour que l'algorithme converge vers la solution attendue. Cependant, dans ce cas-ci, il a été observé que lors de la résolution de l'équation (3.1), la convergence de l'algorithme vers le résultat attendu dépend fortement de la valeur de l'estimation initiale fournie. Par exemple, l'algorithme parviendra difficilement à la solution attendue si l'estimation initiale utilisée est ρ_B pour l'ensemble de la phase adsorbée.

Devant cette sensibilité à l'estimation initiale de la densité, la phase adsorbée a été divisée en sous-intervalles, et l'intégral (3.3) a été remplacé par une somme discrète. De cette façon, il est ainsi possible d'utiliser la valeur de la densité obtenue à l'intervalle i comme estimation initiale de la densité à l'intervalle $i + 1$. Tant que le système ne rencontre pas une transition de phase, la densité devrait se comporter de

façon régulière, et donc, la densité du fluide à l'intervalle $i + 1$ devrait être « près » de la densité à l'intervalle i . Cette façon de faire s'est avéré être une solution robuste au problème de l'estimation initiale de la densité.

La figure 3.2 compare le résultat de l'ajustement du CO₂ sous-critique sur le charbon activé Norit-R1 [45] avec et sans les modifications présentées à la section 3.2. Les points représentent les valeurs mesurées expérimentalement. Cette méthode systématique d'estimation de la densité initiale représente une contribution originale de ces travaux.

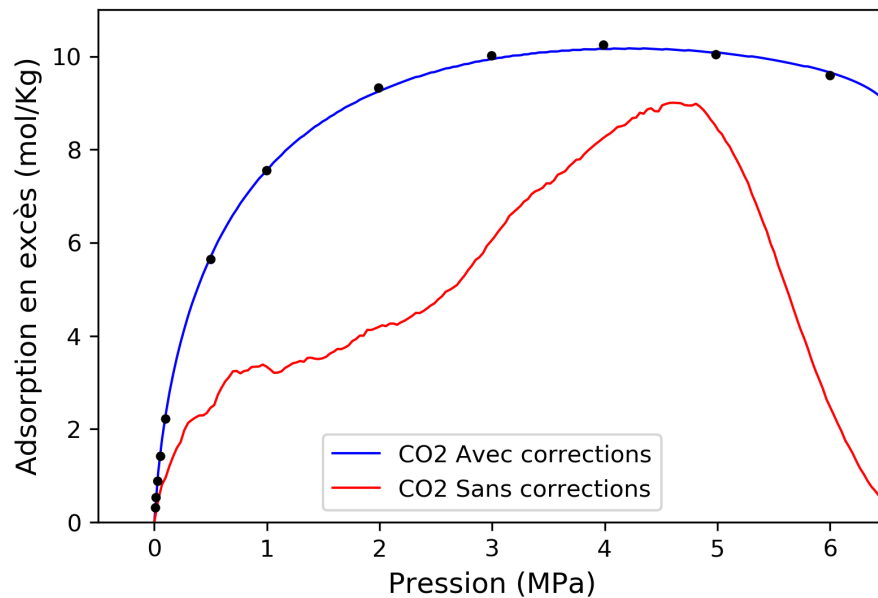


FIGURE 3.2 – Résultats de l'ajustement du modèle pour le CO₂ sous-critique (adsorption à 298K sur le charbon activé Norit-R1) avec et sans les modifications de la section 3.2.

3.2.3 Transition de phases du modèle

Enfin, le dernier point sensible rencontré pour les gaz purs concerne les transitions de phases du modèle MPTA. Lorsque l'adsorption se produit à une température supérieure à la température critique, le fluide est en régime supercritique, aucune transition de phase n'est possible, et la densité se comporte de façon régulière. Par

contre, lorsque la température est en deçà de la température critique, il est possible d'avoir une transition de phase (gaz vers liquide) dans la phase adsorbée, du moins selon le modèle MPTA et l'équation d'état.

La transition de phase étant, à toute fin pratique, une discontinuité dans la densité du fluide, l'algorithme responsable de la résolution de l'équation (3.1) est incapable à lui seul de traverser la transition de phase malgré l'approche de la section précédente puisque dans ce cas, la densité n'est plus une fonction régulière. Une condition supplémentaire doit donc être ajoutée. Lorsque le potentiel chimique du fluide dans la phase adsorbée atteint la valeur du potentiel chimique associé à la densité liquide et que la valeur d'estimation initiale pour la densité est inférieure à la densité liquide, alors la valeur de l'estimation initiale de la densité est ajustée à 10% au dessus de la densité liquide. Symboliquement

$$\text{Si } \mu(z) \geq \mu(\rho_{liq}) \quad \text{et} \quad \rho_0 < \rho_{liq} \quad \text{alors} \quad \rho_0 = 1.1\rho_{liq}. \quad (3.6)$$

Ajuster l'estimation initiale de la densité à un point supérieur à la densité liquide aura pour effet de faire sauter l'algorithme par-dessus la transition de phase. Au delà de la transition de phase, la densité du fluide redevient une fonction régulière, et donc l'algorithme est en mesure de redescendre jusqu'à la bonne valeur de la densité.

Une fois de plus, cette procédure suppose que le potentiel chimique est une fonction croissante monotone de la densité. Entre autres, il est nécessaire que $\rho_{liq} > \rho_{gaz}$ implique $\mu_{liq} > \mu_{gaz}$.

En fait, il a été noté que cette condition sur le potentiel chimique est équivalente à la condition du *plan tangent de Gibbs* qui caractérise la stabilité thermodynamique du système [44, 46]. Pour les gaz purs, la condition du plan tangent de Gibbs se réduit à $\mu_{liq} - \mu_{gaz} \geq 0$. Une transition de phase ne peut se produire que lorsque cette condition est brisée. Or, la condition (3.6) s'applique justement au cas où la condition

du plan tangent de Gibbs n'est pas respecté, puisque dans ce cas, le système serait en phase gazeuse, mais posséderait un potentiel chimique supérieur à la phase liquide. La figure 3.3 illustre un exemple de transition de phase pour le CO₂ sous-critique (298K) adsorbé sur le charbon activé Norit-R1 [45].

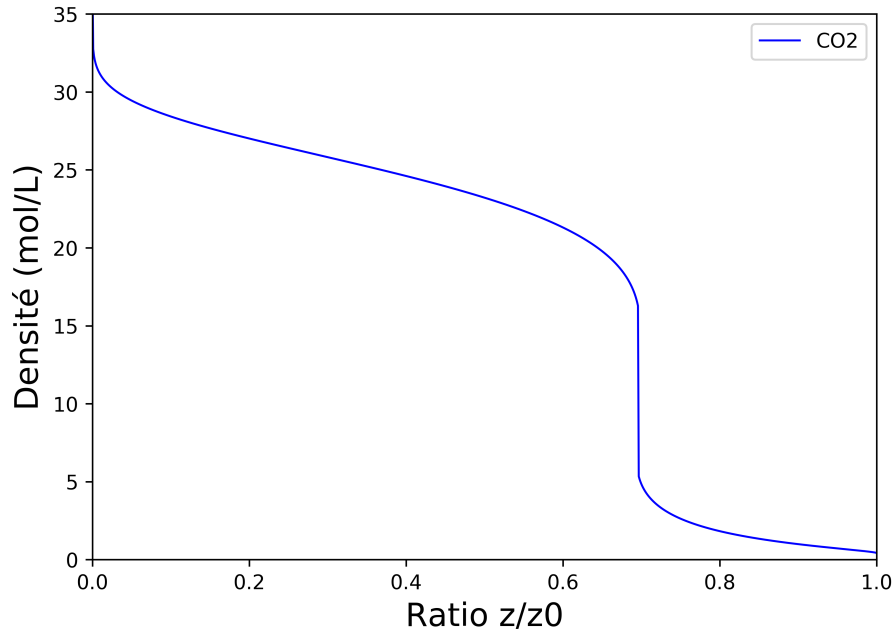


FIGURE 3.3 – Exemple de transition de phase apparente gaz vers liquide dans la phase adsorbée pour le CO₂ à 995KPa. La ligne verticale constitue le saut entre la phase gazeuse et la phase liquide induit par la condition (3.6).

Notons qu'il n'est pas possible *a priori* de dire si cette transition de phase est réelle, ou bien s'il s'agit uniquement d'une transition de phase dans le modèle, sans pour autant avoir d'empreinte dans les pores réels. Néanmoins, que cette transition de phase soit réelle ou pas, celle-ci cause des problèmes dans la résolution du modèle et doit être adressée tel que décrit dans cette section afin que le modèle puisse rendre compte de l'expérience. La stratégie présentée dans cette section au sujet des transitions de phases représente une contribution originale de ces travaux. Remarquons également que les résultats obtenues ici ont été reproduits par Gonçalves et al. [47].

3.3 Le MPTA pour les mélanges

Comme mentionné à la section 2.7, le cas des mélanges de gaz est nettement plus complexe. C'est ici que le modèle PTA devient le modèle MPTA (ou Multicomponent Potential Theory of Adsorption en anglais) et prend tout son sens. Afin de limiter le nombre de paramètres ajustables, les paramètres z_0 et β deviendront commun pour toutes les composantes du mélange, mais chacune des composantes possèdera son propre paramètre ε_0 [48].

Puisque chacune des composantes du mélanges partagent les paramètres z_0 et β , on doit alors ajuster simultanément toutes les composantes aux isothermes de gaz purs.

L'ajout de plusieurs composantes de gaz fait en sorte que l'équation constitutive du modèle (3.1) devient un système d'équations

$$\mu_B^i(\rho_B, x_B, T) = \mu_{ad}^i(\rho_{ad}, x_{ad}, T) - \varepsilon^i. \quad (3.7)$$

Pour un mélange de M gaz purs, (3.7) représente un système de M équations non linéaires et couplées. Les variables à déterminer sont maintenant la densité du gaz (ρ_{ad}) ainsi que la fraction molaire de chaque composante (x_{ad}^i) dans la phase adsorbée. Les variables $\{\rho_{ad}, x_{ad}^1, \dots, x_{ad}^M\}$ constituent un ensemble de M variables linéairement indépendantes, et non $M + 1$ puisque la contrainte $\sum x_{ad}^i = 1$ diminue de 1 le nombre de degrés de liberté du système.

Tout comme pour les gaz purs, les potentiels chimiques de la phase gazeuse ($\mu_B^i(\rho_B, x_B, T)$) sont déterminés à partir de l'équation d'état du mélange (ici encore la base de données Refprop du NIST est utilisée), et les potentiels gaz-surfes

sont basés sur le potentiel de Dubinin-Radushkevich-Astakhov

$$\varepsilon^i(z) = \begin{cases} \varepsilon_0^i \left(\ln \left(\frac{z_0}{z} \right) \right)^{1/\beta} & \text{si } 0 < z < z_0, \\ 0 & \text{si } z \geq z_0. \end{cases} \quad (3.8)$$

À partir des potentiels chimiques et des potentiels gaz-surface, l'éq. (3.7) est résolu afin d'obtenir la densité du gaz $\rho_{ad}(z)$ ainsi que les fractions molaires $x_{ad}^i(z)$. L'adsorption en excès de chacune des composantes sera alors donnée par

$$N_{ex}^i = \int_0^{z_0} (\rho_{ad}(z)x_{ad}^i(z) - \rho_B x_B^i) dz. \quad (3.9)$$

Enfin, l'adsorption total de gaz est la somme des quantités adsorbées pour chacune des composantes du mélange tel que

$$N_{ex} = \sum_{i=1}^M N_{ex}^i. \quad (3.10)$$

3.4 Variante au modèle traditionnel :

Le MPTA découplé

Dans la version usuelle du modèle MPTA, les paramètres z_0 et β sont partagés entre tous les gaz purs afin de minimiser le nombre de paramètres ajustables. Cependant, ceci induit un couplage indésirable entre les composantes du mélange. En effet, puisque ces paramètres sont partagés entre tout les gaz purs, l'ajustement du modèle aux données d'adsorption de gaz purs doit être fait simultanément pour toutes les composantes considérées. Cela fait en sorte que la valeur optimale des paramètres ajustables dépendra de l'ensemble des données d'adsorption de gaz purs de toutes les composantes du mélange.

Le couplage des paramètres ajustables mène au problème suivant : Supposons que le volume microporeux limitant z_0 est déterminé à partir de l'ajustement du modèle aux données des gaz A et B. L'ajustement du modèle sur d'autres gaz purs, disons A et C, donnera une valeur différente du volume microporeux. *A priori*, on pourrait penser que cette différence provient de la taille des molécules de gaz utilisées pour « sonder » le matériau. En effet, il est normal que des molécules de petites tailles permettent de mesurer un plus grand volume poreux que des molécules de grandes tailles. Or, ce que l'on observe c'est que la taille des molécules de gaz ne semble pas pouvoir expliquer les différences de volume microporeux limitant obtenues.

La situation est encore plus problématique lorsque l'on porte notre attention sur le paramètre ε_0^i qui représente l'intensité de l'interaction gaz-surface pour la composante i . Considérons l'ajustement du modèle sur les isothermes de gaz purs A et B dans le but d'étudier le mélange A-B. L'ajustement du modèle permettra de déterminer la valeur des paramètres ε_0^A et ε_0^B . Or, la valeur obtenue pour le paramètre ε_0^A sera différente si on considère plutôt le mélange A-C. Pourtant, ce paramètre ε_0^A ne devrait dépendre que du couple gaz-adsorbent. Pour les gaz étudiés, la variation de ε_0^A peut atteindre 15% pour un mélange A-B par rapport à un mélange A-C.

On observe donc que l'imposition d'une valeur commune des paramètres z_0 et β induit un certain nombre d'incohérences dans les résultats d'ajustement des paramètres. De plus, l'augmentation du nombre de gaz dans le mélange augmente grandement la difficulté d'ajuster le modèle simultanément sur toutes ces composantes. D'ailleurs, ce problème d'avoir un z_0 unique a été relevé précédemment dans la littérature [49].

C'est pourquoi le modèle a été modifié afin de permettre l'utilisation de valeurs de z_0 et β distinctes pour chacune des composantes, ce que nous appellerons le *MPTA découplé*.

En apparence, le fait d'introduire différentes valeurs de z_0 et β semble relativement

simple ; il suffit de redéfinir le potentiel de DRA (3.8) comme

$$\varepsilon^i(z) = \begin{cases} \varepsilon_0^i \left(\ln \left(\frac{z_0^i}{z} \right) \right)^{1/\beta^i} & \text{si } 0 < z < z_0^i, \\ 0 & \text{si } z \geq z_0^i, \end{cases} \quad (3.11)$$

puis d'utiliser ce nouveau potentiel dans (3.7) comme auparavant. C'est effectivement le cas. Par contre, le calcul de l'adsorption en excès se complique légèrement. Lors du calcul de l'adsorption en excès à l'éq. (3.9), l'intégrale est effectuée de 0 à z_0 puisque, au-delà de z_0 , tout les potentiels gaz-surface $\varepsilon^i(z)$ s'annule et on se retrouve la phase gazeuse qui est isotrope. En fait, l'intégrale sur z devrait être fait de zéro à l'infini, mais pour $z \geq z_0$, on trouve

$$\int_{z_0}^{\infty} (\rho_{ad}(z)x_{ad}^i(z) - \rho_B x_B^i) dz = \int_{z_0}^{\infty} (\rho_B x_B^i - \rho_B x_B^i) dz = 0. \quad (3.12)$$

Dans le cas où z_0 n'est pas unique, les bornes de l'intégrale nécessitent un peu plus d'attention. En effet, considérons le cas d'un mélange binaire où $z_0^B > z_0^A$. De la définition du potentiel DRA modifié donné à l'éq (3.11), il est tentant de penser que pour la composante A du mélange, celle-ci n'est plus affectée par la surface pour des valeurs de $z \geq z_0^A$. En réalité, ce n'est pas tout à fait le cas. Dans la région $z_0^A \leq z < z_0^B$, il est vrai que le potentiel gaz-surface ε_0^A de la composante A s'annule et donc, que cette composante de gaz n'interagit pas directement avec l'adsorbent. Cependant, pour $z < z_0^B$, la composante B quant à elle interagit bel et bien avec l'adsorbent puisque son potentiel gaz-surface ε_0^B est non nul. L'interaction de la composante B avec la surface aura pour conséquence de faire évoluer sa fraction molaire, et puisque les fractions molaires sont reliées par $x^A(z) + x^B(z) = 1$ pour toute valeur de z , la fraction molaire de la composante A variera de façon inverse à la fraction molaire de la composante B .

On peut donc résumer cette situation comme suit : Dans la région $z_0^A \leq z < z_0^B$, la composante A n'est pas affecté directement par l'adsorbent puisque son potentiel

d'interaction gaz–surface s'annule, mais est tout de même affectée indirectement par la présence de la composante B via une variation de sa fraction molaire $x_{ad}^A(z)$.

Il importe donc de préciser la définition des phases gazeuses et adsorbées : **Dans le cas des mélanges, la phase gazeuse représente la région où, pour toutes les composantes de gaz, le potentiel d'interaction gaz–surface s'annule.** En d'autres mots, la phase gazeuse représente la région où $z \geq \max(z_0^i)$.

En conséquence, l'adsorption en excès sera donnée par

$$N_{ex}^i = \int_0^{\max(z_0^i)} (\rho_{ad}(z)x_{ad}^i(z) - \rho_B x_B^i) dz. \quad (3.13)$$

Notons que le fait d'avoir une borne unique d'intégration semble réintroduire un couplage entre nos composantes de mélanges alors que l'idée était justement de découpler ces dernières. Cependant, il faut constater que la contrainte $\sum x^i(z) = 1$ implique *de facto* un couplage dont il sera impossible de se départir. Autrement, nous ne serions plus en présence d'un mélange. Par contre, le fait que le couplage n'apparaisse qu'à la toute fin lors du calcul de l'adsorption en excès représente le *couplage minimale* que l'on peut imposer au modèle.

L'introduction de paramètres z_0 et β propre à chaque composante du mélange introduit certes des paramètres supplémentaires devant être ajustés aux données. En effet, pour un mélange à M composantes, le modèle nécessitera à présent l'ajustement de $3M$ paramètres, comparé à $M + 2$ pour le MPTA traditionnel. Cependant, le découplage généré par ces paramètres additionnels fait en sorte que pour un mélange à M composantes, l'ajustement du modèle requiert M ajustement individuels à trois paramètres plutôt qu'un seul ajustement à $M + 2$ paramètres. En d'autres mots, oui le nombre total de paramètres à ajuster augmente, mais maintenant, chaque composante du mélange peut être individuellement ajusté à l'aide de 3 paramètres. De plus,

une fois les trois paramètres optimal déterminés pour un couple gaz–adsorbent, nul besoin de refaire cet ajustement même si le mélange change, pourvu que l’adsorbent et les conditions expérimentales restent les mêmes. Aussi, du point de vue de l’implémentation, il est plus aisé numériquement d’effectuer M ajustements distincts à trois paramètres que d’effectuer un seul ajustement à $M + 2$ paramètres.

Cette nouvelle mouture proposé du model MPTA apporte également un autre avantage : Le découplage entre les paramètres introduit également une séparation entre les interactions gaz–gaz et gaz–surface. À présent, l’intégralité des interactions gaz–surface est assumé par les trois paramètres ajustables ε_0^i , z_0^i et β^i propre à un couple gaz–adsorbent, alors que les interactions gaz–gaz sont complètement assumé par l’équation d’état (le REFPROP du NIST dans notre cas) via les potentiels chimiques (3.7). Cette séparation entre interaction gaz–gaz et gaz–surface est nécessaire à l’interprétation physique des paramètres du modèle. Cette formulation découplée du modèle MPTA constitue une contribution originale majeur de ces travaux.

3.4.1 Interprétation des paramètres ajustable dans la version modifié du MPTA

Toute interaction physique est caractérisée par son intensité et sa portée. Qu’en est-il alors de l’interprétation de chacun des paramètres ajustable du modèle ?

Le paramètre z_0^i

Afin de mieux comprendre la signification de z_0^i , le volume microporeux limitant, considérons le cas du graphite. Le graphite possède une structure quasi cristalline, à l’intérieur de laquelle les pores sont représentés par des plans de carbone parallèles

les uns aux autres. Dans ce cas, le volume caractéristique z_0^i peut se réécrire comme le produit d'une surface caractéristique, qui correspond à la surface moyenne des plans de carbone S_0 , multiplié par une distance caractéristique à la surface x_0^i :

$$z_0^i = S_0 x_0^i. \quad (3.14)$$

Dans cet exemple, il est clair que surface caractéristique S_0 devrait être constante peu importe le gaz considéré. On remarque donc que la variation de z_0^i d'un gaz à l'autre correspond en fait à une différence dans la distance caractéristique x_0^i . Une distance caractéristique à une surface représente en fait une *portée d'interaction*. Puisque z_0^i et x_0^i ne sont reliés que par une constante, d'un point de vue fonctionnel, ils partageant la même signification. On obtient donc comme résultat que z_0^i porte le rôle de la portée de l'interaction gaz-surface dans le modèle.

Pour des adsorbants ayant une structure microporeuse arbitraire, la situation est plus complexe, mais n'en demeure pas moins que le volume microporeux peut se réécrire comme le produit d'une surface caractéristique par une distance caractéristique à la surface. En général cependant, la surface spécifique sera une moyenne géométrique compliquée de la surface microporeuse.

Le constat principal ici est donc que z_0^i est relié à la portée de l'interaction gaz-surface, et il fait donc beaucoup plus de sens d'utiliser des valeurs distinctes de z_0^i pour chacune des composantes plutôt que d'utiliser un seul z_0 commun.

Le paramètre ε_0^i

Comme z_0^i représente une mesure de la portée de l'interaction, l'énergie caractéristique d'adsorption, ε_0^i , représentera elle l'intensité de l'interaction gaz-surface.

Le paramètre β^i

Enfin, l'interprétation du paramètre β^i est un peu plus obscure que pour les deux derniers paramètres, mais il s'agit en fait d'une mesure de l'hétérogénéité du matériau adsorbant. Ce paramètre quantifie en quelque sorte la distribution des pores dans le matériau. Puisque des molécules de gaz de différentes tailles auront accès à des pores de différentes tailles également, il fait plus de sens d'utiliser une valeur de β^i propre à chaque couple gaz-adsorbent, plutôt que d'utiliser une valeur moyenne.

Chapitre 4

Présentation des articles

Dans ce chapitre, les publications faisant l'objet de la présente thèse de doctorat seront mises en contexte.

4.1 Premier article

Comme vu au chapitre 3, l'équation constitutive du modèle MPTA pour les mélanges est donnée par

$$\mu_B^i(\rho_B, x_B, T) = \mu_{ad}^i(\rho_{ad}, x_{ad}, T) - \varepsilon^i. \quad (3.7)$$

Rappelons que μ^i représentent le potentiel chimique de la composante i du mélange de gaz, ρ est la densité du mélange, x est le vecteur de la fraction molaire des composantes du mélange, T est la température, ε^i est le potentiel d'interaction gaz-surface pour la composante i , et finalement, l'indice B fait référence à la phase gazeuse (« bulk phase ») alors que l'indice ad fait référence à la phase adsorbée. Pour un mélange de N gaz, on obtient ainsi un système de N équations couplées. Ce système d'équations

doit être résolu afin d'obtenir les variables ρ_{ad} et x_{ad} . Le système de N équations contient $N + 1$ inconnus (c'est-à-dire ρ_{ad} plus les N composantes du vecteur x_{ad}). La résolution du système d'équations est ainsi possible en ajoutant la contrainte de normalisation

$$\sum x_{ad}^i = 1.$$

La résolution du système d'équations (3.7) est effectuée à l'aide d'un solveur non linéaire basé sur l'algorithme Levenberg-Marquardt.

Le premier article se veut une description détaillée de l'implémentation du modèle MPTA en langage Python. Les difficultés rencontrées ainsi que les solutions proposées y sont détaillées. Le code source de cette implémentation a été publié sur le site GitHub¹. L'implémentation du modèle MPTA est testée sur des données expérimentales pour des mélanges de CH₄, CO₂ adsorbé sur un charbon activé.

Ce premier article a été publié dans la revue « Communications in Computational Physics ». L'article a été écrit par Raphaël Gervais Lavoie (RGL), puis révisé par Mathieu Ouellet (MO), Jean Hamelin (JH) et Pierre Bénard (PB). Celui-ci est présenté dans les pages qui suivent.

1. <https://github.com/RaphaelGervaisLavoie/MPTA>.

Numerical Implementation of the Multicomponent Potential Theory of Adsorption in Python Using the NIST Refprop Database

Raphaël Gervais Lavoie*, Mathieu Ouellet, Jean Hamelin and Pierre Bénard

*Institut de recherche sur l'hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières;
Département de chimie, biochimie et physique, Université du Québec à Trois-Rivières,
Québec G9A 5H7, Canada.*

Received 18 January 2017; Accepted (in revised version) 3 June 2017

Abstract. In this paper, we present a detailed numerical implementation of the multicomponent potential theory of adsorption which is among the most accurate gas mixtures adsorption models. The implementation uses the NIST Refprop database to describe fluid properties and applies to pure gases and mixtures in both subcritical and supercritical regimes. The limitations of the model and the issues encountered with its implementation are discussed. The adsorption isotherms of CH₄/CO₂ mixture are modeled and parameterized as implementation examples.

PACS: 68.43.-h, 64.75.Cd

Key words: Adsorption, mixture adsorption, multicomponent adsorption, potential theory of adsorption, MPTA, density functional theory.

1 Introduction

Gas adsorption in porous material is relevant to a wide variety of industrial and scientific applications, ranging from gas purification and separation to gas storage in stationary or mobile applications. While adsorption experiments of pure gases can be performed readily, experiments on gas mixtures can be challenging, expensive and time-consuming [1]. This situation motivates the utilization of theoretical models to predict the behavior of gas mixtures in the presence of adsorbent.

Several approaches have been proposed to model the adsorption isotherms of both pure gases and mixtures [2–15]. In this paper, we will concentrate on the potential theory

*Corresponding author. *Email addresses:* raphael.gervaislavoie@uqtr.ca (R. Gervais Lavoie), mathieu.ouellet@uqtr.ca (M. Ouellet), Jean.hamelin@uqtr.ca (J. Hamelin), Pierre.benard@uqtr.ca (P. Bénard)

of adsorption (PTA), a two-parameter thermodynamic model developed by Shapiro and Stenby [16], based on the pore filling approach of Polanyi's theory of adsorption [17]. For gas mixtures adsorption, the PTA model generalizes into the multicomponent potential theory of adsorption (MPTA), which can deliver great performance, especially when considering disordered adsorbents such as activated carbon (an overview of mixture adsorption models is presented in Ref. [18]). For a N components gas mixture, the simplest MPTA model requires the adjustment of only $N+1$ parameters, obtained from pure components adsorption isotherms.

The objective of this paper is to present a detailed numerical implementation of the MPTA model. In this spirit, we will write down explicit lines of code, written in Python, an increasingly popular, easy to follow, non-compiled and non-proprietary programming language. We will also point out pitfalls and subtleties encountered, and show how to identify and deal with phase transitions.

Definitions and symbols used in this paper are described in Table 1.

Table 1: Variables definition.

Variables	Type	Definition
μ_B , chem()	function	Chemical potential of the bulk phase (J/mol)
μ_{Ad} , chem()	function	Chemical potential of the adsorbed phase (J/mol)
ε , DRA()	function	Adsorbent surface potential (J/mol)
ρ_B , dB	float	Fluid density in the bulk phase (mol/L)
ρ_{Ad} , d_z	float	Fluid density in the adsorbed phase (mol/L)
ε_0 , eps0	float, array	Characteristic energy of adsorption (J/mol)
z , z	float	Microporous volume (cm ³ /g)
z_0 , z0	float	Limiting micropore volume (cm ³ /g)
β	float	Heterogeneity parameter (fix to 2 in this work)
N_{ex} , N_ex_	function	Excess (Gibbs) adsorption (mol/Kg)
d_pure(), d_mix()	function	Fluid density functions (mol/L)
dataP	array	Experimental values of pressure (KPa)
dataD	array	Corresponding values of fluid density (mol/L)
dataAd	array	Experimental values of excess adsorption (mol/Kg)
x_B , xB	array	Bulk phase molar fraction array
x_{Ad} , x_z	array	Adsorbed phase molar fraction array
x_{z_A} , x_{z_B}	float	Adsorbed phase molar fraction of components
d_max	function	Maximal fluid density allowed by the Refprop (mol/L)
d_liq	float, array	Fluid liquid density at dew point (mol/L)
X	array	Array containing pure gases arrays
d0	float	Initial guess for fluid density (mol/L)
x0	array	Initial guess for mixture molar fraction array
T	float	Fluid temperature (K)

2 The multicomponent potential theory of adsorption model

When dealing with adsorption, it is useful to define two regions for the adsorbate, the *bulk phase* and the *adsorbed phase*. The *bulk phase* defines a region far from the adsorbent surface where the fluid is *not significantly affected* by the presence of the adsorbent material. Conversely, the *adsorbed phase* defines a region near the adsorbent surface where the fluid is *significantly affected* by the adsorbent material. The thermodynamic properties of the *bulk phase* are described by the *equation of state* (EoS) of the fluid.

2.1 Pure gas

The main assumption of the MPTA model is to suppose that the fluid–surface interaction is completely described by a local potential field ε , generated by the surface. The potential ε is attractive near the surface of the adsorbent and tends to vanish far from the surface. The constitutive equation of the MPTA model is given by [15,16]

$$\mu_B(T, \rho_B) = \mu_{Ad}(T, \rho_{Ad}) - \varepsilon, \quad (2.1)$$

where μ_B and ρ_B are the chemical potential and the fluid density in the bulk phase, while μ_{Ad} and ρ_{Ad} are the local chemical potential and fluid density in the adsorbed phase. The bulk phase properties are assumed to be constant while the adsorbed phase properties vary with position [16]. Hence, the density ρ_{Ad} is usually very high inside pores, close to the adsorbent, and decrease to reach ρ_B far from the adsorbent. Given Eq. (2.1), the local thermodynamic properties in the adsorbed phase are uniquely determined from properties of the bulk phase and the interaction potential ε . Since we consider only equilibrium situations, the temperature is constant.

Along with Eq. (2.1), the additional information needed is an explicit form for the potential ε . We use the Dubinin–Radushkevich–Astakhov (DRA) equation [19], a two-parameter (ε_0 and z_0), semi-empirical potential originating from the theory of volume filling micropores [20,21] and which can represent a wide range of energy distributions

$$\varepsilon(z) = \varepsilon_0 \left(\ln \frac{z_0}{z} \right)^{\frac{1}{\beta}}. \quad (2.2)$$

Here, ε_0 is the *characteristic energy of adsorption* of the adsorbate on the adsorbent, a parameter representing the magnitude of the fluid–solid interaction. The variable z has units of a volume and z_0 is the *limiting micropore volume* of the adsorbent which is the volume of the pore that significantly contributes to the adsorption. The ratio z/z_0 represents the fraction of the microporous volume associated to an energy $\varepsilon(z)$. β is a measure of the heterogeneity of the adsorbent and is usually set to 2 for activated carbon, but can eventually become a fitting parameter (in this paper, we will use $\beta = 2$). Under certain conditions, the variable z can be seen as the *distance* from the surface of the adsorbent.

This is the case when the microporous structure of the adsorbent exhibit a planar symmetry, as in slit-pore adsorbents for example. In this paper, we will use this more intuitive approach and interpret z as the distance from the surface of the adsorbent as in Ref. [16].

The presence of the divergence in Eq. (2.2) as $z \rightarrow 0$ is handled, as shown bellow, by setting a cut-off value for the chemical potential in the numerical implementation.

Eq. (2.1) now needs to be inverted to obtain the local density $\rho_{Ad}(z)$ from the chemical potentials. Then, the (Gibbs) excess adsorption N_{ex} (which is what is experimentally measured), is calculated by

$$N_{ex}(\rho_B) = \int_0^{z_0} (\rho_{Ad}(z) - \rho_B) dz. \quad (2.3)$$

We should emphasize a crucial point here: even if ε_0 and z_0 have well-defined physical meaning, these two parameters are better used as fitting parameters in the model. Values for the characteristic energy of adsorption (ε_0) for physisorption on microporous adsorbents range from 5–15 kJ/mol, while typical limiting micropore volume (z_0) range from 0.1 to 2 cm³/g.

To fit the model to experimental datasets, initial guesses of ε_0 and z_0 are made. The differences between the calculated excess adsorption ($N_{ex}(\rho_B)$) and the experimental data at various pressures are then simultaneously minimized. The result of the minimization between calculated and experimental values of excess adsorption translates into optimal values for ε_0 and z_0 .

In the literature, many authors used the fugacity f instead of the chemical potential. In that case, Eq. (2.1) takes the form

$$f_{Ad}(T, \rho_{Ad}(z)) = f_B(T, \rho_B) \exp\left(\frac{\varepsilon(z)}{RT}\right). \quad (2.4)$$

Fugacity being essentially the exponential of the chemical potential, we choose to work with the latter. Also, it is worth noting that when working with the chemical potential, the logarithmic singularity of Eq. (2.2) is integrable, which is not the case when working with fugacity.

2.2 Mixtures

For gas mixtures, the situation is more challenging, particularly for the description of the local chemical potential in the adsorbed phase. The molar fraction of the component i will be noted x^i such that $\sum_i^M x^i = 1$, where M is the number of pure components in the mixture. While the molar fraction of the bulk phase can be well known from experimental measurements (gas chromatography for instance), the molar fraction in the adsorbed phase is unknown and may vary substantially from the bulk phase. In gas mixtures, each gas component interacts with the surface through its own potential

$$\varepsilon^i(z) = \varepsilon_0^i \left(\ln \frac{z_0}{z}\right)^{\frac{1}{\beta}}, \quad (2.5)$$

where $i=1, \dots, M$. Due to the selectivity of adsorbent material, the adsorption of one component will be favored, affecting the local molar fraction of the mixture in the adsorbed phase.

The introduction of the molar fractions adds unknown variables to the problem. Instead of simply inverting Eq. (2.1) to find $\rho_{Ad}(z)$, we need to solve simultaneously the following system of equations [22]

$$\mu_B^i(\rho_B, x_B^i) + \varepsilon^i(z) - \mu_{Ad}^i(\rho_{Ad}(z), x_{Ad}^i(z)) = 0, \quad (2.6)$$

for $x_{Ad}^i(z)$ and $\rho_{Ad}(z)$, where the superscript i refer to the gas component of the mixture. From now on, the chemical potential also depends on molar fraction x^i of gas components (x_B^i is the molar fraction of the component i of the bulk phase at equilibrium, *i.e.* when the adsorption process is complete). In Eq. (2.6), ρ_B , x_B^i and $\varepsilon^i(z)$ are assumedly known and $\rho_{Ad}(z)$ and $x_{Ad}^i(z)$ are the unknowns. The dimension of the system of equation to solve is M . The set of $x_{Ad}^i(z)$ represent $M-1$ independent variables (because $\sum_i^M x_{Ad}^i = 1$ decrease by 1 the number of independent variables) and there is one more independent variable $\rho_{Ad}(z)$ which, of course, is the same for all gas components.

Once the $x_{Ad}^i(z)$ and $\rho_{Ad}(z)$ are determined, the next step is to calculate the excess adsorption for each component:

$$N_{ex}^i(\rho_B) = \int_0^{z_0} (\rho_{Ad}(z) x_{Ad}^i(z) - \rho_B x_B^i) dz. \quad (2.7)$$

Finally, the total amount of excess gas adsorbed is simply given by

$$N_{ex}(\rho_B) = \sum_{i=1}^M N_{ex}^i(\rho_B). \quad (2.8)$$

As for the pure gases, to adjust the model to experience, initial values of ε_0^i and a common z_0 must be postulated. Because z_0 is considered to be an adsorbent property (the limiting micropore volume), we use a single value for all gas components. The excess adsorption is calculated for each gas component from the postulated initial values. Then, the differences between the calculated and experimental pure excess adsorption is minimized simultaneously for all experimental bulk phase densities and all gas components. This finally gives the optimal values of parameters ε_0^i and a common z_0 .

A key point here is that even for mixtures, the adjustment of the model to experimental data is made using *pure gas adsorption isotherms*, not mixture data [22]. Once the parameters are adjusted from pure gas isotherms, then gas mixture adsorption can be simulated. It is important, however, to understand that x_B should be the bulk phase molar fraction at equilibrium which may differ greatly from the initial or feeding molar fraction. For example, in Ref. [23], the feeding and equilibrium composition can easily differ by more than 25%. Then, using initial instead of equilibrium molar fractions could introduce a significant error in the model predictions. Consequently, one should be careful when using the MPTA model on data with unknown bulk phase equilibrium molar fractions.

2.3 Equation of state

Up to now, there is one thing that we left aside: the way we will evaluate the chemical potentials μ_B^i and μ_{Ad}^i . In order to accurately describe the thermodynamic properties of the fluid, one should use an accurate equation of state (EoS). A well-known EoS commonly used for this kind of purpose is the Soave–Redlich–Kwong (SRK) EoS [24, 25]. However, in this paper, we chose to use the NIST–REFPROP (Refprop) database [26] which gives presumably the most accurate results. For the purpose of this paper, the underlying references used by the Refprop are Refs. [27–29]. Credit goes to Refs. [30, 31] for the Python integration of Refprop.

2.4 Performance analysis

To quantify the precision of the model, we will use the absolute average deviations (AAD) between experimental and fitted data for excess adsorption:

$$ADD(N) = \frac{100}{k} \sum_{j=1}^k \left| \frac{N_{ex}^{exp}(\rho_B^j) - N_{ex}^{cal}(\rho_B^j)}{N_{ex}^{exp}(\rho_B^j)} \right| \% \quad (2.9)$$

In this equation, ρ_B^j is one of the experimental bulk phase density in the set of k values $\{\rho_B^1, \rho_B^2, \dots, \rho_B^k\}$. $N_{ex}^{exp}(\rho_B^j)$ and $N_{ex}^{cal}(\rho_B^j)$ are the experimental and calculated gas adsorbed density at bulk phase density ρ_B^j , respectively.

3 Numerical implementation

The proposed numerical integration being not very computationally expensive, Python (version 3) [32, 33] might be the best choice of language to obtain a simple, concise and open-source implementation. Indeed, with all the embedded functions and algorithms (principally from SciPy [34] and NumPy [35] packages), most of the numerical operations are easier to do in Python than in other languages. Moreover, the Jupyter (IPython) notebook [36] and matplotlib [37] package provide great and convenient tools for graphical visualization and analysis.

For readers unfamiliar with Python, the language is simple enough to serve as pseudocode for other languages as well. Also, Section 3.1 gives a short introduction to Python. Note that some programming convention will be overlooked for space consideration and that the proposed implementation is oriented on simplicity and concision rather than performance.

3.1 Minimal introduction to Python

We present here some of Python concepts needed for the rest of this paper. Firstly, the required package needs to be loaded. In our case, those are the standard packages

1608

R. Gervais Lavoie et al. / Commun. Comput. Phys., 23 (2018), pp. 1602-1625

numpy, scipy, matplotlib, decimal and the non-standard package lmfit [38]. The packages are loaded with

```
import numpy, scipy, lmfit, decimal
import matplotlib.pyplot
% matplotlib inline
```

The last two lines are required for graphical visualization directly inside the notebook.

Python support object oriented programming, which means that properties or sub-functions can be call using dotted notation `object.property()`. For instance, all the Refprop functions will be called using the syntax `refprop.function_name()`.

Arrays can be created explicitly like `x=[1,2,3,4,5]`, or can be defined generically and values added when required:

```
y = [ ]
y.append(5)
```

Values are extracted with `·[i]`, where `i` is the position in the array, starting from 0. In our example, `x[1]=2` and `y[0]=5`. The length of the array `x` is given by `len(x)`, and the array can be printed out explicitly with `print(x)`.

A function $f(x,y,z) = x^2 + y^2 - e^z$ can be define by

```
def f(x, y, z):
    function = x**2 + y**2 - numpy.exp(z)
    return function
```

Note that the indentation here is crucial: Python use indentation to structure the code instead of braces like other languages. The same code with no indentation will produce an error.

To shorten this paper, variables assignment will sometimes be written on a single line

```
x, y, z = 5, 'yes', [1, 2, 3]
```

On this single line, the value 5 is assigned to the variable `x`, the string 'yes' is assigned to `y` and the array [1,2,3] is assigned to `z`. Let us write

```
x = numpy.arange(0, 50)
y = x**2
```

The first line creates an array `x` containing the values from 0 to 49 while the second line creates an array `y` where each value is the square of the ones in the `x` array. In Python, there is a distinction between a list and an array, but we will overlook it since it is basically a matter of performance. The term *array* will then be used for both lists and arrays. Finally, a simple point plot of `y` as a function of `x` can be made with

```
fig = matplotlib.pyplot.plot(x, y)
matplotlib.pyplot.show(fig)
```

Refprop Python functions usually return results in the form of a *dictionary data structure*, which associate a *key* (a string) to a *value*. Dictionaries are in fact simply arrays

where elements are extracted using a key instead of an index. Then, to extract the numerical value of a variable in a dictionary data structure, we need to add the key associated to that variable in brackets after the function. For example, if the function `f()` return the dictionary

```
f = {'P': 5, 'T': 298, 'SubCrit': True},
```

the command `f['P']` will return the numerical value 5.

3.2 Simplest case: Supercritical pure gas

In this section, we implement the simplest case of a supercritical pure gas far from its critical point. The possible complications will be added successively in the following sections.

3.2.1 Evaluation of the excess adsorption

First, we need to import the Refprop package, define the installation path and initialize the fluid that we want to work with (methane in our example):

```
import refprop
refprop.setpath(path='/usr/local/lib/refprop')
refprop.setup(u'def', u'METHANE')
```

Next, we need to import experimental dataset of bulk phase pressure and excess adsorption. In the following, we will use experimental data from Ref. [23, run 1]. We can use the function `numpy.loadtxt()` to import data from a text file. Assuming that the first column in `data.txt` contains the experimental pressure values of the bulk phase (in KPa) and the second column (separated by white spaces) contains the excess gas adsorbed (in mol/Kg), then the code

```
dataP = numpy.loadtxt('data.txt', dtype='float', usecols=[0])
dataAd = numpy.loadtxt('data.txt', dtype='float', usecols=[1])
```

creates the two arrays `dataP` and `dataAd` for pressure and excess adsorption, respectively.

Refprop functions usually requires gas density instead of pressure. The gas density can be obtained using `refprop.press(T,d,x)`, with `T` the temperature (in K), `d` the density (in mol/L) and `x` the gas molar fraction array (for pure gases, `x=[1]`, for a 25% / 75% mixture, `x=[0.25, 0.75]`, etc). The gas molar fraction array will be noted `xB` and `x_z` for the bulk phase and the adsorbed phase (at position `z`) respectively. Of course, for pure gases, `xB=x_z=x=[1]`. It can be noted that we used `d` for the density ρ and `eps0` for ϵ_0 for convenience. To transform the pressure array `dataP` into a density array `dataD`, we first define a function `pressure` that depends on density as

```
def pressure(d, T, x, p):
    return refprop.press(T, float(d), x)['p'] - p
```

Then, for each value of pressure in `dataP[i]` ($i=0\dots N-1$, where N is the number of data),

1610

R. Gervais Lavoie et al. / Commun. Comput. Phys., 23 (2018), pp. 1602-1625

we solve the equation $\text{pressure}(d, T, x_B, p) = 0$ to find the associated density d . We use the function `scipy.optimize.fsolve(f, x0, args=(...))` for that purpose (which is based on MINPACK's `hybrd` and `hybrj` algorithms), but any root finding algorithm would work. Here, f is the function to be solved (assuming the form $f=0$) and x_0 is an initial guess for f . If the function f is multidimensional (as in our case), the parameter `args=(...)` enable the specification of all the variables but the first in f . For example, if we want to solve $f(u, v, w) = 0$ with respect to u , using the initial guess $u=1$ and for the specific values v_0 and w_0 , we use `scipy.optimize.fsolve(f, 1, args=(v0, w0))`.

Because there is a bijection between pressure and density, the specification of T , x_B and p in `pressure()` function generates a unique root. Assuming no phase transition in the bulk phase, any reasonable guess for the density will work at this stage, so we take $d_0=1$. Explicitly, this give

```
dataD = [ ]
for i in range(0, len(dataP)):
    d = scipy.optimize.fsolve(pressure, 1, args=(T, xB, dataP[i]))
    dataD.append(float(d[0]))
```

Simply state, this code solves the equation $\text{pressure}(d, T, x_B, p) = 0$ with respect to d for known values of T , x_B and p , given by `args=(T, xB, dataP[i])`, starting from an initial guess $d_0=1$, and with $i \in (0, \dots, N-1)$. The results are then put in the array `dataD` in the last line. Note that `fsolve()` return an array containing `numpy.float64` data type here. To get the numerical value only (meaning a standard `float` data type), we have to use `float(d[0])`, which take the first element of the array d and ensures a `float` data type. Python float data type corresponds to the usual *double precision* (binary64) data type [39].

Next, we need to know the maximum density allowed by the Refprop for the gas considered. We will define a function `d_max()` to lighten the code. This function will take the temperature T and the molar fraction array x of the mixture ($x=[1]$ everywhere for pure gas), pass it to the function `refprop.limitx()` and extract the maximum density allowed:

```
def d_max(x):
    return refprop.limitx(x, htype='EOS', t=T, D=0, p=0)['Dmax']
```

The Refprop also have an embedded function for the chemical potential `chempot(T, d, x) ['u']`. This function returns an array containing the chemical potential of all the component of a gas mixture with molar fraction array given by x . For simplicity, let us define a function `chem` as

```
def chem(T, d, x):
    return refprop.chempot(T, float(d), x) ['u']
```

In the case of pure gas (or the first component of a gas mixture), `chem(T, d, x) [0]` will return the numerical value of the chemical potential. This notation will be quite useful for mixtures below.

We can also implement the DRA potential Eq. (2.2) (with $\beta=2$) as

```
def DRA(z0, eps0, z):
    return eps0*numpy.log(z0/z)**(1.0/2.0)
```

From the previous functions, the chemical potential of the fluid at a distance z from the surface of the adsorbent can be written as

$$\text{chem}(T, d_z, x_z)[0] = \text{chem}(T, dB, xB)[0] + \text{DRA}(z0, \text{eps}0, z)$$

In this equation, the unknown variables are z and d_z (the density in the adsorbed phase at z). For the moment, we supposed that the values of $z0$ and $\text{eps}0$ are known. Note that we will use dB, d_z, xB and x_z to make it clear that we talk about the bulk or adsorbed phase (remember that $xB=[1]=x_z$ for pure gas, but we will leave xB and x_z here for generality). To extract the density d_z , we need to provide a value for z in the range $0 \leq z \leq z0$, and solve the following equation

$$0 = \text{chem}(T, dB, xB)[0] + \text{DRA}(z0, \text{eps}0, z) - \text{chem}(T, d_z, x_z)[0].$$

Here again, we use `fsolve()` for that purpose, along with an initial guess $d0$ for the density (let say $d0=dB$). Explicitly, we can build a density function `d_pure()` as

```
def d_pure(z, T, z0, eps0, dB, xB, x_z):
    def f(d_z):
        y = chem(T, dB, xB)[0] + DRA(z0, eps0, z) - chem(T, d_z, x_z)[0]
        return y
    if chem(T, dB, xB)[0] + DRA(z0, eps0, z) >= chem(T, d_max(xB), xB)[0]:
        return d_max(xB)
    else:
        return scipy.optimize.fsolve(f, dB)[0]
```

This function returns the density of the gas for z in the range $0 \leq z \leq z0$. On the fifth line, we added a test condition to ensure that the algorithm will not exceed the maximum density allowed by the Refprop. By putting a cut-off on the chemical potential, we in fact assume that the chemical potential is a monotonous increasing function of the density, which means that μ_{max} corresponds to $\mu(\rho_{max})$. It is this cut-off that takes care of the discontinuity in the DRA potential in Eq. (2.2) as $z \rightarrow 0$. The error introduced by this cut-off is negligible over the whole range $0 \leq z \leq z0$. In fact, instead of using the maximal density value d_{max} , the results of the implementation remain unchanged if we use a drastic cut-off value $\rho = 0$.

Fig. 1 is an example of the density profile given by `d_pure()` as a function of the ratio $z/z0$ for pure CH_4 , N_2 and CO_2 on activated carbon Calgon Filtrasorb 400 at 318.2 K with a bulk gas density of 0.45 mol/L (corresponding to bulk pressure around 1.2 MPa). Values of ϵ_0 and z_0 used are the ones given in Table 2. As said before, the experimental data are taken from Ref. [23, run 1].

Finally, we can integrate the function `d_pure` on z from 0 to $z0$ to obtain the adsorbed gas quantity. We use the function `scipy.integrate.quad()` for that purpose:

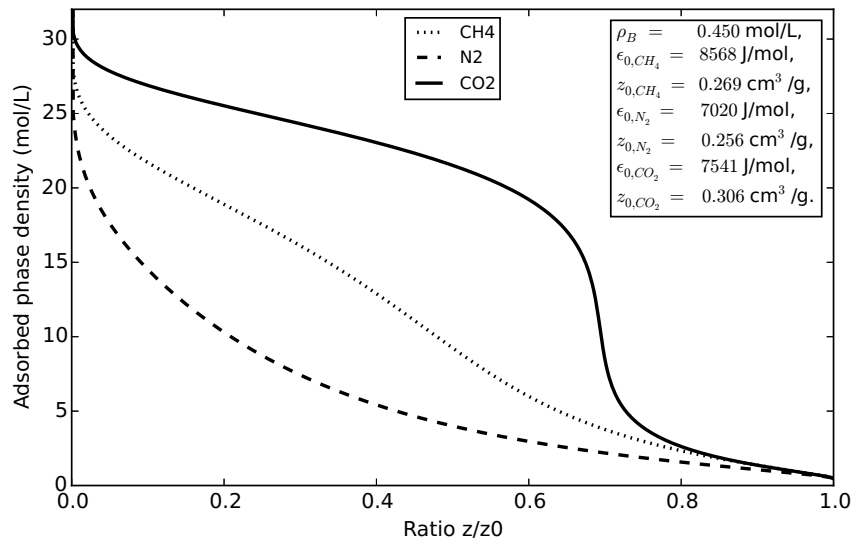


Figure 1: Density profile of pure CH₄, N₂ and CO₂ near the surface of Calgon F-400 at 318.2K.

```
def N_ex_pure(T, z0, eps0, dB, xB):
    y = scipy.integrate.quad(d_pure, 0, z0, args=(T, z0, eps0, dB, xB, xB))
    return y[0] - dB*z0
```

The output of this function is the (Gibbs) excess adsorption (in mol/Kg) considering the temperature, the parameters z_0 and eps_0 , the bulk gas density dB (in mol/L) and the molar fraction $\text{xB}=[1]$. Note that in the last line, we subtract the gas quantity that would be present in the absence of adsorbent, namely $\text{dB}*z_0$, in order to obtain the excess adsorption and not the absolute adsorption.

3.2.2 Building and fitting the model

We have shown how the excess adsorption could be evaluated numerically, provided that z_0 and eps_0 are known. In the following, we will show how to obtain those values by fitting the MPTA model to experimental dataset for pure gases.

First of all, minimization algorithms are built to minimize a function. Then, we have to build a function, based on our calculated excess adsorption, which can be minimized with respect to parameters z_0 and eps_0 . To do that, we can define the function `pure_fit` where arguments will be pass by a dictionary data structure this time (as required by the chosen minimization algorithm):

```

def pure_fit(params):
    value = params.valuesdict()
    z0 = value['z0']
    eps0 = value['eps0']
    difference = [ ]
    for i in range(0, len(dataD)):
        difference.append(N_ex_pure(T, z0, eps0, dataD[i], xB) - dataAd[i])
    return difference

```

In words, this function accepts the argument `params` which is a dictionary data structure containing `z0` and `eps0`. For each experimental value of density contained in `dataD`, the function takes the difference between the excess adsorption given by `N_ex_pure()`, evaluated with the values `z0` and `eps0`, and the experimental adsorption contained in `dataAd`. Those differences between calculated and experimental adsorption data are put in the array `difference` which have the same dimension as `dataD` and `dataAd`. The upshot is that the function `pure_fit()` does not return a value but rather an array of values. By minimizing the function `pure_fit()`, we, in fact, minimize the array just built and thus, the differences between the calculated and experimental excess adsorption. To do that, we used the function `minimize()` from the package `lmfit` [38], which uses a Levenberg-Marquardt algorithm for non-linear least-squares minimization. Explicitly, we have

```

params = lmfit.Parameters()
params.add('z0', value=1, min=0, vary=True)
params.add('eps0', value=10000, min=0, vary=True)
result = lmfit.minimize(pure_fit, params)
print(lmfit.fit_report(result))

```

The function `lmfit.Parameters()` creates a dictionary named `params` on the first line. Parameters `z0` and `eps0` are added to the dictionary on the second and third line, specifying the initial and minimal values, and setting them as adjustable parameters with `vary=True`. Then, the minimization takes place on the fourth line on the function `pure_fit()` using parameters `params`. The fitted values of `z0` and `eps0` and their uncertainties are given in the fit report in the last line. The package `lmfit` have the advantage of easily allowing the modification of fitting variables, simply by changing `vary=True` to `vary=False`. To give an idea of the computational time involved, the preceding fit took between 2 minutes (N_2 with 11 data points) to nearly 7 minutes (CO_2 with 13 data points) on an Intel i7-2600 CPU running one thread.

Finally, from the fitted values `fit_z0` and `fit_eps0` (given by `lmfit.fit_report()`), we can build an array `dataFit` that will contain the calculated excess adsorption to be compared with experimental `dataAd`.

```

dataFit = [ ]
for i in range(0, len(dataD)):
    dataFit.append(N_ex_pure(T, fit_z0, fit_eps0, dataD[i], xB))

```

1614

R. Gervais Lavoie et al. / Commun. Comput. Phys., 23 (2018), pp. 1602-1625

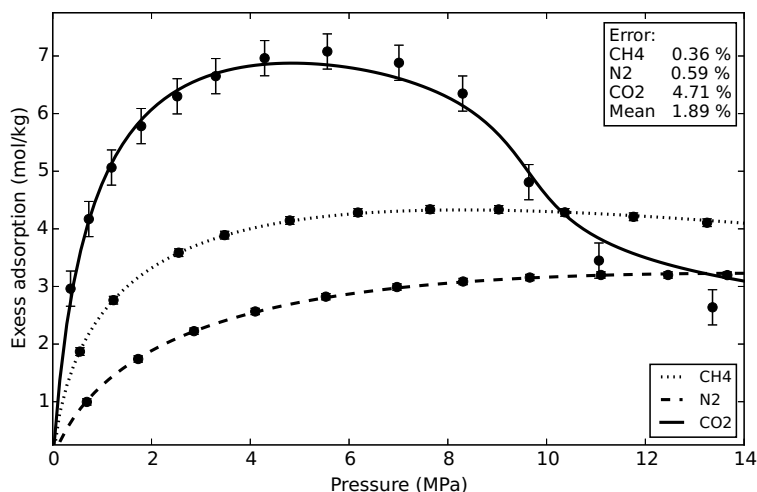


Figure 2: Result of the fit for pure CH₄, N₂ and CO₂ on Calgon F-400 at 318.2K for individual values of z_0 and ϵ_0 .

Table 2: Initial and fitted values of the parameters for pure gases.

Parameter	Initial value	Fitted value	Fit error %
z_{0,CH_4} (cm^3/g)	1	0.269	0.38%
z_{0,N_2} (cm^3/g)	1	0.256	0.72%
z_{0,CO_2} (cm^3/g)	1	0.306	2.16%
ϵ_{0,CH_4} (J/mol)	10000	8568	0.51%
ϵ_{0,N_2} (J/mol)	10000	7020	0.72%
ϵ_{0,CO_2} (J/mol)	10000	7541	3.96%

Table 3: Precision of the fits for pure gases on Calgon F-400.

Gas	Mean error (ADDn)	Experimental uncertainty [23]
CH ₄	0.36%	1.8%
N ₂	0.59%	2.3%
CO ₂	4.71%	6.4%
Mean	1.89%	3.5%

Each isotherm on Fig. 2 uses its own value of z_0 because the figure represents three unrelated isotherms fitted as examples of the pure gas implementation. In Fig. 5, we will see the result of the fit for pure components using a common z_0 . The initial values of z_0 and ϵ_0 , the fitted values and their numerical uncertainties are given in Table 2. The mean errors between experimental data and the model are given in Table 3. Fig. 3 shows the flow chart of the MPTA implementation for pure gases.

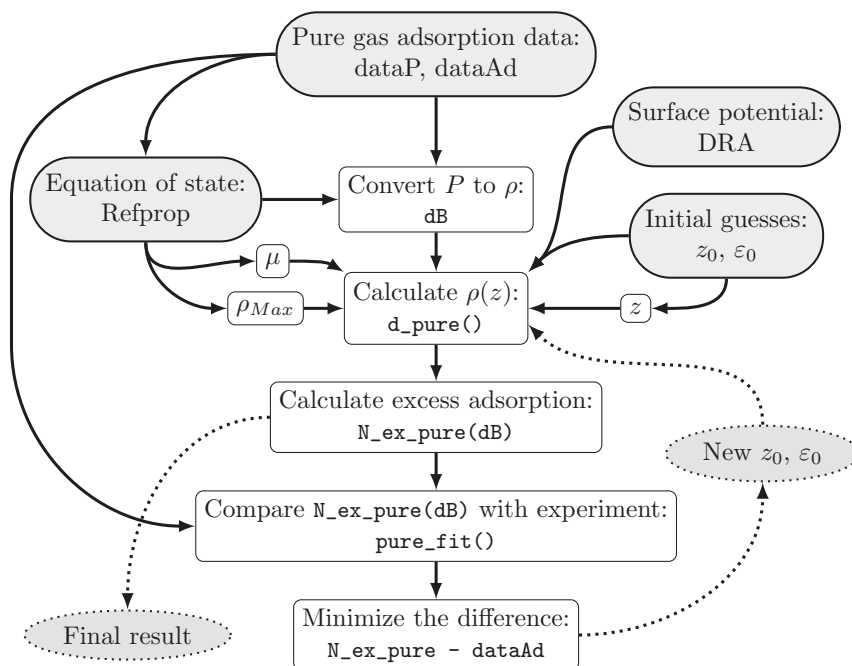


Figure 3: Flow chart of the MPTA implementation for pure gases.

3.2.3 Pure gas complications and pitfalls

The implementation described until now works but can present some problems and instabilities even in the case of pure gases. For one thing, the experience had shown that finding the root of

$$0 = \text{chem}(T, \text{dB}, \text{xB})[0] + \text{DRA}(z_0, \text{eps}_0, z) - \text{chem}(T, \text{d}_z, \text{x}_z)[0]$$

in the function `d_pure()` can strongly depend on the initial guess `d0` for the density. In fact, we remarked that a poor initial guess would be responsible for the majority of instabilities in the code. It is then useful to develop a robust and systematic way of choosing this initial guess.

First, the function `N_ex_pure()` can be modified in order to use a discrete sum instead of the `scipy.integrate.quad` integration function. Let us divide the interval $(0, z_0)$ in N subintervals of equal length delta . For each subinterval, starting from z_0 , the function `d_pure()` is evaluated, but this time, the result of the preceding subinterval is used as initial guess for `d0` (of course, for the first subinterval, the bulk density should be a reasonable initial guess). As long as the gas do not go through a phase transition, its density is expected to be a smooth function and then, the density of the gas at z should be close to the one at $z+\text{delta}$. Explicitly, the function `N_ex_pure()` become

```

def N_ex_pure(T, z0, eps0, dB, xB):
    N = 300
    delta = z0 / N
    d0 = dB
    integral = 0
    for i in range(0, N):
        d_z = d_pure(z0 - i*delta - delta/2, T, z0, eps0, dB, xB, x_z, d0)
        integral += d_z*delta
        d0 = d_z
    return integral - dB*z0

```

Note that we add the variable `d0` to the function `d_pure()`, which is pass to `fsolve()` to be able to specify the initial guess. Also, we do the sum from `z0` to 0 and not the other way around because the gas density at `z0` is known and given by `dB`. The choice $N = 300$ is arbitrary but we obtain a relatively good precision in a reasonable amount of time with this value.

Now if a phase transition occurs in the adsorbed phase, it can produce a sharp variation in the density such that the smoothness hypothesis no longer holds. In that case, the initial guess for density needs to be adjusted to account for that phase transition. To do that, the density of the liquid phase at dew point is required. This density value can be obtained from Refprop. First, we need to ensure that the gas is in the subcritical regime. This can be done by looking at the critical temperature of the gas given by function `refprop.info(icom=1) ['tcrit']`. This function returns the critical temperature of the first gas component (specified with parameter `icom=1`). With the gas in subcritical regime, the liquid density at dew point is obtained with

```
refprop._abf12('TD', T, d, xB) ['Dliq']
```

In this function, 'TD' means that temperature and density are used as input values. Of course, the value of the liquid density does not depend on the actual fluid density, so we can just put any reasonable number like `d=1` for the density. Explicitly, we can define the parameter `d_liq` as

```

if T < refprop.info(icom=1) ['tcrit']:
    d_liq = refprop._abf12('TD', T, 1, xB) ['Dliq']
else:
    d_liq = d_max(xB)

```

Note that if the gas is in the supercritical regime, no phase transition can occur. In that case, we assume that the density vary smoothly and there is no need to adjust the initial guessed density. This is why in that case, `d_liq` is set to `d_max`.

Now, the function `d_pure()` can be modified to account for this new parameter. To do that, a condition is added to check if the chemical potential at `z` is greater than the one for the gas with critical density `d_liq`. If so, and if the initial guess `d0` is less than the liquid density `d_liq`, we will set `d0` just over the liquid density (namely `1.1*d_liq`) to help the solver `fsolve()`. Here again, there is the underlying assumption that the chemical

potential is a monotonous increasing function of the density such that $\mu(\rho_{liq}) \geq \mu(\rho_{gas})$ because $\rho_{liq} \geq \rho_{gas}$.

In fact, this test condition is equivalent to the tangent plane condition of Gibbs, which characterized the thermodynamic stability of the system [16, 40]. For pure gas systems, the tangent plane condition reduces to $\mu_{liq} - \mu_{gas} \geq 0$. The thermodynamic system is stable as long as this condition is respected. Conversely, phase transitions may occur only when this condition is broken, and this is precisely what we are looking at. Remark that in case of a metastable system where the test condition is broken, but no phase transition arises, the algorithm should be able to converge to the proper density through a smooth downhill progression. The `d_pure()` function then become

```
def d_pure(z, T, z0, eps0, dB, xB, x_z, d0):
    def f(d_z):
        y = chem(T, dB, xB)[0] + DRA(z0, eps0, z) - chem(T, d_z, x_z)[0]
        return y
    if chem(T, dB, xB)[0] + DRA(z0, eps0, z) >= chem(T, d_max(xB), xB)[0]:
        return d_max(xB)
    if chem(T, dB, xB)[0] + DRA(z0, eps0, z) > chem(T, d_liq, xB)[0] and d0 < d_liq:
        d0 = 1.1*d_liq
    return scipy.optimize.fsolve(f, d0)[0]
```

Those modifications to `d_pure()` and `N_ex_pure()` functions should give a more robust algorithm in case of instabilities and phases transitions. For example, Fig. 4 shows the fit of the model for pure subcritical CO₂ on Norit R1 activated carbon at 298 K, considering original and modified `d_pure()` and `N_ex_pure()` functions (experimental dataset taken from Ref. [41]). The modified `d_pure()` function exhibits a phase transition of the CO₂ from gas to liquid. The fluid phase can be obtain from Refprop using

```
fluid_dict = refprop._abf12('TD', T, d, x)
print(refprop.getphase(fluid_dict))
```

3.3 Gas mixtures

Numerical implementation of gas mixtures is a bit more complicated. The MPTA model assumes a common value for z_0 to limit the number of adjustable parameters, as discussed by Bjørner *et al.* [42]. This implies that the model must be simultaneously minimized for all pure components isotherms constituting the mixture. This can be achieved readily by building an array, as in function `pure_fit()`, but now containing all the gas components. For example, in a mixture of two gases A and B, the `difference[i]`, $0 \leq i < N_A$ will contain the first component, exactly like in the pure case, while `difference[i]` with $N_A \leq i < N_A + N_B$ will contain the second gas B. For simplicity, only binary mixtures will be considered, but generalization to more complex mixtures is straightforward.

It is useful to define the molar fraction of pure gases and mixture in separate arrays. Let us consider a bulk binary mixture of 80% molar fraction for the first gas and 20% molar fraction for the second. We can define the two arrays

1618

R. Gervais Lavoie et al. / Commun. Comput. Phys., 23 (2018), pp. 1602-1625

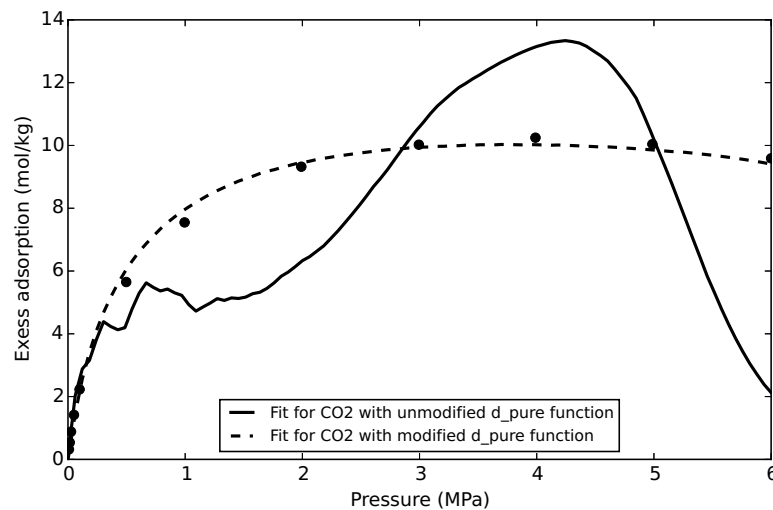


Figure 4: Result of the fit on experimental dataset for pure CO₂ on Norit-R1 at 298K with and without modifications to `d_pure()` and `N_ex_pure()` functions.

```
xB = [0.80, 0.20]
X = [[1, 0], [0, 1]]
```

Here, `xB` is the bulk molar fraction array while `X[i]` represent the molar fraction array of pure gas A when $i=0$, and pure gas B when $i=1$. For a ternary mixture, `X` will be given by `X=[[1,0,0], [0,1,0], [0,0,1]]` and so on.

In the following, we consider a binary mixture composed of 80% CH₄ and 20% CO₂. The Refprop is initialized accordingly with

```
refprop.setup(u'def', u'METHANE', u'CO2')
```

With those definitions, we can redefine `d_liq` as

```
d_liq = [ ]
for i in range(0, len(xB)):
    if T < refprop.info(icomp=i+1)['tcrit']:
        d_liq.append(refprop._abf12('TD', T, 1, X[i])['Dliq'])
    else:
        d_liq.append(d_max(X[i]))
```

Then, `d_liq[0]` will return the value for gas A and `d_liq[1]` will return the value for gas B in the binary mixture.

As explained in Section 2.2, in order to calculate the gas density in the adsorbed phase, a system of equations needs to be solved in which the gas molar fraction is one of the variables. A possible problem related to this stems from the fact that when the solver tries to adjust this molar fraction, it can end up with floating point numbers that do not

have an exact binary representation. This is known as the *representation error* and then, the program rounds the number and introduce a small error which is usually insignificant. However, Refprop functions have a consistency test that checks if the sum of the molar fractions ends up to precisely 1. Then, the $\sim 10^{-16}$ error introduced by the rounding can make the consistency test to fail and return errors. One way to circumvent this is to use the package `decimal` that provides arbitrary precision floating point arithmetic.

Moreover, the argument used to justify the automation of initial guess `d0` for the density now also holds for an initial guess for the gas mixture molar fraction `x0`, as long as the molar fraction vary smoothly. Then, for gas mixtures, the density function now needs to receive initial guesses for density and gas molar fractions. Explicitly, the function takes the form

```
def d_mix(z, T, z0, eps0, dB, xB, d0, x0):
    decimal.getcontext().prec = 100
    def f(u):
        d_z = float(u[0])
        x_z_A = decimal.Decimal(u[1])
        x_z_B = decimal.Decimal(1 - x_z_A)
        x_z = [x_z_A, x_z_B]
        y1 = chem(T, dB, xB)[0] + DRA(z0,eps0[0],z) - chem(T, d_z, x_z)[0]
        y2 = chem(T, dB, xB)[1] + DRA(z0,eps0[1],z) - chem(T, d_z, x_z)[1]
        return [y1, y2]
    if chem(T,dB,xB)[0] + DRA(z0,eps0[0],z) >= chem(T, d_max(X[0]), xB)[0] or \
        chem(T,dB,xB)[1] + DRA(z0,eps0[1],z) >= chem(T, d_max(X[1]), xB)[1]:
        return [d_max(xB), x0[0]]
    if chem(T,dB,xB)[0] + DRA(z0,eps0[0],z) > chem(T, d_liq[0], xB)[0] and \
        d0 < d_liq[0]:
        d0 = 1.1 * d_liq[0]
    if chem(T,dB,xB)[1] + DRA(z0,eps0[1],z) > chem(T, d_liq[1], xB)[1] and \
        d0 < d_liq[1]:
        d0 = 1.1 * d_liq[1]
    return = scipy.optimize.fsolve(f, [d0, x0[0]])
```

The second line set the precision for the `Decimal()` function. With this precision, the representation error is $\sim 10^{-51}$ which is small enough for the consistency test of the Refprop functions to succeed. Most of the properties and parameters referring to a pure gas are now described by arrays of two values, one for each gas component. Then, `chem(...)[i]`, `eps0[i]` and `d_liq[i]` refer to the component A for `i=0` and component B for `i=1`. The variables `dB`, `xB` refer to the bulk density and molar fractions while `d_z` and `x_z` are the unknowns and refer to the density and the molar fraction of the adsorbed phase at distance `z` from the adsorbent surface. The function `fsolve()` now have to solve a system of two equations. To proceed, we define a function `f(u)`, with `u` an array containing the gas density `d_z` and the molar fraction of the first component `x_z_A` to be found. This function returns an array containing the two equations to be solved. The solver now requires initial guesses in an array format to match the system

1620

R. Gervais Lavoie et al. / Commun. Comput. Phys., 23 (2018), pp. 1602-1625

of equation, which is given by $[d_0, x_0[0]]$. Remark that for a mixture of two gases, we only used the molar fraction of the first component and get the molar fraction of the second component by $1 - x_0[0]$. In the function $f(u)$, the `Decimal()` function is used to redefine the molar fraction to x_{z_A} and x_{z_B} such that $1-x_{z_A}-x_{z_B} \sim 10^{-51}$. Finally, the function `d_mix()` returns an array composed of the gas density and the molar fraction of the first component.

This `d_mix()` function induces modifications to the `N_ex_pure` function that becomes

```
def N_ex_mix(T, z0, eps0, dB, xB):
    N = 300
    delta = z0 / N
    d0 = dB
    x0 = xB
    integral_A, integral_B = 0, 0
    for i in range(0, N):
        [d_z, x_z_A] = d_mix(z0 - i*delta - delta/2, T, z0, eps0, dB, xB, d0, x0)
        integral_A += d_z*x_z_A*delta
        integral_B += d_z*(1 - x_z_A)*delta
        d0 = d_z
        x0 = [x_z_A, 1 - x_z_A]
    return [integral_A - dB*xB[0]*z0, integral_B - dB*xB[1]*z0]
```

In this function, `d_mix()` returns the two variables d_z and x_{z_A} . Variables `integral_A` and `integral_B` represent the excess adsorption for each component in the mixture. As we can see, the terms $d_z*x_{z_A}*delta$ and $d_z*(1-x_{z_A})*delta$ give the absolute adsorption for component A and B respectively, in the interval `delta`. The initial guesses `d0` and `x0`, for density and molar fraction, are updated with newly calculated values d_z and $[x_{z_A}, 1-x_{z_A}]$. Finally, the (Gibbs) excess adsorption for each component are given by the absolute adsorption minus the term $dB*xB[0]*z0$ or $dB*xB[1]*z0$.

The `mix_fit()` function for mixtures take the form

```
def mix_fit(params):
    value = params.valuesdict()
    z0 = value['z0']
    eps0_A = value['eps0_A']
    eps0_B = value['eps0_B']
    difference = [ ]
    for i in range(0, len(dataD_A)):
        difference.append(N_ex_pure(T, z0, eps0_A, dataD_A[i], X[0]) - dataAd_A[i])
    for i in range(0, len(dataD_B)):
        difference.append(N_ex_pure(T, z0, eps0_B, dataD_B[i], X[1]) - dataAd_B[i])
    return difference
```

Of course, `N_ex_pure()` function is used here and not `N_ex_mix()` because the purpose of `mix_fit()` is to optimize the fit of pure gas A and B simultaneously with an unique `z0`. Finally, the fit is executed with

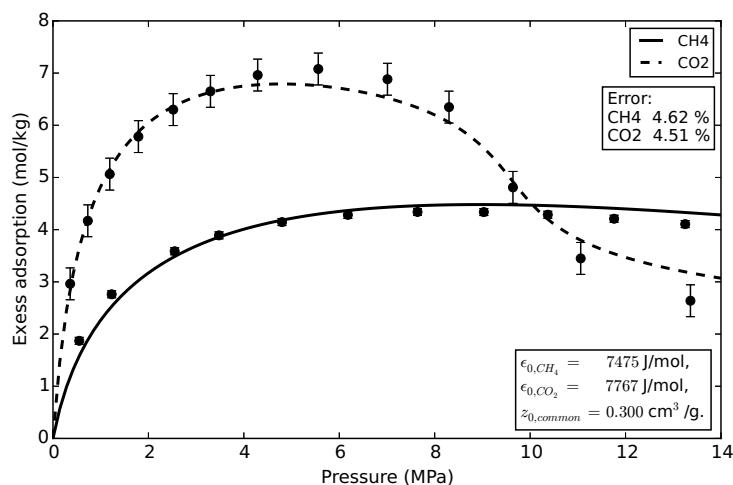

 Figure 5: Result of the fit for pure CH_4 and CO_2 on Calgon F-400 at 318.2K.

 Table 4: Values of the parameters for $\text{CH}_4 / \text{CO}_2$ mixture on Calgon fitted from pure gas isotherms.

Parameter	Initial value	Fitted value	Fit error %
$z_{0,common}$ (cm^3/g)	1	0.300	1.79
ϵ_{0,CH_4} (J/mol)	10 000	7475	3.08
ϵ_{0,CO_2} (J/mol)	10 000	7767	3.45

```

params = lmfit.Parameters()
params.add('z0', value=1, min=0, vary=True)
params.add('eps0_A', value=10000, min=0, vary=True)
params.add('eps0_B', value=10000, min=0, vary=True)
result = lmfit.minimize(mix_fit, params)
print(lmfit.fit_report(result))
    
```

For a $\text{CH}_4 / \text{CO}_2$ mixture on Calgon F-400 at 318.2K [23], our fitted parameters are given in Table 4. Fig. 5 represents the fit for pure gases with a common z_0 . The mean error between experimental data pure isotherms and the fitted MPTA model are 4.62% / 4.51% respectively.

Fig. 6 presents the molar fraction of each gas component near the surface of the adsorbent. Finally, in Fig. 7, we present the (Gibbs) excess adsorption for a 80% $\text{CH}_4 / 20\%$ CO_2 mixture. The figure shows the excess adsorption of each component and the total excess adsorption for the mixture. The error bars represent the expected experimental uncertainties on the measurements given in Ref. [23]. The mean error between experimental data and the model are presented in Table 5. It is worth noting that the mean error of the MPTA model is of the same order as the experimental uncertainty on datasets.

1622

R. Gervais Lavoie et al. / Commun. Comput. Phys., 23 (2018), pp. 1602-1625

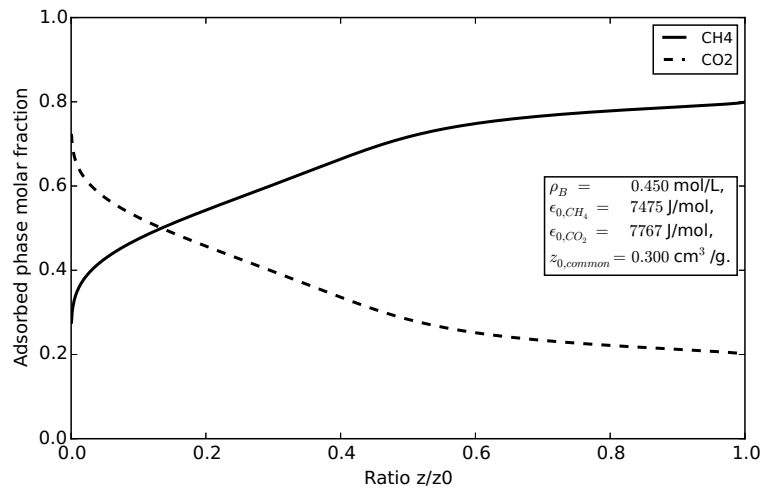


Figure 6: Adsorbed phase molar fraction of each component for a 80% CH₄ / 20% CO₂ mixture on Calgon F-400 at 318.2K.

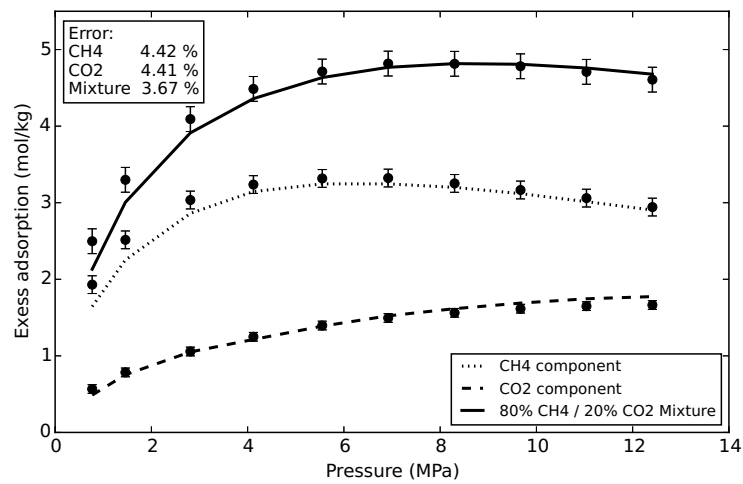


Figure 7: Excess adsorption for a 80% CH₄ / 20% CO₂ mixture on Calgon F-400 at 318.2K.

Table 5: Mean error between experimental data and the MPTA model for a 80% CH₄ / 20% CO₂ mixture on Calgon.

	Model mean error (ADDn)	Experimental uncertainty [23]
CH ₄	4.42%	4.0%
CO ₂	4.41%	4.3%
Mixture	3.67%	3.9%

To give an idea of the importance of bulk phase molar fraction values at equilibrium, we can recalculate the excess adsorption of this particular mixture using only the feeding molar composition, which differs from the measured molar fraction by at most 10%. The resulting mean error between experimental and calculated values increases from 4.42%, 4.41% and 3.67% to 25%, 71% and 4.15% for the CH₄ component, the CO₂ component and the mixture, respectively.

4 Conclusion

We presented a detailed numerical implementation of the MPTA adsorption model, covering pure gases and binaries mixtures. From our treatment of the binary mixture case, generalization to more complex mixtures is straightforward. This implementation includes some of the strategies used to obtain a robust model even in case of fast variation of fluid densities, like phases transitions. For all the mixtures in Ref. [23], the mean error between predictions of the MPTA model for mixture (Gibbs) excess adsorption and experimental data vary from 1.44% (20% CH₄/80% CO₂ mixture) to 5.09% (20% N₂/80% CO₂ mixture). Meanwhile, the experimental uncertainties for mixture adsorption vary from 2.4% (80% CH₄/20% N₂ and 40% CH₄/60% N₂ mixtures) to 4.1% (80% N₂/20% CO₂ mixture).

For a complete version of the code, the interested reader can consult:

<https://github.com/RaphaelGervaisLavoie/MPTA>

Acknowledgments

The authors would like to thank Ege Dundar for his help and suggestions about the implementation and also the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and the Savannah River National Laboratory for financial support. The authors also wish to thank the reviewer for his keen observations and remarks on the paper.

References

- [1] O. Talu, "Needs, status, techniques and problems with binary gas adsorption experiments," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 76, pp. 227–269, 1998.
- [2] W. Henry, "Experiments on the quantity of gases absorbed by water, at different temperatures, and under different pressures," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 93, pp. 29–276, 1803.
- [3] H. Freundlich, "Over the adsorption in solution," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 57, no. 385471, pp. 1100–1107, 1906.
- [4] I. Langmuir, "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, 1918.
- [5] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers," *Journal of the American chemical society*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938.

- [6] M. Temkin and V. Pyzhev, "Recent modifications to langmuir isotherms," *Acta Physico-Chimica Sinica*, 1940.
- [7] R. Sips, "On the structure of a catalyst surface," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 16, no. 5, pp. 490–495, 1948.
- [8] R. Sips, "On the structure of a catalyst surface. II," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 18, no. 8, pp. 1024–1026, 1950.
- [9] P. Kisliuk, "The sticking probabilities of gases chemisorbed on the surfaces of solids," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 3, no. 1-2, pp. 95–101, 1957.
- [10] J. Toth, "State equations of the solid-gas interface layers," *Acta chimica Academiae Scientiarum Hungaricae*, vol. 69, no. 3, pp. 311–328, 1971.
- [11] M. Dubinin and V. Astakhov, "Development of the concepts of volume filling of micropores in the adsorption of gases and vapors by microporous adsorbents," *Russian Chemical Bulletin*, vol. 20, no. 1, pp. 3–7, 1971.
- [12] D. M. Ruthven, "Sorption of oxygen, nitrogen, carbon monoxide, methane, and binary mixtures of these gases in 5a molecular sieve," *AIChE Journal*, vol. 22, no. 4, pp. 753–759, 1976.
- [13] S. Suwanayuen and R. P. Danner, "A gas adsorption isotherm equation based on vacancy solution theory," *AIChE Journal*, vol. 26, no. 1, pp. 68–76, 1980.
- [14] S. Doong and R. Yang, "A simple potential-theory model for predicting mixed-gas adsorption," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 27, no. 4, pp. 630–635, 1988.
- [15] A. Myers, "Thermodynamics of adsorption in porous materials," *AIChE Journal*, vol. 48, no. 1, pp. 145–160, 2002.
- [16] A. A. Shapiro and E. H. Stenby, "Potential Theory of Multicomponent Adsorption," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 201, no. 2, pp. 146–157, 1998.
- [17] M. Polanyi, "The Potential Theory of Adsorption," *Science*, vol. 141, no. 3585, pp. 1010–1013, 1963.
- [18] E. Dundar, R. Zacharia, R. Chahine, and P. Bénard, "Modified potential theory for modeling supercritical gas adsorption," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 11, pp. 9137–9147, 2012.
- [19] M. M. Dubinin, "Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: characteristics of their adsorption properties and microporous structures," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 61, no. 11, pp. 1841–1843, 1989.
- [20] N. D. Hutson and R. T. Yang, "Theoretical basis for the Dubinin-Radushkevitch (DR) adsorption isotherm equation," *Adsorption*, vol. 3, no. 3, pp. 189–195, 1997.
- [21] M. Dubinin, "Generalization of the theory of volume filling of micropores to nonhomogeneous microporous structures," *Carbon*, vol. 23, no. 4, pp. 373–380, 1985.
- [22] M. A. Monsalvo and A. A. Shapiro, "Study of high-pressure adsorption from supercritical fluids by the potential theory," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 283, no. 1, pp. 56–64, 2009.
- [23] M. Sudibandriyo, Z. Pan, J. E. Fitzgerald, R. L. Robinson, and K. A. 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*, vol. 19, no. 13, pp. 5323–5331, 2003.
- [24] O. Redlich and J. N. S. Kwong, "On the thermodynamics of solutions; an equation of state; fugacities of gaseous solutions," *Chemical reviews*, vol. 44, no. 1, pp. 233–244, 1949.
- [25] G. Soave, "Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state," *Chemical Engineering Science*, vol. 27, no. 6, pp. 1197–1203, 1972.
- [26] E. W. Lemmon, M. L. Huber, and M. O. McLinden, "NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 9.1, National Institute of Standards and Technology," 2013.

- [27] U. Setzmann and W. Wagner, "A new equation of state and tables of thermodynamic properties for methane covering the range from the melting line to 625 K at pressures up to 100 MPa," *Journal of Physical and Chemical reference data*, vol. 20, no. 6, pp. 1061–1155, 1991.
- [28] R. Span, E. W. Lemmon, R. T. Jacobsen, W. Wagner, and A. Yokozeki, "A reference equation of state for the thermodynamic properties of nitrogen for temperatures from 63.151 to 1000 K and pressures to 2200 MPa," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 29, no. 6, pp. 1361–1433, 2000.
- [29] R. Span and W. Wagner, "A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 k at pressures up to 800 mpa," *Journal of physical and chemical reference data*, vol. 25, no. 6, pp. 1509–1596, 1996.
- [30] B. J. Thelen, "Python (3.x & 2.x) API for NIST Standard Reference Database 23 (a.k.a. Refprop) on Linux and Windows." Accessed: 2016-11-11.
<https://github.com/BenThelen/python-refprop>
- [31] B. Wernick, "Linking REFPROP with Python Applications." Accessed: 2016-11-11.
<http://www.boulder.nist.gov/div838/theory/refprop/LINKING/WERNICK.ZIP>
- [32] T. E. Oliphant, "Python for scientific computing," *Computing in Science & Engineering*, vol. 9, no. 3, pp. 10–20, 2007.
- [33] K. J. Millman and M. Aivazis, "Python for scientists and engineers," *Computing in Science & Engineering*, vol. 13, no. 2, pp. 9–12, 2011.
- [34] E. Jones, T. Oliphant, P. Peterson, *et al.*, "Open source scientific tools for python," 2001.
- [35] S. v. d. Walt, S. C. Colbert, and G. Varoquaux, "The numpy array: A structure for efficient numerical computation," *Computing in Science & Engineering*, vol. 13, no. 2, pp. 22–30, 2011.
- [36] F. Pérez and B. E. Granger, "Ipython: A system for interactive scientific computing," *Computing in Science & Engineering*, vol. 9, no. 3, pp. 21–29, 2007.
- [37] J. D. Hunter, "Matplotlib: A 2d graphics environment," *Computing in Science & Engineering*, vol. 9, no. 3, pp. 90–95, 2007.
- [38] M. Newville, T. Stensitzki, D. B. Allen, and A. Ingargiola, "LMFIT: Non-Linear Least-Square Minimization and Curve-Fitting for Python," Sept. 2014.
- [39] IEEE Computer Society, "IEEE 754-2008 Standard for floating-point arithmetic," 2008.
- [40] M. L. Michelsen, J. Mollerup, and M. P. Breil, "Thermodynamic models: Fundamental & computational aspects," 2008.
- [41] F. Dreisbach, R. Staudt, and J. Keller, "High pressure adsorption data of methane, nitrogen, carbon dioxide and their binary and ternary mixtures on activated carbon," *Adsorption*, vol. 5, no. 3, pp. 215–227, 1999.
- [42] M. G. Bjørner, A. A. Shapiro, and G. M. Kontogeorgis, "Potential theory of adsorption for associating mixtures: possibilities and limitations," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, no. 7, pp. 2672–2684, 2013.

4.2 Deuxième article

Le second article présente la formulation alternative du modèle, le MPTA découplé. Cette variante est décrite en détail à la section 3.4. En plus de clarifier et de simplifier l'interprétation physique des paramètres ajustables, ce modèle a été testé sur 510 données expérimentales de mélange de gaz, et un gain de précision a été observé par rapport à la version standard du MPTA.

Rappelons les grandes lignes. Dans sa formulation usuelle, le modèle MPTA repose sur l'hypothèse que certains paramètres décrivant le potentiel gaz-surface, en particulier le volume microporeux limitant z_0 et le paramètre de forme β , sont communs à l'ensemble des composantes d'un mélange. Cette hypothèse vise à réduire le nombre de paramètres ajustables, mais elle introduit en contrepartie un couplage indésirable entre les composantes. En effet, l'ajustement du modèle aux isothermes de gaz purs doit alors être réalisé simultanément pour toutes les espèces considérées, ce qui rend les valeurs optimales des paramètres dépendantes du jeu de données global plutôt que des seuls couples gaz-adsorbant.

Ce couplage conduit à plusieurs incohérences physiques. En particulier, la valeur du volume microporeux limitant z_0 obtenue à partir de l'ajustement de deux gaz purs dépend du choix des gaz considérés. Bien que l'on puisse, à première vue, attribuer ces variations à des effets de taille moléculaire (des molécules plus petites sondant un volume poreux plus important), l'analyse montre que ces différences ne sont pas corrélées de manière cohérente aux dimensions moléculaires. Une difficulté encore plus marquée apparaît pour le paramètre ε_0^i , qui représente l'intensité de l'interaction gaz-surface : la valeur ajustée pour une même espèce peut varier significativement selon la composition du mélange étudié, alors que ce paramètre devrait, par nature, dépendre uniquement du couple gaz-adsorbant. Des variations de l'ordre de 15 % ont été observées, ce qui remet en cause l'interprétation physique des paramètres du

modèle.

Afin de lever ces ambiguïtés, une formulation modifiée du modèle, dite *MPTA découplé*, est proposée. Elle consiste à attribuer à chaque composante du mélange ses propres paramètres z_0^i et β^i , en plus de l'énergie caractéristique ε_0^i . Le potentiel de Dubinin–Radushkevich–Astakhov est alors redéfini pour chaque espèce, ce qui permet de conserver la structure théorique du modèle tout en supprimant le couplage artificiel induit par l'utilisation de paramètres communs.

Cette modification implique toutefois une redéfinition rigoureuse du calcul de l'adsorption en excès. Lorsque les valeurs de z_0^i diffèrent entre les composantes, la frontière entre phase adsorbée et phase gazeuse ne peut plus être associée à une distance unique pour toutes les espèces. Il est alors montré que la phase gazeuse doit être définie comme la région dans laquelle le potentiel gaz–surface est nul pour toutes les composantes, soit pour $z \geq \max(z_0^i)$. Cette définition conduit à une borne d'intégration unique dans l'expression de l'adsorption en excès, ce qui réintroduit un couplage minimal entre les composantes. Ce couplage est toutefois inévitable en raison de la contrainte de normalisation des fractions molaires et n'intervient qu'au dernier stade du calcul, représentant ainsi le niveau de couplage le plus faible compatible avec la description d'un mélange.

Sur le plan paramétrique, le MPTA découplé augmente le nombre total de paramètres à ajuster, passant de $M + 2$ à $3M$ pour un mélange à M composantes. Néanmoins, cette augmentation s'accompagne d'un avantage méthodologique important : l'ajustement peut désormais être effectué indépendamment pour chaque gaz pur, à l'aide de trois paramètres seulement. Une fois ces paramètres déterminés pour un couple gaz–adsorbant donné, ils peuvent être réutilisés pour tout mélange impliquant ce gaz, sans nouvel ajustement, tant que l'adsorbant et les conditions expérimentales restent inchangés. Cette approche simplifie également la mise en œuvre numérique du modèle et améliore sa robustesse.

Enfin, cette formulation découplée permet une séparation claire entre les interactions gaz–surface et gaz–gaz. Les premières sont entièrement décrites par les paramètres ε_0^i , z_0^i et β^i , tandis que les secondes sont prises en compte exclusivement par l'équation d'état utilisée pour le calcul des potentiels chimiques. Cette séparation est essentielle pour préserver la signification physique des paramètres et constitue une contribution originale majeure de cette version modifiée du MPTA.

L'interprétation des paramètres ajustables s'inscrit alors naturellement dans ce cadre. Le paramètre z_0^i est associé à la portée de l'interaction gaz–surface et peut être interprété, dans des systèmes idéalisés comme le graphite, comme le produit d'une surface caractéristique et d'une distance caractéristique à la surface. L'énergie ε_0^i quantifie quant à elle l'intensité de l'interaction gaz–surface. Enfin, le paramètre β^i reflète l'hétérogénéité du matériau adsorbant et la distribution des tailles de pores accessibles à chaque espèce, ce qui justifie l'utilisation de valeurs distinctes pour différents couples gaz–adsorbant.

Ce second article a été publié dans la revue « Springer Nature Applied Sciences ». L'article a été écrit par RGL, puis révisé par JH et PB.

Decoupled algorithm for the multicomponent potential theory of adsorption of gas mixtures

Raphaël Gervais Lavoie*, Jean Hamelin, and Pierre Bénard

Institut de recherche sur l'hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières,
Département de chimie, biochimie et physique, Université du Québec à
Trois-Rivières.

February 2, 2020

Abstract

In this paper, we present a new implementation of the Multicomponent Potential Theory of Adsorption model. The proposed interpretation establishes a clear cut between parameters that depends on the adsorbent from those depending on the adsorbate, which leads to a better understanding of the parameters signification. The interdependence between pure isotherms is eliminated, which mean that each component can be individually finely adjusted. This new approach was tested against 14 datasets for a total of 510 experimental mixture adsorption data of CH₄, CO₂, N₂, H₂, O₂, H₂S, C₂H₆, C₃H₆ and C₃H₈ on activated carbons, MOF and zeolites. A slight improvement of 4.67% on excess adsorption predictions was found, leading to an overall average error of 6.97% for total excess adsorption and 15.30% for combined mixtures and components excess adsorption predictions.

Keywords: adsorption; mixture adsorption; multicomponent adsorption; potential theory of adsorption; MPTA; density functional theory; Dubinin

1 Introduction

In the standard definition of the Multicomponent Potential Theory of Adsorption model (MPTA), there is an interdependence of some fitting parameters, which requires the simultaneous fitting of pure isotherms. This situation result from the choice of minimizing the number of adjustable parameters of the model. The proposed reinterpretation of the model eliminates this interdependence by introducing new adjustable parameters, specific to each gas component, which ultimately, simplify the adjustment and understanding of the model. Both approaches were tested against 14 different experimental datasets from the litterature [1–13]. The datasets include 510 individual mixture adsorption measurements, in which 72 are ternary mixtures adsorption. The fluids considered are CH₄, CO₂, N₂, H₂,

*Email: raphael.gervaislavoie@uqtr.ca

O₂, H₂S, C₂H₆, C₃H₆ and C₃H₈. The adsorbent materials are activated carbons (Filtrisorb-400, Norit-R1, AP-360, BPL), metal-organic frameworks (MOF-5, CuBTC) and zeolites (4A, 5A, 13X, ZSM-5, Mordenite). The experiments were performed both volumetrically and gravimetrically at temperatures ranging from 297K to 473K.

1.1 Pure gas MPTA model

When talking about adsorption, it is useful to define the *bulk phase* as the region far from the adsorbent where the fluid is unaffected by the adsorbent material. Conversely, the *adsorbed phase* will represent the region near the surface where the fluid is significantly affected by the presence of the adsorbent material.

The potential theory of adsorption (PTA) is a two-parameter thermodynamic model developed by Shapiro and Stenby [14] based on the pore filling approach of Polanyi's theory of adsorption [15]. The PTA model was generalized to MPTA for gas mixtures adsorption by Shapiro, Stenby and Monsalvo [14, 16]. The MPTA model supposes that the fluid-surface interaction is entirely described by a local potential field ε , generated by the surface ([17, 18]). A common choice for this purpose is the Dubinin-Radushkevich-Astakhov ([19–21]) potential, given by

$$\varepsilon(z) = \varepsilon_0 \left(\ln \frac{z_0}{z} \right)^{1/\beta}, \quad (1.1)$$

where ε_0 and z_0 are the *characteristic energy of adsorption* and the *limiting micropore volume*, respectively. β is a parameter which is usually interpreted as a quantification of the heterogeneity of the adsorbent [22, 23]. Usually, for activated carbon, the parameter β is set to 2, while ε_0 and z_0 are determined by fitting the model to experimental data (see [24] for details). The ratio z/z_0 represents the fraction of the microporous volume associated with an energy $\varepsilon(z)$.

The MPTA model is defined by [14, 25]

$$\mu_B(T, \rho_B) = \mu_{Ad}(T, \rho_{Ad}) - \varepsilon, \quad (1.2)$$

where μ_B and ρ_B are respectively the chemical potential and the fluid density in the bulk phase, while μ_{Ad} and ρ_{Ad} are the local chemical potential and fluid density in the adsorbed phase. The bulk phase properties are assumed to be constant while the adsorbed phase properties vary with position [14]. Using Eq. (1.2), the local thermodynamic properties in the adsorbed phase are uniquely determined from properties of the bulk phase and the values of the parameter z_0 , ε_0 and β through the potential ε . In the following, we will omit the temperature dependence since T is assumed to be constant.

Eq. (1.2) is inverted to obtain $\rho_{Ad}(z)$ from the chemical potentials. The (Gibbs) excess adsorption N_{ex} (which is what is experimentally measured) is then calculated from

$$N_{ex}(\rho_B) = \int_0^{z_0} (\rho_{Ad}(z) - \rho_B) dz. \quad (1.3)$$

Optimal values for the fittings parameters are obtained by minimizing the difference $N_{ex}(\rho_B) - N_{ex}^{exp}(\rho_B)$ for pure gases isotherms. The fitting is performed by a Python implemented Levenberg-Marquardt algorithm [26].

1.2 Gas Mixtures

For gas mixtures with M components, the simplest approach is to consider that each fluid component i is affected by its own surface potential

$$\varepsilon^i(z) = \varepsilon_0^i \left(\ln \frac{z_0}{z} \right)^{1/\beta}, \quad i = 1 \dots M, \quad (1.4)$$

where ε_0^i refers to a given component. The parameters z_0 and β are generally assumed to be common to all mixture components [27]. Eq. (1.2) now becomes a non-linear coupled system of M equations

$$\mu_B^i(\rho_B, x_B^i) + \varepsilon^i(z) - \mu_{Ad}^i(\rho_{Ad}(z), x_{Ad}^i(z)) = 0, \quad i = 1 \dots M, \quad (1.5)$$

in which x^i is the molar fraction of a component i of the mixture. Due to the selectivity of the adsorbent material, the local molar fraction $x_{Ad}^i(z)$ will vary in the adsorbed phase, whereas the molar fraction of the bulk phase x_B^i is constant.

Equations (1.5) are solved for $\rho_{Ad}(z)$ and $x_{Ad}^i(z)$. The excess (Gibbs) adsorption of each component in the mixture is obtained from

$$N_{ex}^i(\rho_B) = \int_0^{z_0} \rho_{Ad}(z) x_{Ad}^i(z) dz - \rho_B x_B^i z_0, \quad i = 1 \dots M. \quad (1.6)$$

Finally, the total amount adsorbed is the sum of the contributions of each component

$$N_{ex}(\rho_B) = \sum_{i=1}^M N_{ex}^i(\rho_B). \quad (1.7)$$

A key feature of the MPTA model is that the fitting parameters ε_i and z_0 (and possibly β) are solely obtained from *pure gas adsorption isotherms* in order to predict multicomponent adsorption [14, 16].

2 Independent z_0 and β parameters

Using unique values of z_0 and β for all fluids components is generally justified by the fact that those parameters are mostly properties of the adsorbent material. Moreover, this allows the reduction of the fitting parameters to $M + 1$ (or $M + 2$ if β is also fitted).

However, there are some disadvantages to this approach. Firstly, all the pure gases must be refit each time that a single component is modified. For example, if we consider a binary mixture of gas A and B, the model must be simultaneously fitted on pure isotherms for gas A and B to obtain ε_0^A , ε_0^B , z_0 and β . Now, if a new mixture of gas A and C is considered, parameters ε_0^A , z_0 and β cannot be reused. The model must be fitted anew using the A and C isotherms. Since ε_0^i and z_0 change every time a component of the mixture is changed, the interpretation of those parameters as the *characteristic energy of adsorption* of component i and the *limiting micropore volume* become less clear. Indeed, at least the characteristic energy of adsorption is expected to be constant for the pure adsorption of a pair adsorbate–adsorbent. This is not the case in the conventional MPTA approach.

Secondly, physically speaking, any interaction is characterized by its *strength* and its *range*, as so for the fluid–surface potential ε . For the sake of the discussion, let us consider the simple structure of graphite adsorbent where the surface is essentially constituted of isotropic 2D carbon planes. In that case, the microporous volume z is just a characteristic surface area times a distance to the surface. From the nearly crystalline structure of the graphite, we can infer that this characteristic surface area is constant, leaving z being essentially a variable of the distance to the surface. This implies that z_0 will also be the product of the same characteristic surface times a characteristic distance to the surface. Any characteristic distance to a surface surely represent a range of interaction and then, functionally speaking, this means that z_0 represent the range of the fluid–surface interaction. This leaves ε_0 as the strength part of the interaction.

For disorganized adsorbent structure, the situation is more complicated, but z still can be interpreted as a measure of the distance to the surface time a characteristic surface, but this time the characteristic surface is given by some complicated geometrical average of the porous surface.

The upshot is that z_0 is linked to the range of the interaction, and then, it makes much more sense to consider different z_0 for different pure gases rather than a same z_0 for all gases.

Finally, in the perspective of complex mixtures with many components, it will be even more challenging to fit all these pure isotherms simultaneously rather than fitting each component individually.

From all those considerations, individual values of z_0 and β can be introduced from minor modifications of the fluid–surface potential which will now reads

$$\varepsilon^i(z) = \begin{cases} \varepsilon_0^i \left(\ln \frac{z_0^i}{z} \right)^{1/\beta^i} & \text{if } 0 \leq z \leq z_0^i, \\ 0 & \text{if } z > z_0^i, \end{cases} \quad i = 1 \dots M. \quad (2.1)$$

Now, ε_0^i , z_0^i and β^i are parameters specific to pure gas i . The modified potential (2.1) induce no modification to the system of equation (1.5).

For excess adsorption, the situation is more complicated. It was said earlier that the adsorbed phase is the region where the fluid is affected by the presence of the surface. This definition now needs to be clarified and extended to the indirect effects of other gases components. Indeed, let us consider the region $z_0^i < z \leq z_0^j$. In that region, the surface potential $\varepsilon^i(z) = 0$ since $z > z_0^i$, which seems to indicate that the gas i is unaffected by the presence of the adsorbent. However, the component j will be affected by the presence of the adsorbent in that region since $\varepsilon^j(z) \neq 0$ as $z \leq z_0^j$. However, the fact that the component j is affected by the adsorbent will modify its local molar fraction $x_{Ad}^j(z)$. Since $\sum_i x_{Ad}^i = 1$, local molar fractions are not independent and then, x_{Ad}^i will be affected indirectly by the adsorption of component j .

The easiest way to see this is by looking at the molar fraction of component i in the range $z_0^i < z \leq z_0^j$, which would have been constant if component i was not affected at all. Fig. 1 show this situation for a mixture of 72% CH₄/28% CO₂ at bulk pressure of 8.3 MPa and temperature of 318.2 K (experimental data were taken in [1]). In the region $z_0^i < z \leq z_0^j$ (the light grey area), we see that the molar fraction of CH₄ vary with z even if the surface potential $\varepsilon^{CH_4}(z)$ vanish

in that region. At $z = z_0^i$, the CH_4 start to interact with the surface through non-vanishing $\varepsilon^{\text{CH}_4}(z)$, and we observe a change in the comportment of the molar fraction. The sharp variation of the molar fraction at $z = z_0^i$ is obviously not physical. It came from the DRA potential which is not smooth at $z = z_0^i$.

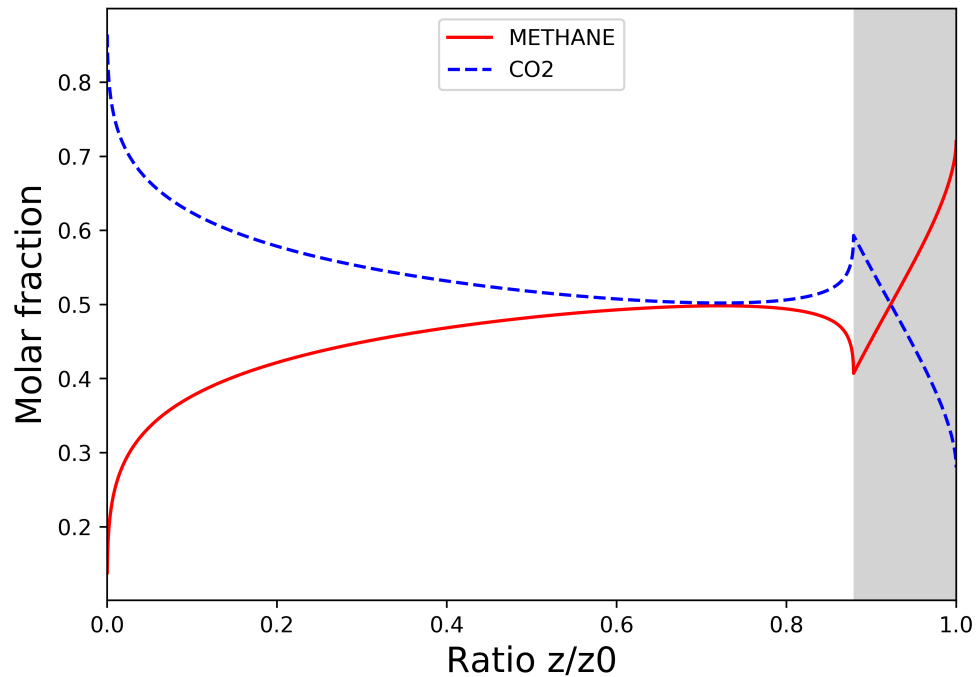


Figure 1: Molar fraction of a 72% CH_4 / 28% CO_2 mixture (bulk pressure of 8.3 MPa) near the surface of Calgon F-400 at 318.2K.

It is also interesting to take a look at the fluid density in that adsorbed phase region. Fig. 2 shows the density profile of the mixture in the same conditions. Remark that this figure shows the contribution of each component to the total density such that the total fluid density is simply the sum of the individual component density. Here again, the sharp variation of fluid density is not physical but is rather an artifact caused by the DRA potential.

The key point of this discussion is that for all the component of the mixture, the adsorbed phase must be extended up to the largest one given by z_0^{max} . The excess (Gibbs) adsorption for each component will then be defined as

$$N_{ex}^i(\rho_B) = \int_0^{z_0^{\text{max}}} \rho_{Ad}(z) x_{Ad}^i(z) dz - \rho_B x_B^i z_0^i, \quad i = 1 \dots M, \quad (2.2)$$

where z_0^{max} is simply the maximum value in $\{z_0^i\}$. The condition that $\varepsilon^i(z) = 0$ if $z > z_0^i$ is require in the implementation since now, the integration goes from 0 to z_0^{max} for all component.

It might be a bit confusing that even with individual z_0^i , a unique upper limit for the integral emerges. One can then think that this situation argues in favor of a single value of z_0 since, ultimately, the integral is computed over the same range for all the mixture components. However, it is important to keep in mind that for every component with $z_0^i < z_0^{\text{max}}$, the fluid–surface interaction stop at

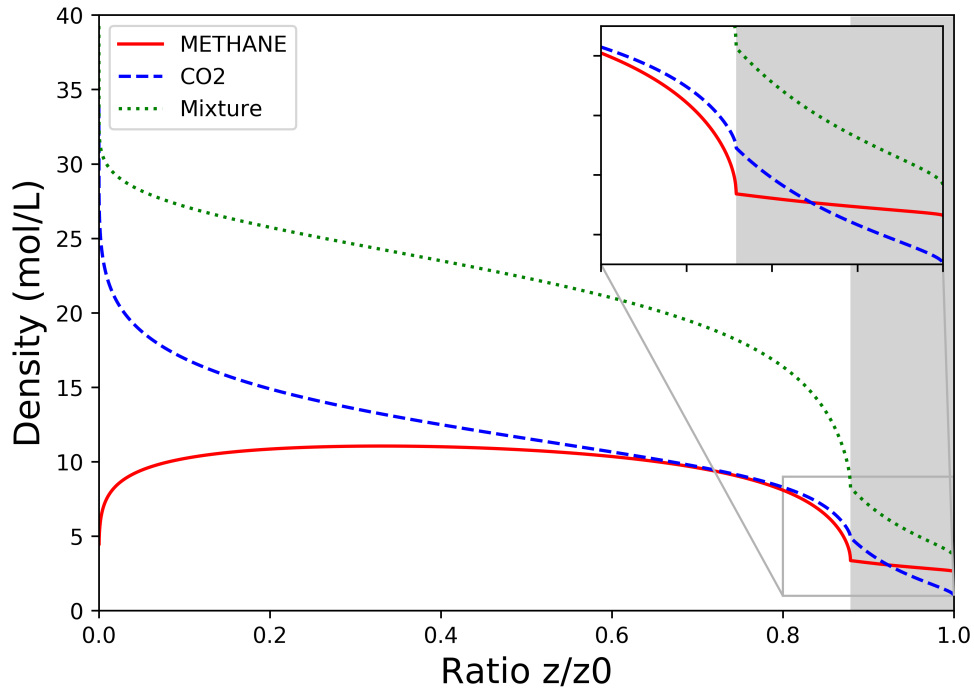


Figure 2: Density profile of a 72% CH_4 / 28% CO_2 mixture (bulk pressure of 8.3 MPa) near the surface of Calgon F-400 at 318.2K.

$z = z_0^i$. The remaining part of the integral (where $z_0^i < z \leq z_0^{max}$) only account for indirect perturbation of the component i . In fact, we can see that this part of the integral have a negative contribution to the excess adsorption since the molar fraction of that component $x_{Ad}^i(z)$ is less than in the bulk phase x_B^i , and the density of component i is essentially constant.

With the proposed reinterpretation of the MPTA, the model now needs to be fitted on $3M$ parameters (ε_0^i , z_0^i and β^i) instead of $M + 2$ parameters (ε_0^i , z_0 and β). However, the new form of the fluid–surface potential (2.1) decouples the fitting parameters for each component. In fact, the $3M$ parameters that needed to be found are M individual three parameters fit. Once optimal ε_0 , z_0 and β values have been found for a pure gas, there will be no need to refit the model on this gas. Those individual parameters encapsulate all the required information of a pure gas about the fluid–surface interaction, whatever the mixture considered. In other words, the proposed interpretation make a clear cut between the fluid–surface interactions, which are govern by the fitting parameters (ε_0 , z_0 and β), and the fluid–fluid interactions, which are entirely govern by the EOS (the REFPROP in our case) as it should be. Moreover, it is quite easier to do M individual three parameters fit compare to a single $M + 2$ parameters fit.

Finally, with gas mixtures adsorption, it is quite useful to compare the affinity of the components with the adsorbent. This will be done by the use of the *selectivity* S of a component over another one. The selectivity of component i over component j is defined as ([6])

$$S_{i/j} = \frac{N_{ex}^i x_B^j}{N_{ex}^j x_B^i}. \quad (2.3)$$

3 Results

To understand the limitation of the model, it is crucial to use accurate experimental data. Whether a volumetric or gravimetric method is used, the variables that are experimentally measured are the total excess adsorption N_{ex}^{Tot} (considering the pressure drop or increase of mass) and the bulk phase molar fraction x_B (generally using gas chromatography). The adsorbed phase molar fraction x_{ad} is then calculated from the initial and equilibrium states, and the components adsorption are calculated from

$$N_{ex}^i = N_{ex}^{Tot} x_{ad}^i. \quad (3.1)$$

The point here is that both N_{ex}^{Tot} and x_{ad}^i are tainted by experimental uncertainties such that

$$(\delta N_{ex}^i)^2 = (\delta N_{ex}^{Tot} x_{ad}^i)^2 + (N_{ex}^{Tot} \delta x_{ad}^i)^2. \quad (3.2)$$

Dividing both side by $(N_{ex}^i)^2$, we obtain the relative error propagation equation

$$\left(\frac{\delta N_{ex}^i}{N_{ex}^i}\right)^2 = \left(\frac{\delta N_{ex}^{Tot} x_{ad}^i}{N_{ex}^i}\right)^2 + \left(\frac{N_{ex}^{Tot} \delta x_{ad}^i}{N_{ex}^i}\right)^2. \quad (3.3)$$

Let us focus on the second term. When considering a mixture of different component behavior, it is not uncommon to come across experimental conditions where N_{ex}^i is very small compared to N_{ex}^{Tot} . Since δx_{ad}^i is not necessarily small enough to compensate for this difference, it is possible to end up with unacceptably large relative uncertainty. To illustrate this, let us consider a case encounter in the dataset where $N_{ex}^{Tot} \sim 6.2$ mmol/g and $x_{ad}^i \sim 0.002$. In that particular case, $N_{ex}^i \sim 0.02$ mmol/g, and then, the last term of (3.3) gives an unacceptable relative uncertainty of $\sim 60\%$ on N_{ex}^i . From now on, the experimental data with relative uncertainty greater than 25% will be omitted from the fits. For the experimental dataset with unknown experimental uncertainties, an experimental error of 1% on N_{ex}^{Tot} and 1% on the smallest x_B^i will be assumed to evaluated relative uncertainties. Those values are representative of the usual experimental uncertainties and were established from the experimental dataset with given experimental errors.

Table 1 shows the considered datasets and gives the mean pure fit error of both standard MPTA and the new interpretation of the model which will be labeled “new MPTA” even if this is more of a reinterpretation of the MPTA rather than a new model.

Adsorbent	Adsorbate	T(K)	Mean pure fit error	
			Std MPTA	New MPTA
AC Calgon F-400 [1]	CH ₄ /N ₂ /CO ₂	318.2	2.82%	1.91%
AC Norit R1 [2]	CH ₄ /N ₂ /CO ₂	298	3.17%	1.22%
AC AP3-60 [3]	N ₂ /CO ₂ /H ₂	298	2.63%	2.83%
AC BPL [4]	CH ₄ /C ₂ H ₆	297, 301.4	5.03%	1.46%
MOF-5 [5, 6]	CH ₄ /N ₂ /H ₂ /CO ₂	297	8.91%	3.60%
CuBTC [6]	CH ₄ /N ₂ /H ₂ /CO ₂	297	2.96%	2.45%
Zeolite-4A [7]	C ₃ H ₈ /C ₃ H ₆	423/473	4.94%	2.40%
Zeolite-5A [8]	O ₂ /N ₂	296	2.82%	1.31%
Zeolite-5A [9]	CH ₄ /N ₂	303/323	6.14%	3.90%
Zeolite-13X [10]	CH ₄ /N ₂	303/323	7.04%	3.36%
Zeolite-13X [11]	CO ₂ /N ₂	298/318	3.07%	0.95%
Zeolite-ZSM-5 [11]	CO ₂ /N ₂	298/318	3.72%	2.63%
Zeolite-NaX [12]	CO ₂ /CO	323/373	5.46%	2.24%
Zeolite H-Mordenite [13]	CO ₂ /H ₂ S/C ₃ H ₈	303	7.25%	3.00%

Table 1: *Pure gas mean fit for all the datasets considered.*

3.1 Activated Carbon Filtrasorb-400 (Sudibandriyo)

First, we consider the adsorption of CH₄, CO₂, N₂ and their binary mixtures on activated carbon Filtrasorb-400 (Calgon Carbon Co.) which have a microporous volume of 0.4950 cm³/g and a BET surface of 850 m²/g ([1]). The measurements were performed volumetrically at 318.2K with pressure up to 13.8 MPa. The adsorption of pure gases was made two times to ensure reproducibility. Both runs were used to fit the MPTA model. Overall, the new model underestimated the mixture adsorption by 3.32% while the pure isotherms have been overestimated by 2%.

Table 2 gives the mean error between the prediction of both approaches, while Figure 3 shows some of the results of the new model.

System		Mean error (%)			
		Std MPTA		New MPTA	
		N _{ex} ⁱ	Select	N _{ex} ⁱ	Select
CH ₄ /CO ₂	CH ₄ component	25.37	—	14.03	—
	CO ₂ component	6.50	52.59	7.88	27.47
	Mixture	2.21	—	3.16	—
CH ₄ /N ₂	CH ₄ component	3.30	6.94	7.83	11.82
	N ₂ component	6.39	—	5.40	—
	Mixture	3.36	—	4.13	—
N ₂ /CO ₂	N ₂ component	12.95	—	9.98	—
	CO ₂ component	6.05	23.70	8.63	21.29
	Mixture	1.49	—	3.30	—
Overall error:		7.48	27.48	7.12	20.02
Overall increased performance:		—	—	4.8	27.1

113 experimental data points.

Table 2: *Comparison between standard and new MPTA model results on Filtrasorb-400 at 318.2K and pressure up to 13.8 MPa.*

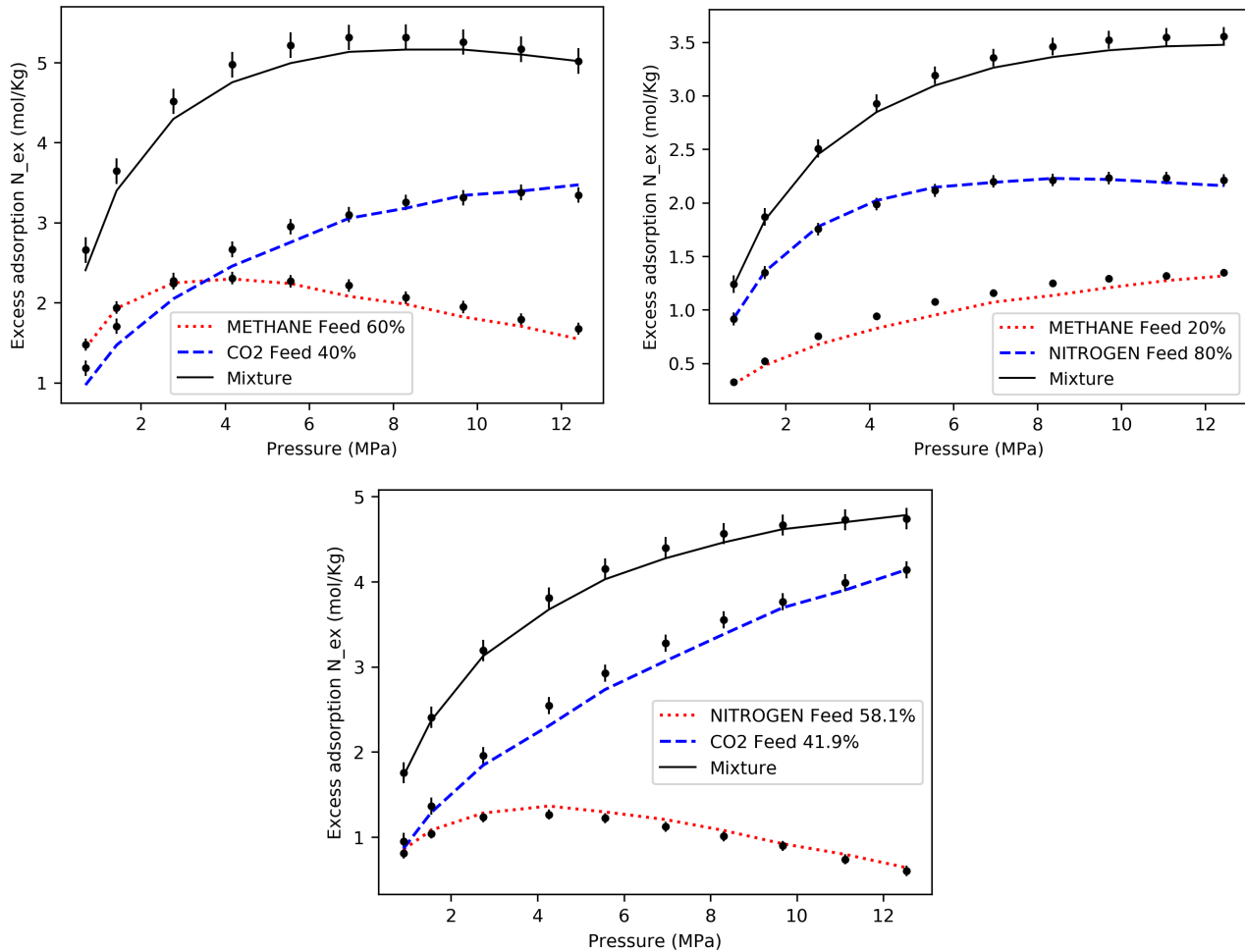


Figure 3: Chosen examples of the new MPTA model for binary mixtures on Filtrasorb-400 at 318.2K and pressure up to 13.8 MPa.

3.2 Activated Carbon Norit R1 (Dreisbach)

Binary and ternary mixtures of CH₄, N₂ and CO₂ are considered on activated carbon Norit R1 Extra which has a microporous volume of 0.3511 cm³/g and a BET surface of 1407.3 m²/g ([2]). The measurements were performed gravimetrically at 298K over a pressure ranging from 93 KPa to 6.077 MPa. Overall, the new model underestimated the mixture adsorption by 7.68% while the pure isotherms have been underestimated by 0.82%.

Table 3 gives the mean error between the prediction of both approaches, while Figure 4 shows some selected results of the new model.

System		Mean error (%)			
		Standard MPTA		New MPTA	
		N_{ex}^i	Select	N_{ex}^i	Select
CH ₄ /CO ₂	CH ₄ component	36.88	—	36.32	—
	CO ₂ component	9.07	40.97	7.71	39.83
	Mixture	5.79	—	5.66	—
CH ₄ /N ₂	CH ₄ component	7.86	8.93	12.02	16.89
	N ₂ component	7.00	—	6.13	—
	Mixture	4.93	—	5.36	—
CO ₂ /N ₂	CO ₂ component	4.26	27.76	4.40	24.72
	N ₂ component	20.45	—	18.30	—
	Mixture	3.50	—	5.27	—
CH ₄ /CO ₂ /N ₂	CH ₄ component	26.88	— [†]	26.42	— [†]
	CO ₂ component	16.74	— [†]	14.50	— [†]
	N ₂ component	57.04	—	58.87	—
	Mixture	10.67	—	11.31	—
Overall error:		19.09	25.39	19.18	27.79
Overall increased performance:		—	—	-0.47	-9.45

94 experimental data points.

[†] Error on selectivity over 100% due to large error on the least adsorbed component.

Table 3: Comparison between standard and new MPTA model results on Norit-R1 at 298K and pressure up to 6 MPa.

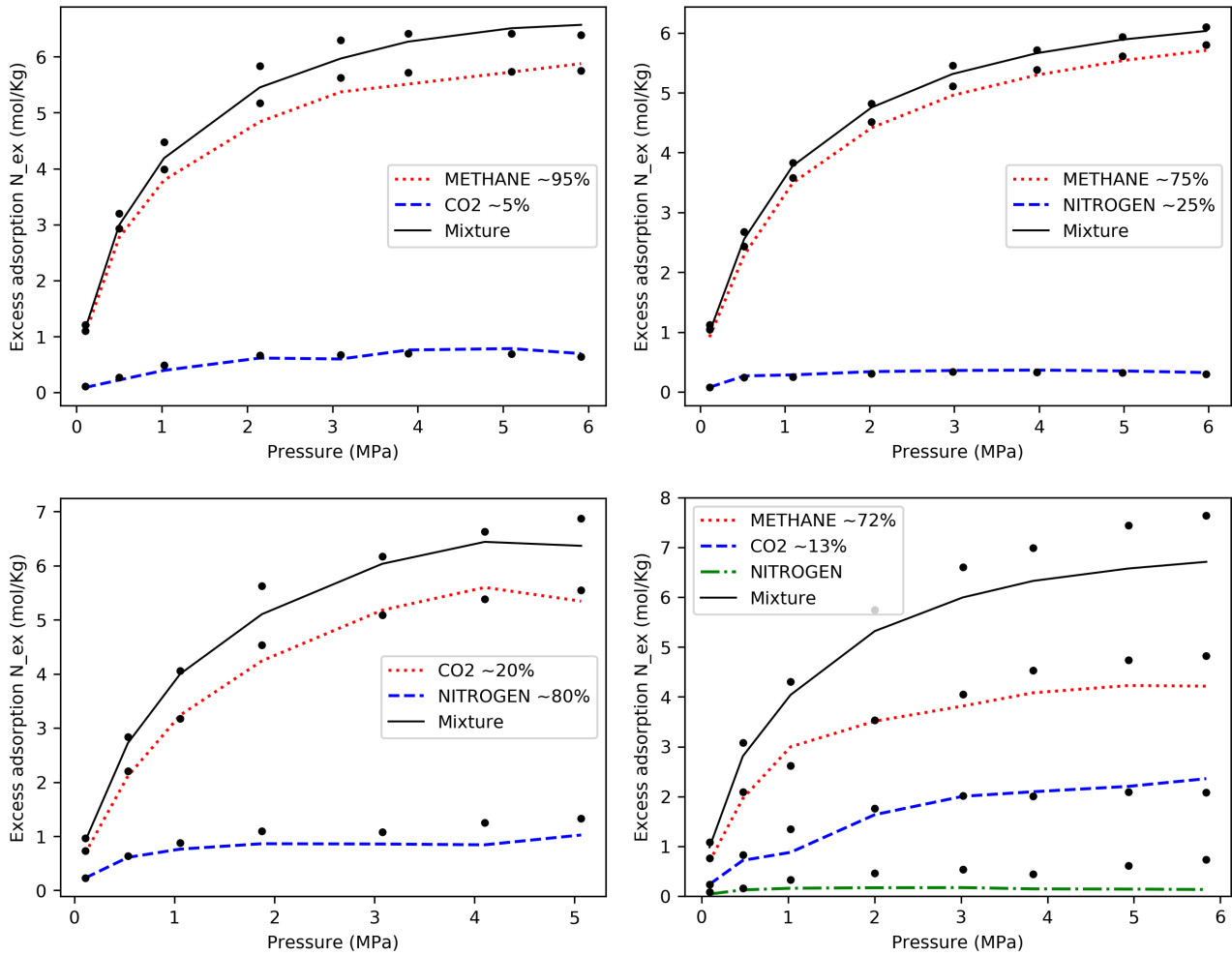


Figure 4: Chosen examples of the new MPTA model for binary and ternary mixtures on Norit-R1 at 298K and pressure up to 6 MPa.

3.3 Activated Carbon AP3-60 (Schell)

Binary mixtures of CO₂, N₂ and H₂ are considered on activated carbon Envirocarb AP3-60 (Chemviron Carbon) [3], which have a BET surface of 1000 m²/g (Chemviron Carbon). The measurements were performed gravimetrically at 298K over a pressure ranging from 400 KPa to 11.86 MPa. Overall, the new model underestimated the mixture adsorption by 9.19% while the pure isotherms have been underestimated by 1.22%.

Table 4 gives the mean error between the prediction of both approaches.

System		Mean error (%)			
		Std MPTA		New MPTA	
		N _{ex} ⁱ	Select	N _{ex} ⁱ	Select
CO ₂ /N ₂	CO ₂ component	4.47	—	2.40	—
	N ₂ component	33.45	62.57	27.91	52.62
	Mixture	2.60	—	2.64	—
CO ₂ /H ₂	CO ₂ component	3.38	—	4.00	—
	H ₂ component	115.36	— [†]	108.44	— [†]
	Mixture	13.30	—	12.47	—
Overall error:		34.10	62.57	31.68	52.62
Overall increased performance:		—	—	7.10	15.90

40 experimental data points.

[†] Error on selectivity over 100% due to large error on the least adsorbed component.

Table 4: Comparison between standard and new MPTA model results on activated carbon AP3-60 at 298K and pressure up to 10.8 MPa.

3.4 Activated Carbon BPL (He)

Binary mixtures of CO₂ and C₂H₆ are considered on activated carbon BPL (Calgon Carbon Co.) [4], which have a microporous volume of 0,630 cm³/g and a BET surface of 1200 m²/g ([28]). The measurements were performed volumetrically at 297K and 301.4K with pressure up to 2.5 MPa. Overall, the new model underestimated the mixture adsorption by 9.76% while the pure isotherms have been underestimated by 0.06%.

Table 5 gives the mean error between the prediction of both approaches.

System		Mean error (%)			
		Std MPTA		New MPTA	
		N_{ex}^i	Select	N_{ex}^i	Select
CH ₄ /C ₂ H ₆ 297K	CH ₄ component	13.57	—	12.88	—
	C ₂ H ₆ component	12.98	20.92	15.16	20.16
	Mixture	9.04	—	9.64	—
CH ₄ /C ₂ H ₆ 301.4K	CH ₄ component	24.62	—	23.72	—
	C ₂ H ₆ component	12.96	45.01	13.14	49.26
	Mixture	6.50	—	6.56	—
Overall error:		13.43	34.30	13.62	36.33
Overall increased performance:		—	—	-1.41	-5.92

54 experimental data points.

Table 5: Comparison between standard and new MPTA model results on activated carbon BPL at 297K and 301.4K and pressure up to 2.5 MPa.

3.5 MOF-5 (Klouste)

Binary mixtures of CH₄, N₂ and CO₂ and ternary mixture of H₂, CH₄, N₂ and CO₂ are considered on metal-organic framework MOF-5 (Basolite C300), which have a microporous volume of 1.31 cm³/g and a BET surface of 3054 m²/g ([5,6]). The measurements were performed volumetrically at 297K with pressure up to 1.5 MPa. Overall, the new model underestimated the mixture adsorption by 9.86% while the pure isotherms have been underestimated by 1.60%.

Table 6 gives the mean error between the prediction of both approaches, while Figure 5 shows some selected results of the new model.

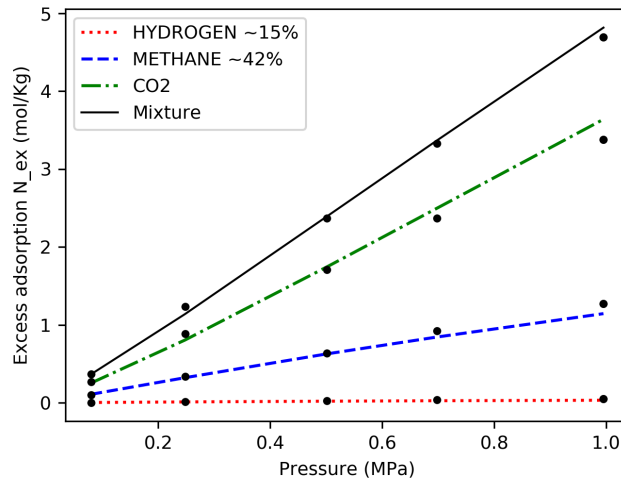


Figure 5: Chosen example of the new MPTA model for ternary mixture on MOF-5 at 297K and pressure up to 1510 KPa.

System		Mean error (%)			
		Std MPTA		New MPTA	
		N_{ex}^i	Select	N_{ex}^i	Select
CH ₄ /CO ₂	CH ₄ component	23.59	—	17.86	—
	CO ₂ component	7.25	39.64	6.67	29.06
	Mixture	5.56	—	4.10	—
CH ₄ /N ₂	CH ₄ component	3.96	12.76	3.87	3.96
	N ₂ component	10.04	—	6.09	—
	Mixture	4.48	—	3.97	—
CO ₂ /N ₂	CO ₂ component	5.50	47.77	5.22	33.36
	N ₂ component	32.83	—	25.90	—
	Mixture	7.75	—	7.26	—
N ₂ /CH ₄ /CO ₂	N ₂ component	28.99	—	20.32	—
	CH ₄ component	22.21	10.78 [†]	15.79	10.54 [†]
	CO ₂ component	16.36	38.71 [†]	15.83	29.81 [†]
	Mixture	13.44	—	10.58	—
H ₂ /CH ₄ /CO ₂	H ₂ component	7.28	—	17.09	—
	CH ₄ component	18.77	14.16 [†]	13.18	7.93 [†]
	CO ₂ component	25.64	33.70 [†]	12.12	30.36 [†]
	Mixture	21.20	—	9.07	—
H ₂ /N ₂ /CO ₂	H ₂ component	19.29	—	26.53	—
	N ₂ component	16.72	15.13 [†]	5.88	29.54 [†]
	CO ₂ component	19.64	37.71 [†]	12.05	39.66 [†]
	Mixture	13.64	—	8.52	—
Overall error:		16.43	27.64	12.61	21.88
Overall increased performance:		—	—	23.25	20.84

40 experimental data points.

[†] Represent the adsorption selectivity of the component compare to the first component.

Table 6: Comparison between standard and new MPTA model results on MOF-5 at 297K and pressure from 0 to 1510 KPa.

3.6 CuBTC (Klouste)

Ternary mixtures of H₂, N₂ and CO₂ are considered on metal-organic framework CuBTC (Basolite Z100H), which have a microporous volume of 0.66 cm³/g and a BET surface of 1556 m²/g ([6]). The measurements were performed volumetrically at 297K with pressure up to 1 MPa. Overall, the new model underestimated the mixture adsorption by 31.93% while the pure isotherms have been overestimated by 0.89%.

Table 7 gives the mean error between the prediction of both approaches.

System		Mean error (%)			
		Std MPTA		New MPTA	
		N_{ex}^i	Select	N_{ex}^i	Select
H ₂ /N ₂ /CO ₂	H ₂ component	42.49	—	35.14	—
	N ₂ component	22.08	38.92 [†]	28.66	11.80 [†]
	CO ₂ component	3.93	83.67 [†]	4.18	63.18 [†]
	Mixture	2.90	—	2.10	—
Overall error:		17.85	61.30	17.52	37.49
Overall increased performance:		—	—	1.85	38.84

3 experimental data points.

[†] Represent the adsorption selectivity of the component compare to the first component.

Table 7: Comparison between standard and new MPTA model results on CuBTC at 297K and pressure from 0 to 1 MPa.

3.7 Zeolite-4A (Grande)

Binary mixtures of C₃H₈ and C₃H₆ are considered on Zeolite-4A [7], which have a microporous volume of 0.2462 cm³/g and a BET surface of 559.13 m²/g ([29]). The measurements were performed volumetrically at 423K and 473K over a pressure ranging from 85 KPa to 145 KPa. Overall, the new model underestimated the mixture adsorption by 1.13% while the pure isotherms have been overestimated by 0.32%.

Table 8 gives the mean error between the prediction of both approaches.

System			Mean error (%)			
			Std MPTA		New MPTA	
			N_{ex}^i	S_{N_2/O_2}	N_{ex}^i	S_{N_2/O_2}
C ₃ H ₈ /C ₃ H ₆ 423K	C ₃ H ₈ component	18.65	—	18.46	—	
	C ₃ H ₆ component	4.03	32.26	3.80	30.59	
	Mixture	2.89	—	2.94	—	
C ₃ H ₈ /C ₃ H ₆ 473K	C ₃ H ₈ component	14.72	—	13.56	—	
	C ₃ H ₆ component	2.64	15.80	5.86	12.15	
	Mixture	3.76	—	3.40	—	
Overall error:		7.84	24.66	8.03	22.08	
Overall increased performance:		—	—	-2.42	10.46	

13 experimental data points.

Table 8: Comparison between standard and new MPTA model results on 4A-Zeolite at 423K and 473K and pressure close to 100 KPa

3.8 Zeolite-5A (Talu)

Binary mixtures of O₂ and N₂ are considered on a commercial Zeolite-5A (Tosoh Corporation) [8], which have a microporous volume of 0.198 cm³/g and a BET surface of 561.1 m²/g ([30]). The measurements were performed volumetrically at 296K over a pressure ranging from 23 KPa to 921 KPa. Overall, the new model underestimated the mixture adsorption by 4.68% while the pure isotherms have been underestimated by 1.07%.

Table 9 gives the mean error between the prediction of both approaches, while Figure 6 shows some selected results of the new model.

System		Mean error (%)			
		Std MPTA		New MPTA	
		N_{ex}^i	S_{N_2/O_2}	N_{ex}^i	S_{N_2/O_2}
O ₂ /N ₂ open system	O ₂ component	24.41	—	21.51	—
	N ₂ component	4.48	40.41	2.89	33.28
	Mixture	2.39	—	1.62	—
O ₂ /N ₂ closed system	O ₂ component	17.98	—	14.69	—
	N ₂ component	13.70	36.10	10.56	26.00
	Mixture	11.98	—	9.27	—
Overall error:		11.61	39.18	9.48	31.20
Overall increased performance:		—	—	18.3	20.3

21 experimental data points.

Table 9: Comparison between standard and new MPTA model results on 5A-Zeolite at 296K and pressure from 23 to 921 KPa

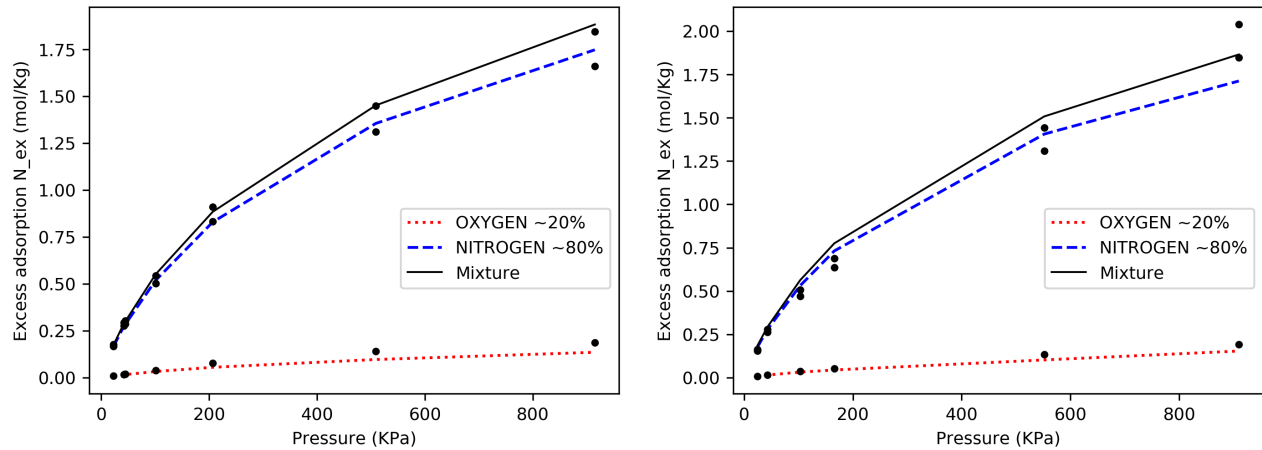


Figure 6: Chosen examples of the new MPTA model for binary mixtures on Zeolite-5A at 296K and pressure up to 921 KPa.

3.9 Zeolite-5A (Bakhtyari)

Binary mixtures of CH₄ and N₂ are considered on Zeolite-5A (Zeochem Co.) which have a BET surface of 457–600 m²/g ([9]). The measurements were performed volumetrically at 303K and 323K over a pressure ranging from 98 KPa to 916 KPa. Overall, the new model overestimated the mixture adsorption by 1.34% while the pure isotherms have been underestimated by 3.03%.

Table 10 gives the mean error between the prediction of both approaches.

System			Mean error (%)			
			Std MPTA		New MPTA	
			N_{ex}^i	S_{CH_4/N_2}	N_{ex}^i	S_{CH_4/N_2}
CH ₄ /N ₂ 303K	CH ₄ component	6.00	—	9.32	—	
	N ₂ component	6.57	6.22	5.21	13.61	
	Mixture	5.86	—	5.81	—	
CH ₄ /N ₂ 323K	CH ₄ component	4.11	—	3.97	—	
	N ₂ component	5.12	4.24	8.37	9.58	
	Mixture	3.99	—	3.77	—	
Overall error:		5.61	5.61	6.35	12.37	
Overall increased performance:		—	—	-13.19	-120.50	

26 experimental data points.

Table 10: Comparison between standard and new MPTA model results on Zeolite-5A at 303K and 323K, and pressure from 98 to 916 KPa

3.10 Zeolite-13X (Bakhtyari)

Binary mixtures of CH₄ and N₂ are considered on Zeolite-13X (Zeochem Co.) [10], which have a microporous volume of 0.21 cm³/g and a BET surface of 164.3 m²/g ([31]). The measurements were performed volumetrically at 303K and 323K over a pressure ranging from 105 KPa to 705 KPa. Overall, the new model overestimated the mixture adsorption by 5.95% while the pure isotherms have been underestimated by 2.62%.

Table 11 gives the mean error between the prediction of both approaches.

System			Mean error (%)			
			Std MPTA		New MPTA	
			N_{ex}^i	S_{CH_4/N_2}	N_{ex}^i	S_{CH_4/N_2}
CH ₄ /N ₂ 303K	CH ₄ component	7.87	—	7.99	—	
	N ₂ component	6.06	14.31	3.37	9.52	
	Mixture	6.20	—	6.20	—	
CH ₄ /N ₂ 323K	CH ₄ component	13.11	—	8.68	—	
	N ₂ component	5.30	17.39	5.64	10.32	
	Mixture	9.45	—	8.89	—	
Overall error:		7.88	15.71	6.71	9.88	
Overall increased performance:		—	—	14.85	37.11	

33 experimental data points.

Table 11: Comparison between standard and new MPTA model results on Zeolite-13X at 303K and 323K, and pressure up to 700 KPa

3.11 Zeolite-13X (Hefti)

Binary mixtures of CO₂ and N₂ are considered on Zeolite-13X (Zeochem Co.) [11], which have a microporous volume of 0.21 cm³/g and a BET surface of 164.3 m²/g ([31]). The measurements were performed volumetrically at 298K and 318K over a pressure ranging from 115 KPa to 1020 KPa. Overall, the new model underestimated the mixture adsorption by 16.65% while the pure isotherms have been underestimated by 0.57%.

Table 12 gives the mean error between the prediction of both approaches.

System		Mean error (%)			
		Std MPTA		New MPTA	
		N_{ex}^i	S_{CO_2/N_2}	N_{ex}^i	S_{CO_2/N_2}
CO ₂ /N ₂ 298K	CO ₂ component	5.93	—	4.56	—
	N ₂ component	58.20	— [†]	53.12	— [†]
	Mixture	3.35	—	2.24	—
CO ₂ /N ₂ 318K	CO ₂ component	6.46	—	6.07	—
	N ₂ component	59.97	— [†]	49.07	— [†]
	Mixture	4.15	—	4.16	—
Overall error:		22.96	—	19.88	—
Overall increased performance:		—	—	13.41	—

11 experimental data points.

[†] Error on selectivity over 100% due to large error on the least adsorbed component.

Table 12: Comparison between standard and newMPTA model results on Zeolite-13X at 298K and 318K, and pressure up to 1 MPa

3.12 Zeolite-ZSM-5 (Hefti)

Binary mixtures of CO₂ and N₂ are considered on Zeolite-ZSM-5 (Zeochem Co.) [11], which have a microporous volume of 0.155 cm³/g and a BET surface from 264 to 312.4 m²/g ([32]). The measurements were performed volumetrically at 298K and 318K over a pressure ranging from 120 KPa to 1010 KPa. Overall, the new model underestimated the mixture adsorption by 7.51% while the pure isotherms have been underestimated by 1.48%.

Table 13 gives the mean error between the prediction of both approaches.

System		Mean error (%)			
		Std MPTA		New MPTA	
		N_{ex}^i	S_{CO_2/N_2}	N_{ex}^i	S_{CO_2/N_2}
CO ₂ /N ₂ 298K	CO ₂ component	2.08	—	2.36	—
	N ₂ component	44.80	106.17	26.40	43.91
	Mixture	2.09	—	1.21	—
CO ₂ /N ₂ 318K	CO ₂ component	2.27	—	2.00	—
	N ₂ component	28.35	50.85	19.79	26.24
	Mixture	3.24	—	2.23	—
Overall error:		13.48	74.90	8.87	33.92
Overall increased performance:		—	—	34.20	54.71

23 experimental data points.

Table 13: Comparison between standard and new MPTA model results on Zeolite-ZSM-5 at 298K and 318K, and pressure up to 1 MPa

3.13 Zeolite-NaX (Belmabkhout)

Binary mixtures of CO₂ and CO are considered on Zeolite-NaX which have a microporous volume of 0.283 cm³/g and a BET surface of 685 m²/g ([12]). The

measurements were performed volumetrically at 323K and 373K at a pressure of 100 KPa. Overall, the new model underestimated the mixture adsorption by 6.15% while the pure isotherms have been overestimated by 0.65%.

Table 14 gives the mean error between the prediction of both approaches.

System		Mean error (%)			
		Std MPTA		New MPTA	
		N_{ex}^i	$S_{CO_2/CO}$	N_{ex}^i	$S_{CO_2/CO}$
CO ₂ /CO 323K	CO ₂ component	22.33	43.22	24.51	36.82
	CO component	26.22	—	19.47	—
	Mixture	24.62	—	21.52	—
CO ₂ /CO 373K	CO ₂ component	19.13	33.52	19.66	33.63
	CO component	22.04	—	22.06	—
	Mixture	16.39	—	16.80	—
Overall error:		21.59	36.75	20.28	34.69
Overall increased performance:		—	—	6.07	5.61

3 experimental data points.

Table 14: Comparison between standard and new MPTA model results on Zeolite-NaX at 323K and 373K under 1 Bar

3.14 Mordenite (Talu)

Binary and ternary mixtures adsorption of CO₂, H₂S and C₃H₈ are studied on hydrogen mordenite (Norton Company) [13], which have a BET surface of 400 m²/g ([33]). The measurements were performed volumetrically at 303K over a pressure ranging from 1 KPa to 61 KPa. Overall, the new model underestimated the mixture adsorption by 23.88% while the pure isotherms have been overestimated by -0.59%.

Table 15 gives the mean error between the prediction of both approaches.

System		Mean error (%)			
		Std MPTA		New MPTA	
		N_{ex}^i	Select	N_{ex}^i	Select
CO ₂ /H ₂ S	CO ₂ component	36.12	—	51.08	—
	H ₂ S component	7.33	72.78	10.37	145.12
	Mixture	6.32	—	2.20	—
C ₃ H ₈ /CO ₂	C ₃ H ₈ component	22.62	100.45	16.70	84.50
	CO ₂ component	49.83	—	47.31	—
	Mixture	16.85	—	21.76	—
C ₃ H ₈ /H ₂ S	C ₃ H ₈ component	47.15	—	45.10	—
	H ₂ S component	17.42	— [†]	15.93	— [†]
	Mixture	20.42	—	20.12	—
CO ₂ /H ₂ S/C ₃ H ₈	CO ₂ component	50.59	—	63.64	—
	H ₂ S component	92.01	— [†]	100.81	— [†]
	C ₃ H ₈ component	82.49	— [†]	83.15	— [†]
	Mixture	29.42	—	31.45	—
Overall error:		37.94	86.62	40.55	114.81
Overall increased performance:		—	—	-6.88	-32.54

36 experimental data points.

[†] Error on selectivity over 100% due to large error on the least adsorbed component.

Table 15: Comparison between standard and new MPTA model results on H-Mordenite at 303K and pressure from 1 to 61 KPa

4 Conclusion

A new approach to the Multicomponent Potential Theory of Adsorption was presented in which the common fitting parameters are replaced by individual ones. Specifically, the new approach uses distinct values of the parameters z_0 (the limiting microporous volume) and β (the heterogeneity parameter) for the pure gases fits of the model. In the standard MPTA model, those parameters are shared by all the pure gases, which generated interdependences of the pure gases. In this new interpretation of the model, there are individual parameters for each pure gases considered. This interpretation implies more fitting parameters ($3M$ parameters instead of $M+2$) but is nevertheless easier to understand and adjust because the model decomposed into M individual three parameters fits. The objective pursued is the ability to predict mixture adsorption without any experimental measurements by extrapolating parameters from one adsorbent to another. Under that scope, the independence of the components is a crucial step.

To ensure accuracy of the experimental data to compare with, the relative experimental uncertainty was calculated, and data with larger than 25% relative uncertainties were omitted from the fits. For datasets without given experimental uncertainty, a relative uncertainty of 1% on total excess adsorption and on the smallest component molar fraction was assumed to evaluate relative uncertainties. Those uncertainties are representative of what is found in the literature. Finally, after testing over 500 experimental mixture data, the presented interpretation performed 4.67% better than the usual model which gives a mean error of 6.97% for total mixture excess adsorption, and an overall combined mean error of 15.30% for component and mixture excess adsorption.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and the Savannah River National Laboratory for financial support.

References

- [1] M. Sudibandriyo, Z. Pan, J. E. Fitzgerald, R. L. Robinson, and K. A. 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*, vol. 19, no. 13, pp. 5323–5331, 2003.
- [2] F. Dreisbach, R. Staudt, and J. U. Keller, “High pressure adsorption data of methane, nitrogen, carbon dioxide and their binary and ternary mixtures on activated carbon,” *Adsorption*, vol. 5, no. 3, pp. 215–227, 1999.
- [3] J. Schell, N. Casas, R. Pini, and M. Mazzotti, “Pure and binary adsorption of CO₂, H₂, and N₂ on activated carbon,” *Adsorption*, vol. 18, pp. 49–65, Feb 2012.
- [4] Y. He, J.-H. Yun, and N. A. Seaton, “Adsorption equilibrium of binary methane/ethane mixtures in BPL activated carbon: isotherms and calorimetric heats of adsorption,” *Langmuir*, vol. 20, no. 16, pp. 6668–6678, 2004.
- [5] F. Kloutse, A. Hourri, S. Natarajan, P. Benard, and R. Chahine, “Experimental benchmark data of CH₄, CO₂ and N₂ binary and ternary mixtures adsorption on MOF-5,” *Separation and Purification Technology*, vol. 197, pp. 228 – 236, 2018.
- [6] F. Kloutse, A. Hourri, S. Natarajan, P. Benard, and R. Chahine, “Hydrogen separation by adsorption: Experiments and modelling of H₂-N₂-CO₂ and H₂-CH₄-CO₂ mixtures adsorption on CuBTC and MOF-5,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 271, pp. 175–185, 2018.
- [7] C. A. Grande, C. Gigola, and A. E. Rodrigues, “Propane–propylene binary adsorption on zeolite 4A,” *Adsorption*, vol. 9, no. 4, pp. 321–329, 2003.
- [8] O. Talu, J. Li, R. Kumar, P. M. Mathias, J. D. Moyer Jr, and J. M. Schork, “Measurement and analysis of oxygen/nitrogen/5A-zeolite adsorption equilibria for air separation,” *Gas separation & purification*, vol. 10, no. 3, p. 149, 1996.
- [9] A. Bakhtyari and M. Mofarahi, “Pure and binary adsorption equilibria of methane and nitrogen on zeolite 5A,” *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 59, no. 3, pp. 626–639, 2014.
- [10] M. Mofarahi and A. Bakhtyari, “Experimental investigation and thermodynamic modeling of CH₄/N₂ adsorption on zeolite 13X,” *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 60, no. 3, pp. 683–696, 2015.
- [11] M. Hefti, D. Marx, L. Joss, and M. Mazzotti, “Adsorption equilibrium of binary mixtures of carbon dioxide and nitrogen on zeolites ZSM-5 and 13X,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 215, pp. 215–228, 2015.
- [12] Y. Belmabkhout, G. Pirngruber, E. Jolimaître, and A. Methivier, “A complete experimental approach for synthesis gas separation studies using static gravimetric and column breakthrough experiments,” *Adsorption*, vol. 13, no. 3-4, pp. 341–349, 2007.

- [13] O. Talu and I. Zwiebel, “Multicomponent adsorption equilibria of nonideal mixtures,” *AIChE journal*, vol. 32, no. 8, pp. 1263–1276, 1986.
- [14] A. A. Shapiro and E. H. Stenby, “Potential Theory of Multicomponent Adsorption,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 201, no. 2, pp. 146–157, 1998.
- [15] M. Polanyi, “The Potential Theory of Adsorption,” *Science*, vol. 141, no. 3585, pp. 1010–1013, 1963.
- [16] M. a. Monsalvo and A. a. Shapiro, “Modeling adsorption of binary and ternary mixtures on microporous media,” *Fluid Phase Equilibria*, vol. 254, no. 1-2, pp. 91–100, 2007.
- [17] M. a. Monsalvo and A. a. Shapiro, “Prediction of adsorption from liquid mixtures in microporous media by the potential theory,” *Fluid Phase Equilibria*, vol. 261, no. 1-2, pp. 292–299, 2007.
- [18] M. A. Monsalvo and A. A. Shapiro, “Modeling adsorption of liquid mixtures on porous materials,” *Journal of colloid and interface science*, vol. 333, no. 1, pp. 310–316, 2009.
- [19] M. M. Dubinin, “Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: characteristics of their adsorption properties and microporous structures,” *Pure and Applied Chemistry*, vol. 61, no. 11, pp. 1841–1843, 1989.
- [20] E. Dundar, R. Zacharia, R. Chahine, and P. Bénard, “Potential theory for prediction of high-pressure gas mixture adsorption on activated carbon and MOFs,” *Separation and Purification Technology*, vol. 135, pp. 229–242, 2014.
- [21] E. Dundar, R. Zacharia, R. Chahine, and P. Bénard, “Performance comparison of adsorption isotherm models for supercritical hydrogen sorption on MOFs,” *Fluid Phase Equilibria*, vol. 363, pp. 74–875, 2014.
- [22] F. Stoeckli, “Recent developments in dubinin’s theory,” *Carbon*, vol. 36, no. 4, pp. 363–368, 1998.
- [23] A. P. Terzyk, P. A. Gauden, and P. Kowalczyk, “What kind of pore size distribution is assumed in the dubinin–astakhov adsorption isotherm equation?,” *Carbon*, vol. 40, no. 15, pp. 2879–2886, 2002.
- [24] R. Gervais Lavoie, M. Ouellet, J. Hamelin, and P. Bénard, “Numerical implementation of the multicomponent potential theory of adsorption in python using the nist refprop database,” *Communications in Computational Physics*, vol. 23, no. 5, pp. 1602–1625, 2018.
- [25] A. Myers, “Thermodynamics of adsorption in porous materials,” *AIChE Journal*, vol. 48, no. 1, pp. 145–160, 2002.
- [26] M. Newville, T. Stensitzki, D. B. Allen, M. Rawlik, A. Ingargiola, and A. Nelson, “Lmfit: non-linear least-square minimization and curve-fitting for python,” *Astrophysics Source Code Library*, 2016.
- [27] A. A. Naseri, M. R. Dehghani, and B. Behzadi, “Modeling adsorption in binary associating solvents using the extended mpta model,” *Adsorption*, vol. 20, no. 4, pp. 555–563, 2014.
- [28] B. P. Russell and M. D. Levan, “Pore size distribution of bpl activated carbon determined by different methods,” *Carbon*, vol. 32, no. 5, pp. 845–855, 1994.
- [29] A. Sowunmi, C. Folayan, F. Anafi, O. Ajayi, N. Omisanya, D. Obada, and D. Dodoo-Arhin, “Dataset on the comparison of synthesized and commercial zeolites for potential solar adsorption refrigerating system,” 2018.

- [30] Y. Li, H.-M. Guan, T.-S. Chung, and S. Kulprathipanja, "Effects of novel silane modification of zeolite surface on polymer chain rigidification and partial pore blockage in polyethersulfone (pes)–zeolite a mixed matrix membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 275, no. 1-2, pp. 17–28, 2006.
- [31] Z. Zhang, W. Zhang, X. Chen, Q. Xia, and Z. Li, "Adsorption of co2 on zeolite 13x and activated carbon with higher surface area," *Separation Science and Technology*, vol. 45, no. 5, pp. 710–719, 2010.
- [32] S. Sang, F. Chang, Z. Liu, C. He, Y. He, and L. Xu, "Difference of zsm-5 zeolites synthesized with various templates," *Catalysis Today*, vol. 93, pp. 729–734, 2004.
- [33] N. Sagert, R. Pouteau, M. Bailey, and F. Sargent, "Benzene radical cation formation on hydrogen mordenite. the role of adsorbed oxygen," *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 50, no. 13, pp. 2041–2046, 1972.

4.3 Troisième article

Le troisième article quant à lui s'attarde à quantifier l'impact de l'incertitude expérimentale des mesures d'adsorption sur l'ajustement du modèle MPTA. En effet, la question peut se poser à savoir si l'écart entre un modèle et des données expérimentales peut, du moins en partie, provenir de l'incertitude qui affecte les mesures expérimentales ? En d'autres mots, lors de l'analyse de l'écart entre un modèle et des données expérimentales, quelle part provient des incertitudes, et quelle part provient directement du modèle ? Dans cette optique, l'effet des incertitudes expérimentales sur le pouvoir de prédiction du modèle MPTA a été étudié de façon stochastique en utilisant une méthode Monte-Carlo. Notons que ce troisième article utilise la version découplée du MPTA telle que décrite dans le deuxième article, et non la version standard du MPTA.

Puisque le modèle MPTA requiert la résolution d'un système non linéaire de N équations couplées, les techniques usuelles de propagation des incertitudes à partir de la différentielle totale ne peuvent être utilisées. Pour contrer ceci, la technique utilisée consiste à générer aléatoirement des incertitudes (en concordance avec les réelles incertitudes expérimentales) qui sont ajoutées aux données expérimentales. Le modèle est ensuite ajusté sur ces nouvelles données « altérées », puis le modèle est utilisé afin de prédire les valeurs d'adsorptions attendues pour un certain mélange de gaz. Le processus est répété un grand nombre de fois, et une analyse statistique est effectuée sur l'ensemble des prédictions du modèle. Le résultat de cette analyse mène à des régions de prédiction plutôt qu'à des valeurs bien définies. Un exemple de résultat est illustré à la figure 4.1 où les données expérimentales d'adsorption d'un mélange à 85% N₂ et 15% CO₂ (concentration moyenne à l'équilibre) est considéré sur un charbon activé (Calgon F-400 [50]) à 318,2K sont comparées à la prédiction du modèle MPTA lorsque les incertitudes expérimentales sont prises en compte.

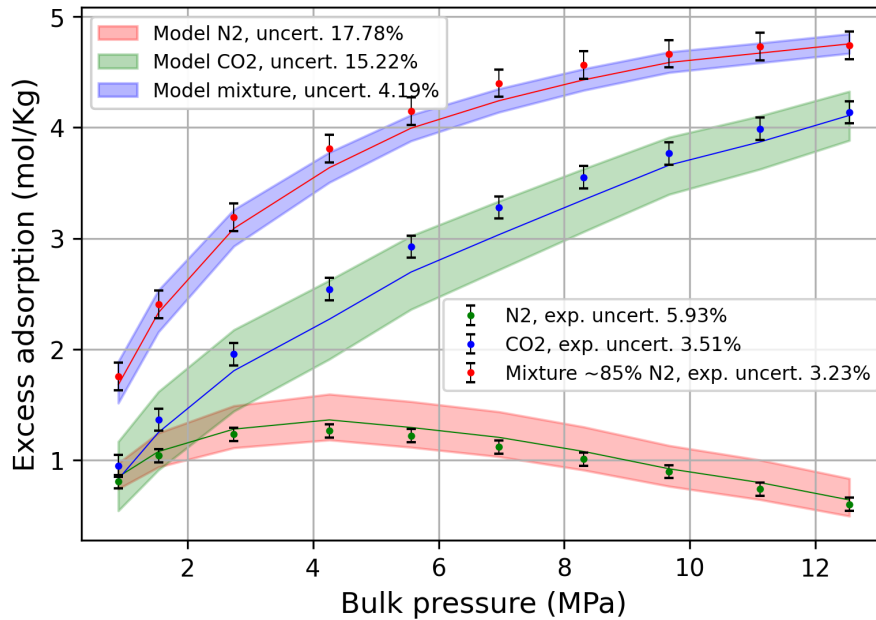


FIGURE 4.1 – Exemple de prédiction du modèle lorsque les incertitudes expérimentales sont prises en compte pour un mélange 85% N_2 / 15% CO_2 . Les régions hachurées correspondent aux régions de prédiction du modèle (avec un niveau de confiance de 95%), les lignes pleines correspondent aux valeurs médianes, puis les points représentent les données expérimentales.

Sur la figure 4.1, on remarque que toutes les données expérimentales recoupent la prédiction du modèle MPTA lorsque l'incertitude expérimentale est prise en compte (les régions de couleur), alors qu'un écart est perceptible entre les données expérimentales et le modèle si les incertitudes sont écartées (les lignes pleines).

Les détails de la procédure Monte-Carlo vont comme suit :

1. Les incertitudes expérimentales sont supposées suivre une distribution normale (gaussienne) où les valeurs de l'intervalle $\pm x$ sont identifiées à 2σ . Par conséquent, les incertitudes simulées générées aléatoirement sont tirées d'une distribution normale de $\sigma = x/2$, et 95% de ces incertitudes aléatoires tomberont dans l'incertitude $\pm x$ de la mesure correspondante.
2. Les incertitudes simulées générées aléatoirement sont ajoutées aux quantités expérimentales T , P , N_{ex} et x_B afin de produire les « données altérées ». Les valeurs correspondant à des mesures expérimentales distinctes se voient allouer des incertitudes aléatoires distinctes.

3. Le modèle MPTA est ajusté sur les « isothermes altérés » des gaz purs afin d'obtenir les « paramètres ajustables altérés ».
4. Les isothermes des mélanges sont obtenues du modèle MPTA à partir des « paramètres ajustables altérés » et de la fraction molaire altérée pour la phase gazeuse.
5. Les isothermes obtenues à partir des données altérées sont comparées aux isothermes expérimentales réelles pour les mélanges.
6. L'ensemble de la procédure est répétée un grand nombre de fois et une analyse statistique est effectuée sur les résultats.

La figure 4.2 illustre la procédure Monte-Carlo utilisée.

Quelques points importants s'imposent ici afin de mieux comprendre les conclusions de l'analyse statistique :

- Bien que l'incertitude générée aléatoirement suive une distribution normale (où l'intervalle d'incertitude expérimentale $\pm\Delta X$ est identifié à 2σ), rien n'indique que les résultats du modèle devraient aussi suivre une distribution normale. Ainsi, la *médiane* sera utilisée comme mesure de la tendance centrale plutôt que la moyenne.
- Les résultats excentriques pour les isothermes prédites par le modèle seront éliminés en retranchant les 5% extrêmes des résultats. Pour ce faire, les percentiles inférieurs à 2.5% et supérieurs à 97.5% seront éliminés. Ceci signifie que les résultats prédits par le modèle MPTA possèdent un niveau de confiance de 95%. La fonction percentile permet de retrancher les résultats excentriques sans introduire de biais, même en cas de distribution asymétrique des données.
- Afin d'obtenir des résultats consistents, l'analyse statistique doit être effectuée sur un nombre suffisant de données, c'est-à-dire que l'algorithme Monte-Carlo doit être répété un nombre suffisant de fois. L'une des façons de tester ceci est de refaire l'analyse une seconde fois, sur les mêmes données expérimentales, puis d'analyser les résultats de ces deux analyses distinctes. Pour ce faire, le test de Student sur la différence des paires couplées a été utilisé afin de tester

les deux analyses distinctes. Ainsi, il a été possible de montrer qu'en répétant la procédure Monte-Carlo décrite ci-dessus 25 000 fois, les deux analyses distinctes, effectuées sur les mêmes données expérimentales, ne présentent pas de différences statistiquement significatives. Cette vérification a été faite pour chacun des ensembles de données expérimentales.

- Tel que noté précédemment, cette analyse a été effectuée à l'aide de la version découplée du MPTA, et non de la version standard. À ce titre, la version découplée du MPTA permet une économie notable en terme de ressource informatique. En effet, afin d'étudier les différentes combinaisons de mélanges

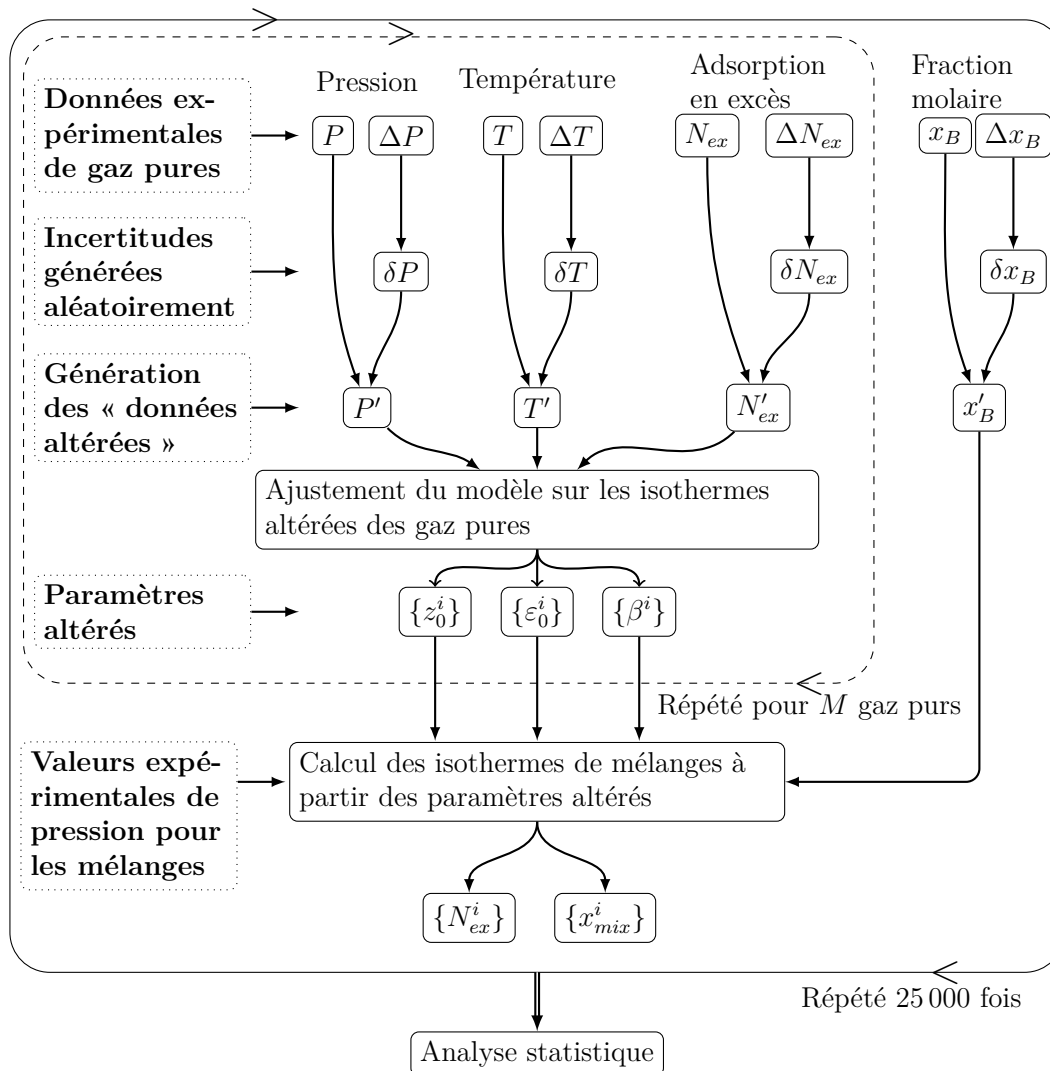


FIGURE 4.2 – Algorithme Monte-Carlo pour la propagation des incertitudes.

de gaz CH_4/CO_2 , CH_4/N_2 , N_2/CO_2 , la version standard du MPTA nécessiterait le calcul de $3 \times 2 = 6$ ensembles de paramètres altérés (rappelons que, dans le cadre du MPTA standard, les paramètres ajustables pour un gaz A, obtenues pour un mélange A/B, ne peuvent être réutilisées pour un mélange A/C ; les paramètres ajustables pour le gaz A doivent être obtenus de nouveau pour la combinaison A/C). Or, dans la version découplée du modèle MPTA, les paramètres ajustables d'un gaz sont propres à ce dernier et ne dépendent aucunement de la combinaison A/B, A/C, etc. Ainsi, seuls 3 ensembles de paramètres altérés sont requis dans le cadre du modèle découplé. Puisque le processus est répété 25 000 fois, la détermination de 3 ensembles de paramètres ajustable altérés plutôt que 6 représente une différence majeure en termes de temps de calcul informatique.

Finalement, l'analyse individuelle de chacune des sources d'incertitudes expérimentales montre que, pour les incertitudes fournies à la référence [50] (voir la table 4.1), la variation dans la précision du modèle MPTA provient largement de l'incertitude sur l'adsorption en excès, suivi de l'incertitude sur la pression, puis sur la fraction molaire de la phase gazeuse. L'incertitude sur la température représente le plus faible impact sur la prédiction du modèle MPTA sur ces données expérimentales. Notons tout de même que, pour une mesure volumétrique de l'adsorption (comme c'est le cas ici), l'incertitude sur la pression et la température impactent elles-mêmes l'incertitude sur la quantité adsorbée.

Quantité mesurée expérimentalement	Incertitude
Pression	6.9 kPa
Température	0.1 K
Adsorption du CH_4 pur	0.069 mmol/g
Adsorption du CO_2 pur	0.342 mmol/g
Adsorption du N_2 pur	0.056 mmol/g
Fraction molaire	0.002

TABLEAU 4.1 – Incertitudes expérimentales provenant de [50]

Le troisième article a été soumis à la revue « Springer Nature Discover Applied

Sciences », et est en cours de correction suite aux commentaires des arbitres. L'article a été écrit par RGL, puis révisé par PB, JH et Benjamin Bernard.

Impact analysis of the experimental uncertainty on MPTA model for binary mixture gas adsorption

Raphaël Gervais Lavoie^{1,2*}, Benjamin Bernard^{1,2}, Jean Hamelin^{1,2},
Pierre Bénard^{1,2}

¹Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 Bd des Forges, Trois-Rivières, G8Z 4M3, Québec, Canada.

²Département de biochimie, chimie, physique et science forensique, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 Bd des Forges, Trois-Rivières, G8Z 4M3, Québec, Canada.

*Corresponding author(s). E-mail(s): raphael.gervaislavoie@uqtr.ca;
Contributing authors: benjamin.bernard@uqtr.ca; jean.hamelin@uqtr.ca;
pierre.benard@uqtr.ca;

Abstract

The purpose of this research is to quantify how experimental uncertainty impacts the predictive accuracy and precision of the multicomponent potential theory of adsorption (MPTA) model when used with binary gas mixture adsorption. The uncertainty propagation is investigated through Monte-Carlo uncertainty analysis applied to real experimental datasets. To assess the model sensitivity with respect to individual experimental measurements, each source of experimental uncertainty is analyzed separately. Combined effects of multiple uncertainties are also studied to acknowledge real-life experimental measurements. Results show good stability of the MPTA model with the increase of experimental uncertainties. One original emerging conclusion of this research is that a significant part of the model-data discrepancy can be inferred to experimental data uncertainties. Hence, when uncertainties are taken into account, 78% of model and data overlaps, contrary to 58% when uncertainties are not included in the modelling.

Keywords: adsorption, MPTA, gas mixture, potential theory of adsorption, uncertainty, error propagation

1 Introduction

Over the years, many models have been developed to predict gas mixtures adsorption with the aim of reducing the requirement of extensive experimental mixture measurements [1–4]. The majority of these models rely on experimental pure isotherms measurements to predict mixture adsorption. This is the case of the Multicomponent Potential Theory of Adsorption (MPTA), a thermodynamic adjustable model that needs to be fitted on pure isotherms to predict mixture adsorption [5, 6]. This model is particularly efficient with disorganized adsorbents like activated carbon. It can be used in either sub-critical or super-critical regions and can withstand phase transition as shown in [7].

Experimental measurements are inevitably tainted by uncertainties. When comes to modeling those experimental results, uncertainties are often overlooked, or at best, only the error bars are considered in judging a model’s accuracy. However, modeling experimental data often requires the adjustment of some parameters of the model on the dataset. Therefore, the effect of uncertainties should be taken into account at the entry-level of the model and not only for a model–dataset comparison since uncertainties undoubtedly affect parameters fitting results. The uncertainty propagation analysis is important to better understand the accuracy, precision, and robustness of a model. A model exhibiting a high level of sensitivity to initial conditions will be more severely affected by uncertainties compared to models with low initial conditions sensitivity. Such analysis is also relevant from an experimental point of view since it could point out where good accuracy is crucial and if and where it is not worth the extra money spent on experimental setups.

The purpose of this paper can be summed up in two questions:

1. What part of the model inaccuracy can be attributed to experimental uncertainties, and what part is due to the model itself?
2. Considering some given experimental uncertainties, what is the prediction confidence of the model?

Those questions will be assessed in the framework of the decoupled MPTA model presented in [7] for gas adsorption on activated carbon. The adsorption datasets of CH₄, N₂, and CO₂ mixtures on activated carbon Filtrasorb-400 given in [8] will be used.

1.1 Gas adsorption experimental measurements

Volumetric-chromatographic and *gravimetric-chromatographic* adsorption are the two main techniques used for experimental measurement of multicomponent gas adsorption in closed systems [9, 10]. In the former, the excess adsorption is inferred from the pressure drop in a known fixed volume due to gas adsorption in the adsorbent. In the latter, a magnetic suspension balance directly measures the change in weight of the adsorbent due to gas adsorption. In both cases, the equilibrium gas phase molar fraction is normally obtained from gas chromatography.

No matter which method is used, the final experimental quantities are the system temperature (T), the gas pressure (P), the excess adsorption (N_{ex}), and the equilibrium gas phase molar fraction (y). All those quantities are tainted by experimental uncertainties.

1.2 The MPTA model

For a mixture of M components, the MPTA model is defined by [5, 6]

$$\mu_B^i(T, \rho_B, y^i) + \varepsilon^i(z) - \mu_{Ad}^i(T, \rho_{Ad}(z), x^i(z)) = 0, \quad i = 1 \dots M, \quad (1)$$

where μ_B^i and μ_{Ad}^i are respectively the bulk and adsorbed phase chemical potentials of component i . The terms ρ_B and $\rho_{Ad}(z)$ are the bulk and adsorbed phase fluid density, and y^i and $x^i(z)$ are the bulk and adsorbed phase molar fraction of component i . Finally, $\varepsilon^i(z)$ is the gas–surface interaction potential for component i . For this surface potential, we used the well-known Dubinin–Radushkevich–Astakhov ([7, 11–13]) potential, given by

$$\varepsilon^i(z) = \begin{cases} \varepsilon_0^i \left(\ln \frac{z_0^i}{z} \right)^{1/\beta^i} & \text{if } 0 \leq z \leq z_0^i, \\ 0 & \text{if } z > z_0^i, \end{cases} \quad i = 1 \dots M. \quad (2)$$

Usually, parameters z_0^i and β^i are assumed to be shared by all mixture components [14], but the more general approach of individual z_0^i and β^i described in [7] will be followed in this paper. ε_0^i , z_0^i , and β^i are the model’s fitting parameters which must be fitted on pure isotherms.

Bulk phase properties are assumed to be constant while the adsorbed phase properties vary with position [6]. Correspondence between pressure and density is carried out by the Nist Refprop software in the role of the equation of state [15]. From Eq. (1), adsorbed phase local thermodynamic properties are uniquely determined from bulk phase properties and the value of parameters z_0^i , ε_0^i and β^i through the potentials ε^i . Temperature is assumed to be constant and will be omitted.

Equations (1) are solved for $\rho_{Ad}(z)$ and $x^i(z)$. The excess (Gibbs) adsorption for each component will then be defined as

$$N_{ex}^i(\rho_B) = \int_0^{z_0^{max}} \rho_{Ad}(z) x^i(z) dz - \rho_B y^i z_0^i, \quad i = 1 \dots M, \quad (3)$$

where z_0^{max} is simply the maximum value in $\{z_0^i\}$.

Finally, the total adsorbed amount is the sum of the contributions of each component

$$N_{ex}(\rho_B) = \sum_{i=1}^M N_{ex}^i(\rho_B). \quad (4)$$

A key feature of the MPTA model is that the fitting parameters ε^i , z_0^i , and β^i are solely obtained from *pure gas adsorption isotherms* in order to predict multicomponent adsorption [6, 16].

2 Monte-Carlo uncertainty propagation

Standard uncertainty propagation methods cannot be applied to the MPTA model. For one thing, the MPTA procedure is based on a multi-dimensional non-linear curve fitting with which standard uncertainty propagation methods cannot be applied. Also, in the presented implementation, the equation of state is replaced by the NIST Refprop software [12, 15, 17] for better accuracy. However, uncertainties associated with the NIST Refprop software calculation cannot be easily obtained.

Therefore, the effect of experimental uncertainties on the MPTA model will be investigated using a statistical Monte Carlo procedure. Randomly generated uncertainties are added to experimental datasets to generate what will be called “altered data”. The model is fitted on those “altered datasets” and mixture adsorption is evaluated. Those steps are repeated multiple times, and a statistical analysis is performed on all the model predictions. Finally, the result of the statistical analysis is compared to real experimental measurements. The detailed step-by-step procedure goes as follows:

1. Simulated uncertainty values are randomly generated based on experimental uncertainties intervals (experimental uncertainties are assumed to follow a normal distribution with 95% confidence level and random uncertainties are generated accordingly).
2. Randomly generated simulated uncertainties are added to experimentally measured quantities T , P , N_{ex} , and y to generate what will be called “altered data”. Values corresponding to different experimental measurements are assigned different random uncertainties.
3. The MPTA model is fitted on altered pure isotherms to obtain altered fitting parameters.
4. Mixture adsorption isotherms are obtained from the MPTA model using altered parameters and altered gas-phase molar fraction.
5. Mixture adsorption obtained from altered data are compared to real experimental mixture adsorption.
6. The whole process is repeated many times, and statistical analysis is performed on all altered results.

Figure 1 presents a workflow diagram of the Monte-Carlo uncertainty propagation analysis.

Some precisions and technicalities are in order at this point:

- Following [18, sec. 4.3.4 and sec. 6], experimental uncertainties are assumed to follow a normal (gaussian) distribution where $\pm x$ interval values are identified to 2σ . Hence, the generated random uncertainties are picked from a normal distribution of $\sigma = x/2$, and then, 95% of those random uncertainties will fall in the $\pm x$ uncertainty of the corresponding measurement.

- Even if the input datasets follow a normal distribution (the randomly generated uncertainties follow a 95% confidence level normal distribution), there is no convincing argument why the model's outcome should also follow a normal distribution. Accordingly, the *median* of the model prediction will give a better measure of the central tendency than the mean value.
- Eccentric results will be removed by keeping the results falling from the 2.5% and 97.5% percentiles, which corresponds to results within the 95% confidence interval. Percentile functions allow data to be processed without introducing bias in the case of asymmetric distributions.
- To obtain consistent results, it is necessary to ensure that the statistical analysis is carried out on enough data. One way to do that is to repeat the procedure twice on the same dataset, and compare the prediction areas. In the present case, with 25 000 iterations, we ensure that the overall difference between the prediction areas is statistically insignificant. To test that insignificance, we used a Student statistical test on pair difference over two repeated procedure on the same dataset of 25 000 iterations. Pair difference test is carried out on the central tendency and extremum of the prediction area for each pressure in the dataset.

It is important to note that the effects of uncertainties are not independent. For instance, the model requires fluid density instead of pressure. The pressure uncertainty

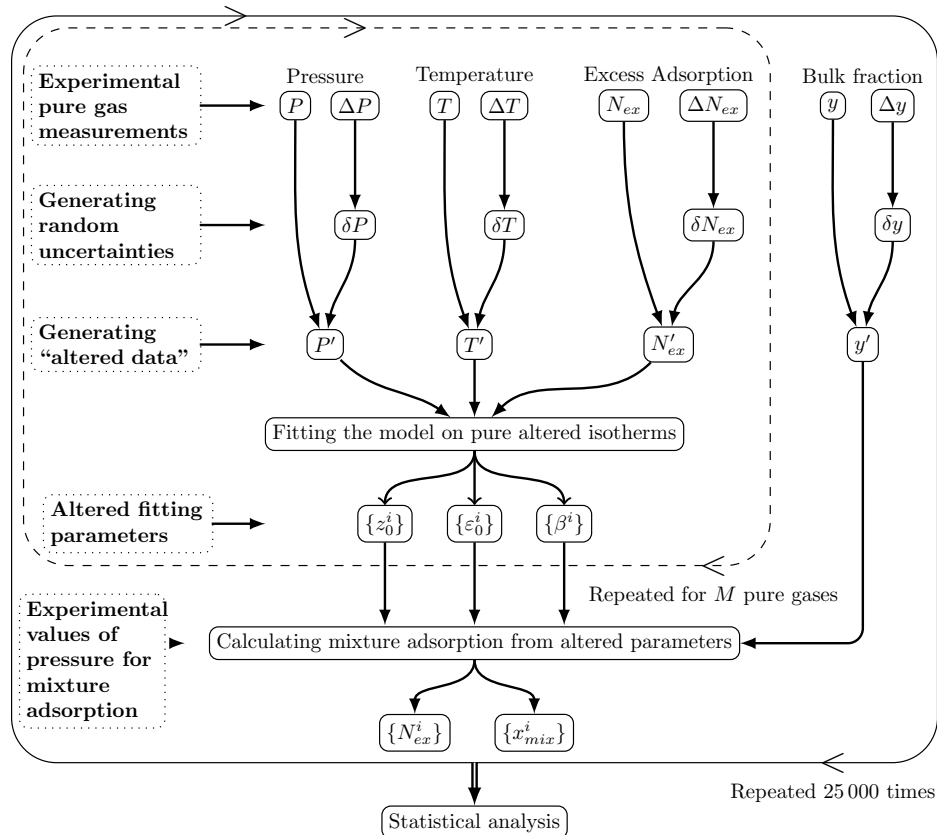


Fig. 1 Monte-Carlo uncertainty propagation algorithm.

undoubtedly affects the value of density, but since the density calculation also requires the fluid temperature, the uncertainty on the latter will also impact the final value of density.

The result of the Monte-Carlo uncertainty propagation analysis will be an interval of predictions for the model rather than a single-valued prediction for each experimental data point. Then, isotherms predictions will take the form of areas of predictions corresponding to 95% confidence level. Thin areas correspond to accurate MPTA predictions, and wide areas correspond to inaccurate predictions.

Prediction area width will account for both experimental uncertainties effects, and model initial conditions sensitivity. The relative width of the prediction area, with respect to the central tendency, will quantify the model prediction's uncertainty.

3 Real case study of multiple uncertainties

In this section, real experimental measurements and uncertainties of CH₄, CO₂, and N₂ binary adsorption on activated carbon Filtrasorb-400 at 318.2K are considered [8]. From the experimental uncertainties given in table 1, the impact on the predictions of the model is calculated.

Experimentally measured quantity	Uncertainty
Pressure	6.9 KPa
Temperature	0.1 K
Pure CH ₄ adsorption	0.069 mmol/g
Pure CO ₂ adsorption	0.342 mmol/g
Pure N ₂ adsorption	0.056 mmol/g
Molar fraction	0.002

Table 1 Experimental uncertainties from [8]

Figure 2 to 9 shows some examples of MPTA predictions and experimental results for CH₄, CO₂ and N₂ binary mixtures. One remarkable thing that was not previously observed is that for the majority of experimental data points (78%), experimental uncertainties and MPTA prediction areas overlap. This suggests that the inaccuracy of the model (the differences between the model predictions and the experimental results) could be partially explained by the impact of the experimental uncertainties on the model's predictions.

For all the cases studied, the prediction areas for the total mixture adsorption are always thinner than individual component ones. Overall, the mean relative width of the component predictions area is 11% compared to 1.2% for the total adsorption predictions area. Meanwhile, the mean error between model predictions and experimental results is 8.9% for the component and 3.5% for total adsorption. This could explain why the total adsorption predictions are generally more accurate than component predictions [7].

Moreover, figures 6 and 7 show significant differences in the model predictions area for fairly closed experimental conditions, suggesting no correlation between experimental conditions and area width predictions.

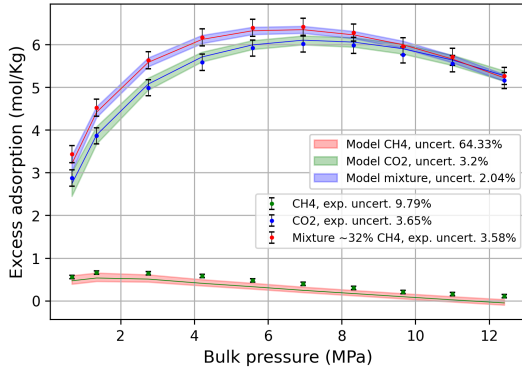


Fig. 2 $CH_4 \sim 32\%$ / CO_2 Mixture.

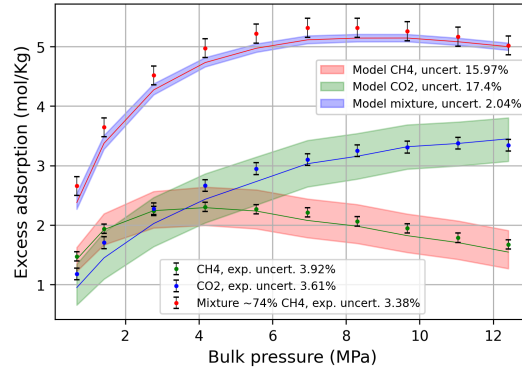


Fig. 3 $CH_4 \sim 74\%$ / CO_2 Mixture.

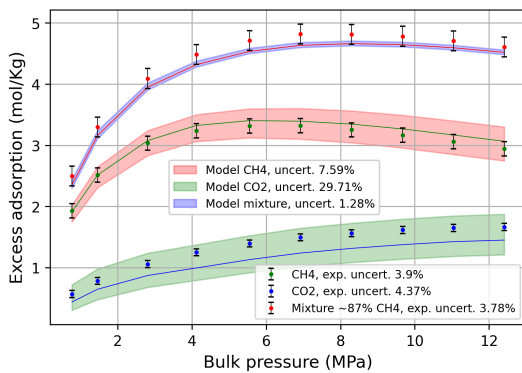


Fig. 4 $CH_4 \sim 87\%$ / CO_2 Mixture.

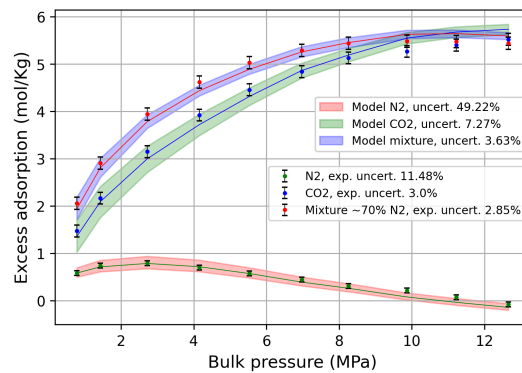


Fig. 5 $N_2 \sim 70\%$ / CO_2 Mixture.

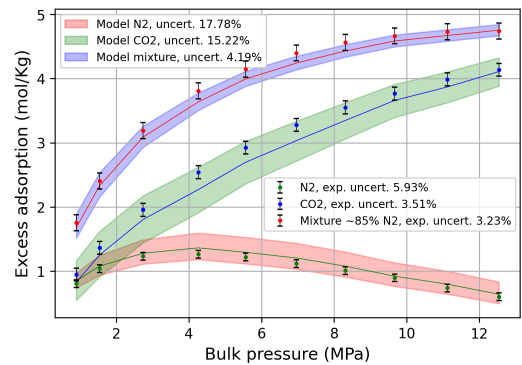


Fig. 6 $N_2 \sim 85\%$ / CO_2 Mixture.

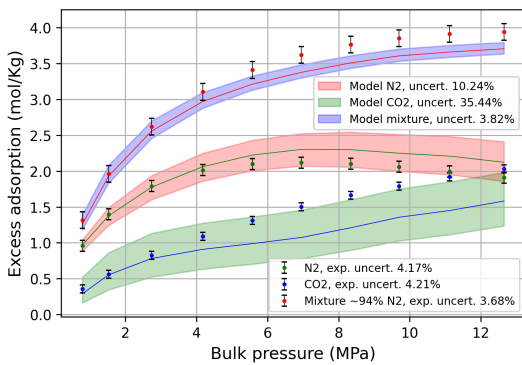


Fig. 7 $N_2 \sim 94\%$ / CO_2 Mixture.

3.1 Uncertainty scaling effect

The effect of experimental uncertainties on the MPTA model will also be investigated from another angle. A scaling factor will be applied to all the uncertainties to increase and decrease them simultaneously. Thus, it will be possible to appreciate the behavior of the model prediction with respect to combined experimental uncertainty amplitudes.

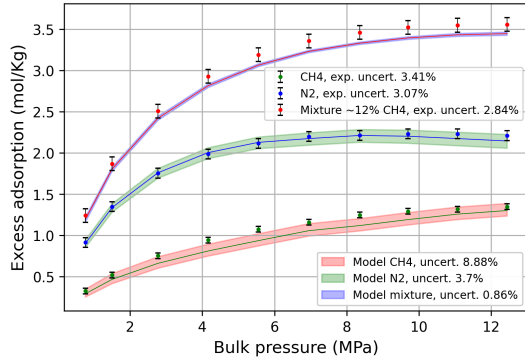


Fig. 8 $CH_4 \sim 12\%$ / N_2 Mixture.

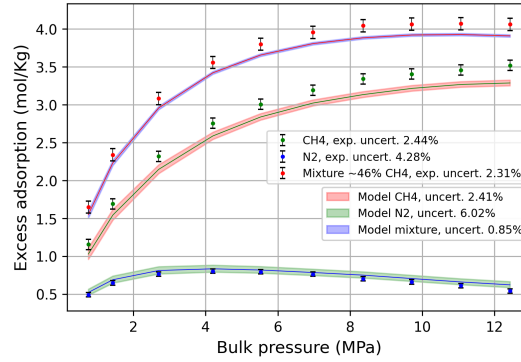


Fig. 9 $CH_4 \sim 46\%$ / N_2 Mixture.

For example, it would be more convenient if the model prediction uncertainties grew linearly with combined uncertainties rather than exponentially.

To explore that dependency, all the experimental uncertainties will be successively decreased by 90%, 50%, and 25%, and increased by 25%, 50%, and 200% (corresponding to scaling factor 0.1, 0.5, 0.75, 1.25, 1.5 and 3). Figure 10 shows the result for all the mixtures. For each mixture, the envelope width is normalized by the area width at real experimental uncertainty (corresponding to the uncertainty scaling factor of 1).

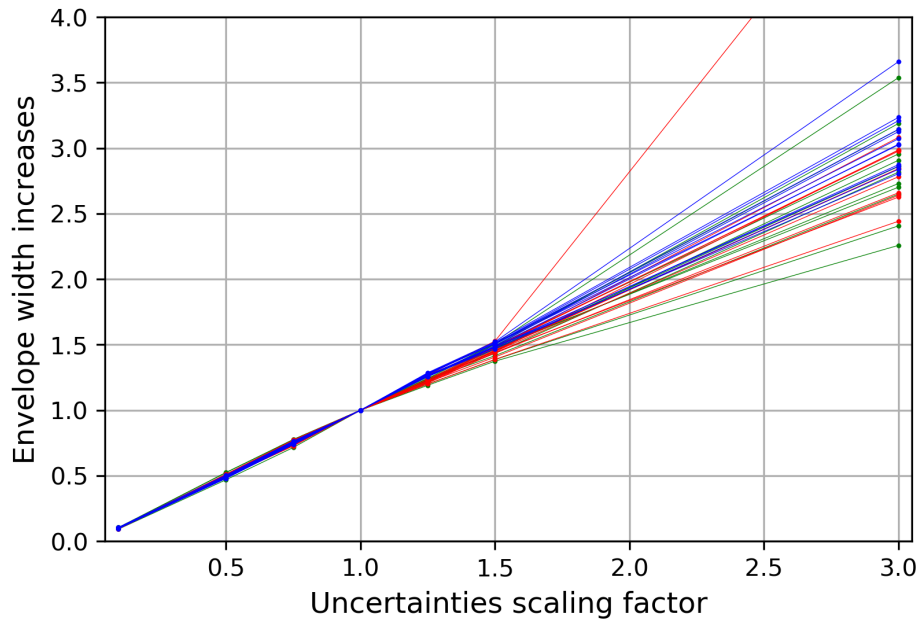


Fig. 10 Behaviour of the model envelope width with uncertainties scaling. Green lines represent CH_4/CO_2 mixtures, red lines are for N_2/CO_2 mixtures and blue lines correspond to CH_4/N_2 mixtures.

The result of figure 10 shows that globally, the model prediction envelopes grow linearly with experimental uncertainties with an $R^2 = 0.9999$ and a slope near 1 (mean slope is 0.9916). This means that the model is quite stable with respect to the increased

or reduction of experimental uncertainties. This also means that experimental efforts to decrease uncertainties would be reflected by a corresponding decrease in the model prediction uncertainties. The red line that goes off in figure 10 is somewhat an artifact since it corresponds to the 70% N_2 / 30% CO_2 in which the excess adsorption of N_2 component is close to none and becomes negative which result in a large relative area width.

4 Mixture concentration dependency

To see if the mixture concentrations affect the model predictions, the whole range of bulk phase molar fraction is scanned from 0% to 100% at 2% increments, maintaining all the other variables constant. In this case, it is not possible to directly compare results with experimental data, but the spreading of the prediction areas is more than enough to conclude. In figures 11 to 16, the mixture ratio is varied from 0% to 100% for each component at constant pressure. Ratio A in the figures represents the molar mixture ratio of the first component in the mixture, and the solid lines represent the central tendency given by the median of the results. As before, the whole process is repeated 25 000 times and figures 11 to 16 gives the area of predictions corresponding to 95% confidence interval.

One obvious conclusion is that the MPTA prediction areas vary with bulk phase molar fraction. Hence, the model prediction uncertainty is concentration-dependent.

For two identical mixtures at different pressures, the wider prediction areas at lower pressure is the result of the constant pressure uncertainty that gives higher relative uncertainty at lower pressure.

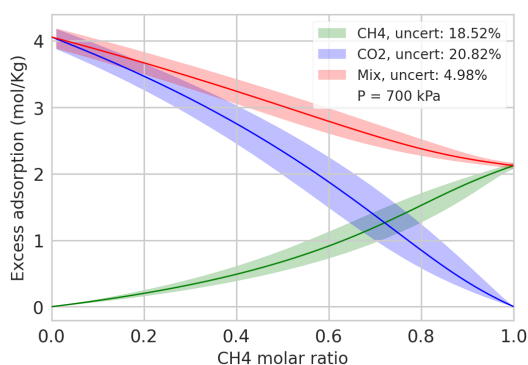


Fig. 11 CH_4/CO_2 y (bulk phase molar fraction) scan at 700KPa. Ratio A is for the bulk phase molar fraction of CH_4 .

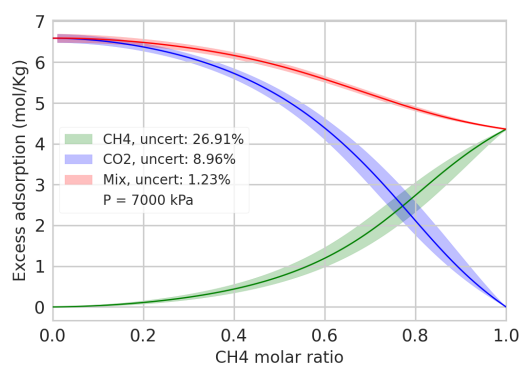


Fig. 12 CH_4/CO_2 y (bulk phase molar fraction) scan at 7MPa. Ratio A is for the bulk phase molar fraction of CH_4 .

5 Effect of individual variable

The effect of individual uncertainties of adsorption, pressure, bulk phase molar fraction, and temperature were studied. To do that, individual sources of uncertainty was considered, keeping all the other uncertainty to zero. In other words, to appreciate the

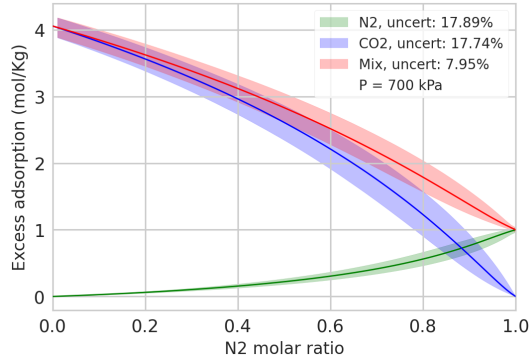


Fig. 13 N_2/CO_2 y (bulk phase molar fraction) scan at 700KPa. Ratio A is for the bulk phase molar fraction of N_2 .

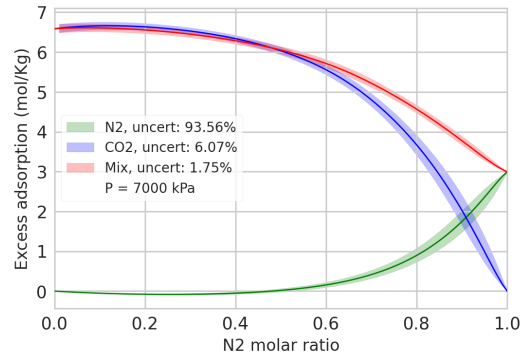


Fig. 14 N_2/CO_2 y (bulk phase molar fraction) scan at 7MPa. Ratio A is for the bulk phase molar fraction of N_2 .

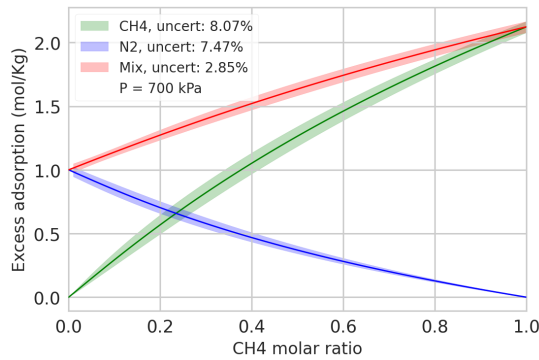


Fig. 15 CH_4/N_2 y (bulk phase molar fraction) scan at 700KPa. Ratio A is for the bulk phase molar fraction of CH_4 .

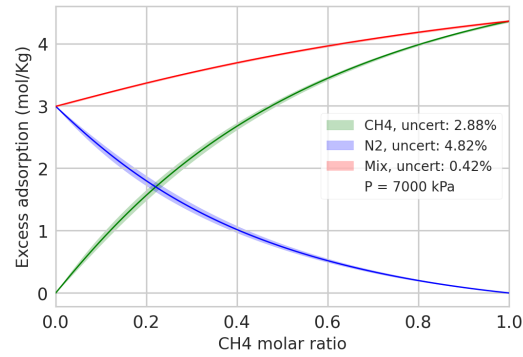


Fig. 16 CH_4/N_2 y (bulk phase molar fraction) scan at 7MPa. Ratio A is for the bulk phase molar fraction of CH_4 .

effect of temperature uncertainty for example, computation was carried out considering the temperature uncertainty, and using zero uncertainty for all the other variables. The process was repeated for each experimental variables. As before, 25 000 iterations was used to compute the relative effect of every variables uncertainty. Figures 17 to 19 show the contribution of every uncertainty sources to the real case were all uncertainties are consider.

From figures 17 to 19, it is obvious that the model prediction uncertainty is essentially driven by adsorption uncertainty, with significance higher then 77%. Also, it is worth noting that the least adsorbed component (CH_2 and N_2 for mixtures with CO_2 and N_2 for CH_4/N_2 mixtures) always have the largest uncertainty, regardless of it own pure uncertainty. Another interesting point to note is that the component's largest uncertainty mainly drives prediction uncertainties. For example, in table 1, the pure adsorption uncertainty of CO_2 is about five times the adsorption uncertainty of pure CH_4 and six times the one of pure N_2 . Accordingly, the largest uncertainties for mixtures containing CO_2 are about five times larger than uncertainties of CH_4/N_2 mixtures.

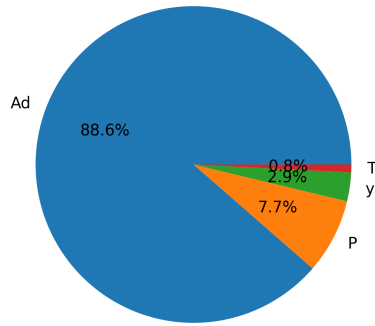


Fig. 17 CH₄-CO₂ mixture.

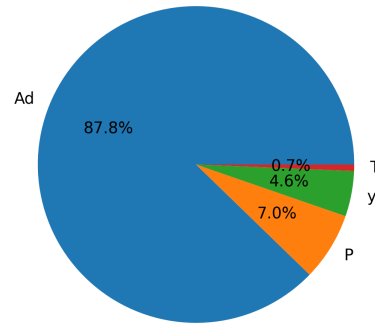


Fig. 18 N₂-CO₂ mixture.

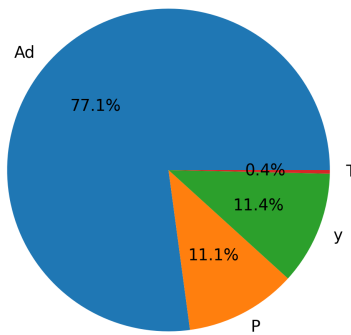


Fig. 19 CH₄-N₂ mixture. Individual contribution of experimental uncertainties to final model prediction accuracy for individual measurement variable of temperature (*T*), mixture molar fraction (*Y*), pressure (*P*) and measured adsorption (*Ad*).

6 Results interpretation

Some general conclusions can be drawn from all this:

- The effect of uncertainty in experimental measurements can have a significant impact on the MPTA prediction uncertainties.
- The impact of those uncertainties on the model prediction uncertainty is larger at low pressure since experimental uncertainties are usually constant, not proportional to pressure measurements. Better pressure measurements at low pressure surely should help, but low pressure usually means low adsorption resulting in high relative adsorption uncertainties;
- The inaccuracy of the model is always smaller for total mixture adsorption compared to components adsorption;
- From the experimental uncertainties of table 1, adsorption uncertainty widely dominates the model prediction uncertainty;
- Accordingly, with an accuracy of 0.1K, temperature uncertainty have the least impact on the model prediction uncertainty, and then, temperature measurement accuracy is the least important measurement;

- The bulk phase molar fraction has an impact on the model prediction uncertainty. However, the different cases studied are too scattered to be able to draw an overall conclusion;

7 Conclusion

Numerical models that needs to be fitted on experimental data are inevitably affected by experimental uncertainties. In the case of the multicomponent potential theory of adsorption (MPTA) model, the quality of the model prediction vary linearly with the experimental uncertainty. Moreover, considering the experimental uncertainties of the used experimental dataset, the overlap of the model prediction and the experimental data increase from 58% to 78% when the experimental uncertainties are taken into account in the model simulation. Also, considering the uncertainties of the experimental dataset, it was shown that the main driving effect is due to the adsorption uncertainty. The effect of individual uncertainties onto the prediction accuracy can be used as a guideline for experimentalist as where the effort should be invest in increasing the experimental measurement accuracy.

Conflict of interest

The authors declare that they have no conflict of interest.

Declarations

Funding

The authors would like to thanks the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, and the Savannah River National Laboratory for financial support.

Ethics approval and consent to participate

Not applicable

Consent for publication

Not applicable

Author contribution

RGL writes most of the paper, useful discussions, ideas and proofreading was done by BB, JH and PB.

References

- [1] Temkin, M., Pyzhev, V.: Recent modifications to langmuir isotherms. Acta Physico-Chimica Sinica (1940)

- [2] Walton, K.S., Sholl, D.S.: Predicting multicomponent adsorption: 50 years of the ideal adsorbed solution theory. *AIChE Journal* **61**(9), 2757–2762 (2015)
- [3] Ruthven, D.M.: Sorption of oxygen, nitrogen, carbon monoxide, methane, and binary mixtures of these gases in 5a molecular sieve. *AIChE Journal* **22**(4), 753–759 (1976) <https://doi.org/10.1002/aic.690220419>
- [4] Myers, A., Prausnitz, J.M.: Thermodynamics of mixed-gas adsorption. *AIChE Journal* **11**(1), 121–127 (1965) <https://doi.org/10.1002/aic.690110125>
- [5] Myers, A.: Thermodynamics of adsorption in porous materials. *AIChE Journal* **48**(1), 145–160 (2002) <https://doi.org/10.1002/aic.690480115>
- [6] Shapiro, A.A., Stenby, E.H.: Potential Theory of Multicomponent Adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science* **201**(2), 146–157 (1998) <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5424>
- [7] Lavoie, R.G., Hamelin, J., Bénard, P.: Decoupled algorithm for the multicomponent potential theory of adsorption of gas mixtures. arXiv preprint arXiv:1911.01293 (2019)
- [8] Sudibandriyo, M., Pan, Z., Fitzgerald, J.E., Robinson, R.L., Gasem, K.A.: 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**(13), 5323–5331 (2003) <https://doi.org/10.1021/la020976k>
- [9] Keller, J., Dreisbach, F., Rave, H., Staudt, R., Tomalla, M.: Measurement of gas mixture adsorption equilibria of natural gas compounds on microporous sorbents. *adsorption* **5**, 199–214 (1999)
- [10] Hamon, L., Frère, M., De Weireld, G.: Development of a new apparatus for gas mixture adsorption measurements coupling gravimetric and chromatographic techniques. *Adsorption* **14**, 493–499 (2008)
- [11] Dubinin, M.M.: Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: characteristics of their adsorption properties and microporous structures. *Pure and Applied Chemistry* **61**(11), 1841–1843 (1989) <https://doi.org/10.1351/pac198961111841>
- [12] Dundar, E., Zacharia, R., Chahine, R., Bénard, P.: Potential theory for prediction of high-pressure gas mixture adsorption on activated carbon and MOFs. *Separation and Purification Technology* **135**, 229–242 (2014) <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.08.021>
- [13] Dundar, E., Zacharia, R., Chahine, R., Bénard, P.: Performance comparison of adsorption isotherm models for supercritical hydrogen sorption on MOFs. *Fluid Phase Equilibria* **363**, 74–875 (2014) <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.11.029>

- [14] Naseri, A.A., Dehghani, M.R., Behzadi, B.: Modeling adsorption in binary associating solvents using the extended mpta model. *Adsorption* **20**(4), 555–563 (2014)
- [15] Lemmon, E.W., Huber, M.L., McLinden, M.O.: NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 9.1, National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Data Program, Gaithersburg (2013)
- [16] Monsalvo, M.a., Shapiro, A.a.: Modeling adsorption of binary and ternary mixtures on microporous media. *Fluid Phase Equilibria* **254**(1-2), 91–100 (2007) <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.02.006>
- [17] Gervais Lavoie, R., Ouellet, M., Hamelin, J., Bénard, P.: Numerical implementation of the multicomponent potential theory of adsorption in python using the nist refprop database. *Communications in Computational Physics* **23**(5), 1602–1625 (2018) <https://doi.org/10.4208/cicp.OA-2017-0012>
- [18] BIPM, I., IFCC, I., ISO, I., IUPAP, O.: Evaluation of measurement data-guide to the expression of uncertainty in measurement (gum 1995 with minor corrections). Joint Committee for Guides in Metrology, JCGM **100** (2008)

Conclusion

Les travaux présentés dans cette thèse visent la modélisation et la prédiction de l'adsorption de gaz dans les matériaux poreux. L'attention est portée sur un modèle en particulier, le modèle d'adsorption multi-composante par la théorie du potentiel (MPTA). Le choix de ce modèle provient de sa bonne performance pour la modélisation de l'adsorption dans les matériaux désordonnés, tel que les charbons activés.

Récemment, l'hydrogène dit « bleu » gagne en popularité comme solution, du moins à court terme, afin de satisfaire aux besoins en hydrogène bas carbone, tout en étant économiquement plus avantageux par rapport à l'hydrogène vert. L'hydrogène bleu consiste en une production à partir d'énergie fossile (typiquement le méthane), à laquelle s'ajoute une captation du CO_2 . Différentes technologies de capture du CO_2 sont possibles, dont l'adsorption de ce CO_2 dans des matériaux poreux. Dans ce cas, on recherche un matériau avec une forte sélectivité pour le CO_2 par rapport aux autres gaz. Ainsi, les modèles d'adsorption de mélanges de gaz s'avèrent de précieux outils afin d'identifier un matériau possédant la sélectivité requise pour cette application.

Comme détaillé plus tôt, une nouvelle variante du modèle MPTA a été introduite afin de découpler les paramètres associés aux différents gaz dans un mélange. Ceci apporte trois avantages importants : une meilleure compréhension de la signification des paramètres du modèle, une plus grande versatilité du modèle face à la variation des mélanges considérés, puis une réduction de la complexité de résolution du modèle malgré une augmentation du nombre de paramètres ajustable. Cette variante du modèle a été testée sur plus de 500 données expérimentales de mélange de gaz, menant à un écart moyen d'environ 7% par rapport aux données expérimentales pour la quantité totale de gaz adsorbé, puis environ 15% d'écart pour les composantes des

mélanges.

La dernière partie des travaux, correspondant à l'article 3, s'est attardée à l'impact des incertitudes expérimentales sur la prédiction du modèle. Sans prétendre pouvoir expliquer complètement l'écart entre le modèle et les données, le cas considéré montre qu'en tenant compte des incertitudes expérimentales, le modèle permettait de recouper près de 80% des données dans les limites d'incertitudes et à un niveau de confiance de 95%.

Enfin, prenons un moment pour énoncer quelques perspectives futures :

- Deux méthodes standardisées sont principalement utilisées afin de caractériser les matériaux poreux, soit la mesure de la surface spécifique à l'aide de la méthode de BET, et la mesure du volume microporeux, par la méthode d'Horvath–Kawazoe par exemple. Lors de l'utilisation du modèle MPTA afin de prédire l'adsorption de mélange de gaz, le modèle requiert tout de même des données expérimentales d'adsorption des gaz purs afin d'ajuster les paramètres. Une ambition particulièrement intéressante serait de trouver une façon d'estimer les paramètres du modèle MPTA à partir des mesures standardisées de surface de BET et de volume microporeux. Cette approche permettrait ainsi d'utiliser le MPTA afin de prédire les résultats d'adsorption de mélanges de gaz sans avoir à effectuer les mesures d'adsorption des gaz purs.
- Aux vues du MPTA, toutes les caractéristiques d'adsorption de mélanges sont définies par les valeurs des paramètres ajustables et de l'interaction gaz–gaz relevant de l'équation d'état. Ainsi, il est en principe possible de trouver un ensemble de paramètres ajustables correspondant à des caractéristiques recherchées d'un adsorbant, par exemple, une importante sélectivité pour un gaz en particulier. Une perspective future serait de développer un algorithme automatisé permettant d'effectuer l'équivalent d'un criblage à haut débit afin d'identifier des classes de « matériaux » intéressants. Par « matériaux », on entend ici une description d'un matériau adsorbant en termes de ses paramètres ajustables face à différent gaz. Le principal défi serait par la suite de

tenter d'identifier certaines tendances dans les paramètres ajustables avec des familles de matériaux précurseurs, des techniques d'activation, des techniques de dopage ou de fonctionnarisation des matériaux poreux. Cette entreprise requiert donc l'association d'expertises expérimentales en synthèse avec une expertise en simulation à l'aide du modèle MPTA.

- Tel qu'énoncé, le MPTA est particulièrement utilisé avec les charbons activés. Or, d'un point de vue moléculaire, pour tous les charbons activés, les interactions gaz-surface se font entre les molécules de gaz et des atomes de carbone. La distribution poreuse ainsi que la géométrie moyenne des pores permettent ainsi de rendre compte de la grande variété possible des charbons activés. La question pouvant être posée à ce stade est : serait-il possible d'identifier ou de paramétrer, dans le modèle MPTA, un facteur qui serait relié à la distribution géométrique moyenne des pores du matériau ? Cette approche pourrait en principe être testée expérimentalement pour trois géométries distinctes en effectuant des mesures d'adsorption sur du graphène (géométrie plane), sur des nanotubes de carbone (géométrie cylindrique) et sur des « bukyball » (fullène de Buckminster C_{60} pour la géométrie sphérique). Il serait donc intéressant de comparer les mesures d'adsorption ainsi que les paramètres ajustables du MPTA sur ces trois matériaux afin de voir si un résultat peut en émerger.

Bibliographie

- [1] M. THOMMES, K. KANEKO, A. V. NEIMARK, J. P. OLIVIER, F. RODRIGUEZ-REINOSO, J. ROUQUEROL et K. S. SING, « Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (iupac technical report) », *Pure and applied chemistry*, vol. 87, no. 9-10, p. 1051–1069, 2015.
- [2] F. FONTANA, « Encyclopedia of surface and colloid science », *Memorie Mat. Soc. Ital. Sci*, vol. 679, 1777.
- [3] C. W. SCHEELE, *Chemical observations and experiments on air and fire*. J. Johnson, 1780.
- [4] G. SJ et K. SING, « Adsorption, surface area and porosity », *Academic Press, New York*, 1982.
- [5] N. DE SAUSSURE, « Gilbert's ann », 1814.
- [6] H. KAYSER, « Über die verdichtung von gasen an oberflächen in ihrer abhängigkeit von druck und temperatur », *Annalen der Physik*, vol. 248, no. 4, p. 526–537, 1881.
- [7] A. D. MCNAUGHT, A. WILKINSON *et al.*, *Compendium of chemical terminology (Gold Book)*, vol. 1669. Blackwell Science Oxford, 1997.
- [8] K. R. CARRINGTON, S. BARCELO, A. KARKAMKAR, J. PUREWAL, S. MA, H.-C. ZHOU, P. DANTZER, K. OTT, T. BURRELL, T. SEMESLBERGER *et al.*, « Recommended best practices for the characterization of storage properties of hydrogen storage materials », *US Department of Energy—Office of Energy Efficiency & Renewable Energy*, 2012.

- [9] J. OSCIK et I. COOPER, *Adsorption*, (1982). Published by John Wiley and Sons, New York and Printed in Poland.
- [10] S. BRUNAUER, P. H. EMMETT et E. TELLER, « Adsorption of gases in multimolecular layers », *Journal of the American chemical society*, vol. 60, no. 2, p. 309–319, 1938.
- [11] M. A. AL-GHOUTI et D. A. DA'ANA, « Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models : A review », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 393, p. 122383, 2020. Revue critique des modèles d'isothermes, critères de choix et méthodes d'ajustement des données.
- [12] M. M. MAJD, V. KORDZADEH-KERMANI, V. GHALANDARI, A. ASKARI et M. SILLANPÄÄ, « Adsorption isotherm models : A comprehensive and systematic review (2010–2020) », *Science of the Total Environment*, vol. 812, p. 151334, 2022. Revue systématique de plus de 30 isothermes, paramètres et applications expérimentales.
- [13] I. LANGMUIR, « The adsorptive of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 40, p. 1361–1403, 1918. Isotherme de Langmuir pour adsorption mono?couche.
- [14] C. YAO, « Extended and improved langmuir equation for correlating adsorption equilibrium data », *Separation and Purification Technology*, vol. 19, no. 3, p. 237–242, 2000.
- [15] J. TÓTH, « Uniformity of gas/solid adsorption », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 79, p. 85–91, 1981. Description du modèle de Tóth pour surfaces hétérogènes.
- [16] S. BRUNAUER, P. H. EMMETT et E. TELLER, « Adsorption of gases in multimolecular layers », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, p. 309–319, 1938. Énoncé fondamental de la théorie BET d'adsorption multicouche.
- [17] S. G. CHEN et R. T. YANG, « Theoretical Basis for the Potential Theory Adsorption Isotherms. The Dubinin-Radushkevich and Dubinin-Astakhov Equations », *Langmuir*, vol. 10, no. 13, p. 4244 – 4249, 1994.

- [18] M. M. DUBININ, « The potential theory of adsorption of gases and vapours for adsorbents with energetically nonuniform surfaces », *Chemical Reviews*, vol. 60, p. 235–241, 1960. Théorie de Dubinin pour adsorption en micropores.
- [19] M. DUBININ, « Generalization of the theory of volume filling of micropores to nonhomogeneous microporous structures », *Carbon*, vol. 23, no. 4, p. 373–380, 1985.
- [20] N. D. HUTSON et R. T. YANG, « Theoretical basis for the dubinin-radushkevitch (dr) adsorption isotherm equation », *Adsorption*, vol. 3, no. 3, p. 189–195, 1997.
- [21] A. W. ADAMSON, A. P. GAST *et al.*, *Physical chemistry of surfaces*, vol. 150. Interscience publishers New York, 1967.
- [22] J. DALTON, « Essay iv. on the expansion of elastic fluids by heat », *Memoirs of the Literary and Philosophical Society of Manchester*, vol. 5, no. 2, p. 595–602, 1802.
- [23] D. M. RUTHVEN, *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & Sons, 1984.
- [24] R. SIPS, « On the structure of a catalyst surface », *The journal of chemical physics*, vol. 16, no. 5, p. 490–495, 1948.
- [25] R. T. YANG, *Gas separation by adsorption processes*, vol. 1. World Scientific, 1997.
- [26] A. L. MYERS et J. M. PRAUSNITZ, « Thermodynamics of mixed-gas adsorption », *AIChE journal*, vol. 11, no. 1, p. 121–127, 1965.
- [27] A. MYERS, « Thermodynamics of adsorption in porous materials », *AIChE journal*, vol. 48, no. 1, p. 145–160, 2002.
- [28] D. D. DO, *Adsorption analysis : Equilibria and kinetics (with cd containing computer MATLAB programs)*, vol. 2. World Scientific, 1998.
- [29] O. TALU et A. L. MYERS, « Rigorous thermodynamic treatment of gas adsorption », *AIChE journal*, vol. 34, no. 11, p. 1887–1893, 1988.
- [30] O. TALU et R. T. YANG, « The real adsorbed solution theory : Extension of iast to non-ideal gases », *Adsorption*, vol. 4, p. 95–104, 1998.

- [31] D. D. DO et H. DO, « Adsorption analysis : Equilibria and kinetics of gas adsorption on heterogeneous surfaces », *Elsevier*, 2007.
- [32] R. KRISHNA et J. M. van BATEN, « Modeling multicomponent gas adsorption in microporous solids using real adsorbed solution theory », *Chemical Engineering Science*, vol. 56, p. 2491–2506, 2001.
- [33] A. L. MYERS et P. A. MONSON, « Physical adsorption of gases : the case for absolute adsorption as the basis for thermodynamic analysis », *Adsorption*, vol. 20, no. 4, p. 591–622, 2014.
- [34] S. BARTHOLDY, M. G. BJØRNER, E. SOLBRAA, A. SHAPIRO et G. M. KONTOGEORGIS, « Capabilities and limitations of predictive engineering theories for multicomponent adsorption », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, no. 33, p. 11552–11563, 2013.
- [35] M. POLANYI, « The Potential Theory of Adsorption », *Science*, vol. 141, no. 3585, p. 1010–1013, 1963.
- [36] M. a. MONSALVO et A. a. SHAPIRO, « Modeling adsorption of liquid mixtures on porous materials », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 333, no. 1, p. 310–316, 2009.
- [37] O. REDLICH et J. N. KWONG, « On the thermodynamics of solutions. v. an equation of state. fugacities of gaseous solutions. », *Chemical reviews*, vol. 44, no. 1, p. 233–244, 1949.
- [38] G. SOAVE, « Equilibrium constants from a modified redlich-kwong equation of state », *Chemical engineering science*, vol. 27, no. 6, p. 1197–1203, 1972.
- [39] G. M. KONTOGEORGIS, E. C. VOUTSAS, I. V. YAKOUMIS et D. P. TASSIOS, « An equation of state for associating fluids », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 35, no. 11, p. 4310–4318, 1996.
- [40] G. M. KONTOGEORGIS, M. L. MICHELSEN, G. K. FOLAS, S. DERAWI, N. von SOLMS et E. H. STENBY, « Ten years with the cpa (cubic-plus-association) equation of state. part 1. pure compounds and self-associating systems », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, no. 14, p. 4855–4868, 2006.

- [41] G. M. KONTOGEORGIS, M. L. MICHELSEN, G. K. FOLAS, S. DERAWI, N. von SOLMS et E. H. STENBY, « Ten years with the cpa (cubic-plus-association) equation of state. part 2. cross-associating and multicomponent systems », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, no. 14, p. 4869–4878, 2006.
- [42] A. ALYAZIDI, L. F. FRANCO, I. G. ECONOMOU et M. CASTIER, « Modeling confined fluids with the multicomponent potential theory of adsorption and the soft- ν mie equation of state », *Fluid phase equilibria*, vol. 534, p. 112941, 2021.
- [43] E. LEMMON, M. HUBER et M. MCLINDEN, « Nist reference database 23 : reference fluid thermodynamic and transport properties-refprop, version 9.1 », *Standard Reference Data Program*, 2013.
- [44] A. A. SHAPIRO et E. H. STENBY, « Potential theory of multicomponent adsorption », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 201, no. 2, p. 146–157, 1998.
- [45] F. DREISBACH, R. STAUDT et J. KELLER, « High pressure adsorption data of methane, nitrogen, carbon dioxide and their binary and ternary mixtures on activated carbon », *Adsorption*, vol. 5, no. 3, p. 215–227, 1999.
- [46] M. L. MICHELSEN, J. MOLLERUP et M. P. BREIL, « Thermodynamic models : Fundamental & computational aspects », 2008.
- [47] A. F. GONÇALVES, M. CASTIER et L. F. FRANCO, « Capillary condensation : Limitations of the multicomponent potential theory of adsorption (mpta) », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 569, p. 113759, 2023.
- [48] M. G. BJØRNER, A. A. SHAPIRO et G. M. KONTOGEORGIS, « Potential theory of adsorption for associating mixtures : possibilities and limitations », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, no. 7, p. 2672–2684, 2013.
- [49] I. NESTEROV, A. SHAPIRO et G. M. KONTOGEORGIS, « Multicomponent adsorption model for polar and associating mixtures », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 54, no. 11, p. 3039–3050, 2015.
- [50] M. SUDIBANDRIYO, Z. PAN, J. E. FITZGERALD, R. L. ROBINSON et K. A. 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*, vol. 19, no. 13, p. 5323–5331, 2003.