

Table des matières

RESUME.....	iii
REMERCIEMENTS	iv
LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX.....	vi
1. INTRODUCTION.....	1
1.1 Contexte de l'étude	1
1.2 Revue de littérature	5
1.3 Problématique	6
1.4 Objectifs et Structure de la thèse	7
2 CONCEPTS DE L'ADSORPTION	10
2.1 Technologies de séparation par adsorption	10
2.2 Approches théoriques	12
2.3 Thermodynamiques de l'adsorption	14
2.3.1 Fondements.....	14
2.3.2 Adsorption absolue-adsorption en excès.....	17
2.3.3 Isothermes d'adsorption	18
2.3.4 Sélectivité	19
2.3.5 Azéotrope	20
2.4 Modèles d'adsorption	22
2.4.1 Modèle de Langmuir.....	23
2.4.2 Modèle de Toth.....	23
2.4.3 Équations d'état à deux dimensions	24
2.4.4 Théorie de la solution idéale d'adsorption (IAST).....	24
2.5 Techniques expérimentales	25
2.5.1 Caractérisation texturale des adsorbants	26
2.5.2 Dispositif volumétrique de gaz purs (VP).....	26
2.5.3 Dispositif de recirculation volumétrique (VIET)	29
2.5.4 Technique d'échange d'isotopes (IET).....	29
2.5.5 Méthode volumétrique prédictive.....	31
2.6 Matériaux adsorbants	32
2.6.1 MOF-5.....	33
2.6.2 CuBTC	34
RÉFÉRENCES.....	35
3 PRESENTATION DES ARTICLES.....	40
3.1 Contribution personnelle	40
3.2 Article 1.....	41
3.3 Article 2.....	52
3.4 Article 3.....	64
3.5 Article 4.....	83
4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	95
4.1 Conclusions.....	95
4.2 Perspectives	97

Liste des figures et tableaux

Figure 1 Disposition typique d'une usine chimique (Adapté de la référence ¹).....	1
Figure 2 Répartition de la consommation énergétique aux USA en 2013 ²	2
Figure 3 Schéma d'un système PSA à deux colonnes pour la séparation de l'oxygène et de l'azote à partir de l'air	11
Figure 4 Potentiel d'interaction entre deux molécules en fonction de la distance les séparant	13
Figure 5 Isothermes d'adsorption du CO ₂ sur deux adsorbants distincts à la même température.....	19
Figure 6 Diagramme x-y de l'adsorption d'un mélange propane/dioxyde de carbone sur un zeolite H-modernite	21
Figure 7 Schéma du dispositif volumétrique de gaz purs (VP).....	27
Figure 8 Système d'adsorption en équilibre contenant deux isotopes d'un même élément	30
Figure 9 Évolution d'un système d'adsorption par échange d'isotopes ; gauche : perturbation du système à l'équilibre (figure8) ; droite : nouvel état d'équilibre.	31
Figure 10 Structure du MOF-5	33
Figure 11 Structure du CuBTC	34
Figure 12 Quantité totale adsorbée en fonction de la fraction molaire de chaque composant dans le mélange ternaire CO ₂ /CH ₄ /N ₂ à pression constante (1500 kPa). Dans chaque cas, la fraction molaire du constituant varie tandis que celles des autres composants sont égales.	42
Figure 13 Adsorption du mélange ternaire CO ₂ /CH ₄ /N ₂ sur le MOF-5 à pression constante (1500 kPa) ; la fraction molaire du CO ₂ dans la phase gazeuse varie de 0 à 1 tandis que celles des autres constituants sont égales.....	43
Figure 14 Comparaison des sélectivités CO ₂ /H ₂ et CH ₄ /H ₂ dans l'adsorption du mélange ternaire CO ₂ /H ₂ /N ₂ sur le CuBTC et le MOF-5 à 297 K et à une pression de 1000 kPa.	53
Figure 15 Adsorption du mélange ternaire CO ₂ /H ₂ /N ₂ sur le CuBTC et le MOF-5 à pression constante (1500 kPa) ; les points B et B* représentent les croisements azéotropiques.	53
Figure 16 Adsorption du mélange quaternaire N ₂ O-CO ₂ -CH ₄ -N ₂ sur le CuBTC à 297 K	64
Figure 17 Comparaison de l'adsorption dans le mélange quaternaire et dans les gaz purs ; ceci illustre la compétition moléculaire dans la phase coadsorbée	65

Figure 18 Analyse de la compétition moléculaire dans le mélange quaternaire : variation de La pression partielle de CH ₄ tout en fixant celle des autres composants à 50 kPa chacune.	66
Figure 19 Adsorption des mélanges binaires N ₂ /H ₂ et CO ₂ /H ₂ sur le CuBTC à 297 K et 1000 kPa.....	84
Figure 20 Adsorption du mélange binaire CO ₂ /H ₂ sur le CuBTC à 297 K et 1000 kPa.	84
Tableau 1 Principaux types de processus de séparation	3

1. Introduction

1.1 Contexte de l'étude

Les processus de séparation sont omniprésents dans la plupart des industries chimiques, de raffinage du pétrole, ou encore de traitement de matériaux. En effet, dans ces industries, les produits désirés sont, en général, obtenus en séparant ou en purifiant des mélanges réactionnels, comme l'illustre la figure 1.

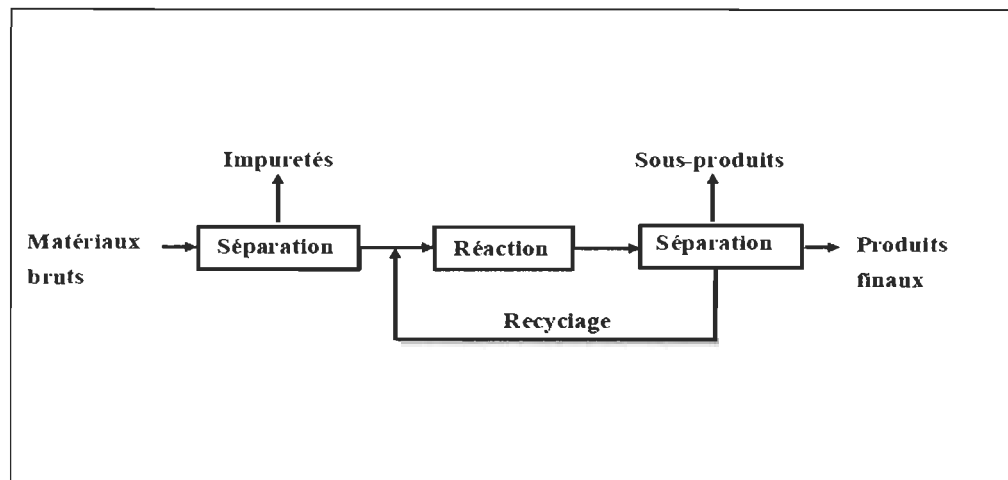


Figure 1 Disposition typique d'une usine chimique (Adapté de la référence¹)

De façon plus concrète, on peut citer l'exemple de la production d'hydrogène par reformage du gaz naturel^{3,4}, où la réaction produit un mélange, certes riche en hydrogène, mais contenant des impuretés comme le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone, etc. C'est aussi le cas de l'industrie pétrolière où l'on fait recours souvent à la séparation benzène/essence, alcanes/alcènes en vue d'obtenir une certaine pureté du produit⁵. On peut également citer la production de biométhane à partir du biogaz résultant de la décomposition des déchets.

Les industries précédemment citées, consacrent 40%-70% de leurs capitaux et de leurs coûts opérationnels à la séparation¹. Par ailleurs, les processus de séparation consomment 45-55% (figure 2) de l'énergie totale dépensée dans le secteur industriel².

D'autre part, il est clairement prouvé que la production énergétique industrielle à base de combustibles fossiles est une des principales sources anthropogéniques d'émission des gaz à effet de serre (CO₂, N₂O, etc.) dans l'atmosphère. Ces derniers sont la cause de graves dommages environnementaux tels que le dérèglement et le réchauffement climatiques. Il résulte de toutes ces observations que l'amélioration des technologies de séparation est cruciale pour l'efficacité énergétique et la productivité de ces industries⁵.

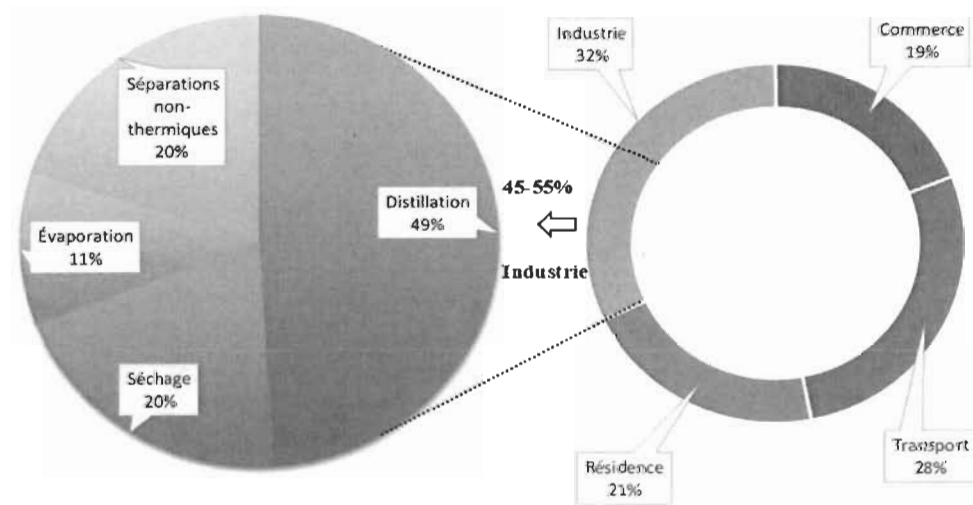


Figure 2 Répartition de la consommation énergétique aux USA en 2013²

De plus, les technologies efficaces de séparation permettront d'atténuer l'impact environnemental des émissions des gaz à effet de serre de deux façons. D'abord, la réduction de la consommation énergétique permettra de diminuer, de facto, la quantité de gaz à effet de serre. Plus encore, ces mêmes technologies de séparation peuvent être directement employées pour la séquestration et la capture des gaz à effet de serre⁶.

Tous ces éléments soulignent la nécessité de poursuivre les recherches dans l'amélioration et la mise en place des technologies efficaces de séparation.

Plusieurs technologies de séparation industrielle sont bien établies et largement utilisées. Elles peuvent être classées en deux grands groupes⁵ (Tableau 1) :

- Séparation directe, où les composants sont isolés seulement à partir de leurs propriétés intrinsèques.
- Séparation assistée, où les composants sont séparés grâce à l'utilisation d'un milieu externe. Dans ce cas, la performance du processus de séparation peut être démultipliée par un choix adéquat du milieu externe.

Tableau 1 Principaux types de processus de séparation

Technologies de séparation	Type de séparation	Energie	Statut
Distillation : sépare les composants d'un mélange vaporisable en se basant sur leurs différents points d'ébullition	Directe	Élevée	Établi
Evaporation : sépare les solutés non volatiles des solvants vaporisables	Directe	Élevée	Établi
Extraction : sépare les composants en exploitant leurs différences de solubilité dans un solvant	Assistée	Moyenne	Établi
Absorption : sépare les composants d'un mélange en se basant sur leurs différences de réactivité vis-à-vis d'un solvant	Assistée	Moyenne	Établi
Adsorption : utilise la différence d'affinité de la surface d'un matériau pour les composants d'un mélange pour les séparer	Assistée	Moyenne	Établi
Membranes : sépare les composants d'un mélange à partir de leurs différences de perméabilité à travers la membrane	Assistée	Faible	Émergent

Le choix d'une technologie de séparation repose essentiellement sur son coût. Ce dernier est composé en majorité du coût énergétique et de l'équipement. Bien que la distillation soit de loin la technique de séparation la plus utilisée dans les industries chimiques et pétrochimiques, à cause notamment de sa simplicité de mise en place, elle est extrêmement énergivore. En effet, sa consommation énergétique représente environ 49% de la dépense totale d'énergie des séparations industrielles². D'autre part, des technologies de séparation comme l'adsorption ou les membranes consomment à peine 10% de l'énergie dépensée par la distillation, soit moins de 5% des consommations énergétiques des séparations industrielles⁵. Cependant, on est loin d'une utilisation généralisée des technologies à faible consommation d'énergie dans les séparations industrielles, notamment à cause du coût lié à leur implémentation. Par exemple, à part les secteurs de production d'hydrogène à grande échelle par reformage du méthane ou la production d'oxygène à moyenne échelle à partir de l'air où les technologies de séparation basées sur l'adsorption représentent l'état de l'art⁷, les technologies à faible consommation d'énergie ont encore des preuves à faire en matière de séparation industrielle. Néanmoins, contrairement à la distillation, ces technologies ont un avantage majeur : l'utilisation d'un milieu externe, c'est-à-dire le solvant pour l'absorption ou un matériau adsorbant dans le cas de l'adsorption. Les technologies à faible consommation d'énergie peuvent être optimisées afin d'augmenter l'efficacité du processus de séparation et ainsi réduire le coût de l'équipement. Cette observation est d'autant plus vraie dans le cas de l'adsorption, dans la mesure où les connaissances avancées en chimie de synthèse de matériaux microporeux permettent de fabriquer des matériaux possédant des capacités de séparation (ou sélectivité) très élevées. C'est d'ailleurs pour cette raison que cette étude doctorale porte sur l'étude expérimentale et théorique de la séparation par adsorption en vue de faire avancer la connaissance des mécanismes mis en jeu. Ces connaissances permettront aux chimistes d'être plus efficaces en matière de synthèse d'adsorbants à fortes potentialités pour la séparation des gaz.

1.2 Revue de littérature

D'intenses efforts de recherche ont été consentis depuis quelques décennies dans le domaine de l'adsorption, que ce soit sur le plan technologique ou sur le plan purement fondamental. Il en a résulté beaucoup d'avancées dans le domaine technologique, en témoigne le nombre impressionnant de brevets d'invention (environ 200/année; soit plus de 3000 brevets entre 1980 et 2000) reliés aux technologies de séparation par adsorption depuis 1980^{3, 8, 9}. Sur le plan technologique, les avancées concernent notamment le développement et l'amélioration des processus d'adsorption^{10, 11}. Ceci est possible grâce à la grande flexibilité de la conception des processus cycliques d'adsorption. Plus encore, plusieurs études sur la simulation et l'optimisation des systèmes de séparation par adsorption ont montré la possibilité de combiner différents cycles d'adsorption selon les matériaux disponibles en vue d'obtenir la qualité et l'efficacité de séparation désirées^{7, 12-16}. Toutes ces études ont permis de faire des processus d'adsorption l'état de l'art dans les domaines comme la production à grande échelle d'hydrogène par le reformage du méthane^{3, 8} et la production, à moyenne échelle, de l'oxygène à partir de l'air^{3, 7}. En parallèle, le développement de nouveaux matériaux adsorbants microporeux a connu une avancée spectaculaire¹⁷⁻²³. En effet, à côté des adsorbants traditionnellement utilisés comme les zéolites, les silices et le charbon, de nouvelles classes d'adsorbants sont entrées en scène. C'est le cas des composés organométalliques²⁴⁻³⁰ (MOF: Metal-Organic Framework), dont la structure est formée de ligands organiques associés à des centres métalliques. Yaghi^{31, 32} fut le premier à montrer le potentiel d'adsorption de ces matériaux à grande surface spécifique. De plus, ces matériaux ont été testés avec succès dans la séparation de plusieurs mélanges gazeux, notamment le CH₄/CO₂^{33, 34} encore le H₂/CO₂^{35, 36}. Le principal avantage des MOFs par rapport aux adsorbants traditionnels est le contrôle des propriétés de ces matériaux³⁷. En effet, en variant les ligands et/ou les centres métalliques, on peut contrôler la surface spécifique et les sites d'interaction avec les molécules gazeuses. De ce fait, la conception minutieuse des MOFs, permet de contrôler leur sélectivité. En d'autres termes, les MOFs représentent la classe 'idéale' d'adsorbants pour la séparation des mélanges gazeux. En plus de posséder une grande sélectivité, l'adsorbant idéal doit être chimiquement et thermiquement stables, et

capable de résister à plusieurs cycles d'adsorption-désorption^{8, 38}. De plus, il doit être disponible à moindre coût et facile à régénérer.

1.3 Problématique

Malgré les avancées technologiques et le développement de nouvelles classes de matériaux adsorbants, l'extension des processus d'adsorption à d'autres domaines comme la séparation et la purification du biogaz (CH_4/CO_2) et d'hydrocarbures (alcane/alcène, etc.), par exemple, se heurte encore à des difficultés. Les principaux facteurs entravant le déploiement généralisé de l'adsorption dans le secteur de la séparation, sont notamment, le coût élevé de production des nouveaux matériaux adsorbants, ainsi que la sélectivité insatisfaisante des adsorbants disponibles, pour certains mélanges. Cette situation est due, notamment dans le cas de la sélectivité, au manque de connaissance approfondie des mécanismes d'adsorption de mélanges gazeux⁸. Une telle connaissance permettrait de concevoir des matériaux adsorbants 'sur mesure' possédant, entre autres, une sélectivité 'quasi-infinie' nécessaire à l'obtention d'une grande pureté de produits à moindre coût. La principale façon d'obtenir cette connaissance est de disposer de données expérimentales extensives et précises sur l'adsorption des mélanges gazeux^{8, 39, 40}. Ces données expérimentales sont incontournables pour valider les modèles moléculaires dont les récents progrès permettent d'affiner d'avantage la connaissance des mécanismes mis en jeu dans l'adsorption des mélanges gazeux.

Un survol de la littérature montre qu'il y a une pléthore de données expérimentales sur l'adsorption des gaz purs tandis que celles des mélanges gazeux sont moins nombreuses, et souvent disparates^{8, 40}. Parmi les données expérimentales sur l'adsorption des mélanges gazeux, seuls les mélanges binaires, quoique non extensifs, sont les plus représentés. Les données d'adsorption des mélanges ternaires et quaternaires sont rares dans la littérature. En effet, il est beaucoup plus facile de réaliser des mesures d'adsorption des gaz purs que celles des mélanges gazeux. La mesure de l'adsorption des mélanges gazeux requiert beaucoup d'efforts et de temps, contrairement à celle des gaz purs. Ce problème est essentiellement dû à la nécessité de mesurer, en plus des paramètres des systèmes à un composant (Pression,

Température), la composition de la phase gazeuse. Cela requiert une rigueur absolue dans la conception de tels systèmes de mesure. Par ailleurs, il faut y ajouter la difficulté à contrôler les conditions d'équilibre en utilisant, dans le cas des mélanges, les méthodes développées pour la mesure de l'adsorption des gaz purs. Pour y remédier, la technique d'échange d'isotopes (IET⁴¹ : Isotope Exchange Technique) a été proposée. Cette dernière permet de contrôler précisément les conditions d'équilibre (pression, composition) au cours d'une expérience complètement isothermale. Le principal handicap de l'utilisation généralisée de la méthode IET est la nécessité d'utiliser des isotopes qui peuvent être très coûteux, dans la plupart des cas. Il y a donc une nécessité d'améliorer les méthodes de mesure d'adsorption des mélanges et, dans une certaine mesure, le choix des conditions expérimentales.

Plusieurs modèles ont été élaborés pour décrire le comportement des systèmes d'adsorption. Dans le cas de l'adsorption des composants purs, un vaste choix de modèles existe pour corréliser les données expérimentales et en extraire des paramètres utiles pour décrire le comportement thermodynamique du système⁴⁰. Cependant, dans le cas de l'adsorption des mélanges, il est toujours difficile de rationaliser la validité, des innombrables modèles existants, à prédire l'adsorption d'un mélange donné sur un adsorbant quelconque. Il y a donc un besoin de tester systématiquement la capacité des modèles d'adsorption de mélanges à partir de données expérimentales consistantes et précises. Cette observation est d'autant plus vraie qu'un modèle doit être précis à $\pm 5\%$, pour optimiser (a priori) un système de séparation par adsorption⁸.

1.4 Objectifs et Structure de la thèse

Le principal objectif de cette thèse est de contribuer à améliorer la connaissance des mécanismes d'adsorption des mélanges gazeux, par l'entremise de données expérimentales authentiques et consistantes. En effet, la plupart des travaux de recherche sur la séparation par adsorption porte sur le développement des modèles d'isothermes d'adsorption, l'optimisation et le développement des processus de PSA, ou encore le développement de nouveaux matériaux adsorbants. Tous les efforts consentis dans chacun de ses aspects ont permis de faire avancer considérablement ce vaste domaine de recherche. Néanmoins, le manque de données expérimentales,

nécessaires pour la compréhension approfondie des interactions entre l'adsorbant et le mélange gazeux, constitue un handicap à la fois pour la validation des modèles d'adsorption et l'amélioration de la performance des systèmes PSA. De plus, les données expérimentales, ainsi que leur interprétation adéquate sont nécessaires pour la synthèse de nouveaux matériaux plus performants. Toutes ces raisons justifient le choix du sujet et de l'angle de recherche de cette étude doctorale.

Pour cette étude, deux adsorbants de la famille des composés organométalliques (MOF : Metal-Organic Framework) sont choisis (MOF-5 et le CuBTC), à cause de leurs caractérisations suffisamment avancées. Concernant les gaz, les mesures expérimentales ont été réalisées sur des mélanges binaires, ternaires et quaternaires constitués de CO₂, CH₄, N₂, H₂ et N₂O, à cause de leur intérêt industriel, notamment dans la séparation et la purification du biogaz ainsi que dans la capture du CO₂. La technique d'échange d'isotopes (IET) et la méthode volumétrique sont les deux méthodes adoptées pour réaliser les mesures expérimentales de l'adsorption des mélanges gazeux. Une attention particulière a été accordée à l'étude du comportement de la sélectivité dans les différentes conditions de pression et de composition. D'autre part, l'étude systématique de la fiabilité des modèles d'adsorption populaires (Langmuir, Toth, l'équation d'état de Van Der Waals et le IAST) a été effectuée. Plus encore, l'étude des critères de sélection d'adsorbants a été réalisée dans ce travail.

Dans le chapitre 2, intitulé, ***Concepts de l'adsorption***, les généralités sur la théorie de l'adsorption sont présentées. Tous les modèles théoriques, les matériaux adsorbants ainsi que le protocole expérimental et les outils d'analyse utilisés dans cette thèse y sont présentés en détail. Le chapitre 3, présente les articles publiés ou soumis en vue d'une publication au cours de ce travail de recherche. La section 3.1 intitulée : ***Données expérimentales de référence de l'adsorption des mélanges binaires et ternaires constitués de CO₂, CH₄ et N₂ sur le MOF-5***, présente les résultats exclusifs de l'adsorption des mélanges binaires et ternaires sur le MOF-5, à partir de deux méthodes de mesures différentes : IET et la méthode volumétrique prédictive. Ensuite, la capacité du modèle IAST à décrire les données expérimentales a été soigneusement étudiée. De plus, une étude du comportement de la sélectivité en fonction des conditions thermodynamiques des mélanges ainsi que du phénomène d'azéotropie a été effectuée. Dans la section 3.2, intitulée : ***Séparation et purification de l'hydrogène***

par adsorption : Mesures expérimentales et modélisation des isothermes d'adsorption des mélanges ternaires $CO_2-CH_4-H_2$ et $CO_2-N_2-H_2$ sur le MOF-5 et le CuBTC, une étude comparative du comportement des systèmes d'adsorption de deux mélanges ternaires sur le MOF-5 et le CuBTC est présentée. L'analyse du phénomène d'azéotropie, mentionné dans la section précédente, a été effectuée à partir d'une étude systématique sur le comportement de la sélectivité des deux matériaux. Enfin, le comportement de trois modèles d'adsorption (Toth, Langmuir, IAST) est étudié dans le cadre de la prédiction des données expérimentales. La section 3.3, intitulée : *Étude de l'adsorption compétitive dans le mélange quaternaire $N_2O-CO_2-CH_4-N_2$ sur le CuBTC*, analyse en détail l'origine de la compétition moléculaire dans la phase adsorbée. L'étude se base sur des données expérimentales consistantes collectées sur les dispositifs de mesure développés dans notre laboratoire. L'analyse est effectuée en fixant la composition du mélange d'une part, et d'autre part, en fixant les pressions partielles de trois composants tout en variant celle du quatrième composant. De plus, comme dans les autres chapitres, une étude systématique du comportement des modèles d'adsorption est réalisée. Plus encore, pour la première fois à notre connaissance, les résultats des simulations moléculaires sur l'adsorption des composants purs sont combinés avec les résultats expérimentaux sur l'adsorption des mélanges afin d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes de compétition moléculaire dans la phase adsorbée. Par ailleurs, l'étude des paramètres de sélection des adsorbants a été réalisée dans cette section. La section 3.4, intitulée : *Étude systématique de l'adsorption absolue et en excès des mélanges binaires H_2/N_2 et H_2/CO_2 sur le CuBTC*, présente une étude comparative des propriétés thermodynamiques des systèmes d'adsorption selon que l'on considère l'adsorption absolue ou en excès. Cette étude originale, la première à notre connaissance sur l'adsorption des mélanges, permet d'estimer les différences de grandeur de propriétés absolues et en excès à partir de données expérimentales sur l'adsorption des mélanges H_2/N_2 et H_2/CO_2 sur le CuBTC. En définitive cet article permet de lever toute ambiguïté sur la possibilité de comparer les performances des adsorbants obtenues en adoptant l'adsorption absolue ou en excès. Le chapitre 4 conclut ce travail et présente les perspectives à envisager en vue de faire avancer d'avantage ce domaine de recherche.

2 Concepts de l'adsorption

2.1 Technologies de séparation par adsorption

La séparation par adsorption est basée, en général, sur la différence d'affinité d'un adsorbant pour les constituants d'un mélange. Cela se traduit par une différence de quantités adsorbées des constituants à l'équilibre. Néanmoins, la différence de vitesse d'adsorption peut être aussi exploitée pour séparer les constituants d'un mélange possédant des quantités adsorbées similaires à l'équilibre. Enfin, la séparation par adsorption peut être également basée sur l'effet d'exclusion de certaines molécules dont les dimensions sont supérieures à la taille des pores de l'adsorbants.

Les technologies de séparation basées sur l'adsorption peuvent être regroupées en deux catégories génériques : l'adsorption par inversion de pression (**PSA** : Pressure Swing Adsorption) et l'adsorption par inversion de température (**TSA** : Temperature Swing Adsorption). Dans les processus PSA, un ensemble de cycles d'adsorption-désorption est mis en place afin d'obtenir un certain degré de pureté. L'adsorption a lieu à haute pression, tandis que la désorption se produit en diminuant la pression à 1 bar autour de l'adsorbant. Selon les domaines de pression, on distingue plusieurs variantes de PSA.

On peut citer :

- Adsorption par inversion de vide (**VSA** : Vacuum Swing Adsorption), où l'adsorption a lieu à des pressions avoisinant la pression atmosphérique, tandis que la désorption se produit, en général, sous vide ou à des pressions subatmosphériques
- Adsorption par inversion de pression et de vide (**PVSA** : Pressure Vacuum Swing Adsorption), où la pression d'adsorption se situe au-delà de la pression atmosphérique tandis que la pression de désorption est subatmosphérique.

Différentes variantes existent encore selon la durée des cycles d'adsorption-désorption mis en place. En revanche, l'adsorption, dans le TSA, se produit à basse température alors que la désorption a lieu en chauffant l'adsorbant. Généralement, le PSA est utilisé pour les séparations globales des composants d'un mélange, alors que la purification de gaz se fait le plus souvent avec le TSA.

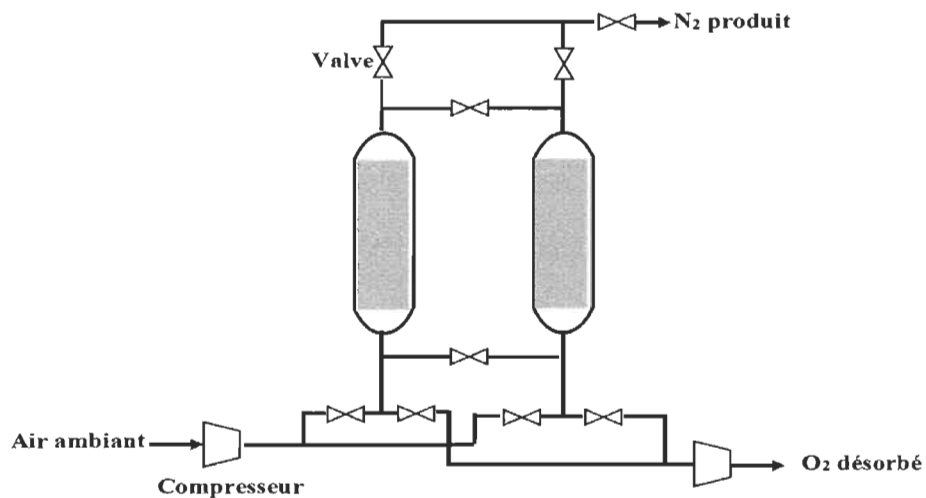


Figure 3 Schéma d'un système PSA à deux colonnes pour la séparation de l'oxygène et de l'azote à partir de l'air

Dans les deux cas (PSA, TSA), l'équipement est essentiellement constitué d'enceintes parallèles remplies d'adsorbants (adsorbants) et interconnectées par un système de vannes automatiques (figure 3). Un nombre d'étapes (adsorption, désorption, pressurisation, etc.) sont choisies et agencées de façon cyclique de sorte que tous les adsorbants suivent le même cycle pendant tout le processus, sans pour autant être nécessairement à la même étape à un instant quelconque. Le nombre de cycles dépend de plusieurs facteurs, dont la sélectivité du matériau adsorbant utilisé. Bien que l'on puisse varier plusieurs paramètres dans l'optimisation des systèmes d'adsorption, il

s'avère que le développement de matériaux adsorbants possédant une sélectivité quasi-infinie reste la solution idéale en vue d'augmenter l'efficacité globale du processus.

2.2 Approches théoriques

L'adsorption peut être définie comme l'accumulation des molécules d'un fluide (**adsorbé**) sur la surface d'un solide (**adsorbant**), causée par les forces d'interactions de type Van der Waals : **Keesom, Debye et London**.

Les forces de Keesom sont essentiellement dues aux interactions électrostatiques entre dipôles, quadripôles ou multipôles permanents, conduisant généralement à leurs alignements. Les forces de Debye s'exercent entre dipôles permanents et dipôles induits. En effet, le champ électrique des dipôles permanents crée une distorsion du nuage électronique des molécules neutres voisines, provoquant leur polarisation. Il se crée donc une interaction entre le moment permanent du dipôle et le moment induit de la molécule initialement apolaire. La troisième contribution aux forces de Van der Waals, et la plus importante, regroupe les forces de dispersion de London. Ces forces sont essentiellement dues aux interactions entre les moments dipolaires instantanés et induits de molécules apolaires. En effet, la notion de moment dipolaire n'est qu'une question de moyenne dans le temps. Ainsi les molécules dites polaires possèdent des moments moyens non nuls dans le temps. En revanche, les molécules apolaires (moments moyens nuls), possèdent quand même des moments dipolaires instantanés non nuls, à cause des fluctuations dans leur nuage électronique. Le champ électrique produit par ces dipôles instantanés crée un moment dipolaire induit dans les molécules voisines. Puisque les forces de dispersion de London existent dans toutes les molécules, elles constituent la plus grande contribution aux forces de Van der Waals. L'énergie potentielle d'attraction de van der Waals, entre deux molécules, s'obtient de la façon suivante :

$$V_{vdw} = -\frac{K_A}{r^6} \quad (1), \text{ où } r \text{ est la distance intermoléculaire.}$$

Cependant, lorsque deux molécules se rapprochent de trop, il se crée une répulsion entre elles, due au chevauchement des nuages électroniques. Le potentiel de répulsion, ou énergie de Pauli, varie selon une loi en $1/r^{12}$:

$$V_{rep} = \frac{K_R}{r^{12}} \quad (2)$$

Ainsi, l'énergie d'interaction totale entre deux molécules peut être représentée par le potentiel de Lennard Jones, qui est une somme des forces attractives et répulsives :

$$V_{Tot} = \frac{K_R}{r^{12}} - \frac{K_A}{r^6} \quad (3)$$

La figure 4 illustre la variation de l'énergie potentielle entre deux molécules (ou atomes) en fonction de la distance les séparant. Il faut noter que le potentiel d'interaction, représenté à la figure 4 est le même, par nature, qu'on soit dans une même phase ou l'interface de deux phases. Néanmoins, quand l'adsorption se produit, la profondeur du puits de potentiel (U) entre les molécules (ou atomes) de l'adsorbant et de l'adsorbant est beaucoup plus élevée qu'en phase gazeuse. Plus, la profondeur du puits de potentiel est élevée, plus grande est l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbant. En général, la structure cristallographique de l'adsorbant, les propriétés électroniques telle que la polarisabilité, les moment dipolaires et multipolaires ont une grande influence sur le potentiel d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbant.

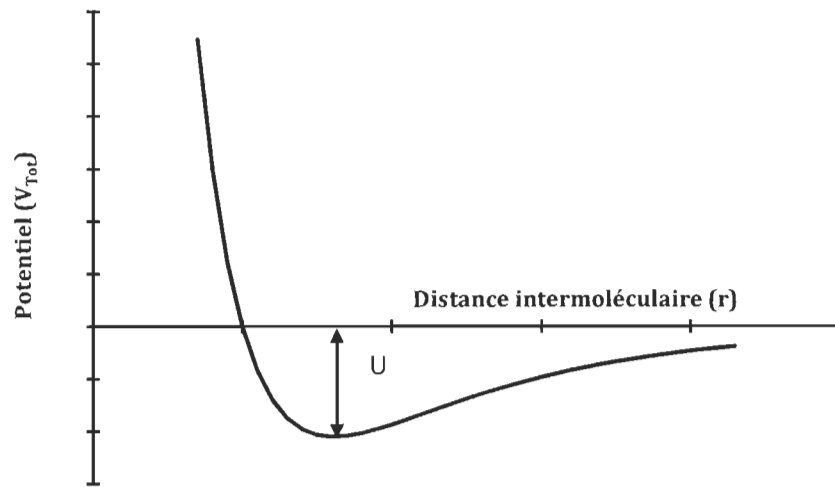


Figure 4 Potentiel d'interaction entre deux molécules en fonction de la distance les séparant

La théorie de l'adsorption, telle que présentée jusqu'ici, est insuffisante pour calculer la quantité d'adsorbant accumulée sur la surface de l'adsorbant. Pour arriver à cette fin, le potentiel d'interaction présenté dans cette section est, généralement, incorporé dans les équations fondamentales de Physique statistique ou de Mécanique quantique afin

de déterminer les propriétés macroscopiques du système d'adsorption. Plusieurs techniques sont utilisées pour résoudre ces équations, notamment la méthode **Monte-Carlo** et la fonctionnelle de densité (**DFT** : Density Functional Theory). L'application de ces approches de modélisation moléculaire dans le domaine de l'adsorption a connu un franc succès notamment dans la prédiction des isothermes d'adsorption de gaz purs, le calcul de la chaleur isostérique d'adsorption ainsi que l'identification du profil de densité de l'adsorbat dans les pores^{42, 43}. La méthode Monte-Carlo et le DFT permettent également d'identifier les sites préférentiels d'adsorption^{44, 45}. Une telle information est inaccessible aux techniques volumétrique et gravimétriques utilisées pour collecter les données expérimentales sur l'adsorption. Le domaine de l'adsorption des mélanges n'est pas du reste, quant à l'application des méthodes Monte-Carlo et DFT. En effet, ces méthodes sont utilisées pour prédire l'isotherme d'adsorption des mélanges ainsi que la sélectivité^{42, 46, 47}. Les deux inconvénients majeurs de ces méthodes résident dans le temps élevé de calcul (de l'ordre de plusieurs heures à quelques jours) et l'impossibilité d'affirmer la fiabilité de leur prédiction en l'absence de données expérimentales. Ce dernier point est l'une des motivations du choix de l'orientation du travail présenté dans cette thèse, c'est-à-dire mettre plus d'accent sur la production des données expérimentales fiables sur l'adsorption des mélanges gazeux ainsi que le choix de conditions expérimentales capables de fournir des informations sur les mécanismes d'adsorption des mélanges. Ces données constitueront donc une référence pour les simulations moléculaires de l'adsorption des mélanges.

2.3 Thermodynamiques de l'adsorption

2.3.1 Fondements

La thermodynamique demeure la discipline de choix pour étudier les propriétés macroscopiques de l'adsorption. Son application à l'adsorption a été discutée en détail par Terrell Hill⁴⁸. Trois hypothèses essentielles sont à la base du développement des équations thermodynamiques de l'adsorption :

- *Inertie thermodynamique de l'adsorbant*

Les changements des propriétés thermodynamiques de l'adsorbant sont supposés négligeables par rapport à ceux de l'adsorbat au cours du processus d'adsorption.

- ***Invariance de la surface de l'adsorbant***

La surface de l'adsorbant est supposée invariante par rapport à la température. De plus, elle est supposée indépendante de la nature des adsorbats.

- **Application de la définition de l'adsorption par Gibbs**

Pour contourner le problème d'inhomogénéité de la densité du fluide dans le système d'adsorption, Gibbs proposa, dans ses traités, de considérer les propriétés de la phase gazeuse comme inchangées jusqu'à une surface imaginaire, appelée surface de Gibbs, où les propriétés de la phase adsorbée sont uniformes. Cette phase adsorbée 'à deux dimensions' est régie par la relation thermodynamique fondamentale suivante :

$$dU = TdS - \Pi dA + \sum \mu_i dn_i \quad (4)$$

où U est l'énergie totale, T la température, Π la pression d'étalement, S l'entropie, A la surface de l'adsorbant, μ_i et n_i sont respectivement le potentiel chimique et la quantité adsorbée du composant i, respectivement.

L'équation 4 est similaire à la relation thermodynamique fondamentale des fluides, mais la pression du fluide est remplacée par la pression d'étalement de l'adsorbat, et le volume est remplacé par la surface de l'adsorbant. La pression d'étalement joue donc un rôle fondamental dans la description thermodynamique de la phase adsorbée. Malheureusement, à ce jour, il n'y a aucune technique expérimentale pour mesurer la pression d'étalement^{40, 49}. Néanmoins, elle reste une grandeur thermodynamique fondamentale définie par la relation suivante :

$$\Pi = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S, n_i} \quad (5)$$

Les autres grandeurs thermodynamiques peuvent être également dérivées par analogie à leurs définitions dans la relation des fluides. Ainsi, la variation de l'énergie libre de Gibbs de la phase adsorbée peut s'écrire :

$$dG = SdT + Ad\Pi + \sum \mu_i dn_i \quad (6)$$

En utilisant la relation d'Euler, on obtient facilement la relation de Gibbs-Duhem :

$$-Ad\Pi + \sum n_i d\mu_i = 0 \quad (7)$$

L'équation (7) a deux applications essentielles dans les études expérimentales d'adsorption. D'une part, elle permet de calculer la pression d'étalement (Π) de

l'adsorbat. En utilisant l'équilibre des phases ($\mu_i(\text{adsorbat}) = \mu_i(\text{gaz})$) et la définition du potentiel chimique des fluides, la pression d'étalement d'un adsorbat à un seul composant, à température constante, peut s'écrire :

$$\frac{A\Pi}{RT} = \int_0^P \frac{n}{P} dP \quad (8),$$

où n est la quantité adsorbée et P la pression de la phase gazeuse

D'autre part, l'équation (7) permet de vérifier la consistance thermodynamique des données expérimentales d'adsorption des mélanges. En effet, en se basant sur le fait que la valeur d'une fonction d'état thermodynamique ne dépend pas du chemin utilisé pour la calculer, l'intégration de l'équation (7) le long d'un contour fermé doit être nulle. A cause des erreurs expérimentales, il est évident qu'une telle intégration réalisée à partir des données expérimentales ne peut pas être strictement nulle. Cependant, sa déviation relative par rapport à zéro est une indication du degré de consistance thermodynamique des résultats expérimentaux. De plus amples détails sur les tests de consistance thermodynamique sont présentés dans l'article 1 (section 2.3.3).

La règle des phases du système fluide-adsorbat s'écrit généralement de la façon suivante :

$$d = c - p + 3 \quad (9)$$

où d est le nombre de degré de libertés du système, c le nombre de composants et p le nombre de phases.

Dans l'équation (9), l'adsorbant n'est considéré ni comme un composant (à cause de son inertie thermodynamique), ni comme une phase. Quand on compare cette relation (équation 9) avec la règle des phases utilisée pour les fluides classiques, on peut remarquer que la constante après la variable p est 3, au lieu de 2 dans le cas des fluides. Ceci est dû à l'existence d'une variable intensive additionnelle dans la phase adsorbée (pression d'étalement Π). A partir de l'équation (9), on peut facilement remarquer que l'adsorption d'un gaz pur possède deux degrés de libertés (1-2+3). Cela signifie qu'en fixant la température, par exemple, on peut toujours faire varier la pression, et ainsi la quantité adsorbée par exemple. Dans le cas d'un mélange binaire, on obtient trois degrés de libertés (2-2+3). En d'autres termes, toutes les grandeurs thermodynamiques

d'un système adsorbant-adsorbat binaire peuvent être décrites en fixant trois variables, comme par exemple, la pression, la température et la composition de la phase gazeuse.

2.3.2 Adsorption absolue-adsorption en excès

Malgré la force de la formulation thermodynamique de l'adsorption, il n'existe aucun moyen de localiser avec exactitude la surface de Gibbs. Pour pallier cette défaillance, deux concepts sont généralement utilisés dans la littérature selon le positionnement de la surface de Gibbs : l'adsorption absolue et l'adsorption en excès.

Dans l'adsorption absolue, la phase adsorbée est constituée de tout le réseau poreux de l'adsorbant, tandis que dans l'adsorption en excès la surface de Gibbs est située sur la surface de l'adsorbant. Sur le plan expérimental, les propriétés de l'adsorbat définies dans le cadre de l'adsorption en excès peuvent être mesurées sans ambiguïté, contrairement à l'adsorption absolue. En effet, en utilisant un gaz non adsorbé (hélium par exemple à température ambiante), on peut déterminer facilement le volume disponible au fluide en présence de l'adsorbant et calculer la quantité adsorbée (en excès) sur la surface du matériau. En revanche, dans le cas de l'adsorption absolue, il est difficile expérimentalement de localiser l'étendue (le volume) des pores. Toutefois, il faut noter qu'il existe toujours dans le domaine de l'adsorption, un débat quant à savoir laquelle de l'adsorption en excès et de l'adsorption absolue représente la véritable définition de l'adsorption. Une conversion de l'adsorption en excès (n_{ex}) vers l'adsorption absolue (n_a) se fait généralement par le truchement du volume poreux v_p mesuré à partir de l'adsorption de l'azote à 77 K sur le matériau :

$$n_a = n_{ex} + \rho v_p \quad (10) \quad , \rho \text{ étant la densité de la phase gazeuse en équilibre avec l'adsorbat.}$$

L'article 4 (section 3.5) présente en détail une étude comparative de l'adsorption absolue et de l'adsorption en excès dans le cas du CuBTC.

2.3.3 Isothermes d'adsorption

La principale propriété thermodynamique mesurable d'un système adsorbant-adsorbé est la quantité adsorbée. Cette dernière est souvent exprimée en quantité de matière d'adsorbé par masse d'adsorbant (mol (adsorbé)/kg (adsorbant)).

Dans le reste de ce document, ainsi que les articles 1-3, l'étude est présentée par rapport à l'adsorption en excès. On peut écrire, par exemple, d'après la règle des phases (équation 9), pour un composant pur :

$$n^{\text{ads}} \text{ (mol/kg)} = f(P, T) \quad (11)$$

où n^{ads} est la quantité adsorbée, P la pression et T la température.

A température constante, la quantité adsorbée peut s'écrire de la façon suivante :

$$n^{\text{ads}} \text{ (mol/kg)} = f(P) \quad (12)$$

L'équation (11) est communément appelée **isotherme d'adsorption** d'un composant pur.

Lorsque l'adsorption a lieu à une température inférieure à la température critique de l'adsorbé, l'isotherme est représentée de la façon suivante :

$$n^{\text{ads}} \text{ (mol/kg)} = f(P/P^0) \quad (13)$$

où P^0 représente la pression de saturation du gaz.

La visualisation graphique des isothermes d'adsorption est une étape importante dans l'analyse du comportement du système d'adsorption. Dans le cas de l'adsorption des gaz purs, la quantité adsorbée est représentée en ordonnées et la pression en abscisses d'un système à deux dimensions (figure 5). Les isothermes de différents systèmes adsorbant-adsorbé peuvent être représentées sur un même graphique, facilitant ainsi leur comparaison.

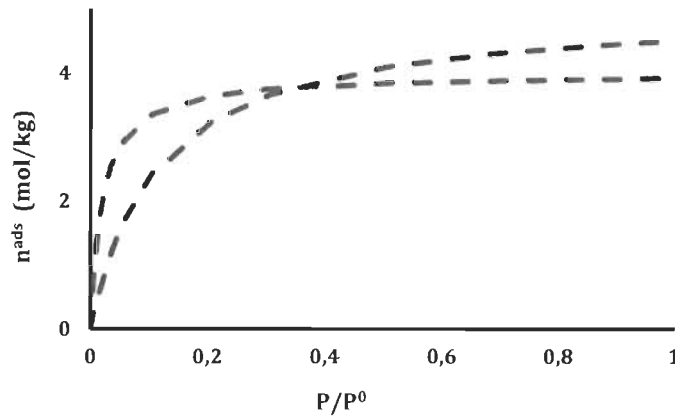


Figure 5 Isothermes d'adsorption du CO₂ sur deux adsorbants distincts à la même température

La situation se complique dans le cas de l'adsorption des mélanges binaires. Une isotherme d'adsorption d'un mélange binaire peut être représentée par l'équation (14). Par exemple, en fixant la température, il reste encore deux degrés de libertés. Pour une meilleure visualisation des données d'adsorption, un diagramme pseudo-planaire est adopté pour les mélanges, en réduisant le nombre de degrés de libertés à un (1).

$$n^{ads,1/2} = f(P, y_i)_T = f(P_1, P_2)_T \quad (14)$$

où $n^{ads,1/2}$ est la quantité adsorbée du composant 1 ou 2, P la pression totale, y_i est la fraction molaire du composant i dans la phase gazeuse, P_i est la pression partielle du composant i dans la phase gazeuse.

2.3.4 Sélectivité

Une étape cruciale, dans l'implémentation de processus de séparation basés sur l'adsorption, est le choix des matériaux adsorbants. Plusieurs propriétés des adsorbants sont mises en avant afin de faire le meilleur choix possible. On peut citer par exemple, la stabilité chimique, thermique et mécanique de l'adsorbant. Cependant, la principale propriété d'un adsorbant affectant sa performance est la sélectivité, c'est-à-dire sa capacité à séparer les composants d'un mélange. La définition standard de la sélectivité est présentée à l'équation (15).

$$S_{1,2} = \frac{x_1 y_2}{y_1 x_2} \quad (15)$$

où x_i et y_i sont respectivement la composition de la phase adsorbée et celle de la phase gazeuse.

Cette définition de la sélectivité sera dénommée, dans le reste du document, la sélectivité à l'équilibre. En effet, d'après l'équation (15), la sélectivité ne dépend que des conditions d'équilibre. Cependant, dans les conditions réelles du PSA, l'adsorbant n'est pas souvent complètement régénéré entre les différents cycles adsorption. Ainsi, la quantité réelle adsorbée entre deux cycles est généralement plus petite que la quantité adsorbée à l'équilibre. Dans ces conditions, la sélectivité d'équilibre (équation 15) ne donne pas toutes les informations sur la capacité réelle de séparation des adsorbants. Une excellente définition de la sélectivité effective a été proposée par Yang et Rege⁵⁰:

$$F_{1,2} = \frac{\Delta q_1}{\Delta q_2} S_{1,2} \quad (16)$$

où Δq_i représente la capacité d'adsorption fonctionnelle du composant i , c'est à dire la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (dans la condition d'intérêt) et la quantité adsorbée dans les conditions de désorption.

L'avantage de l'équation (16) est qu'elle tient compte des quantités réellement adsorbées entre différents cycles d'adsorption. Cette sélectivité sera dénommée *sélectivité opérationnelle* dans la suite du document.

2.3.5 Azéotrope

Dans sa définition originale, un azéotrope est un mélange de deux ou plusieurs liquides qui ne peuvent pas être séparés par simple distillation. En d'autres termes, la distillation d'une azéotrope produit un mélange de vapeurs dont la composition est identique à celle du mélange du liquide initial. De ce fait, la séparation d'un tel mélange est juste impossible et non-rentable.

Malgré toute l'importance du phénomène *d'azéotropie* dans la séparation, rares sont les études d'adsorption qui en font mention. On peut citer l'observation expérimentale d'azéotropes dans l'adsorption des mélanges C_3H_8/CO_2 (figure 6) et C_3H_8/H_2S sur du H-Modernite⁴⁹.

Par sa définition et en utilisant l'équation (15), on peut facilement conclure, dans le cas de mélanges binaires et ternaires, qu'une azéotrope est caractérisée par une sélectivité (d'équilibre) égale à l'unité. En d'autres termes, une azéotrope est caractérisée par l'égalité de fractions molaires des composants dans la phase adsorbée et dans la phase gazeuse ($x_i=y_i$). Dans le cas de mélanges quaternaires, on peut parler de « pseudo-azéotrope », quand une seule sélectivité est égale à l'unité. Plus encore, il peut arriver qu'un seul des composants du mélange respecte la condition d'égalité de fractions molaires dans les phases adsorbée et gazeuse. On parlera dans ce cas, de *croisement azéotropique*. En général, les phénomènes *d'azéotropie* sont observés dans les diagrammes planaires X-Y, c'est-à-dire la représentation de la composition de la phase adsorbée (X) en fonction de celle de la phase gazeuse (Y), ou vice-versa. Le croisement azéotropique correspond à l'intersection de la courbe X-Y avec la droite d'équation $y=x$.

La figure 6b permet d'observer une inversion de l'affinité (sélectivité) de l'adsorbant en fonction de la fraction molaire du propane dans la phase gazeuse. Une telle information, ultra importante, ne pourrait pas être soupçonnée si les mesures s'arrêtaient à 10% près. D'où l'intérêt d'étudier systématiquement les phénomènes *d'azéotropie* ainsi que leurs conséquences pour le système d'adsorption. Cette approche a été adoptée dans cette thèse.

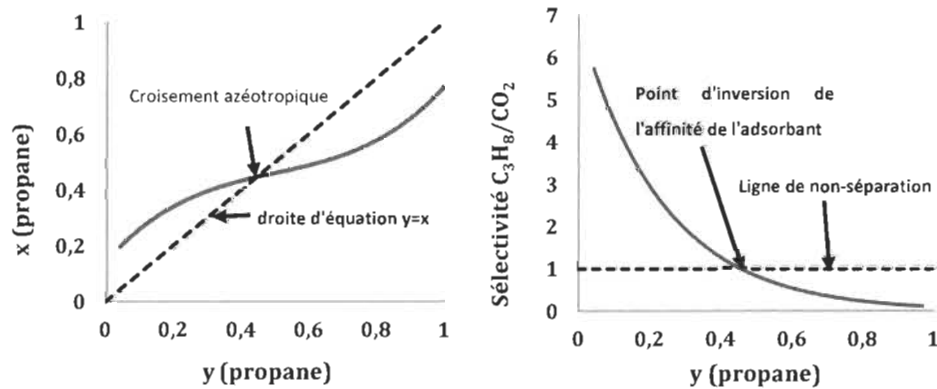


Figure 6 Diagramme x-y de l'adsorption d'un mélange propane/dioxyde de carbone sur un zeolite H-modernite.

2.4 Modèles d'adsorption

La modélisation des isothermes est cruciale pour l'interpolation, l'extrapolation et le calcul des propriétés thermodynamiques du système adsorbat-adsorbant ainsi que la modélisation et la conception des systèmes PSA. En général, les données expérimentales de l'adsorption des composants purs sont corrélées aux expressions mathématiques des modèles d'adsorption. Les paramètres obtenus sont utilisés pour prédire les isothermes d'adsorption des mélanges gazeux. Trois modèles d'adsorption ont retenu notre attention dans ce travail : Langmuir, Toth et Van der Waals. Le choix des modèles de Langmuir et Toth repose avant tout sur leur simplicité ainsi que leur popularité dans le domaine de l'adsorption et l'extension de leur forme analytique pour prédire l'adsorption des mélanges. Le modèle de Van der Waals est choisi pour ses fondements thermodynamiques ainsi que son analogie avec l'équation d'état des gaz. De plus, nous avons choisi la théorie de la solution idéale d'adsorption (IAST : Ideal Adsorption Solution Theory) pour la prédiction de l'adsorption des mélanges gazeux. Le modèle IAST est impressionnant dans la mesure où il peut utiliser n'importe quel type d'isotherme d'adsorption de gaz purs. Dans le cas le plus simple, une extrapolation des données expérimentales est suffisante pour faire fonctionner le modèle IAST.

Il faut noter que nous n'avons pas inclus d'autres modèles d'adsorption dans ce travail par soucis de temps et d'inconsistance de certains d'entre eux. C'est le cas, par exemple, du modèle de Dubinin qui est très utilisé dans le domaine du stockage de gaz par adsorption. Cependant, le modèle de Dubinin est inefficace dans le domaine de la séparation car il ne se réduit pas à la loi d'Henry à basse pression et ne peut donc pas être intégré convenablement au modèle IAST dans la prédiction de l'adsorption des mélanges gazeux. On peut aussi citer les modèles polynômiaux qui permettent de corréler de façon remarquable les données d'adsorption des gaz purs. Cependant l'intégration des modèles polynômiaux au modèle IAST pour le calcul de l'adsorption des mélanges doit être faite avec de beaucoup de précautions, comme indiqué dans l'article 1.

2.4.1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir a été initialement conçu pour décrire l'adsorption (chimique) sur un ensemble de sites localisés, en se basant sur trois hypothèses essentielles :

1. Le nombre de sites d'adsorption est fini sur la surface de l'adsorbant. De plus, chaque molécule d'adsorbant ne peut se localiser que sur un seul de ces sites.
2. La distribution d'énergie des sites d'adsorption est uniforme et il n'existe pas d'interaction entre les molécules adsorbées voisines.
3. Il existe un équilibre dynamique entre la vitesse d'adsorption et de désorption.

Le modèle de Langmuir peut être décrit, mathématiquement, par la relation suivante :

$$n = n_{max} \frac{bP}{1+bP} \quad (17)$$

où n est la quantité adsorbée, n_{max} est la quantité adsorbée à la saturation des sites d'adsorption, b est un paramètre d'interaction adsorbant-adsorbant et P est la pression de la phase gazeuse.

Il n'existe aucune façon de prédire, a priori, les paramètres n_{max} et b . Ces derniers sont obtenus en corrélant les données expérimentales avec l'équation (16). Dans cette thèse, les paramètres des modèles d'adsorption sont obtenus à partir de la méthode des moindres carrés en utilisant l'algorithme de Levenberg-Marquardt.

Markham et Benton ont étendu le champ d'application de l'équation (16) à l'adsorption des mélanges. En utilisant les mêmes hypothèses que le modèle original de Langmuir, ils ont abouti à l'équation suivante, dite « modèle de Langmuir étendu » aux mélanges :

$$n_i = n_{max,i} \frac{b_i P_i}{1 + \sum_1^N b_i P_i} \quad (18)$$

où n_i est la quantité adsorbée du composant i dans le mélange, P_i est la pression partielle du composant i ; les paramètres $n_{max,i}$ et b_i sont obtenus par corrélation des données expérimentales des composants purs à l'équation (16).

2.4.2 Modèle de Toth

Le modèle de Toth a été développé pour « corriger », thermodynamiquement parlant, le modèle Langmuir. En effet, à partir de l'équation de Gibbs (équation 8), Toth a montré que le modèle de Langmuir était thermodynamiquement incorrect⁵¹. Ainsi,

après correction du modèle de Langmuir et extension aux adsorbants hétérogènes, le modèle de Toth est décrit par l'équation suivante :

$$n = n_{max} \frac{bP}{(1+(bP)^m)^{1/m}} \quad (19)$$

où n_{max} est la quantité maximale adsorbée quand la pression P est infinie, b est le paramètre d'interaction adsorbat-adsorbant et m est le paramètre d'hétérogénéité.

L'équation (18) est étendue à l'adsorption des mélanges sous la forme suivante:

$$n_i = n_{max,i} \frac{b_i P_i}{(1+\sum(b_i P_i)^{m_i})^{1/m_i}} \quad (20)$$

où n_i est la quantité adsorbée du composant i dans le mélange, P_i est la pression partielle du composant i ; $b_i, m_i, n_{max,i}$ sont les paramètres de corrélation des données d'adsorption des gaz purs (équation 18).

2.4.3 Équations d'état à deux dimensions

Le modèle d'adsorption à deux dimensions de Van der Waals (2DVdW) pour l'adsorption (équation 21) est calqué exactement sur son homologue des fluides (équation 20) :

$$(P + a\rho^2)(1 - b\rho) = \rho RT \quad (21)$$

$$(\Pi + \alpha\sigma^2)(1 - \beta\sigma) = \sigma RT \quad (22)$$

Naturellement, la pression (P) du fluide est remplacée par la pression d'étalement (Π) de l'adsorbant ; la densité du fluide (ρ) est remplacée par la densité surfacique de l'adsorbant ($\sigma = n/A$), c'est-à-dire la quantité adsorbée par unité de surface.

L'insertion de l'équation (21) dans l'isotherme de Gibbs (équation 8), permet d'obtenir l'expression analytique de l'isotherme d'adsorption dans le modèle 2DVdW :

$$P = \frac{\beta n}{h(1-\beta n)} \exp\left(\frac{\beta}{1-\beta n} + \frac{\alpha n}{RT}\right) \quad (23)$$

où h est la constante d'Henry. De plus amples détails sur l'extension du modèle 2DVdW aux mélanges se trouvent dans l'article 3 (section 3.4).

2.4.4 Théorie de la solution idéale d'adsorption (IAST)

La théorie de la solution idéale adsorption (IAST : Ideal Adsorption Solution Theory), est, sans doute, le modèle thermodynamique le plus utilisé dans la littérature. Elle

permet de prédire l'adsorption des mélanges à partir des données de gaz purs. En traitant l'équilibre d'adsorption comme un système liquide-vapeur, Myers et Prausnitz ont dérivé les équations suivantes⁵² :

$$P\mathbf{y}_i = x_i P_i^0(\Pi) \quad (24)$$

$$\frac{1}{N} = \sum_{i=1}^c \frac{x_i}{n_i^0(\Pi)} \quad (25)$$

où P est la pression de la phase gazeuse, \mathbf{y}_i est la fraction molaire du composant i dans la phase gazeuse, x_i est la fraction molaire du composant i dans la phase adsorbée, c est le nombre de composants dans le mélange, N est la quantité totale adsorbée dans le mélange, $P_i^0(\Pi)$ et $n_i^0(\Pi)$ sont respectivement la pression et la quantité du composant i pur à l'état standard, c'est à dire à la même pression d'étalement (Π) que le mélange.

Les équations (24) et (25) montrent que la pression d'étalement (Π) du mélange est la variable fondamentale dans le modèle IAST. En combinant l'équation (24) avec l'isotherme de Gibbs (équation 8), on peut facilement trouver la pression d'étalement du mélange, à partir de la méthode de Newton. D'une façon générale, l'équation (24) est transformée sous la forme suivante :

$$F(\Pi) = \mathbf{1} - \sum_{i=1}^N \frac{P\mathbf{y}_i}{P_i^0(\Pi)} = \mathbf{0} \quad (26)$$

La résolution de l'équation (25) est compliquée par le fait que $P_i^0(\Pi)$ n'a pas, généralement, une expression analytique dans la plupart des modèles d'adsorption. Ce dernier est calculé itérativement grâce à la méthode de Newton-Raphson, en utilisant l'équation de Gibbs (équation 8)⁵³. Pour réduire le temps de calcul induit par l'implémentation précédente, dans cette thèse, la boucle interne $P_i^0(\Pi)$ a été remplacée par une simple fonction polynomiale $P_i^0(\Pi)$ calculée à partir des isothermes des composants purs. Le gain de temps par l'utilisation de cette approche est énorme. Les précautions prises pour assurer le bon fonctionnement de notre implémentation se trouvent dans l'article 1 (section 3.2).

2.5 Techniques expérimentales

Les mesures expérimentales réalisées dans le cadre de ce travail ont été effectuées sur trois appareils, à savoir un prosimètre (ASAP 2020), un dispositif volumétrique de

mesure d'adsorption de gaz purs (VP) et un montage expérimental basé sur la technique d'échange d'isotopes (VIET). ASAP 2020 est un appareil commercial, tandis que les dispositifs VP et VIET ont été conçus dans notre laboratoire.

2.5.1 Caractérisation texturale des adsorbants

Les caractéristiques texturales des matériaux adsorbants (surface spécifique, volume poreux, etc.) sont mesurées sur un appareil commercial ASAP 2020, à partir d'isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77 K et à des pressions allant jusqu'à 1 bar. La surface spécifique BET et le volume des pores des adsorbants utilisés sont présentés dans les articles 1 à 3.

2.5.2 Dispositif volumétrique de gaz purs (VP)

Le dispositif volumétrique mesure les isothermes d'adsorption à partir des mesures de pression, de température et de volumes. L'appareil est constitué essentiellement des volumes de référence et de mesure, interconnectés par des tubes en acier inoxydable de diamètre $\frac{1}{4}$. Deux capteurs de pression (Heise DXD) sont utilisés pour mesurer la pression du gaz dans le système. Des thermocouples de type K, sont disséminés à différents endroits du système afin de mesurer les variations de la température. Les données des différents capteurs sont transmises à un PC, via une interface NI-DAQ de National Instruments. Le dispositif (figure 7) est piloté automatiquement par un programme écrit en langage LabVIEW. De plus, le calcul d'adsorption se fait en temps réel.

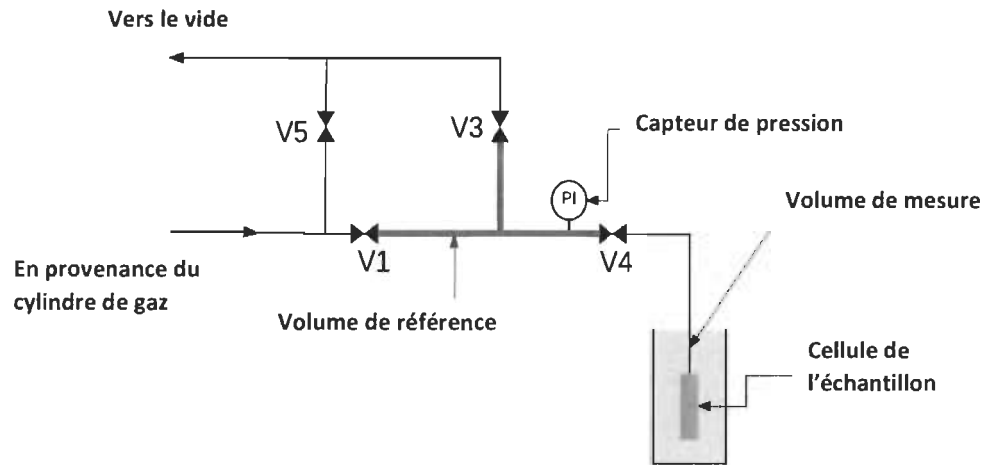


Figure 7 Schéma du dispositif volumétrique de gaz purs (VP)

La mesure d'une isotherme d'adsorption se fait après deux étapes de calibrage :

- Le calibrage des volumes de référence et de mesure.
- Le calibrage du volume vide du système en présence de l'adsorbant

La première étape du processus de calibrage se fait en principe une seule fois. Elle est essentiellement basée sur une série d'expansion de gaz du volume de référence (V_r) vers le volume de mesure vide (V_m). Cette expansion permet d'établir une relation entre les deux volumes sous la forme:

$$V_r = aV_m \quad (27)$$

où a est un coefficient de proportionnalité moyen obtenu dans toute la plage de pression étudiée.

Une deuxième série d'expansion est réalisée du volume de référence vers le volume de mesure, cette fois, rempli de billes d'acier de volume connu. Mathématiquement, cela se traduit par une relation de la forme :

$$V_r = b(V_m - V) \quad (28)$$

où b est le coefficient de proportionnalité moyen et V le volume des billes. Le système d'équations (27) et (28) peut être résolu facilement pour obtenir les valeurs de V_r et V_m .

La deuxième étape du calibrage de volume consiste à mesurer le volume vide du système en présence de l'adsorbant. Une masse d'adsorbant est introduite dans le volume de mesure dans une boîte à gants remplie d'argon. Une fois ramenée dans le système d'adsorption, l'échantillon est chauffé sous vide (activé) à 110 C pendant 24h afin d'évacuer toute trace de solvant résiduel et d'humidité de l'air. Le système est ensuite ramené à la température de la pièce (297 K). Alors, commence le processus de mesure de volume vide, qui consiste en une expansion d'un gaz non adsorbable (Hélium par exemple) du volume de référence vers le volume de mesure (rempli d'adsorbant). Mathématiquement une relation de la forme suivante est obtenue:

$$V_r = \alpha V_m^* \quad (29)$$

Le volume V_m^* est obtenue à partir d'une série d'expansion, avec α le coefficient de proportionnalité moyen.

Juste après le calibrage du volume vide du système (en présence de l'adsorbant), l'échantillon est de nouveau activé à une température de 40 C pendant 3h. Le choix d'un temps et d'une température d'activation plus courts que les conditions initiales d'activation est dû au fait que l'échantillon est déjà débarrassé des traces de solvants et de toute autre impureté autre que l'hélium (qui ne s'adsorbe pas en général à température ambiante). La mesure des isothermes d'adsorption se fait à partir d'une série d'expansion du volume de référence vers le volume de mesure. A la différence des mesures de calibrage, les expansions pour la mesure d'isotherme sont cumulatives. La quantité adsorbée à chaque étape du processus est déterminée par l'équation suivante :

$$n_i = n_{i-1} + (\rho_{b,i} - \rho_{e,i})V_r + (\rho_{e,i-1} - \rho_{e,i})V_m^* \quad (30)$$

où n_i and n_{i-1} sont respectivement les quantités adsorbées à l'étape courante et à l'étape précédente, $\rho_{b,i}$ est la densité gazeuse dans le volume de référence avant expansion, $\rho_{e,i}$ et $\rho_{e,i-1}$ sont respectivement les densités gazeuses après expansion à l'étape courante et à l'étape précédente. L'incertitude expérimentale est évaluée en appliquant la méthode de propagation d'erreur à l'équation (30).

Il faut noter que cette méthode de mesure est plus adaptée à l'adsorption des gaz purs qu'à celle des mélanges gazeux. En effet, l'isotherme d'adsorption de gaz purs comporte un seul degré de liberté (pression du gaz par exemple ; voir section 2.4.2). Ainsi, une série d'expansion du gaz, telle que définie plus tôt dans cette section, est suffisante pour décrire complètement l'isotherme d'adsorption des gaz purs. De l'autre côté, l'isotherme d'adsorption des mélanges gazeux a un degré de liberté supérieur ou égale à deux (2). Une série d'expansions d'un mélange gazeux (à une pression et une composition données) similaire à celle des gaz purs aboutira à un ensemble de points d'équilibre (pression, composition) situés aléatoirement dans un espace à plus de deux dimensions. Il serait, ainsi, difficile de dégager des tendances générales du système d'adsorption de mélanges gazeux à partir de la méthode volumétrique conçue pour les gaz purs. D'où la nécessité de faire recours à des méthodes expérimentales sophistiquées capables de contrôler d'avantage les conditions d'équilibre des systèmes d'adsorption des mélanges gazeux.

2.5.3 Dispositif de recirculation volumétrique (VIET)

Le dispositif de recirculation volumétrique a été, initialement, conçu dans notre laboratoire, pour la mesure d'isothermes d'adsorption de mélanges gazeux et de gaz purs, à partir de la méthode d'échange d'isotopes (IET). Cet appareil, de type manométrique, utilise les mesures de température, de pression et de composition de la phase gazeuse pour mesurer les quantités adsorbées en fonction du temps et à l'équilibre. La description détaillée de l'équipement se trouve dans l'article 1 (section 3.2).

2.5.4 Technique d'échange d'isotopes (IET)

La technique d'échange d'isotopes est la méthode de prédilection pour la mesure d'isothermes d'adsorption des mélanges gazeux. En effet, les conditions d'équilibre (pression et composition) du système d'adsorption de mélanges gazeux (ou de gaz purs) peuvent être parfaitement contrôlées dans cette méthode. Bien que la méthode IET ait été développée dans les laboratoires d'AIR PRODUCTS, notre laboratoire est

vraisemblablement la seule à en être équipée aujourd'hui et à produire des articles scientifiques basées sur cette méthode de référence.

La méthode IET est basée sur le principe d'autodiffusion, due à un gradient de potentiel chimique interne d'isotopes d'un même élément, dans un système à l'équilibre global. De façon plus fondamentale, considérons deux phases en équilibre contenant chacune des isotopes des mêmes composants (figure 8).

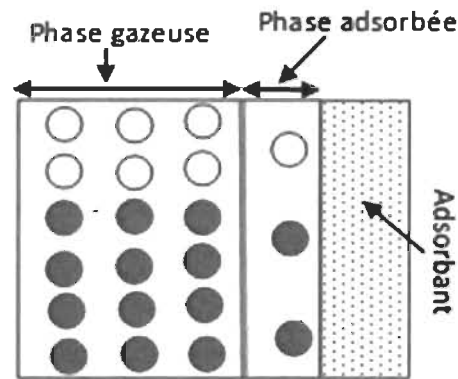


Figure 8 Système d'adsorption en équilibre contenant deux isotopes d'un même élément

Modifions le système précédent en changeant les pressions partielles des différents isotopes tout en conservant la pression (partielle) de chaque composant du mélange gazeux d'un côté, et de l'autre, la phase adsorbée comme précédemment (figure 9). Du fait que le potentiel chimique de chaque isotope dans la phase adsorbée est maintenant différent du potentiel chimique du même isotope dans la phase gazeuse, il se produit une perturbation de l'état du système (figure 9a). Le système évolue vers un nouvel état d'équilibre isotopique caractérisé par une égalité de potentiel chimique des différents isotopes dans les deux phases. **Si, de plus, les différents isotopes d'un même composant ont la même loi d'adsorption**, c'est-à-dire s'ils s'adsorbent en même quantité à la même pression, alors la pression partielle de chaque composant sera la même au cours du processus.

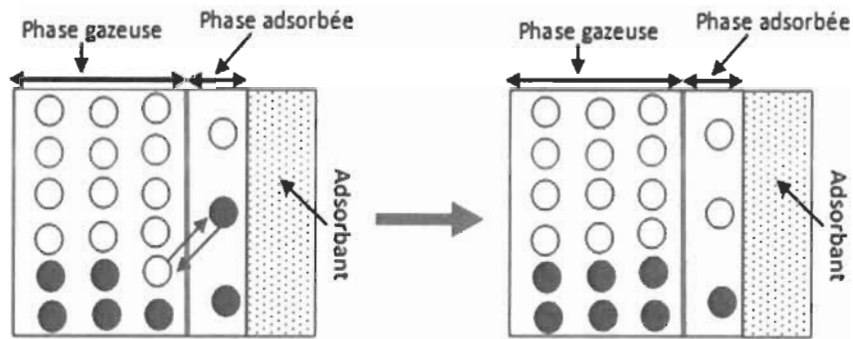


Figure 9 Évolution d'un système d'adsorption par échange d'isotopes ; gauche : perturbation du système à l'équilibre (figure8) ; droite : nouvel état d'équilibre.

Expérimentalement, l'implémentation de cette technique offre plusieurs avantages, notamment la possibilité de contrôler la pression et la composition d'équilibre de la phase gazeuse. D'une façon générale, les mesures expérimentales se déroulent en deux étapes essentielles correspondant aux deux états décrits plus haut. Le détail de la procédure expérimentale ainsi que des équations utilisées pour calculer les quantités adsorbées se trouvent dans l'article 1 (section 3.2).

2.5.5 Méthode volumétrique prédictive

Bien que la technique d'échange d'isotopes soit scientifiquement et techniquement très attractive, pour les mesures d'adsorption des mélanges gazeux, elle a un certain coût. En effet, la plupart des isotopes sont chers à produire. Ainsi une technique de mesure à mi-chemin entre la méthode volumétrique classique et la technique d'échange d'isotopes a été utilisée dans ce travail. Il s'agit de la méthode volumétrique prédictive. Dans cette méthode, un modèle de prédiction d'isothermes d'adsorption est utilisé pour estimer la pression et la composition nécessaires pour atteindre les conditions d'équilibre souhaitées. De facto, cette méthode permet d'atténuer le caractère aléatoire des expansions volumétriques classiques. En effet, sans un calcul rigoureux préalable, l'expansion d'un mélange gazeux de composition et de pressions données vers la cellule de mesure peut donner des conditions d'équilibre non maîtrisées, et ainsi allonger le temps nécessaire pour récolter des données raisonnables. C'est dans ce sens

que la méthode prédictive a été adoptée dans ce travail. Il est évident que la méthode prédictive est naturellement limitée par la validité du modèle utilisé. Cependant, elle permet de se rapprocher le plus des conditions souhaitées, et dans une certaine mesure d'apporter des corrections au besoin. La description détaillée de la procédure expérimentale basée sur cette méthode se trouve dans l'article 1 (section 3.2).

2.6 Matériaux adsorbants

Les matériaux adsorbants représentent le cœur des technologies de séparation par adsorption. Ces matériaux peuvent être regroupés en deux grandes catégories : les adsorbants traditionnels et les nouvelles classes d'adsorbants. Les premières applications de la séparation par adsorption datant du début du 20^{ème} siècle ont été réalisées grâce à des adsorbants traditionnels comme les charbons activés et les zéolites. Ces adsorbants sont toujours utilisés dans les secteurs industriels où la séparation par adsorption représente l'état de l'art, notamment la production d'hydrogène par vaporeformage du méthane. Cependant la sélectivité offerte par ces matériaux est insuffisante notamment dans la séparation et la purification du gaz naturel, du biogaz ou encore de l'air. Cette situation a motivé le développement de nouvelles classes de matériaux adsorbants telles que les composés organométalliques (MOF : Metal-Organic Framework), les composés organiques covalents (COF : Covalent-Organic Framework), les composés inorganiques zéolitiques (ZIF : Zeolitic Inorganic Framework). Malgré l'intérêt de ces nouveaux matériaux, ils sont caractérisés par un coût élevé de fabrication. Cependant, une bonne connaissance des mécanismes de coadsorption, en combinaison avec la réduction des coûts, permettrait de développer des matériaux 'sur mesure' capables d'augmenter considérablement l'efficacité globale des processus de séparation par adsorption

Dans cette thèse, l'étude a été réalisée sur deux matériaux de la classe des MOF : le MOF-5 et le CuBTC. Le choix de ces deux adsorbants repose essentiellement sur le fait que leurs propriétés thermophysiques sont très bien connues d'une part, et d'autre part ces matériaux ont déjà été envisagés dans le cadre du stockage de gaz par adsorption.

2.6.1 MOF-5

Le MOF-5 a été originalement synthétisé et décrit en 1999 par le groupe de recherche de Yagui⁵⁴. Il s'agit du premier MOF à conserver sa structure cristalline après activation, c'est-à-dire après enlèvement du solvant. De plus, le MOF-5 est le premier matériau de cette classe d'adsorbants à montrer une capacité exceptionnelle de stockage d'hydrogène.

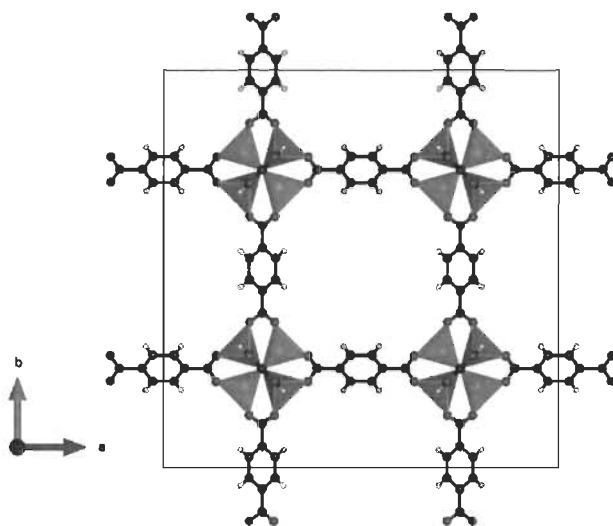


Figure 10 Projection de la structure du MOF-5 dans le plan d'une face du cube : les points rouges représentent les atomes d'oxygène ; l'atome de zinc (gris) se trouve au centre du tétraèdre gris (ZnO_4), les atomes de carbone sont en noir et les atomes d'hydrogène sont en vert.

La structure du MOF-5 est constituée des unités tétraédriques Zn_4O connectées à des structures de 1-4 benzène-dicarboxylate dans un réseau poreux cubique^{54, 55}. À chaque coin du réseau se trouvent quatre (4) unités tétraédriques ZnO_4 interconnectées au centre par un atome d'oxygène, formant ainsi un 'cluster'. Il faut noter que le zinc (centre métallique) se trouve au centre de chaque unité tétraédrique ZnO_4 et n'offre pas un accès immédiat aux molécules de gaz pénétrant dans la structure. Pour cette raison, les centres métalliques (Zn) du MOF-5 sont dits fermés.

Dans ce travail, le MOF-5 commercial acheté auprès de BASF a été utilisé. La surface spécifique et le volume poreux mesurés à partir de l'adsorption de l'azote à 77 K sont respectivement : 3054 m^2/g et 1.31 cm^3/g .

2.6.2 CuBTC

Initialement synthétisé en 1999 à l'université des technologies de Hong Kong le CuBTC est connu sous le nom de HKUST-1 (HKUST : Hong Kong University of Technology)⁵⁶. Disposant d'une moins grande porosité que le MOF-5, il est néanmoins caractérisé par la présence de sites métalliques ouverts (Cu) dans sa structure. En effet, juste après la synthèse du CuBTC, le cuivre forme cinq coordinations dont 4 avec de l'oxygène provenant du ligand 1,3,5 benzène-tricarboxylate et une avec une molécule d'eau provenant du solvant. Après activation, c'est-à-dire après enlèvement du solvant, le cuivre se retrouve insaturé avec quatre coordinations. De plus, la configuration du réseau est telle que le cuivre se retrouve au centre d'un parallélépipède formé par quatre atomes d'oxygène provenant des ligands. Ainsi, le cuivre est directement accessible à toute molécule pénétrant dans la structure, d'où la notion de centre métallique ouvert⁵⁷. Cette configuration permet au CuBTC d'avoir une adsorption à basse pression plus élevée que le MOF-5 et d'être un bon candidat pour la séparation des gaz.

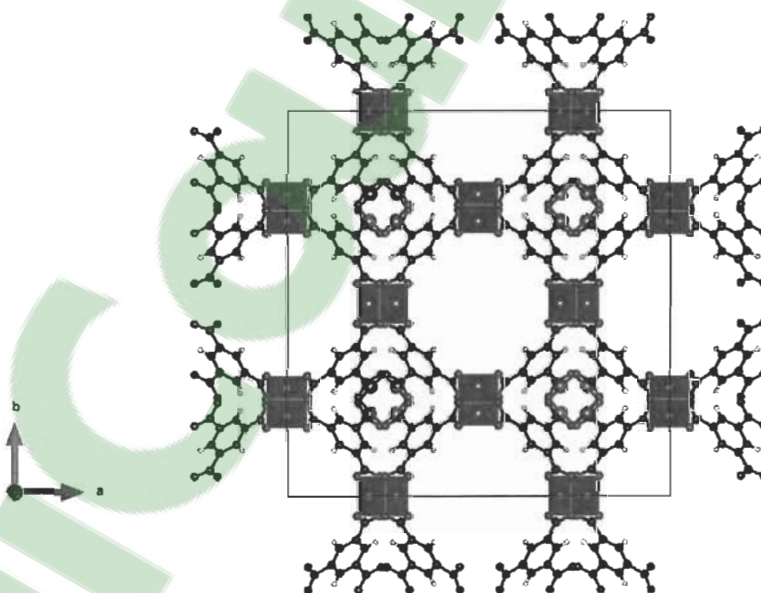


Figure 11 Projection de la structure du CuBTC dans le plan d'une face du cube : les points rouges représentent les atomes d'oxygène ; l'atome de cuivre (bleu) se trouve au centre du parallélépipède bleu (CuO_4), les atomes de carbone sont en noir et les atomes d'hydrogène sont en vert.

Le CuBTC commercial (Basolite C300) a été utilisé dans ce travail. La surface spécifique et le volume poreux mesurés à partir de l'adsorption de l'azote à 77 K sont respectivement 1554 m²/g et 0.66 cm³/g.

Références

1. Humphrey, J. L.; Keller, G. E., Separation process technology. **1997**.
2. Sholl, D. S.; Lively, R. P., Seven chemical separations: to change the world: purifying mixtures without using heat would lower global energy use, emissions and pollution--and open up new routes to resources. *Nature* **2016**, *532*, 435+.
3. Sircar, S.; Golden, T. C., Pressure Swing Adsorption Technology for Hydrogen Production. In *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*, 2009.
4. Timothy M. Aaron, J. T. J. *Low Cost Hydrogen Production Platform*; ; Praxair, Inc.: 2009; p Medium: ED; Size: 851 KB.
5. Laboratory, O. R. N., Materials for Separation Technologies: Energy and Emission Reduction Opportunities. **2013**.
6. Songolzadeh, M.; Soleimani, M.; Takht Ravanchi, M.; Songolzadeh, R., Carbon Dioxide Separation from Flue Gases: A Technological Review Emphasizing Reduction in Greenhouse Gas Emissions. *The Scientific World Journal* **2014**, *2014*, 34.
7. Sircar, S., Applications of Gas Separation by Adsorption for the Future. *Adsorption Science & Technology* **2001**, *19* (5), 347-366.
8. Sircar, S., Basic research needs for design of adsorptive gas separation processes. *Industrial & engineering chemistry research* **2006**, *45* (16), 5435-5448.
9. Ray, M. S., Pressure Swing Adsorption: A Review of UK Patent Literature. *Separation Science and Technology* **1986**, *21* (1), 1-38.
10. Grande, C. A., Advances in Pressure Swing Adsorption for Gas Separation. *ISRN Chemical Engineering* **2012**, *2012*, 13.
11. Biegler, L. T.; Jiang, L.; Fox, V. G., Recent Advances in Simulation and Optimal Design of Pressure Swing Adsorption Systems. *Separation & Purification Reviews* **2005**, *33* (1), 1-39.

12. Agarwal, A.; Biegler, L. T.; Zitney, S. E., Simulation and Optimization of Pressure Swing Adsorption Systems Using Reduced-Order Modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, *48* (5), 2327-2343.
13. Beeyani, A.; Singh, K.; Vyas, R.; Kumar, S.; Kumar, S., Parametric studies and simulation of PSA process for oxygen production from air. **2010**, *12* (2), 18.
14. Knaebel, S. P.; Ko, D.; Biegler, L. T., Simulation and Optimization of a Pressure Swing Adsorption System: Recovering Hydrogen from Methane. *Adsorption* **2005**, *11* (1), 615-620.
15. Chou, C.; Huang, W.-C., Simulation of a Four-Bed Pressure Swing Adsorption Process for Oxygen Enrichment. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1994**, *33* (5), 1250-1258.
16. Sun, W.; Shen, Y.; Zhang, D.; Yang, H.; Ma, H., A Systematic Simulation and Proposed Optimization of the Pressure Swing Adsorption Process for N₂/CH₄ Separation under External Disturbances. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2015**, *54* (30), 7489-7501.
17. Chan, W. H.; Mazlee, M. N.; Ahmad, Z. A.; Ishak, M. A. M.; Shamsul, J. B., The development of low cost adsorbents from clay and waste materials: a review. *Journal of Material Cycles and Waste Management* **2017**, *19* (1), 1-14.
18. Sadegh, H.; Ali, G. A. M.; Gupta, V. K.; Makhlouf, A. S. H.; Shahryari-ghoshekandi, R.; Nadagouda, M. N.; Sillanpää, M.; Megiel, E., The role of nanomaterials as effective adsorbents and their applications in wastewater treatment. *Journal of Nanostructure in Chemistry* **2017**, *7* (1), 1-14.
19. Olivares-Marín, M.; Maroto-Valer, M. M., Development of adsorbents for CO₂ capture from waste materials: a review. *Greenhouse Gases: Science and Technology* **2012**, *2* (1), 20-35.
20. Sreenivasulu, B.; Sreedhar, I.; Suresh, P.; Raghavan, K. V., Development Trends in Porous Adsorbents for Carbon Capture. *Environmental Science & Technology* **2015**, *49* (21), 12641-12661.
21. Li, B.; Wen, H.-M.; Zhou, W.; Xu, Jeff Q.; Chen, B., Porous Metal-Organic Frameworks: Promising Materials for Methane Storage. *Chem* **2016**, *1* (4), 557-580.
22. Li, H.; Wang, K.; Sun, Y.; Lollar, C. T.; Li, J.; Zhou, H.-C., Recent advances in gas storage and separation using metal-organic frameworks. *Materials Today* **2018**, *21* (2), 108-121.

23. Petit, C.; Bandoz, T. J., Engineering the surface of a new class of adsorbents: Metal–organic framework/graphite oxide composites. *Journal of Colloid and Interface Science* **2015**, *447*, 139-151.
24. Le Ouay, B.; Watanabe, C.; Mochizuki, S.; Takayanagi, M.; Nagaoka, M.; Kitao, T.; Uemura, T., Selective sorting of polymers with different terminal groups using metal-organic frameworks. *Nature Communications* **2018**, *9* (1), 3635.
25. Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M., The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science* **2013**, *341* (6149).
26. Kumar, P.; Pournara, A.; Kim, K.-H.; Bansal, V.; Rapti, S.; Manos, M. J., Metal-organic frameworks: Challenges and opportunities for ion-exchange/sorption applications. *Progress in Materials Science* **2017**, *86*, 25-74.
27. Butova, V. V.; Soldatov, M. A.; Guda, A. A.; Lomachenko, K. A.; Lamberti, C., Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization. *Russian Chemical Reviews* **2016**, *85* (3), 280.
28. Chaemchuen, S.; Xiao, X.; Klomkliang, N.; Yusubov, M.; Verpoort, F., Tunable Metal–Organic Frameworks for Heat Transformation Applications. *Nanomaterials* **2018**, *8* (9), 661.
29. Ma, S. A. P., Jason A, *Elaboration and Applications of Metal-Organic Frameworks*.
30. Zhou, H.-C.; Long, J. R.; Yaghi, O. M., Introduction to Metal–Organic Frameworks. *Chemical Reviews* **2012**, *112* (2), 673-674.
31. Yaghi, O. M.; Li, G.; Li, H., Selective binding and removal of guests in a microporous metal–organic framework. *Nature* **1995**, *378*, 703.
32. Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage. *Science* **2002**, *295* (5554), 469-472.
33. Xu, Q.; Liu, D.; Yang, Q.; Zhong, C.; Mi, J., Li-modified metal–organic frameworks for CO₂/CH₄ separation: a route to achieving high adsorption selectivity. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20* (4), 706-714.
34. Zhong, R.; Xu, Z.; Bi, W.; Han, S.; Yu, X.; Zou, R., A charged metal–organic framework for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation. *Inorganica Chimica Acta* **2016**, *443*, 299-303.

35. Yang, Q.; Xu, Q.; Liu, B.; Zhong, C.; Berend, S., Molecular Simulation of CO₂/H₂ Mixture Separation in Metal-organic Frameworks: Effect of Catenation and Electrostatic Interactions. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2009**, *17* (5), 781-790.
36. Babarao, R.; Eddaoudi, M.; Jiang, J. W., Highly Porous Ionic rht Metal–Organic Framework for H₂ and CO₂ Storage and Separation: A Molecular Simulation Study. *Langmuir* **2010**, *26* (13), 11196-11203.
37. Wang, C.; Liu, D.; Lin, W., Metal-organic Frameworks as A Tunable Platform for Designing Functional Molecular Materials. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (36), 13222-13234.
38. Kumar, R., Pressure Swing Adsorption Process: Performance Optimum and Adsorbent Selection. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1994**, *33* (6), 1600-1605.
39. Talu, O., Measurement and Analysis of Mixture Adsorption Equilibrium in Porous Solids. *Chemie Ingenieur Technik* **2011**, *83* (1-2), 67-82.
40. Talu, O., Needs, status, techniques and problems with binary gas adsorption experiments. *Advances in Colloid and Interface Science* **1998**, *76-77*, 227-269.
41. Rynders, R. M.; Rao, M. B.; Sircar, S., Isotope exchange technique for measurement of gas adsorption equilibria and kinetics. *AIChE Journal* **1997**, *43* (10), 2456-2470.
42. Alonso, G.; Bahamon, D.; Keshavarz, F.; Giménez, X.; Gamallo, P.; Sayós, R., Density Functional Theory-Based Adsorption Isotherms for Pure and Flue Gas Mixtures on Mg-MOF-74. Application in CO₂ Capture Swing Adsorption Processes. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122* (7), 3945-3957.
43. Jiang; Klauda, J. B.; Sandler, S. I., Monte Carlo Simulation of O₂ and N₂ Adsorption in Nanoporous Carbon (C168 Schwarzite). *Langmuir* **2003**, *19* (8), 3512-3518.
44. García-Pérez, E.; Gascón, J.; Morales-Flórez, V.; Castillo, J. M.; Kapteijn, F.; Calero, S., Identification of Adsorption Sites in Cu-BTC by Experimentation and Molecular Simulation. *Langmuir* **2009**, *25* (3), 1725-1731.
45. Manzi, S.; Brites Helú, M. A.; Tysoe, W. T.; Calaza, F. C., Combining IR Spectroscopy and Monte Carlo Simulations to Identify CO Adsorption Sites on Bimetallic Alloys. *The Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123* (13), 8406-8420.
46. Liu, Y.; Liu, H.; Hu, Y.; Jiang, J., Density Functional Theory for Adsorption of Gas Mixtures in Metal–Organic Frameworks. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114* (8), 2820-2827.

47. Jagiello, J.; Ansón, A.; Martínez, M. T., DFT-Based Prediction of High-Pressure H₂ Adsorption on Porous Carbons at Ambient Temperatures from Low-Pressure Adsorption Data Measured at 77 K. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (10), 4531-4534.
48. Hill, T. L., Theory of Physical Adsorption. In *Advances in Catalysis*, Frankenburg, W. G.; Komarewsky, V. I.; Rideal, E. K., Eds. Academic Press: 1952; Vol. 4, pp 211-258.
49. Talu, O.; Zwiebel, I., Multicomponent adsorption equilibria of nonideal mixtures. *AIChE Journal* **1986**, *32* (8), 1263-1276.
50. Rege, S. U.; Yang, R. T., A SIMPLE PARAMETER FOR SELECTING AN ADSORBENT FOR GAS SEPARATION BY PRESSURE SWING ADSORPTION. *Separation Science and Technology* **2001**, *36* (15), 3355-3365.
51. Tóth, J., A uniform interpretation of gas/solid adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science* **1981**, *79* (1), 85-95.
52. Myers, A. L.; Prausnitz, J. M., Thermodynamics of mixed-gas adsorption. *AIChE Journal* **1965**, *11* (1), 121-127.
53. Do, D. D., *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics:(With CD Containing Computer Matlab Programs)*. World Scientific: 1998; Vol. 2.
54. Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature* **1999**, *402* (6759), 276-279.
55. Tranchemontagne, D. J.; Hunt, J. R.; Yaghi, O. M., Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. *Tetrahedron* **2008**, *64* (36), 8553-8557.
56. Chui, S. S. Y.; Lo, S. M. F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D., A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n. *Science* **1999**, *283* (5405), 1148.
57. Harada, Y.; Hijikata, Y.; Kusaka, S.; Hori, A.; Ma, Y.; Matsuda, R., Creation of MOFs with open metal sites by partial replacement of metal ions with different coordination numbers. *Dalton Transactions* **2019**, *48* (8), 2545-2548.

3 Présentation des articles

3.1 Contribution personnelle

Ma contribution personnelle au travail ayant donné lieu aux articles présentés dans cette thèse peut être évalué à 95 %. En effet, j'ai conçu, construit et automatisé le système volumétrique de mesure d'isothermes d'adsorption de gaz purs étudiés dans ce travail. Dans le cas de la mesure des isothermes d'adsorption des mélanges gazeux, j'ai mis à jour et automatisé le dispositif basé sur la techniques d'échange d'isotopes. De plus, la collecte et l'interprétation des données expérimentales ainsi que l'implémentation des modèles d'adsorption ont été réalisés par moi-même. Enfin, j'ai écrit tous les articles présentés dans ce travail. Évidemment, mon directeur et mon codirecteur de recherche ont contribué énormément à la qualité du travail à travers les discussions, les critiques constructives concernant le travail ainsi que la correction des articles.

3.2 Article 1

Titre : *Données expérimentales de référence sur l'adsorption de mélanges binaires et ternaires de CO₂, CH₄ et N₂ sur le MOF-5*

État : Publié dans le journal « Separation and Purification Technology » ; Volume 197 (2018) ; pages 228-236.

DOI : [10.1016/j.seppur.2018.01.013](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.01.013)

Contenu de l'article

L'objectif principal de cet article est de présenter une base de données authentiques et consistantes sur l'adsorption de mélanges binaires et ternaires constitués de CO₂, CH₄ et N₂ sur le MOF-5. Près de 100 mesures expérimentales distinctes dans des conditions spécifiques ont été réalisées dans le cadre de cet articles grâce à la technique d'échange d'isotopes et à la méthode volumétrique prédictive à température ambiante (297 K) et à des pressions allant jusqu'à 1500 kPa.

Les dispositifs expérimentaux ont été validés par la concordance entre les données expérimentales d'adsorption des gaz purs (CO₂, CH₄ et N₂) recueillies dans ce travail et celles recueillies dans la littérature. Le test de consistance thermodynamique d'adsorption (voir section 2.3) a été appliqué systématiquement dans ce travail. Il en résulte que les données expérimentales sont thermodynamiquement consistantes avec une déviation maximale de 5%. Ce résultat est exceptionnel et renforce la confiance à l'égard de la précision des données expérimentales présentées dans cet article.

L'évaluation systématique de la capacité de prédiction du modèle IAST montre que ce dernier est capable de décrire convenablement l'adsorption des mélanges binaires et ternaires présentés dans cet article à partir seulement des données de gaz purs.

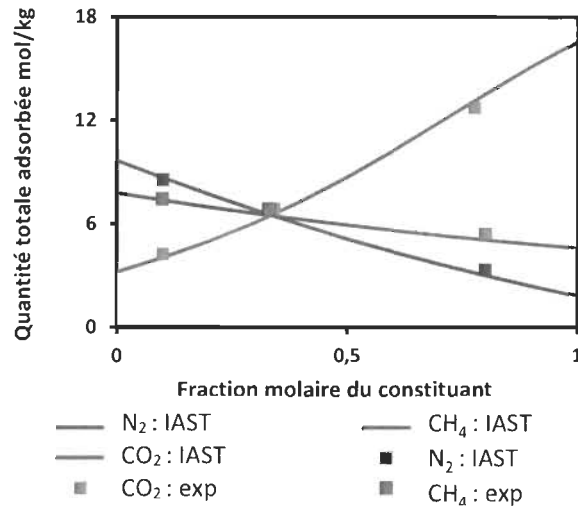


Figure 12 Quantité totale adsorbée en fonction de la fraction molaire de chaque composant dans le mélange ternaire $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$ à pression constante (1500 kPa). Dans chaque cas, la fraction molaire du constituant varie tandis celles des autres composants sont égales.

Le choix minutieux des données expérimentales, grâce notamment à la force unique de la méthode d'échange d'isotopes, a permis de révéler la présence de croisements azéotropiques à pression constante dans le diagramme des phases x-y de l'adsorption (voir section 2.3.4). Il s'agit de la première fois dans la littérature de l'adsorption qu'un tel phénomène est observé dans un mélange ternaire dont les composants ne forment pas d'azéotropes dans leurs mélanges binaires. Ce résultat illustre l'importance du choix des conditions expérimentales et fait de cet article une référence dans le domaine de l'adsorption. Afin d'analyser les conséquences du croisement azéotropique observé, les sélectivités des mélanges ternaires et binaires équivalents sont comparées. Comme le montre la figure 13, dans le cas du mélange ternaire $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$, les sélectivités CH_4/N_2 dans le mélange ternaire $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$ et dans le mélange binaire CH_4/N_2 dévient au point de croisement azéotropique. Cette déviation est attribuée à la compétition moléculaire induite par la présence du CO_2 dans le mélange ternaire, ce qui perturbe notamment la sélectivité CH_4/N_2 . En effet, au fur à mesure que la fraction molaire du CO_2 augmente dans le mélange, le ratio de quantités adsorbées de CH_4 par rapport au N_2 dans le mélange ternaire augmente comparativement à sa valeur dans le mélange binaire CH_4/N_2 . Ceci indique sans équivoque que la présence de CO_2 dans le mélange ternaire induit relativement beaucoup plus de compétition pour le N_2 que le CH_4 . Ce résultat est très prometteur et montre qu'une étude systématique de la

compétition moléculaire dans la phase adsorbée des mélanges peut révéler des informations pertinentes capables de percer le mécanisme de coadsorption dans les mélanges. Ces informations sont très importantes dans la conception de nouveaux matériaux efficaces pour la séparation des mélanges gazeux industriels.

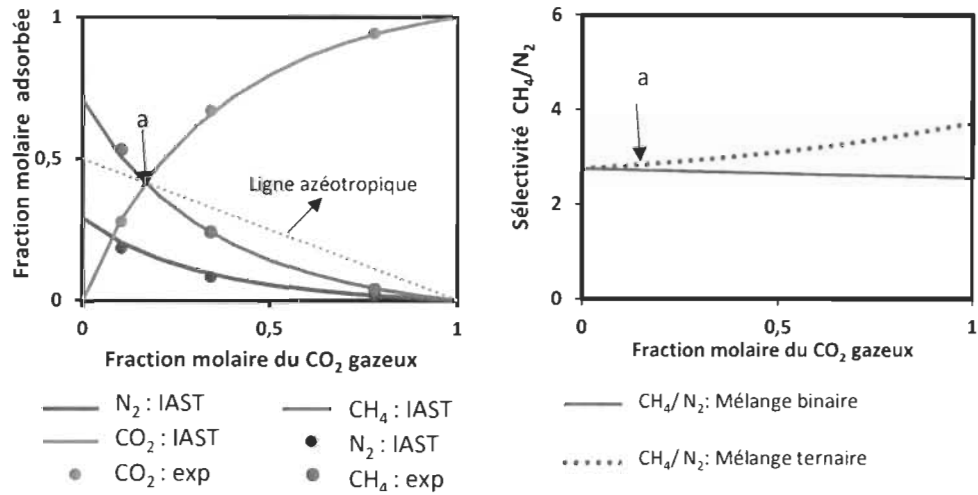


Figure 13 Adsorption du mélange ternaire $CO_2/CH_4/N_2$ sur le MOF-5 à pression constante (1500 kPa) ; la fraction molaire du CO_2 dans la phase gazeuse varie de 0 à 1 tandis que celles des autres constituants sont égales.



Experimental benchmark data of CH₄, CO₂ and N₂ binary and ternary mixtures adsorption on MOF-5

F.A Kloutse^a, A. Hourri, S. Natarajan, P. Benard, R. Chahine

^a Université du Québec à Trois-Rivières, 3351, boul. des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec G9A 5H7, Canada



ARTICLE INFO

Keywords:
Isotope exchange technique
Multicomponent
Adsorption
Thermodynamic consistency
Azeotrope
MOF-5

ABSTRACT

We present benchmark adsorption data of CH₄, CO₂ and N₂ binary and ternary mixtures on MOF-5 at 297 K and pressures up to 1500 kPa obtained via the isotope exchange technique (IET) and a predictive volumetric method. The ternary mixtures data are organized in two different domains: constant composition and constant pressure planes. The constant composition data show quasi-constant selectivity in the entire pressure range. The constant pressure data showed the existence of azeotrope-like crossover for CH₄ along the N₂ and CO₂ paths. However, these crossovers do not correspond to a reversal in the adsorbent's affinity for CH₄. The obtained experimental data is in accord with ideal adsorption solution theory (IAST).

1. Introduction

The main advantage of adsorption over traditional technologies in catalysis, separation and purification industry is the high selectivity attainable by the adsorbents [1]. Adsorption applications include separation of a wide range of industrial gases, purification of air, purification of hydrogen from steam methane reformers, production of olefins from olefin and paraffin mixtures, and recovery of biomethane from biogas [2–4]. Other applications can be found in environmental and electronic gas industry [5]. Since adsorption is a material-driven technology, there is a need to develop more and better adsorbents at commercial scale [6]. On the other hand, the design of adsorption processes like pressure swing adsorption (PSA) requires the accurate knowledge of the multicomponent adsorption equilibria, kinetics and heats. One of the most challenging problem in adsorption process design is the prediction of multicomponent adsorption equilibria from the pure-component isotherms. Unfortunately, there is still a need of thermodynamically consistent data to improve the understanding of multicomponent adsorption mechanisms, to test the existing multicomponent adsorption models and ultimately to enhance the development of the best adsorbents suitable for practical applications. Several gas mixtures adsorption data are available in literature [7–13], but little are proven to be thermodynamically consistent.

The lack of multicomponent adsorption equilibrium data is mainly due to complex and time consuming experimental measurements. For example, when using the classical volumetric technique, it is often difficult to make isotherm measurements at a specified pressure and gas phase composition. This problem can be fixed by using the isotope exchange technique [14] which guarantees the final state of the adsorption system,

but the isotopic gas can be very expensive. This implies the necessity to develop efficient methods to ensure accurate multicomponent adsorption equilibrium measurements and to optimize experiments duration.

The purpose of this paper is to provide benchmark and thermodynamically consistent data for binary and ternary mixtures of CH₄, CO₂ and N₂ adsorption equilibria on MOF-5. Measurements were performed to cover as much as possible the full range of gas phase compositions and pressures up to 1500 kPa at 297 K. Two techniques were used for this purpose: the isotope exchange technique and an optimized volumetric method. The results from both techniques were compared. Moreover, the isotherms predictions were performed using the ideal adsorbed solution theory (IAST) [15]. Finally, the prediction of the ideality of the multicomponent adsorption system from the pure-component ones is studied.

2. Experimental details

2.1. Materials

MOF-5 (IRMOF-1) powder, from BASF (Basolite Z100-H) was used in the experiments. The BET specific surface area and the total pore volume of the sample are respectively 3054 m²/g and 1.31 cm³/g.

2.2. Measurement apparatus set up

A flow diagram of the entire experimental apparatus is shown in Fig. 1. It consists of three main parts: the gas mixing, the adsorption and the gas analysis sections. The gas mixing unit is built in our laboratory and the description can be found elsewhere [16].

^a Corresponding author.
E-mail address: fohivi@trr.ub.ca (F.A. Kloutse).

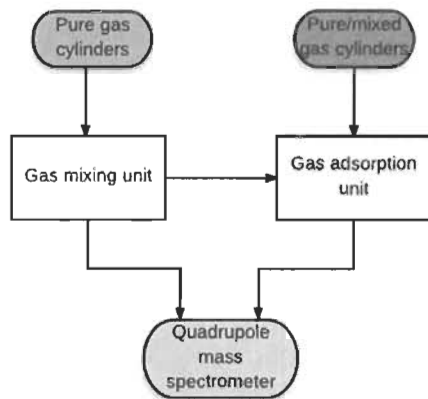


Fig. 1. Flow diagram of the experimental set-up.

A schematic representation of the adsorption section is given in Fig. 2. It is made of an adsorption chamber (V_c) separated from the other volumes by two electrically actuated valves (V1 and V2). Two multiport valves (M1 and M2) are used to connect different loops in the system. The temperature of the different compartments of the system is measured by calibrated thermocouples. Two digital pressure transducers (DXD Heise digital pressure transducer) are used to monitor the pressure at the inlet and the outlet of the adsorption chamber. A gas circulation magnetic pump (IDEX corporation) was used to ensure fast and effective mixture compositional equilibrium. The pump is controlled by a 0–10 V analog voltage supplied by Vari-Drive DC motor controller (KB Penta Power). The gas phase compositions are measured by Pfeiffer quadrupole mass spectrometer Omnistar GSD 320 (1–300 amu). The data acquisition as well as the system control is performed by National Instrument's Compact DAQ device. The measurement set-up is fully automated by means of a homemade software build in a LabVIEW environment.

The measurement apparatus is very versatile since it can be used to measure both single and multicomponent gas adsorption via the isotope exchange technique and the volumetric method. The adsorption capacity is calculated from the values of pressure, volume, temperature and composition by means of Eqs. (1) and (4) depending on the measurement technique. The main loop volume containing the adsorbent ($V_c = 16.6 \pm 0.1$ ml) and the dosing volume ($V_d = 36.8 \pm 0.2$ ml) were determined from a pre-calibrated cylinder by Helium expansion. The amount of the sample used was

922.55 ± 0.05 mg. The adsorption data reported in this work are determined using the Gibbs-excess concept [17]. The detailed description of these procedures can be found elsewhere [5,17,18]. The total volume ($V_T = V_c + V_d$) is defined as the sum of the dosing volume (V_d) and the adsorption chamber volume (V_c). Since the adsorption data is usually reported in mol/kg, it is useful to use specific volumes (volume per unit mass of adsorbent) to simplify expressions. Thus, the specific adsorption chamber, the dosing and the total volumes are denoted respectively by \hat{V}_c , \hat{V}_d and \hat{V}_T .

2.3. Measurements methods

2.3.1. Isotope exchange technique (IET)

The isotope exchange technique is a powerful method used to measure simultaneously the pure or multicomponent gas equilibria and the kinetics at a given pressure and composition in a single full isothermal run. The method is based on the self-diffusion of the isotopic species (between two volumes) driven by their chemical potential. The complete description and the thermodynamic and kinetic frameworks of the method can be found elsewhere [14]. This method requires two isotopic species of each component in the mixture, namely the bulk isotope (i) and the trace isotope (j). Three main steps are involved in our implementation of the IET method.

First, the evacuated adsorbent in the main loop is saturated with the mixture containing only the bulk isotopes of each component at the desired equilibrium pressure P and gas phase composition y_i . The (initial) mole fractions of the bulk and the trace isotopes of component i in the main loop are respectively $y_i^{ad}(=y_i)$ and $y_j^{ad}(=0)$. Next, the dosing loop is filled with the mixture containing only the trace isotopes of each component at the same pressure P and composition y_j . The mole fractions of the bulk and the trace isotopes of component i in the dosing loop mixture are respectively $y_i^{do}(=0)$ and $y_j^{do}(=y_j)$. Finally, the two loops are put in contact via the multiport valve M2 (Fig. 1) at time $t_0 = 0$, leading to a perturbation of the adsorption state of the isotopic species. At the end of the exchange process (equilibrium), the mole fractions of the bulk and the trace isotopes of component i are respectively y_i^{em} and y_j^{em} .

The adsorbed quantity of each component can be calculated by the following equations as derived in the reference paper [14]:

$$n_i = \hat{V}_T \rho y_i \left[\frac{y_i^{em} - y_i^{ad}}{y_i^{em} - y_i^{do}} \right] = \hat{V}_T \rho y_j \left[\frac{y_j^{em} - y_j^{do}}{y_j^{em} - y_j^{ad}} \right] \quad (1)$$

In Eq. (1), \hat{V}_T is the specific total volume defined in the previous section; ρ is the gas phase density at pressure P and composition y_i ; y_i^{ad} and y_j^{do} are respectively the bulk and the trace isotopes mole fractions in the overall system at the contacting time ($t_0 = 0$); $y_i^{em} = y_i$ and $y_j^{em} = 0$.

As shown in Eq. (1), we can calculate the adsorbed quantity of each component in the mixture by monitoring either the mole fraction of its bulk isotope, or the mole fraction of its trace isotope.

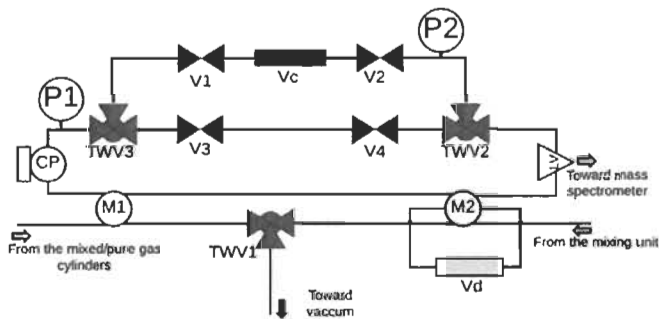


Fig. 2. Schematic representation of the adsorption section. P1, P2: Digital pressure transducers (HEISE DXD 0-500 PSIA) Vd: dosing volume TWV1: Swagelok 3-way valve 42GX series; adsorption chamber volume, TWV2, TWV3: Swagelok 3-way valve 41GX series, V2, V3, V4: Swagelok ball valves 43GSS-31C LV: Leak valve SS22HS2 CP: Magnetic circulation pump (MICROPUMP GAH-SERIES) M1: Swagelok 4-way ball valve (SS-43YTF2) M2: Swagelok 6-way ball valve (SS-43Y6FS2).

2.3.2. Predictive volumetric method

The IET technique requires the use of isotopic gas which can be very expensive. Therefore, it is difficult to collect large amount of data by using only the IET technique. The predictive volumetric method can be used to overcome this issue. Furthermore, the predictive volumetric method can be used to produce data at specific pressure and composition in contrast to the classical volumetric expansion which leads to random equilibrium conditions.

Two main steps are used in this method. First, the ideal adsorption solution theory (IAST) [15] is used to estimate the hypothetical pressure P^* (or density ρ^*) and composition y_i^* necessary to give the desired equilibrium pressure P and composition y_i . From the mass balance, we can write:

$$y_i^* = \frac{n_i^{IAST}(P, y_i) + y_i \rho \bar{V}_T}{n_i^{IAST}(P, y_i) + \rho \bar{V}_T} \tag{2}$$

$$\rho^* = \frac{n_i^{IAST} + y_i \rho \bar{V}_T}{\bar{V}_d} \tag{3}$$

where $n_i^{IAST}(P, y_i)$ and $n_i^{IAST}(P, y_i)$ are respectively the partial amount adsorbed of component i and the total amount adsorbed as calculated by the IAST model; \bar{V}_T and \bar{V}_d are respectively the specific total and dosing volumes described in the previous section.

Then, the dosing loop is filled with gas mixture at pressure P^* (y_i^*, ρ^*) and composition y_i^* . The mixture is expanded from the dosing loop to the evacuated adsorption loop. The equilibrium pressure and composition are denoted respectively by P^{eq} and y_i^{eq} . The partial amount adsorbed of component i in this method is then given by:

$$n_i = y_i^{eq} \rho^* \bar{V}_d - y_i^{eq} \rho^* \bar{V}_T \tag{4}$$

In Eq. (4), \bar{V}_d and \bar{V}_T are respectively the specific dosing and total volumes defined in the previous section; ρ^* is the gas phase equilibrium density calculated at pressure P^{eq} and composition y_i^{eq} .

The equilibrium conditions (P^{eq}, y_i^{eq}) obtained via this method cannot be exactly equal to the target (P, y_i). However, the method provides a good estimation of the required pressure and composition, especially in the case of ternary mixtures where the experimental points must be collected along a specific path [7].

2.3.3. Thermodynamic consistency

The experimental multicomponent adsorption data must conform to the thermodynamic consistency test [1,13,19,20]. We used the closed path integration of the spreading pressure for this purpose. Simply, the calculated value of the spreading pressure must be independent of the path. The experimental spreading pressure is calculated by integrating the Gibbs isotherm (Eq. (5)).

$$d\left(\frac{A\pi}{RT}\right) = ndln(P) + \sum n_i dx_i \tag{5}$$

where n_i , y_i and x_i are respectively the amount adsorbed, the gas phase mole fraction and the adsorbed phase mole fraction of component i ; π is the spreading pressure and P and n are respectively the equilibrium total pressure and the sum of the amounts adsorbed by each component in the mixture ($n = \sum_i n_i$).

The experimental activity coefficient γ_i is given by [15]:

$$\gamma_i = \frac{P y_i}{x_i P_i^0(\pi)} \tag{6}$$

where $P_i^0(\pi)$ is the pure component gas pressure corresponding to the spreading pressure π of the mixture; P is the equilibrium total pressure; x_i and y_i are respectively the adsorbed phase and gas phase mole fractions. It should be noted that the determination of the activity coefficient from the experimental data is a very hard task. In fact, the activity coefficient is very sensitive to the hypothetical pressure $P_i^0(\pi)$ and the adsorbed phase composition, thus subjected to high uncertainty. The experimental activity coefficients values are presented in Tables 4 and 5 along with their corresponding adsorption data. Nitrogen exhibits negative deviations from

ideality in all mixtures as expected for the weakly adsorbed component. On the other hand, CH₄ shows moderate positive deviation (≈ 1.04) from ideality in contrast to the moderate negative deviation observed for CO₂ (≈ 0.97). Although negative deviations from ideality have been generally reported in adsorption, the moderate positive deviation in mixtures involving CH₄ and CO₂ has also been observed at similar pressure [21,22].

3. Multicomponent adsorption equilibria prediction using IAST

The driving equations of the ideal adsorption solution theory (IAST) [15] are:

$$P y_i = P_i^0(\pi) x_i \tag{7}$$

$$\frac{1}{n} = \frac{x_i}{n_i^0} \tag{8}$$

where n is the total amount adsorbed of the mixture and n_i^0 is the amount adsorbed at the standard state $P_i^0(\pi)$.

Since the IAST predictions depend upon the pure component isotherms models [1,10], we fitted the N₂ and CH₄ to the well-known Toth equation, i.e. Eq. (9), and the CO₂ to a 4-th order polynomial described by Eq. (10).

$$n = \frac{n_{max} b P}{(1 + (b P)^2)} \tag{9}$$

$$n = a_1 P + a_2 P^2 + a_3 P^3 + a_4 P^4 \tag{10}$$

It is important to note here that we used a polynomial to correlate CO₂ adsorption data because neither Toth, nor Langmuir equations didn't give a satisfactory fit of the isotherm. This does not alter the IAST calculations because CO₂ is the strongly adsorbed component in the mixtures. However, the correlation of the less adsorbed component data with a polynomial should be avoided. In fact, IAST often requires extrapolation of the less adsorbed component data far beyond the experimental pressure range where the polynomial could oscillate wildly.

The pure component spreading pressure was calculated by integrating Eq. (5) (using the isotherm model expression) and fitted to a polynomial to get a functional form $P = f(\pi)$. This shortcut helped to save considerable computation time in IAST calculations. Details of such calculations can be found elsewhere [23,24].

4. Results

4.1. Pure component isotherms

The pure component adsorption isotherms of CO₂, CH₄ and N₂ on MOF-5 were measured with the volumetric approach at 297 K and in the pressure range 0–5000 kPa (Fig. 3). As expected from the molecular properties (polarizability and critical temperature) of the different gas (Table 1), the preferential order of adsorption was CO₂ > CH₄ > N₂. As shown in Fig. 3, the isotherms of CH₄ and N₂ were fitted to the Toth equation (Eq. (9)) whereas the CO₂ isotherm were fitted to a 4-th order polynomial (Eq. (10)). The average relative deviations (ARD) of the model from the experimental values, defined by Eq. (11), are respectively 1%, 2% and 3% for N₂, CH₄ and CO₂. The pure component adsorption data measured in this work agrees with literature [25–27] (Fig. 3).

$$ARD = \frac{100}{N} \sum_{k=1}^N \left| \frac{n_k^{exp} - n_k^{mod}}{n_k^{exp}} \right| \tag{11}$$

n_k^{exp} is the k th experimental point value and n_k^{mod} the corresponding model calculated value.

4.2. Binary mixtures isotherms

Three binary mixtures (CH₄–CO₂, N₂–CH₄ and N₂–CO₂) adsorption isotherms were measured at 297 K in a pressure range 0–1500 kPa.

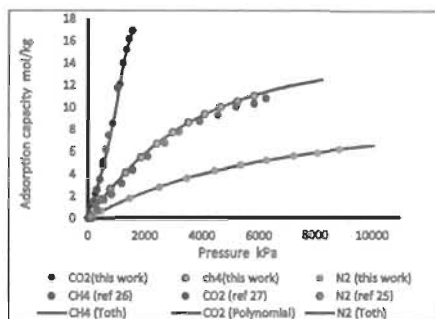


Fig. 3. Pure-component adsorption isotherms at 297 K.

Table 1

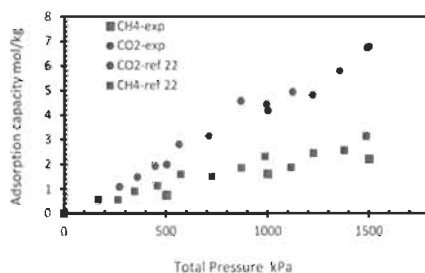
Molecular properties of adsorptive gas; σ is the kinetic diameter, α is the dipole polarizability, μ is the dipole moment, θ is the quadrupole moment and T_c is the critical temperature.

	N ₂	CH ₄	CO ₂
σ (nm)	0.364	0.380	0.330
α (nm ³ × 10 ⁻²)	0.174	0.259	0.293
μ (D)	0.000	0.000	0.000
θ (D.nm)	0.140	0.000	0.430
T_c (K)	126.4	190.8	304.2

Data are collected such that it can be displayed in constant pressure and constant composition planes. Fig. 4 shows the equimolar mixture CH₄–CO₂ adsorption on MOF-5.

The average relative deviation (Eq. (11)) between our measurement and the literature [28] for the equimolar mixture CH₄–CO₂ is respectively 5% and 10% for CO₂ and CH₄. This deviation is quite acceptable since the literature data is highly scattered. All the binary mixtures data of our work are thermodynamically consistent. As an example, the consistency test applied to the spreading pressure is shown in Table 2 for equimolar binary mixtures at 1500 kPa.

The binary mixtures adsorption data can be found in appendix (Table 4). The three binary mixtures exhibit an ideal behavior as indicated by the activity coefficients values (Table 4). Fig. 5 shows the total adsorption in each binary mixture as function of the less adsorbed component mole fraction at 1500 kPa. As expected, the total amount adsorbed decreases as the mole fraction of the less adsorbed component increases.

Fig. 4. Equimolar CH₄–CO₂ mixture adsorption on MOF-5.Table 2
Thermodynamic consistency test of equimolar binary mixtures.

Integration path	$\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)$	ARD %
CH ₄ –CO ₂		
Y _{CH₄} = 0.5 (P:0–1500 kPa)	8.80	2.5
Y _{CH₄} = 0 (P:0–1500 kPa) + P = 1500 kPa (Y _{CH₄} : 0–0.5)	9.12	
Y _{CH₄} = 1 (P:0–1500 kPa) + P = 1500 kPa (Y _{CH₄} : 1–0.5)	8.94	
N ₂ –CH ₄		
Y _{CH₄} = 0.5 (P:0–1500 kPa)	3.66	3.33
Y _{CH₄} = 0 (P:0–1500 kPa) + P = 1500 kPa (Y _{CH₄} : 0–0.5)	3.96	
Y _{CH₄} = 1 (P:0–1500 kPa) + P = 1500 kPa (Y _{CH₄} : 0–0.5)	3.69	
N ₂ –CO ₂		
Y _{N₂} = 0.5 (P:0–1500 kPa)	7.89	1.3
Y _{N₂} = 0 (P:0–1500 kPa) + P = 1500 kPa (Y _{N₂} : 0–0.5)	7.99	
Y _{N₂} = 1 (P:0–1500 kPa) + P = 1500 kPa (Y _{N₂} : 1–0.5)	8.08	

The x–y phase diagrams of the three binary mixtures at 1500 kPa are shown in Fig. 6. For binary mixtures containing N₂ (Fig. 6a), two different adsorption mechanisms occur. In N₂–CH₄ mixture, there is lesser competition for adsorption sites than in N₂–CO₂. An explanation of this situation is that the N₂ polarizability and critical temperatures are closer to CH₄ than CO₂. In CH₄–CO₂ mixture (Fig. 6b), both species compete for the same adsorption sites with the domination of CO₂ due to its favorable electronic properties (polarizability and quadrupole moment). The IAST gives good predictions of binary adsorption data as can be seen in the preceding figures. The maximum average relative deviation (Eq. (11)) between IAST and experimental data equals to 10%.

4.3. Ternary mixtures isotherms

Ternary mixtures adsorption data are presented along constant composition (variable pressure), Figs. 7 and 8, and along constant pressure planes (Figs. 9 and 10). The data can be found in appendix (Table 5). In constant composition domain, we can see that the adsorbed phase mole fraction of each component is nearly constant in the pressure range under study, Fig. 7. The selectivity of CO₂ with respect to CH₄ and N₂ is shown in Fig. 8 for typical biogas composition.

In constant pressure domain, data are organized along three different paths (constant gas mole fraction ratios). Along each path, the ratio of the two other components mole fraction is equal to one. Fig. 9 shows the adsorbed phase mole fractions along the CO₂ and N₂ paths. We can see two azeotrope-like composition crossovers of CH₄ (points a and b) along the N₂ and CO₂ paths. Such azeotropic points have been reported in literature [7,29] for ternary mixture whose individual binary mixtures contain azeotropes (selectivity equal to one). Moreover, this azeotropic behavior was linked to a change in the mixture adsorption mechanism.

To investigate the azeotropic behavior observed (Fig. 9), we performed an analysis based on the selectivity (Fig. 10). As shown in Fig. 10, the selectivities (CO₂/N₂), (CO₂/CH₄) and (CH₄/N₂) in the ternary mixture are greater than unity in the entire composition range. Thus, the azeotrope-like crossover observed in Fig. 9a does not correspond to a reversal in the adsorbent's affinity for CH₄ in the composition range. Furthermore, we investigated the complex nature of the ternary mixture by comparing the selectivity of each couple of components in the ternary mixture with that in their equivalent binary mixture (Fig. 10). In the equivalent binary mixtures, each component has the same partial pressure as in the ternary mixture. As shown in Fig. 10a, the selectivities (CO₂/N₂) and (CO₂/CH₄) in the ternary mixture are higher than those in the equivalent binary mixtures. This result suggests that the presence of CO₂ lowers the surface phase properties of CH₄ and N₂ in their binary mixture, leading to the formation the azeotrope-like crossover of CH₄ (Fig. 9a). Moreover, CH₄ and N₂ seem to compete for the same adsorption sites as indicated the high difference between the selectivity (CH₄/N₂) in the ternary and the

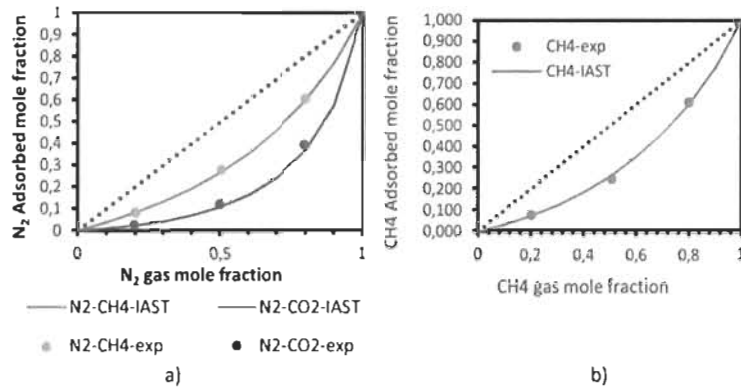


Fig. 5. z-y phase diagrams of binary mixture adsorption on MOF-5 at 1500 kPa.

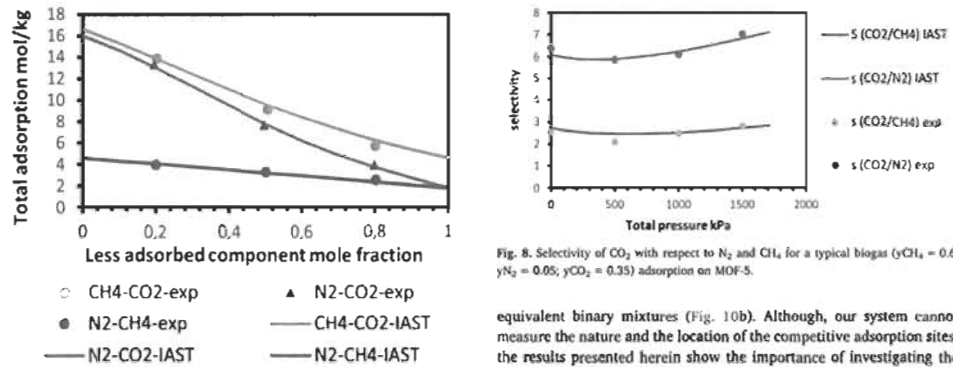


Fig. 6. Total adsorption of the three binary mixtures binary mixture.

Fig. 8. Selectivity of CO_2 with respect to N_2 and CH_4 , for a typical biogas ($y_{CH_4} = 0.6$; $y_{N_2} = 0.05$; $y_{CO_2} = 0.35$) adsorption on MOF-5.

equivalent binary mixtures (Fig. 10b). Although, our system cannot measure the nature and the location of the competitive adsorption sites, the results presented herein show the importance of investigating the complex nature the multicomponent adsorption by a combination of experiments and molecular simulations.

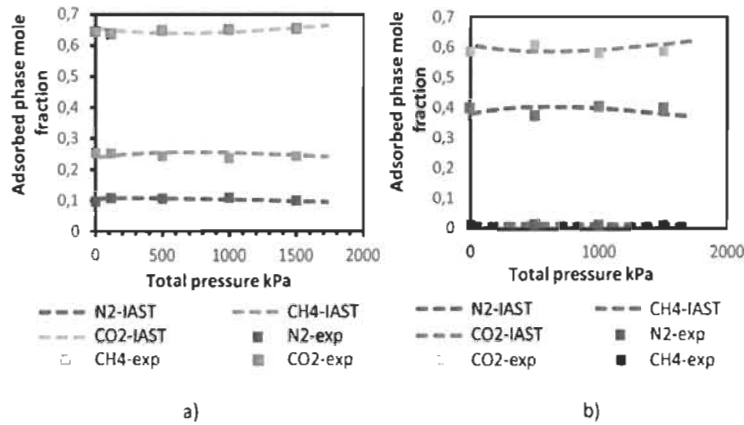


Fig. 7. Constant composition ternary mixture adsorption (a) equimolar and (b) typical biogas composition ($y_{CH_4} = 0.6$; $y_{N_2} = 0.05$; $y_{CO_2} = 0.35$).

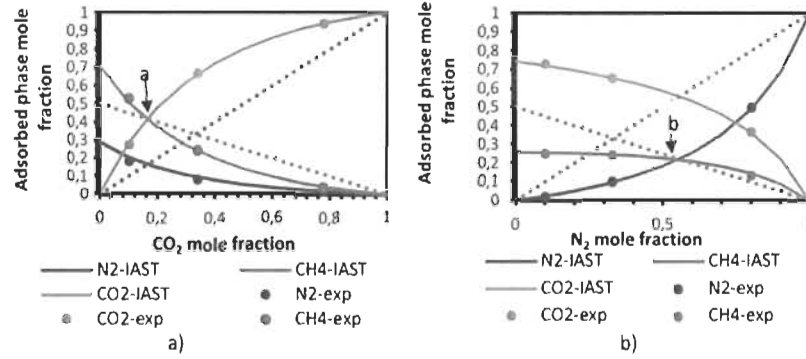


Fig. 9. Ternary mixture adsorption on MOF-5 at 1500 kPa along (a) CO₂ path and (b) N₂ path.

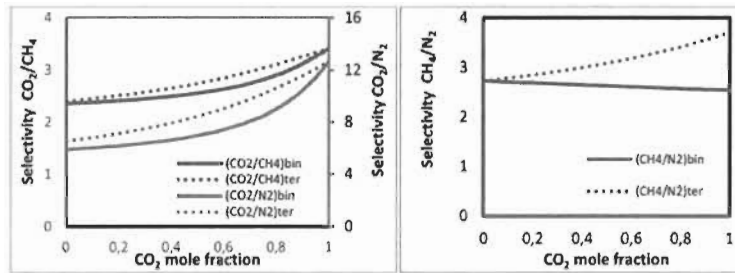


Fig. 10. Comparison of selectivity in ternary mixture along CO₂ path with equivalent binary mixtures. Dotted line: ternary mixture selectivity (ter); solid line: equivalent binary (bin) mixtures.

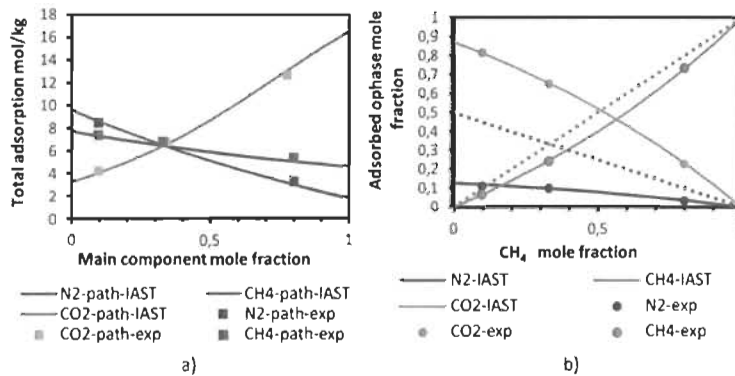


Fig. 11. Constant pressure adsorption of ternary mixture (a) total adsorption along the three paths; (b) x-y phase diagram along CH₄ path.

Along the CH₄ path (Fig. 11b), the ternary mixture behaves quite exactly like the CH₄–CO₂ mixture. Since the maximum mole fraction of N₂ in this domain is 50% and referring to the previous discussions, we can state that its adsorption in the ternary mixture doesn't disturb the adsorption of CH₄ and CO₂. The IAST predictions of the ternary adsorption are shown along all the corresponding figures. As in the case of the binary mixtures, IAST gives a satisfactory prediction of the partial amounts adsorbed and the selectivity in the ternary mixtures.

5. Conclusion

The adsorption of binary and ternary mixtures of N₂, CH₄ and CO₂ on MOF-5 has been measured using the combination of IET and optimized volumetric method. The mixed adsorbed phases studied in this work exhibit an ideal behavior in the experimental composition range. Furthermore, two azeotrope-like crossovers were found in the composition domain of the ternary mixtures. These crossovers were not associated with

Table 3
Pure-components adsorption isotherms at 297 K.

N ₂		CH ₄		CO ₂	
P (kPa)	Loading (mol/kg)	P (kPa)	Loading (mol/kg)	P (kPa)	Loading (mol/kg)
0	0.00	0	0.00	0	0.00
105	0.17	100	0.38	69	0.58
214	0.29	195	0.72	89	0.76
467	0.63	486	1.68	121	0.97
1465	1.81	783	2.62	180	1.48
2517	2.81	1321	4.13	268	2.21
3465	3.59	1863	5.48	318	2.60
4443	4.27	2409	6.71	541	4.65
5384	4.79	2961	7.75	870	8.56
6368	5.23	3517	8.65	1122	12.07
7214	5.59	4079	9.38	1581	16.92
8042	5.88	4643	10.03		
8860	6.16	5231	10.55		

a reversal of the adsorbent's affinity for CH₄. They seem to be linked to the competitiveness between the components in the ternary adsorbed mixture. The adsorption data of this commercial MOF-5 is significant, and can be considered as a baseline for future measurements.

Acknowledgements

The authors acknowledge the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada for the financial support of this work.

Appendix A. Adsorption data

Table 4
Binary mixtures adsorption data; index *i* refers to the *i*th element of the mixture; γ_i is the activity coefficient of the *i*th element of the mixture; $\epsilon_{1,2}$ is the selectivity of the adsorbent for component 2 with respect to component 1; x_i and x_i^a refers respectively to the gas phase and the adsorbed phase mole fractions.

P (kPa)	γ_1	γ_2	$n_i \left(\frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right)$	ϵ_1	ϵ_2	$\left(\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \right)$	γ_1	γ_2	$\epsilon_{1,2}$
CH₄-CO₂ mixture									
Constant composition ($y_{1,2} = 0.50$; T = 297 K)									
1498	0.506	0.494	9.16	0.251	0.749	8.81	1.07	0.99	3.06
1061	0.501	0.499	5.80	0.278	0.722	5.81	1.03	1.00	3.01
499	0.502	0.498	2.77	0.288	0.712	2.90	1.02	1.00	2.49
0	0.503	0.497	0.00	0.289	0.711	0.00	1	1	2.49
Constant pressure (P = 1503 kPa; T = 297 K)									
1505	0.202	0.798	13.88	0.080	0.920	13.11	0.91	1.00	2.93
1498	0.506	0.494	9.16	0.251	0.749	8.81	1.07	0.99	3.06
1504	0.799	0.201	5.78	0.614	0.386	6.20	1.03	1.07	2.50
Constant pressure (P = 499 kPa; T = 297 K)									
500	0.201	0.799	3.80	0.093	0.907	3.73	0.97	0.98	2.44
499	0.502	0.498	2.77	0.288	0.712	2.90	1.02	1.00	2.49
498	0.793	0.207	3.03	0.602	0.398	2.02	1.03	1.02	2.53
N₂-CO₂ mixture									
Constant composition ($y_{1,2} = 0.49$; T = 297 K)									
1499	0.497	0.503	7.70	0.122	0.878	7.61	0.83	0.98	7.09
505	0.491	0.509	2.54	0.132	0.868	2.53	0.94	0.96	6.34
0	0.494	0.506	0.00	0.133	0.867	0.00	1	1	6.38
Constant pressure (P = 1503 kPa; T = 297 K)									
1503	0.197	0.804	13.32	0.026	0.974	11.74	0.81	0.97	9.04
1498	0.497	0.503	7.70	0.122	0.878	7.61	0.83	0.98	7.09
1507	0.798	0.202	4.01	0.597	0.603	4.23	0.86	0.98	5.98
Constant pressure (P = 505 kPa; T = 297 K)									
505	0.189	0.811	3.69	0.033	0.967	3.68	0.97	0.95	6.85
505	0.491	0.509	2.54	0.132	0.868	2.56	0.94	0.96	6.34
505	0.791	0.209	1.40	0.410	0.590	1.45	0.94	1.03	5.46
N₂-CH₄ mixture									
Constant composition ($y_{1,2} = 0.50$; T = 297 K)									
1506	0.502	0.499	3.32	0.278	0.722	3.44	0.98	1.02	2.61
502	0.503	0.499	1.12	0.282	0.718	1.17	1.02	1.04	2.56
0	0.501	0.499	0.00	0.282	0.718	0.00	1	1	2.56
Constant pressure (P = 1505 kPa; T = 297 K)									
1503	0.2	0.8	4.61	0.085	0.915	4.38	0.97	1.00	2.59
1506	0.50	0.50	3.32	0.278	0.722	3.44	0.98	1.02	2.61
1502	0.90	0.20	2.63	0.607	0.393	2.96	0.9	0.88	2.60
Constant pressure (P = 503 kPa; T = 297 K)									
502	0.20	0.80	1.49	0.085	0.915	1.49	1.05	1.02	2.70
502	0.50	0.50	1.12	0.282	0.718	1.17	1.02	1.04	2.56

Table 5
Ternary mixtures adsorption data; y and x refers respectively to the gas phase and the adsorbed phase mole fractions; γ is the activity coefficient.

P (kPa)	y_{N_2}	y_{CH_4}	y_{CO_2}	$x_i \left(\frac{mol}{kg} \right)$	x_{N_2}	x_{CH_4}	x_{CO_2}	$\left(\frac{SA}{RT} \right)$	γ_{N_2}	γ_{CH_4}	γ_{CO_2}	γ_{11}	γ_{12}
Constant composition ($y_{N_2} = 0.05; y_{CH_4} = 0.05; y_{CO_2} = 0.90; T = 297 K$)													
1501	0.050	0.600	0.350	7.31	0.012	0.402	0.586	7.66	0.86	0.93	1.01	2.82	7.05
1000	0.050	0.600	0.350	4.93	0.013	0.407	0.580	5.18	0.83	0.94	0.98	2.50	6.12
502	0.050	0.600	0.351	2.33	0.015	0.377	0.609	2.72	0.79	1.00	0.88	2.13	5.88
0	0.050	0.600	0.350	0.00	0.013	0.402	0.585	0.00	1.00	1.00	1.00	2.56	6.38
Constant composition ($y_{N_2} = 0.33; y_{CH_4} = 0.33; y_{CO_2} = 0.33; T = 297 K$)													
1501	0.328	0.331	0.341	6.85	0.102	0.244	0.654	6.79	0.77	0.97	0.98	2.37	6.18
998	0.336	0.331	0.333	4.15	0.112	0.238	0.651	4.53	0.79	1.03	0.94	2.16	5.88
499	0.329	0.329	0.342	2.29	0.108	0.244	0.648	2.29	0.85	1.01	0.96	2.26	5.77
116	0.335	0.338	0.327	0.57	0.109	0.254	0.637	0.57	0.84	0.94	0.89	2.31	5.98
0	0.331	0.333	0.336	0.00	0.100	0.256	0.645	0.00	1.00	1.00	1.00	2.56	6.38
Constant pressure (P = 1500 kPa; $\frac{SA}{RT} = 0.99; T = 297 K$)													
1500	0.101	0.451	0.449	8.54	0.022	0.251	0.727	8.22	0.85	1.03	0.96	2.56	7.47
1501	0.328	0.331	0.341	6.85	0.102	0.244	0.654	6.79	0.77	0.97	0.98	2.37	6.18
1498	0.8	0.1	0.1	3.37	0.497	0.134	0.369	3.69	0.80	1.02	0.91	2.15	5.94
Constant pressure (P = 1496 kPa; $\frac{SA}{RT} = 0.98; T = 297 K$)													
1492	0.452	0.099	0.449	7.44	0.115	0.067	0.818	7.21	0.87	0.98	0.98	2.66	7.18
1501	0.328	0.331	0.341	6.85	0.102	0.244	0.654	6.79	0.77	0.97	0.98	2.37	6.18
1491	0.100	0.800	0.100	5.39	0.035	0.735	0.230	5.50	0.88	0.97	0.99	2.62	6.54
Constant pressure (P = 1494 kPa; $\frac{SA}{RT} = 1.01; T = 297 K$)													
1510	0.450	0.450	0.100	4.28	0.206	0.504	0.290	4.66	0.84	0.96	0.93	2.45	6.33
1501	0.328	0.331	0.341	6.85	0.102	0.244	0.654	6.79	0.77	0.97	0.98	2.37	6.18
1473	0.117	0.107	0.776	12.7	0.017	0.047	0.936	10.20	0.90	0.99	1.08	2.98	8.15
Constant pressure (P = 500 kPa; $\frac{SA}{RT} = 0.99; T = 297 K$)													
502	0.099	0.451	0.450	2.75	0.027	0.263	0.710	2.86	0.82	1.02	0.92	2.16	5.82
499	0.329	0.329	0.342	2.29	0.108	0.244	0.648	2.29	0.85	1.01	0.96	2.26	5.77
500	0.806	0.098	0.096	1.15	0.480	0.163	0.357	1.37	0.94	0.88	0.96	2.80	6.24
Constant pressure (P = 497 kPa; $\frac{SA}{RT} = 0.96; T = 297 K$)													
500	0.443	0.101	0.456	2.34	0.127	0.068	0.805	2.38	0.94	1.07	0.99	2.34	6.16
499	0.329	0.329	0.342	2.29	0.108	0.244	0.648	2.29	0.85	1.01	0.96	2.26	5.77
493	0.100	0.800	0.100	1.75	0.039	0.714	0.247	1.82	0.9	1.05	0.92	2.26	6.25
Constant pressure (P = 500 kPa; $\frac{SA}{RT} = 1.01; T = 297 K$)													
500	0.452	0.449	0.099	1.65	0.197	0.519	0.285	1.60	0.94	0.93	0.91	2.65	6.60
499	0.329	0.329	0.342	2.29	0.106	0.244	0.648	2.29	0.85	1.01	0.96	2.26	5.77
500	0.100	0.091	0.809	3.38	0.019	0.045	0.937	3.46	0.95	1.00	1.03	2.61	6.17

References

[1] O. Talu, Needs, status, techniques and problems with binary gas adsorption experiments, *Adv. Colloid Interface Sci.* 76–77 (1998) 227–269.

[2] W.J. Thomas, B. Crittenden, 7 - Selected adsorption processes, *Adsorption Technology & Design*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1998, pp. 187–239.

[3] C. Tien, 1 - INTRODUCTION, *Adsorption Calculations and Modelling*, Butterworth-Heinemann, Boston, 1994, pp. 1–7.

[4] D.M. Ruthven, S. Farooq, K.S. Knaebel, *Pressure-Swing Adsorption*, VCH Publishers, New York, 1994.

[5] S. Sircar, Basic research needs for design of adsorptive gas separation processes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (16) (2006) 5435–5448.

[6] D.M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley & Sons, 1984.

[7] O. Talu, I. Zwiebel, Multicomponent adsorption equilibria of nonideal mixtures, *AIChE J.* 32 (8) (1986) 1263–1276.

[8] J. Rother, T. Fieback, Multicomponent adsorption measurements on activated carbon, zeolite molecular sieve and metal-organic framework, *Adsorption* 19 (5) (2013) 1065–1074.

[9] L. Zhou, J. Wu, M. Li, Q. Wu, Y. Zhou, Prediction of multicomponent adsorption equilibrium of gas mixtures including supercritical components, *Chem. Eng. Sci.* 60 (11) (2005) 2833–2844.

[10] R.B. Rios, F.M. Stragliotto, H.R. Peixoto, A.E.B. Torres, M. Bastos-Neto, D.C.S. Azevedo, C.L. Cavalcante Jr., Studies on the adsorption behavior of CO₂-CH₄ mixtures using activated carbon, *Braz. J. Chem. Eng.* 30 (2013) 939–951.

[11] P. Manthey, M.-H. Manero, J.-N. Foussard, Measurement and modeling of single and multi-component adsorption equilibria of VOC on high-silica zeolites, *Environ. Sci. Technol.* 37 (11) (2003) 2410–2414.

[12] A. Bakhtyari, M. Mofarrah, Pure and binary adsorption equilibria of methane and nitrogen on zeolite 5A, *J. Chem. Eng. Data* 59 (3) (2014) 626–639.

[13] O. Talu, J. Li, R. Kumar, P.M. Mathias, J.D. Moyer, J.M. Schork, Measurement and analysis of oxygen/nitrogen/5A-zeolite adsorption equilibria for air separation, *Gas Sep. Purif.* 10 (3) (1996) 149–159.

[14] R.M. Rynders, M. Rao, S. Sircar, Isotope exchange technique for measurement of gas adsorption equilibria and kinetics, *AIChE J.* 43 (10) (1997) 2456–2470.

[15] A. Myers, J.M. Prausnitz, Thermodynamics of mixed gas adsorption, *AIChE J.* 11 (1) (1965) 121–127.

[16] R. Zacharia, B. Lefebvre, D. Cossement, R. Chahine, Development of a scalable and versatile multicomponent real-gas mixing system, *Sep. Purif. Technol.* 118 (2013) 639–644.

[17] O. Talu, Net adsorption of gas/vapor mixtures in microporous solids, *J. Phys. Chem. C* 117 (25) (2013) 13059–13071.

[18] D.P. Broom, *Gas Sorption Measurement Techniques*, in: D.P. Broom (Ed.), *Hydrogen Storage Materials: The Characterisation of Their Storage Properties*, Springer, London, London, 2011, pp. 117–139.

[19] O. Talu, A.L. Myers, Rigorous thermodynamic treatment of gas adsorption, *AIChE J.* 34 (11) (1988) 1887–1893.

[20] S. Sircar, Gibbsian surface excess for gas adsorption revisited, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (10) (1999) 3670–3682.

[21] Y.D. Chen, J.A. Ritter, R.T. Yang, Nonideal adsorption from multicomponent gas mixtures at elevated pressures on a 5A molecular sieve, *Chem. Eng. Sci.* 45 (9) (1990) 2877–2894.

[22] R. Van Der Vaart, C. Huiskes, H. Bosch, T. Reith, Single and mixed gas adsorption equilibria of carbon dioxide/methane on activated carbon, *Adsorption* 6 (4) (2000) 311–323.

[23] D.D. Do, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics (With CD Containing Computer Matlab Programs)*, World Scientific, 1998.

[24] C. Clarkson, R. Bustin, Binary gas adsorption/desorption isotherms: effect of moisture and coal composition upon carbon dioxide selectivity over methane, *Int. J.*

3.3 Article 2

Titre : Séparation et purification de l'hydrogène par adsorption : Mesures expérimentales et modélisation des isothermes d'adsorption des mélanges ternaires CO₂-CH₄-H₂ et CO₂-N₂-H₂ sur le MOF-5 et le CuBTC

État : Publié dans le journal « Microporous and Mesoporous Materials » ; volume 271 (2018) ; Pages 175-185.

DOI : [10.1016/j.micromeso.2018.05.042](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.05.042)

Contenu de l'article

Cet article vise à analyser le comportement des mélanges gazeux contenant de l'hydrogène (CO₂-CH₄-H₂ et CO₂-N₂-H₂) en présence du MOF-5 et du CuBTC. Les mesures expérimentales sont réalisées à température ambiante (297 K) et à des pressions allant jusqu'à 1000 kPa via la technique d'échange d'isotopes et la méthode volumétrique prédictive. Les mesures expérimentales sont réalisées à pression et à composition constantes de façon à obtenir des contours fermés. L'intégration de l'équation de Gibbs le long de ces contours fermés montrent que les données expérimentales sont thermodynamiquement consistantes.

La capacité des modèles Langmuir, Toth, IAST à prédire les données expérimentales a été analysée. D'une façon générale, le modèle IAST sous-estime la quantité d'hydrogène adsorbée (et surestime grandement la sélectivité) dans les différents mélanges, surtout dans le cas du CuBTC, à cause notamment de la très faible quantité d'hydrogène adsorbée. Ce résultat est significatif dans la mesure où le modèle IAST est très utilisé pour évaluer la sélectivité des adsorbants vis-à-vis des mélanges gazeux contenant notamment de l'hydrogène. Les modèles de Langmuir et Toth décrivent mieux les isothermes et la sélectivité des deux matériaux pour les mélanges étudiés.

Par ailleurs, le CuBTC possède une meilleure sélectivité vis-à-vis de tous les mélanges étudiés comparativement au MOF-5, à cause surtout de la présence de sites d'adsorption insaturé dans la structure du CuBTC.

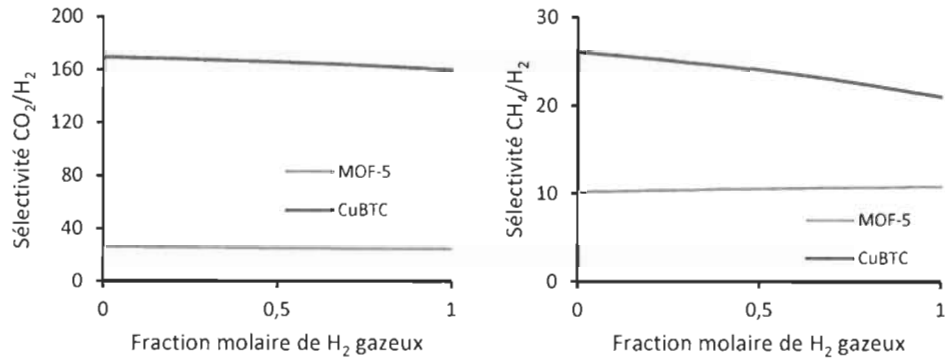


Figure 14 Comparaison des sélectivités CO₂/H₂ et CH₄/H₂ dans l'adsorption du mélange ternaire CO₂/H₂/N₂ sur le CuBTC et le MOF-5 à 297 K et à une pression de 1000 kPa.

L'étude des diagrammes de phase x-y (section 2.3.4) des deux matériaux révèle, comme dans l'article 1, l'existence de croisements azéotropiques dans le cas des deux mélanges ternaires étudiés. Comme le révèle la figure 15, la déviation des sélectivités dans les mélanges binaires et ternaires se produit aux points de croisement azéotropique. Ce résultat inédit confirme que le croisement azéotropique observé est directement relié à la compétition moléculaire induite par l'augmentation du nombre de composants dans le mélange.

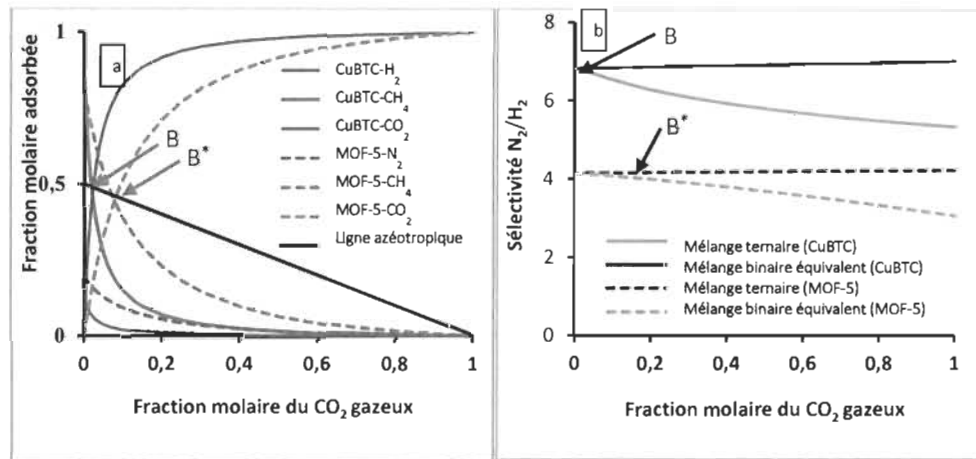


Figure 15 Adsorption du mélange ternaire CO₂/H₂/N₂ sur le CuBTC et le MOF-5 à pression constante (1500 kPa) ; les points B et B* représentent les croisements azéotropiques.



Contents lists available at ScienceDirect

Microporous and Mesoporous Materials

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

Hydrogen separation by adsorption: Experiments and modelling of H₂-N₂-CO₂ and H₂-CH₄-CO₂ mixtures adsorption on CuBTC and MOF-5

F.A. Kloutse^a, A. Hourri, S. Natarajan, P. Benard, R. Chahine

Hydrogen Research Institute, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351, boul. des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières Québec, G9A 5H7, Canada

ARTICLE INFO

Keywords:
Selectivity
Ternary
Azeotrope
MOF-5
CuBTC

ABSTRACT

In this paper, we present the adsorption data of two ternary mixtures (H₂-N₂-CO₂ and H₂-CH₄-CO₂) on MOF-5 and CuBTC, obtained via a recirculating volumetric method. The measurements were performed along constant composition and constant pressure domains. The constant pressure data outlines the existence of one-component azeotrope-like crossovers in the adsorbed phase diagrams. Such azeotropic behaviours are related to the deviation between selectivities in the ternary and the equivalent binary mixtures. Furthermore, the capabilities of three models, Extended Langmuir, Extended Toth and Ideal Adsorption Solution Theory (IAST), to predict the ternary mixture adsorption from pure-component data are discussed.

1. Introduction

High purity hydrogen is needed in many applications such as fuel cells, gas chromatography, LED production [1–4]. In addition to hydrogen, the gas stream evolving from steam methane reforming contains other components such as water gas, carbon dioxide, methane, nitrogen and carbon monoxide. These components are widely removed in pressure-swing adsorption (PSA) plants because of their high selectivity with respect to hydrogen [5]. Although PSA is the state of the art in industrial hydrogen production and other processes [6–10], the complete design of adsorption systems based only on simulation results is not yet reliable [11,12]. This stems from the lack of accurate and consistent experimental data needed to understand the mixture adsorption mechanisms and to test the existing models.

Multicomponent adsorption measurement is tedious and time-consuming. Even in the simplest case of binary mixtures, few extensive thermodynamically consistent data are available. The situation is worse for ternary and quaternary mixtures adsorption. However, most of gas mixtures involved in the separation industry contain more than two components. Thus, there is a real need of multicomponent adsorption data.

Several techniques [13] exist in the literature for the measurement of multicomponent adsorption. In most of these techniques, it is quite difficult to precisely control the equilibrium conditions. Consequently, data generated shows a random nature and can not usually be tested for thermodynamic consistency [13]. However, it's the duty of experimentalists to find shortcomings to collect comprehensive and usable dataset. In addition to the development of new experimental methods,

the relations between the partial properties of components in the multicomponent and the corresponding binary mixtures should be analysed to develop a better understanding of the complex behaviour of the multicomponent adsorption.

In this paper, we first present a consistent dataset of two ternary mixtures (H₂-N₂-CO₂ and H₂-CH₄-CO₂) adsorption on two adsorbents (Cu-BTC and MOF-5) at 297 K and pressures up to 1000 kPa. The measurements were performed using a volumetric recirculating method. Moreover, using the experimental data, we compare the performance of the Ideal Adsorption Solution Theory (IAST), the extended Langmuir and the extended Toth models. Finally, the effect of components on the selectivities are analysed.

2. Experimental section

High purity grade (99.99%) of dry H₂, N₂, CH₄ and CO₂, purchased from Praxair were used in this study. The experiments were carried out on CuBTC (Copper (II) benzene-1,3,5-tricarboxylate: Cu₃(BTC)₂) and MOF-5 (Zn₄O(BDC)₃; BDC = benzene-1,4-dicarboxylate). CuBTC and MOF-5 were purchased from BASF under the commercial names Basolite C300 and Basolite Z100H, respectively. The phase purity of the samples was confirmed by comparing their powder X-ray diffraction patterns with those simulated from single crystal data. The commercial samples were activated at 125 °C under vacuum overnight before characterization and adsorption experiments. The relevant pore characteristics of the adsorbents (BET specific surface area, pore volume, pore size) are obtained from N₂ adsorption at 77 K and pressure up to 1 bar using Micromeritics apparatus (ASAP, 2020). The characteristics

^a Corresponding author.
E-mail address: fkiloutse@uqtr.ca (F.A. Kloutse).

Table 1
Adsorbents properties: BET Specific surface area (SSA), pore volume (V_p), Adsorption average pore width (APW 4 V/A by BET).

Adsorbent	SSA (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	APW (nm)
MOF-5	3054	1.31	1.72
CuBTC	1556	0.66	1.69

of the adsorbents are displayed in Table 1.

The pure-component adsorption isotherms were measured using a static volumetric apparatus built in our laboratory. The so-called Gibbs excess adsorption of each component was calculated from material balance upon expanding a known amount of gas from the reference volume to the volume filled with the clean adsorbent.

The measurement of ternary mixtures adsorption was performed on a closed-loop recirculating set-up (Fig. 1), originally built for the isotope exchange technique [14]. In this work, the data was collected using the (predictive) volumetric method [15]. This measurement approach is intended to address the randomness of the equilibrium conditions observed in the classical volumetric method. In fact, before the experiments, IAST is used to estimate the hypothetical pressure P^{ref} and composition y_i^{ref} of the gas mixture necessary to achieve a targeted equilibrium conditions. Afterwards, a ternary gas mixture at the pre-calculated composition is prepared using a gas mixing unit developed in our laboratory [16]. The reference volume is then filled with the as-prepared mixture at pressure P^{ref} . The actual composition (y_i^{act}) of the mixed gas is measured by the mass spectrometer attached to the adsorption loop. Finally, the mixed gas is continuously circulated over the activated adsorbent until equilibrium (P^{eq} , y_i^{eq}). In order to avoid error accumulation, each experimental run ends after one equilibrium point (P^{eq} , y_i^{eq}). The sample is then re-activated at 125°C under vacuum for 6 h before the next experimental run. The excess adsorbed [17] quantity (n_i^{ex}) of each component in the mixture is obtained via a simple mass balance and described by the following equation:

$$n_i^{\text{ex}} = P^{\text{ref}} y_i^{\text{ref}} \bar{V}_{\text{ref}} - P^{\text{eq}} y_i^{\text{eq}} \bar{V}_{\text{eq}} \quad (1)$$

In equation (1), P^{ref} and P^{eq} are the gas phase densities calculated respectively at (P^{ref} , y_i^{ref}) and (P^{eq} , y_i^{eq}); \bar{V}_{ref} and \bar{V}_{eq} are, respectively, the reference volume and the total volume per unit mass of adsorbent.

It is worth noting that the equilibrium conditions (P^{eq} , y_i^{eq}) obtained via this method may not be always exactly equal to the target conditions. However, the method provides a good starting point for the next experimental runs on the clean adsorbent. In such cases, the initial conditions estimated by IAST are corrected to get closer to the desired

equilibrium points.

The thermodynamic separation factor (selectivity) of the adsorbent for component 1 with respect to component 2 can be defined as follows:

$$S_{1/2} = \frac{n_1 y_2}{n_2 y_1} \quad (2)$$

where n_i and y_i are respectively, the amount adsorbed of component i in the adsorbed mixture and its mole fraction in the mixed gas.

The experimental single-component adsorption data are correlated using the well known Langmuir [18] and Toth [18,19] models. When the preceding models fail to correlate the pure-component data (case of CO₂ adsorption on MOF-5), the Virial-Langmuir [20] model (equation (3)) is used:

$$HP = n \left[\frac{m}{m-n} \right] \exp(a_1 n + a_2 n^2 + a_3 n^3 + a_4 n^4) \quad (3)$$

In equation (3), H is the Henry's law constant; m is the maximal adsorption capacity; a_i are the virial-type coefficients.

The experimental multicomponent adsorption data are compared with the predictions from three models: the extended Langmuir [21] (equation (4)), the extended Toth [22] (equation (5)) and the ideal adsorption solution theory [23] (IAST). The complete description and implementation of IAST can be found elsewhere [23–25].

$$n_i = n_{m,i} \frac{b_i P_i}{1 + \sum_j b_j P_j} \quad (4)$$

$$n_i = n_{m,i} \frac{b_i P_i}{(1 + \sum_j (b_j P_j)^{1/\tau})^{\tau}} \quad (5)$$

3. Results and discussions

3.1. Single-gas adsorption

The single component adsorption isotherms of H₂, N₂, CH₄ and CO₂ on CuBTC and MOF-5 at 297 K are displayed in Fig. 2. As expected from the molecular properties (polarizability, quadrupole moment) of the different gases [15], the order of preferential adsorption is CO₂ > CH₄ > N₂ > H₂. The comparison of the isotherms of the two adsorbents reveals two pressure-domains. In the first pressure-domain, the adsorption capacity of CuBTC is higher than MOF-5 for all the gas. This is most likely due to the presence of unsaturated energetic adsorption sites on CuBTC [26,27], which drives the adsorption in the low-pressure range. In fact, after the initial steep increase of CuBTC isotherms at low pressure, the adsorption on MOF-5 increases faster

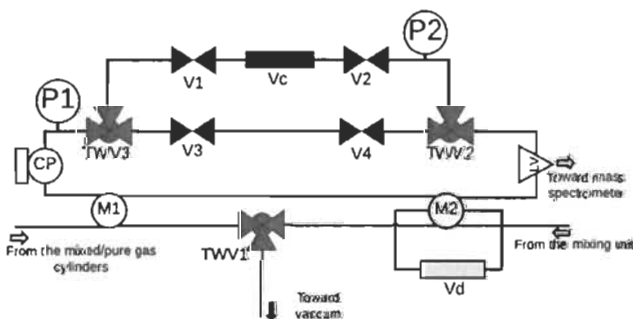


Fig. 1. Schematic representation of the experimental set-up. P1, P2: Digital pressure transducers (HEISE DXD 0–500 PSIA). Vd: dosing volume. TWV1: Swagelok 3-way valve 42GX series. Vc: adsorption chamber volume. TWV2, TWV3: Swagelok 3-way valve 41GX series. V1, V2, V3, V4: Swagelok ball valves 43GSB-31C. LV: Leak valve SS22RS2. CP: Magnetic circulation pump (MICROPLUS GAH-SERIES). M1: Swagelok 4-way ball valve (SS-43YTF2). M2: Swagelok 6-way ball valve (SS-43Y6FS2).

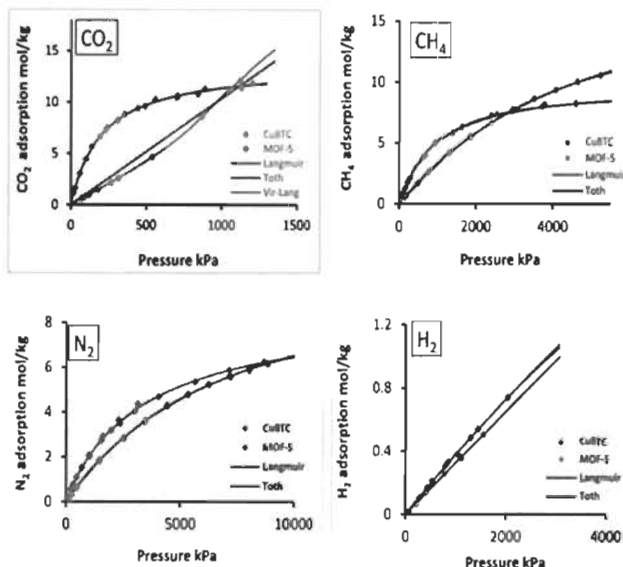


Fig. 2. Pure components adsorption isotherms at 297 K.

than that on CuBTC, leading to a crossover of the two isotherms. This is due to the larger pore volume available on MOF-5 in comparison to CuBTC (Table 1). In fact, adsorption is driven by pore volume at high pressures [26]. Moreover, the boundary between the two pressure regions moves from left to right in the order $\text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{N}_2 > \text{H}_2$. In fact, as polarizability decreases, the increase of adsorption with pressure is slower. Thus, it takes more pressure for MOF-5 isotherms to cross those of CuBTC after the initial increase due to unsaturated sites.

The Langmuir and Toth models correlate the data of all the single-gas adsorption isotherms on CuBTC within the measurement uncertainty. A similar fit quality is observed for CH_4 , N_2 and H_2 adsorption on MOF-5. However, the two models fail to correlate the CO_2 adsorption isotherm on MOF-5 (Fig. 2). This issue is fixed by using the virial-Langmuir isotherm [20] (equation (3)). In fact, the virial-Langmuir isotherm is flexible enough to correlate any type of adsorption isotherm data. The pure-gas adsorption data is displayed in appendix (Table A1). It should be noted that the adsorption data of N_2 , CH_4 and CO_2 on MOF-5 can be found in our previous paper [15].

3.2. Ternary mixtures adsorption

The ternary mixtures data were collected along constant pressure and constant composition domains. The uncertainty of the measurement was estimated by the error propagation method [28,29]. It should be noted that the propagated error is the highest expected uncertainty of the measurement. The ternary mixture adsorption data is shown in appendix (Table A2). Hydrogen adsorption on both materials shows the highest relative uncertainty, 15% for Cu-BTC and 20% for MOF-5. This high uncertainty in the less strongly adsorbed component seems to be unavoidable as pointed out in literature [11].

To increase the confidence on the multicomponent adsorption data, it is important to check their thermodynamic consistency [11,13]. We used the Integral thermodynamic consistency test as described in literature [30]. Table 2 shows the thermodynamic consistency check for CuBTC data. The maximum relative deviation of the reduced spreading

Table 2
Thermodynamic consistency check of mixed gas ($\text{H}_2/\text{N}_2/\text{CO}_2$) adsorption on CuBTC at 1000 kPa.

Composition path	Pressure path	Integral	Relative Residual (%)
Constraint: $y_{\text{H}_2} = 0.45; y_{\text{N}_2} = 0.45;$ $y_{\text{CO}_2} = 0.1$	Variable: 0–1000 kPa	6.2	1.6
Variable: $y_{\text{H}_2} = 0.45; y_{\text{N}_2} = 0.45;$ $y_{\text{CO}_2} = 0.1$	Constant: 1000 kPa	13.06	0.9
Variable: $y_{\text{H}_2} = 0.338; y_{\text{N}_2} = 0.334;$ $y_{\text{CO}_2} = 0.328$	Constant: 1000 kPa	21.87	0.5
Variable: $y_{\text{H}_2} = 0.1; y_{\text{N}_2} = 0.1;$ $y_{\text{CO}_2} = 0.8$	Constant: 1000 kPa	24.27	0.5
Constraint: $y_{\text{H}_2} = 0; y_{\text{N}_2} = 0; y_{\text{CO}_2} = 1$	Variable: 0 kPa–1000 kPa	24.16	0.5
Residual		0.11	

pressure along the integration path is 1.8%, which is quite acceptable.

3.2.1. H_2 - CH_4 - CO_2 mixture adsorption

In this section, we present H_2 - CH_4 - CO_2 mixture adsorption on MOF-5 and CuBTC in constant composition and constant pressure domains. Fig. 3 displays the partial amounts adsorbed and the selectivities

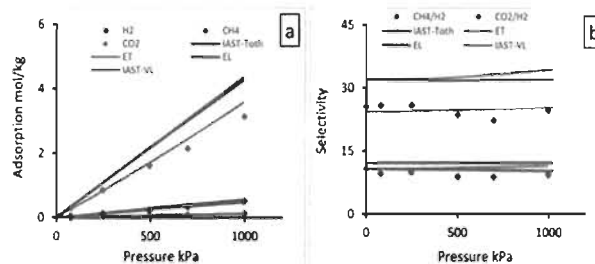


Fig. 3. Ternary mixture H₂-CH₄-CO₂ (42.5%/15%/42.5%) adsorption on MOF-5: a) Partial amounts adsorbed, b) Selectivity CO₂/H₂ and CH₄/H₂.

CO₂/H₂ and CH₄/H₂ at constant gas phase composition (42.5%/15%/42.5%) for MOF-5.

The partial amount adsorbed of each component increases with the total pressure of the mixed gas (Fig. 3a). Only the IAST based on the virial-Langmuir equation (IAS-T-VL) predicts fairly the partial amount adsorbed of CO₂ in the experimental pressure range. The failure of the other models to describe CO₂ adsorption in the mixture is due to the inaccurate correlation of pure CO₂ adsorption data by Langmuir and Toth models (Fig. 2). On the other hand, Fig. 3a does not have enough resolution to discriminate between the models' predictions and the experimental adsorption of H₂ and CH₄ in the mixture. This can be done by analysing the selectivity diagram. Fig. 3b shows the selectivities CO₂/H₂ and CH₄/H₂ in the H₂-CH₄-CO₂ ternary mixture. In the low-pressure region, the experimental selectivities approach the Henry's law constants ratios of the components, proving the thermodynamic consistency of the data. As expected, the extended Langmuir and Toth models overestimate the selectivity CO₂/H₂ because of the failure of their pure-component correlation of CO₂ adsorption on MOF-5. On the other hand, the selectivity CH₄/H₂ is predicted by all the models within the experimental uncertainty. This result reinforces the idea that the quality of the multicomponent adsorption models' prediction depends upon the pure component data correlation.

The constant pressure (1000 kPa) data is presented along H₂ composition path, i.e. by keeping the ratio of CH₄ and CO₂ mole fractions constant (equal to unity) in the mixed gas. The partial quantity adsorbed of each component is shown in Fig. 4a and b for MOF-5 and CuBTC, respectively. The CO₂ partial amount adsorbed is fairly predicted by the IAST-VL model within the experimental uncertainty, in contrast to the extended Langmuir and Toth models for MOF-5 (Fig. 4a). As H₂ mole fraction in the mixture decreases, i.e. when the partial pressure of CO₂ in the mixture increases, the deviation between the Langmuir-type models and the experimental data increases. This is quite expected, since the deviation between Langmuir (Toth) model and the experimental pure-component data increases as the CO₂ pressure increases (Fig. 2). In the case of CuBTC (Fig. 4b), the extended Toth model gives the best prediction of data among all the models. IAST underestimates H₂ partial adsorbed quantity for H₂ gas mole fraction less than 0.5, where it is in infinite dilution in the adsorbed phase (Fig. 4c). This is mainly due to the fact that the adsorbed solution is not ideal in the infinite dilution region.

Comparison of Fig. 4a and b shows that CO₂ is more adsorbed on CuBTC than MOF-5 in the mixture. As explained in the single-component adsorption section, this is most likely due to the presence of unsaturated adsorption sites on CuBTC, which increases the adsorbed quantity in comparison to MOF-5. The amounts of CO₂ adsorbed on MOF-5 and CuBTC in the mixture are close to their pure-components values (at the same partial pressures), mainly because of CO₂ higher polarizability and quadrupole moment. This observation suggests that

CO₂ is not disturbed by the presence of the other components in the mixture. Moreover, CH₄ and H₂ adsorbed quantities in the mixture are closer to their pure-component values in MOF-5 than CuBTC. On the one hand, the large pore volume available in MOF-5 coupled with the lack of specific adsorption sites (unsaturated sites) and the weaker polarizability of H₂ do not seem to induce competition between CO₂ and CH₄ in the adsorbed mixture. On the other hand, for CuBTC, the drop in CH₄ and H₂ adsorbed quantities in the mixture with respect to their pure-component values suggest that CO₂ hinders the exposure of CH₄ and H₂ to the unsaturated sites, due to its high polarizability and quadrupole moment. For the above-mentioned reasons, the selectivities (CO₂/H₂ and CH₄/H₂) in CuBTC are greater than those in MOF-5 (Fig. 5).

The adsorption x-y phase diagram for both components is displayed in Fig. 4c. We can observe the presence of azeotrope-like crossovers (A for CuBTC and A' for MOF-5) in CH₄ profile for both adsorbents. At these points, CH₄ mole fractions in the adsorbed and gaseous phases are equal. Such behaviour is usually linked to a change in the adsorption mechanism due to molecular competition for the adsorption sites [15,31]. Due to the importance of the subject, we discuss it further in section 4.

3.2.2. H₂-N₂-CO₂ mixture adsorption

H₂-N₂-CO₂ mixture adsorption on MOF-5 and CuBTC is presented herein. The effect of pressure on H₂-N₂-CO₂ mixture adsorption on CuBTC at constant composition (45%/45%/10%) is shown in Fig. 6. The experimental results are compared with the predictions from the extended Langmuir, the extended Toth and IAST. Fig. 6a shows the partial amounts adsorbed of each component in the mixture. All the models predict the partial amounts adsorbed of N₂ and CO₂ within the experimental uncertainty. The selectivity diagram (Fig. 6b) shows that, for pressures up to 500 kPa, all the models predict the selectivities within the experimental uncertainty. For pressures above 500 kPa, IAST underestimate H₂ adsorption, leading to an overestimation of the selectivity CO₂/H₂. This discrepancy of IAST can be explained by the unrealistic extrapolation of the less strongly adsorbed component (H₂) isotherm far beyond the experimental pressure range [29]. In fact, as shown in appendix (Table A3), the validity of the pure-component excess adsorption models at certain values of the H₂ standard state pressure [32] may be questionable. Thus, care must be taken when using IAST to screen the potential application of separation systems from the excess adsorption data. We suggest that the prediction of the multicomponent excess adsorption by IAST must be limited to systems where the standard state pressures of the less strongly adsorbed components are close to the experimental pressure range.

Figs. 7 and 8 display the data trends at constant pressure (1000 kPa) in the ternary mixture (H₂-N₂-CO₂) adsorption on CuBTC and MOF-5. The measurements are performed along the carbon dioxide path, i.e. by

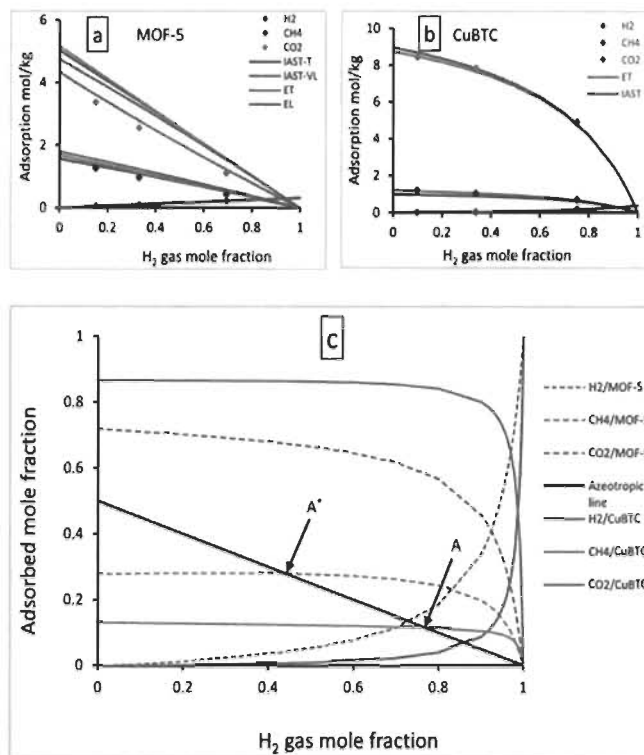


Fig. 4. H₂-CH₄-CO₂ adsorbed phase properties at 1000 kPa; Partial amounts adsorbed on MOF-5(a) and CuBTC (b); x-y adsorbed phase diagram (c), the solid black line is the azeotropic line along which CH₄ (and CO₂) mole fractions in the adsorbed and gas phase are equal.

keeping the mole fractions ratios of H₂ and N₂ constant (equal to unity) in the mixed gas. Fig. 7a and b shows the partial amounts adsorbed in the mixture for CuBTC and MOF-5 respectively. As previously, the extended Toth model describes the adsorption on CuBTC whereas IAST-VL describe that in MOF-5. Here, again IAST highly underestimates H₂ adsorption on CuBTC because H₂ is in infinite dilution (Fig. 7c) for CO₂ gas mole fraction greater than 0.25.

A comparison of the mixture adsorption on MOF-5 and CuBTC shows that CO₂ adsorbed quantity on CuBTC is greater than that on MOF-5. As previously discussed, this is most likely due to the presence of unsaturated sites in CuBTC structure. In the H₂-N₂-CO₂ mixed adsorbed phase, CO₂ seems to preferentially adsorb on the unsaturated sites with respect to N₂ and H₂. Moreover, the steep increase of CO₂ adsorbed mole fraction for gas mole fraction less than 0.2, suggest that most of these unsaturated sites are occupied at low CO₂ partial pressure (Fig. 7c). On the other hand, in the case of MOF-5, CO₂ adsorbed mole fraction increases gradually as the gas mole fraction increases. Thus, the difference in the adsorbed phase diagrams of MOF-5 and CuBTC is mainly due to the fundamental difference between these two frameworks i.e. the presence of unsaturated sites. Fig. 8 shows the selectivities (CO₂/H₂ and N₂/H₂) of MOF-5 and CuBTC. In all the cases, CuBTC is more selective for the components than MOF-5, mainly because of the

stronger interaction with CuBTC framework. In fact, CO₂ and N₂ adsorb more on CuBTC specific adsorption sites (unavailable in MOF-5 structure) than H₂ with respect to MOF-5. Fig. 7c reveals also the presence of azeotrope-like crossovers in N₂ adsorption on both components (B for CuBTC and B* for MOF-5). It can be seen from Fig. 7c that the azeotropic crossover in the case of CuBTC (A) occurred at CO₂ gas mole fraction lower than that in MOF-5 (A*). This is due to the steep increase of CO₂ adsorbed mole fraction in the case of CuBTC. Although, the existence of one azeotropic crossover in the x-y diagram doesn't necessarily mean a complete reversal in the adsorption preference, it is important to understand the origin of this behaviour as well as its effects. A detailed analysis of the impact of the azeotropic crossover on the selectivity is given in section 4.

4. Azeotropic behaviours

In industrial separation, the existence of azeotropic behaviour in the adsorbed mixture can be a real issue [33]. In fact, binary mixtures showing this behaviour can be hardly separated. The x-y diagram at constant pressure is usually used to observe the azeotropic behaviour (Figs. 4c and 7c).

We used the same approach as in our recent paper showing the

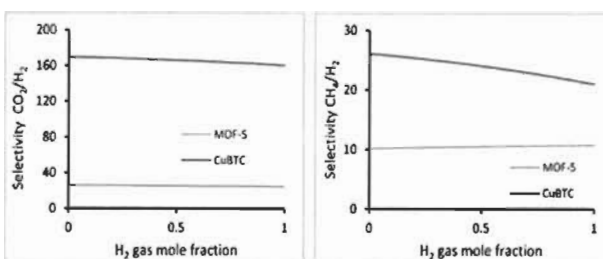


Fig. 5. Selectivities CO_2/H_2 (a) and CH_4/H_2 (b) in the $\text{H}_2\text{-CH}_4\text{-CO}_2$ ternary mixture adsorption on MOF-5 and CuBTC.

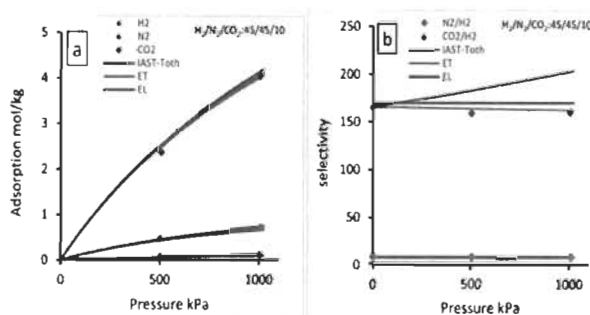


Fig. 6. Ternary mixture $\text{H}_2\text{-N}_2\text{-CO}_2$ adsorption on CuBTC; a) Partial amounts adsorbed; b) Selectivity CO_2/H_2 and N_2/H_2 .

azeotrope-like crossover in the adsorption of the ternary mixture $\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-CO}_2$ on MOF-5. As can be seen in Figs. 9 and 10, the selectivities in the ternary mixtures are greater than unity in the experimental composition range. Thus, the azeotrope-like crossovers observed (Figs. 4c and 7e) do not correspond to a complete reversal in the adsorbent preference for the components. Moreover, to get more insights on the effect of each component on the two others in the ternary mixture, we compared the selectivities in the ternary and the individual binary mixtures.

Fig. 9 displays the selectivity (N_2/H_2) of CuBTC and MOF-5 in the ternary mixture $\text{H}_2\text{-N}_2\text{-CO}_2$ and the binary mixture $\text{H}_2\text{-N}_2$. The ternary mixture data were collected along the CO_2 path as described in the previous section. At a given CO_2 mole fraction (Fig. 9), the partial pressures of H_2 (and N_2) in the ternary and binary mixtures are equal. The results show that the selectivity (N_2/H_2) is lower in the ternary mixture than the binary mixture for both components. As the CO_2 mole fraction in the ternary mixture increases, the deviation increases far beyond the experimental uncertainty. This quite interesting result reveals that the addition of CO_2 to the binary mixture $\text{H}_2\text{-N}_2$ has more influence on the adsorption of N_2 than that of H_2 for both adsorbents. In fact, CO_2 seems to recuperate more adsorption sites occupied by N_2 in its absence i.e. in identical conditions than the binary mixture $\text{H}_2\text{-N}_2$. A similar specific competition between CO_2 and N_2 has been observed in the adsorption of $\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-CO}_2$ on MOF-5¹⁵. Since the same behaviour is observed in the two adsorbents, we can argue that N_2 and CO_2 share some specific adsorption sites beside the unsaturated sites encountered in CuBTC. This may be because both molecules have quadrupole

moments. Moreover, the deviation between the ternary and the equivalent binary mixtures selectivities (Fig. 9) begin almost at the same gas phase compositions as the azeotropic crossovers (points B and B': Fig. 7c). These results clearly show that the azeotrope-like crossovers observed are related to the deviation between the selectivities in the ternary and the equivalent binary mixtures. From these observations, it is clear that knowledge of the competitive adsorption sites can be of great importance in the understanding of the multicomponent adsorption mechanism. Thus, a combination of experiments with molecular-based models is the ultimate way to gain insights in the multicomponent adsorption mechanism.

Fig. 10 compares the selectivities (CO_2/CH_4) and (CH_4/H_2) in the case of $\text{H}_2\text{-CH}_4\text{-CO}_2$ mixture adsorption on MOF-5 and CuBTC. The ternary mixture data is presented at 1000 kPa along H_2 path as described previously. Fig. 10a presents the selectivity (CO_2/CH_4) in the ternary mixture $\text{H}_2\text{-CH}_4\text{-CO}_2$ and the equivalent binary mixture $\text{CO}_2\text{-CH}_4$. At a given H_2 gas mole fraction in the ternary mixture, the partial pressures of CH_4 (and CO_2) in the ternary and binary mixtures are equal. The results show that the selectivity (CO_2/CH_4) in both mixtures are equal along H_2 path for the two adsorbents. This is quite expected since H_2 adsorption is considerably lower than that of CO_2 and CH_4 . In fact, the addition of H_2 to the $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ binary mixture does not seem to disturb the adsorbed phase. On the other hand, Fig. 10b displays the selectivity (CH_4/H_2) in the ternary mixture ($\text{H}_2\text{-CH}_4\text{-CO}_2$) and the equivalent binary mixture $\text{CH}_4\text{-H}_2$ for CuBTC and MOF-5. As previously, the partial pressures of CH_4 (and H_2) in the ternary and binary mixtures are equal. It can be seen from Fig. 10b that the ternary and

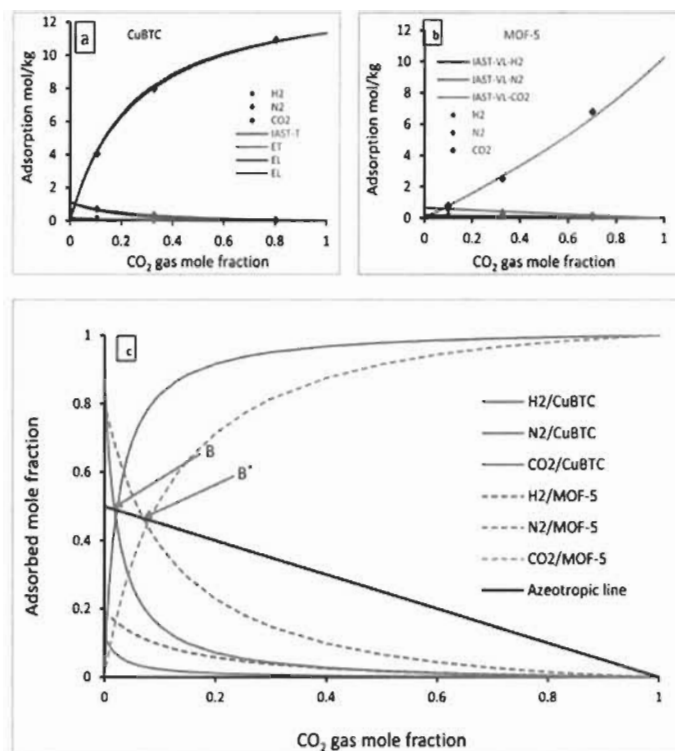


Fig. 7. Ternary mixture $H_2-N_2-CO_2$ adsorbed phase properties along CO_2 at 1000 kPa: Partial amounts adsorbed on CuBTC (a) and on MOF-5 (b); c: x-y adsorbed phase diagram; the solid black line is the azeotropic line along which N_2 (and H_2) mole fractions in the adsorbed and gas phase are equal.

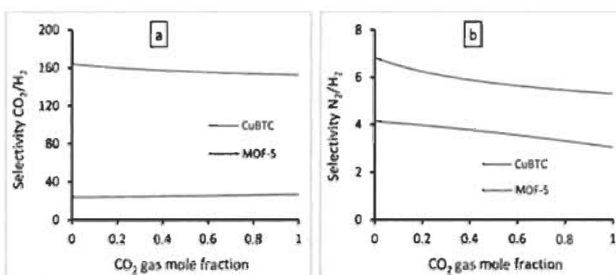


Fig. 8. Selectivities CO_2/H_2 (a) and N_2/N_2 (b) in $H_2-N_2-CO_2$ ternary mixture adsorption on CuBTC and MOF-5 at 1000 kPa along CO_2 path.

binary mixtures selectivities are almost equal, within the experimental uncertainty, in the entire composition range for both adsorbents. However, a slight deviation occurs around the azeotropic crossover compositions (A and A* Fig. 7c). In both cases (Fig. 10b), CO_2 addition to CH_4-H_2 binary mixture decreases the selectivity (CH_4/H_2) from its value in the binary mixture. This result suggest that CO_2 compete for slightly more adsorption sites occupied by CH_4 than H_2 in the binary

mixture. The difference in binary and ternary mixture selectivity is slightly higher for CuBTC than MOF-5, most likely because of the presence of unsaturated adsorption sites in CuBTC. A comparison between $H_2-CH_4-CO_2$ and $H_2-N_2-CO_2$ mixtures adsorption on both adsorbents tend to confirm that CO_2 and N_2 share more adsorption sites than CH_4 and H_2 . These hypotheses need to be further investigated by molecular-based models and molecular simulations.

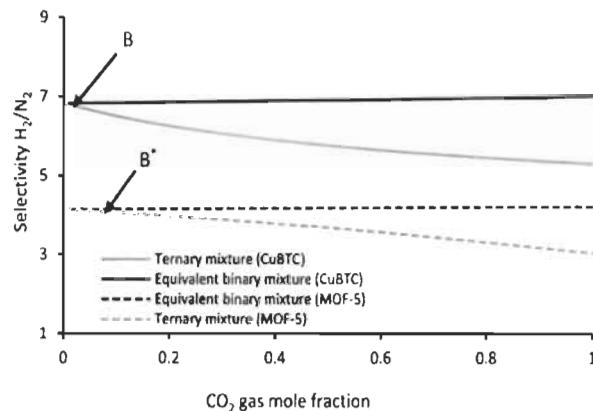


Fig. 9. Comparison between the selectivity N_2/H_2 in the ternary ($H_2-N_2-CO_2$) and the equivalent binary mixture (H_2-N_2) adsorption on CuBTC and MOF-5.

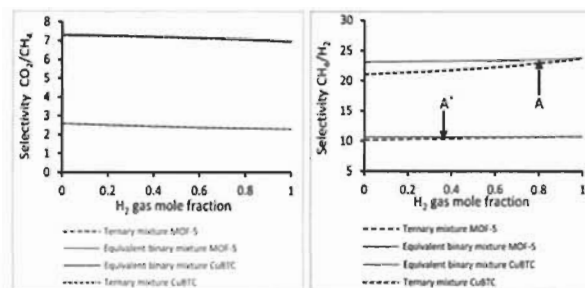


Fig. 10. Comparison between the CH_4/H_2 selectivities in the ternary ($H_2-CH_4-CO_2$) and the equivalent binary mixtures (CO_2/CH_4 and CO_2/H_2) adsorption on MOF-5 and Cu-BTC.

5. Conclusions

In this paper, we present experimental data of the $H_2-CH_4-CO_2$ and $H_2-N_2-CO_2$ ternary mixtures adsorption on MOF-5 and CuBTC, respectively. The measurements were performed on a homo-made volumetric recirculation set-up at 297 K and pressures up to 1000 kPa. The data has been proven to be thermodynamically consistent.

At constant composition, the partial amounts adsorbed increase with pressure. The quality of the multicomponent adsorption models' prediction was shown to be tightly linked to the goodness of correlation of pure component data, especially in the case of MOF-5. IAST is not suitable to describe the excess adsorption properties (selectivity) in the situations where the calculated standard state pressures of the pure components are far beyond the experimental pressure range. On the other hand, the extended Langmuir and Toth models predict fairly the excess adsorption properties when the pure component data are correctly correlated.

Constant pressure data outlines the existence of azeotropes-like crossovers of CH_4 ($H_2-CH_4-CO_2$ mixture) and N_2 ($H_2-N_2-CO_2$ mixture) in the x-y diagram of both MOF-5 and CuBTC. These azeotropic crossovers are shown to be linked to the deviation between the ternary and equivalent binary mixtures selectivities. On the one hand, high deviation is observed in the selectivity (H_2/N_2) in the case of $H_2-N_2-CO_2$ mixture adsorption on both adsorbents. On the other hand, no net difference of the selectivity is observed between the ternary mixture and the equivalent binary mixtures in the adsorption of $H_2-CH_4-CO_2$. Moreover, a specific competition between CO_2 and N_2 in the adsorbed phase has been shown.

Acknowledgments

The authors acknowledge the financial support of Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada.

Appendix

Table A 1
Pure-component adsorption data at 297 K.

CuBTC					
H ₂		N ₂		CO ₂	
P (kPa)	Loading (mol/kg)	P (kPa)	Loading (mol/kg)	P (kPa)	Loading (mol/kg)
70	0.02	69	0.18	19	1.13
284	0.10	194	0.54	29	1.63
436	0.17	317	0.77	60	3.07
535	0.21	467	1.08	100	4.46
791	0.30	697	1.52	138	5.61
859	0.33	1016	2.06	196	6.63
1040	0.38	1025	2.00	232	7.24
1306	0.49	1552	2.72	244	7.52
1454	0.54	1624	2.90	312	8.21
2047	0.74	1970	3.16	357	8.80
2099	0.74	2318	3.63	445	9.40
2647	0.93	2364	3.49	493	9.60
2786	0.97	3016	4.03	561	10.25
3240	1.11	3137	4.32	700	10.51
3834	1.28	4065	4.68	711	10.57
5107	1.60	5664	5.35	844	10.79
5989	1.83	7168	5.86	889	11.30
		8689	6.25	1131	11.41
				1204	11.85

MOF-5	
H ₂	
P (kPa)	Loading (mol/kg)
223	0.07
422	0.14
780	0.26
1120	0.35
1560	0.51

Table A 2
Ternary mixture adsorption data at 297 K.

CuBTC								
P (kPa)	Gas phase mole fractions			Partial loadings (mol/kg)			Selectivity	
	H ₂	N ₂	CO ₂	H ₂	N ₂	CO ₂	N ₂ /H ₂	CO ₂ /H ₂
0	0.4506	0.4501	0.0994	0	0	0	7.02	165.20
502	0.4529	0.4530	0.0941	0.072	0.468	2.381	6.47	158.44
1004	0.4482	0.4471	0.1047	0.109	0.702	4.057	6.48	159.76
1004	0.4482	0.4471	0.1047	0.109	0.702	4.057	6.48	159.76
1002	0.3385	0.3340	0.3275	0.053	0.338	7.972	6.53	156.88
1000	0.0951	0.1027	0.8022	0.008	0.048	10.926	5.87	169.79
	H ₂	CH ₄	CO ₂	H ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄ /H ₂	CO ₂ /H ₂
998	0.0985	0.4501	0.4514	0.011	1202	8.45	23.91	167.62
1002	0.3375	0.3303	0.3322	0.052	1051	7.85	20.65	153.37
1001	0.7525	0.1235	0.124	0.183	0.69	4.91	22.97	162.82

(continued on next page)

Table A 2 (continued)

CuBTC								
P (kPa)	Gas phase mole fractions			Partial loadings (mol/kg)			Selectivity	
	H ₂	N ₂	CO ₂	H2	N2	CO2	N ₂ /H ₂	CO ₂ /H ₂
MOF-5								
P (kPa)	Gas phase mole fractions			Partial loadings (mol/kg)			Selectivity	
	H ₂	CH ₄	CO ₂	H2	CH4	CO2	CH ₄ /H ₂	CO ₂ /H ₂
0	0.1509	0.4216	0.4275	0	0	0	10.74	25.57
80	0.1507	0.4218	0.4275	0.004	0.098	0.267	9.63	25.81
248	0.1515	0.4220	0.4265	0.012	0.338	0.883	10.01	25.87
501	0.1508	0.4218	0.4274	0.026	0.637	1.707	8.91	23.57
698	0.1508	0.4211	0.4281	0.038	0.924	2.367	8.83	22.23
995	0.1507	0.4215	0.4278	0.048	1.270	3.376	9.41	24.65
995	0.1507	0.4215	0.4278	0.048	1.270	3.376	9.41	24.65
997	0.3315	0.3351	0.3334	0.090	0.969	2.569	10.62	28.28
1001	0.6945	0.1511	0.1544	0.215	0.434	1.116	9.29	23.36
0	0.4255	0.1522	0.4223	0	0	0	10.74	25.57
80	0.4300	0.1520	0.4180	0.012	0.046	0.309	10.55	25.69
249	0.4270	0.1520	0.4210	0.036	0.127	0.870	10.03	24.83
497	0.4220	0.1550	0.4230	0.067	0.240	1.627	9.72	24.16
699	0.4240	0.1510	0.4250	0.094	0.350	2.153	10.44	22.80
998	0.4245	0.1510	0.4245	0.125	0.510	3.143	11.44	25.06
	H ₂	N ₂	CO ₂	H ₂	N ₂	CO ₂	N ₂ /H ₂	CO ₂ /H ₂
998	0.451	0.4485	0.1005	0.153	0.581	0.801	3.82	23.49
1002	0.3386	0.3339	0.3275	0.121	0.381	2.505	3.19	21.40
1005	0.163	0.1355	0.7015	0.062	0.165	6.802	3.20	25.49

Table A 3

H₂ standard state pressure ($P_{H_2}^0(\pi)$) in the mixed H₂-N₂-CO₂ adsorption on CuBTC at 297 K.

P (kPa)	Gas phase composition			$P_{H_2}^0(\pi)$ (kPa)
	H ₂	N ₂	CO ₂	
502	0.4529	0.4530	0.0941	10946
1004	0.4482	0.4471	0.1047	23927
1002	0.3385	0.3340	0.3275	95131
1000	0.1027	0.1027	0.8022	364785

References

- [1] W.C. Pfeiffer, Ultra-pure Hydrogen for Fuel Cells, SAI International, 1964.
- [2] A.M. Ribeiro, C.A. Grande, F.V.S. Lopes, J.M. Loureiro, A.E. Rodrigues, A parametric study of layered bed PSA for hydrogen purification, *Chem. Eng. Sci.* 63 (21) (2008) 5258–5273.
- [3] S. Fall, N. Diaz, F. Benedik, M. Kraustler, J. Hinteregger, K. Bosch, M. Hackel, R. Rauch, H. Hofbauer, Wood gas processing to generate pure hydrogen suitable for PEM fuel cells, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2 (12) (2014) 2699–2698.
- [4] Y.K. Er, J.M. Biser, W. Cao, H.M. Chan, R.F. Vinci, N. Tansu, Metalloacyanides vapor phase epitaxy of III-nitride light-emitting diodes on nanopatterned AGOG sapphire substrate by abbreviated growth mode, *IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron.* 15 (4) (2009) 1066–1072.
- [5] W. Sievers, A. Mersmann, Single and multicomponent adsorption equilibria of carbon dioxide, nitrogen, carbon monoxide and methane in hydrogen purification processes, *Chem. Eng. Technol.* 17 (5) (1994) 325–337.
- [6] W.J. Thomas, B. Crittenden, 1-The development of adsorption technology, *Adsorption Technology & Design*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1998, pp. 1–7.
- [7] R.T. Yang, CHAPTER 1-introductory remarks, *Gas Separation by Adsorption Processes*, Butterworth-Heinemann, 1987, pp. 1–8.
- [8] S. Sircar, T.C. Golden, Purification of hydrogen by pressure swing adsorption, *Separ. Sci. Technol.* 35 (3) (2000) 667–687.
- [9] V. Redondas, X. Gómez, S. García, C. Pevida, F. Rubiera, A. Morán, J.J. Pis, Hydrogen production from food wastes and gas post-treatment by CO₂ adsorption, *Waste Manag.* 32 (1) (2012) 60–66.
- [10] K.D. Desoukhar, P.D. Valdy, Improved hydrogen production by sorption-enhanced steam methane reforming over hydrotalcite- and calcium-based hybrid materials, *Energy Fuels* 29 (6) (2015) 3870–3878.
- [11] O. Talu, J. Li, R. Kumar, P.M. Mathias, J.D. Moyer, J.M. Schork, Measurement and analysis of oxygen/nitrogen/SArzeite adsorption equilibria for air separation, *Gas Separ. Purif.* 10 (3) (1996) 149–159.
- [12] S. Sircar, Basic research needs for design of adsorptive gas separation processes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (16) (2006) 5435–5448.
- [13] S. Sircar, Recent developments in macroscopic measurement of multicomponent gas adsorption equilibria, kinetics, and heats, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (10) (2007) 2917–2927.
- [14] R. Zacharia, L.F. Gomez, R. Chahine, D. Conestani, P. Benard, Thermodynamics and kinetics of CH₄/CO₂ binary mixture separation by metal-organic frameworks from isotope exchange and adsorption break-through, *Microporous Mesoporous Mater.* 263 (2018) 165–172.
- [15] F.A. Kloutse, A. Hourri, S. Natarajan, P. Benard, R. Chahine, Experimental benchmark data of CH₄, CO₂ and N₂ binary and ternary mixtures adsorption on MOF-5, *Separ. Purif. Technol.* 197 (2018) 228–236.

3.4 Article 3

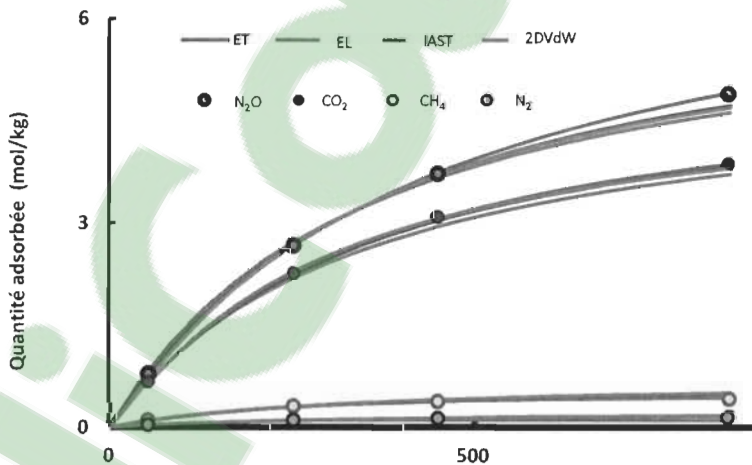
Titre : Étude de l'adsorption compétitive du mélange $N_2O-CO_2-CH_4-N_2$ sur du CuBTC

État : Soumis pour une éventuelle publication dans le journal 'Separation and Purification Technology'.

Contenu de l'article

L'objectif principal de cet article est d'élucider les mécanismes de compétition moléculaire dans la phase adsorbée. Dans cette optique, les données expérimentales de l'adsorption du mélange quaternaire $N_2O-CO_2-CH_4-N_2$ sur le CuBTC ont été associées aux résultats des simulations Monte Carlo des composants purs afin d'en savoir plus sur les mécanismes mis en jeu. Les mesures expérimentales ont été réalisées à température ambiante et à des pressions allant jusqu'à 1000 kPa via la méthode volumétrique prédictive.

Les quatre modèles (IAST, Toth, Langmuir, et 2D-VdW) étudiés dans ce travail prédisent relativement bien l'adsorption des composants dans le mélange quaternaire (équimolaire), avec une meilleure performance du modèle de Toth.



Les données expérimentales de l'adsorption du mélange quaternaire montrent l'existence d'une compétition moléculaire accrue dans la phase adsorbée comme le

témoigne la déviation systématique de l'adsorption des composants dans le mélange par rapport à celle des composants purs aux mêmes pressions partielles. Cette déviation commence à basse pression où le volume poreux n'est pas encore saturé, démontrant sans équivoque la présence de compétition moléculaire dans l'adsorption du mélange quaternaire sur le CuBTC. Cette compétition moléculaire est à l'origine de la meilleure sélectivité du CuBTC par rapport à d'autres adsorbants comme le MOF-5 (voir article 2).

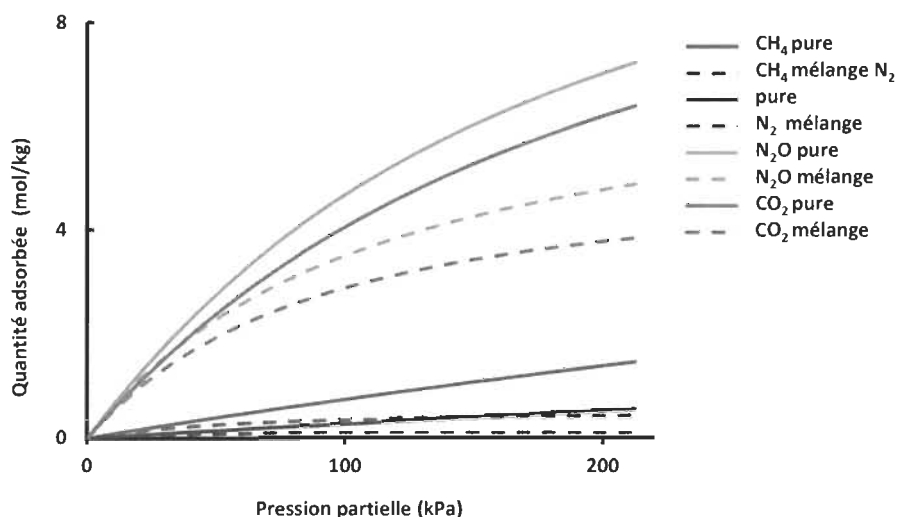


Figure 17 Comparaison de l'adsorption dans le mélange quaternaire et dans les gaz purs ; la figure illustre la compétition moléculaire dans la phase coadsorbée

Pour capturer le mécanisme de compétition, une approche authentique et unique a été adoptée dans ce travail. En effet, les mesures sont réalisées en fixant les pressions partielles de trois composants du mélange tout en variant celle du quatrième composant. La figure 17 illustre l'effet de la variation de la pression partielle du CH₄ sur un mélange ternaire N₂O-CO₂-N₂ dont la pression partielle est fixée à 50 kPa. Afin d'évaluer la proportion de sites d'adsorption partagés entre le CH₄ et les autres composants du mélange, une approche originale a été adoptée à travers la notion de 'contribution' qui calcule le ratio de la perte de quantités adsorbées des trois composants N₂O, CO₂ et N₂, c'est-à-dire la somme des différences entre les quantités adsorbées de ces trois composants dans le mélange quaternaire et celles des mélanges ternaires, par rapport à la quantité adsorbée de CH₄ dans le mélange quaternaire. Les résultats indiquent que le CH₄ partage plus de la moitié de ses sites d'adsorption avec

les autres composants du mélange, notamment le N_2O et le CO_2 . En appliquant la même approche au N_2O , on réalise que ce dernier partage à peine 20 % de ses sites d'adsorption avec les autres composants du mélange, notamment à cause de la présence d'un moment dipolaire permanent dans cette molécule contrairement aux autres composants. Il convient quand même de noter ces conclusions sont valides seulement dans les conditions expérimentales décrites dans cette section. Le point de cette discussion est de montrer la force de la méthode de collecte et d'analyse de données proposée dans ce travail. De plus, à partir des résultats des simulations moléculaires, l'article montre que cette intense compétition dans la phase adsorbée est due au fait que les sites primaires d'adsorption de certaines molécules constituent les sites secondaires des autres.

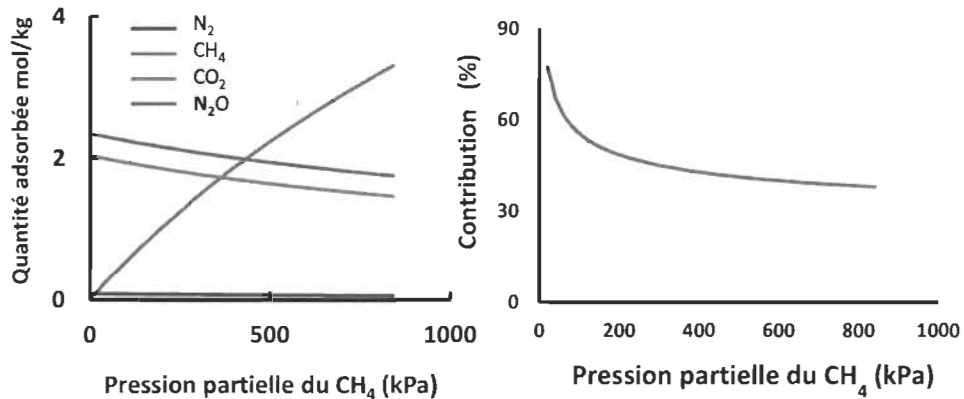


Figure 18 Analyse de la compétition moléculaire dans le mélange quaternaire : variation de La pression partielle de CH_4 tout en fixant celle des autres composants à 50 kPa chacune.

Par ailleurs, la fiabilité des méthodes de sélection d'adsorbants basées uniquement sur les données expérimentales des gaz purs est étudiée. Les résultats montrent, sans ambiguïté, que la sélectivité calculée à partir des données expérimentales sur l'adsorption des mélanges dévie largement par rapport à celle calculée uniquement à partir des isothermes d'adsorption des composants purs. Cette information cruciale, montre que l'utilisation des données d'adsorption des composants purs pour comparer la performance des adsorbants n'est pas toujours adéquate surtout lorsque les deux adsorbants présentent des degrés de compétition différents. De plus, l'étude montre que la sélectivité opérationnelle donne plus d'information sur la capacité réelle de séparation d'un adsorbant que la sélectivité d'équilibre, généralement utilisée.

Study of competitive adsorption of the N₂O-CO₂-CH₄-N₂ quaternary mixture on CuBTC

F.A. Kloutse^a; A. Hourri ; S. Natarajan ; P. Benard ; R. Chahine.

Université du Québec Trois-Rivières ; 3351. boul. des Forges. C.P. 500. Trois-Rivières (Québec) G9A 5H7

Abstract

For the widespread use of Metal Organic Frameworks as adsorbents for gas separation and purification, it is crucial to understand the multicomponent adsorption mechanism occurring in them. In this paper, we first provide experimentally consistent and comprehensive set of a quaternary mixture (N₂O-CO₂-CH₄-N₂) adsorption data on CuBTC. The measurements were performed at 297 K using a home-made recirculating volumetric apparatus. For the first time, we combine existing results from molecular simulations of the single-gas adsorption and the new quaternary mixture data to get insights in competitive adsorption mechanism. For pure-component adsorption, the affinity of CuBTC for the components is in the following decreasing order N₂O, CO₂, CH₄ and N₂. A comparison of the components electronic properties shows that the dipole moment and the polarizability play more role in the adsorption on non-polar adsorbent CuBTC than does the quadrupole moment. The competition in the mixed adsorbed phase is proven by the big difference between the adsorbed quantities of all the components in the single-component phase and the mixture. The experimental data unequivocally confirms that the secondary adsorption sites e.g. sites which adsorption is favoured by adsorption on primary sites, play an important in the adsorption of all the components on CuBTC. For instance, the fact that the secondary adsorption sites of some components represent the primary adsorption sites of others is at the origin of the high competition in adsorption on CuBTC. On the other hand, it is shown that screening adsorbent separation performance with only pure-component data is not appropriate, as evidenced by the high difference between selectivities calculated from experimental mixture data and only pure-component isotherms. Moreover, the working selectivity has been proven to be more useful than the equilibrium selectivity, as it encompasses information on optimal feed gas and desorption pressures.

Keywords

Quaternary mixture adsorption, Competition, CuBTC, equilibrium selectivity, working selectivity.

Introduction

Technologies based on adsorption are mostly used in gas separation and purification industry. For example, Pressure Swing Adsorption is the state-of-the-art technology used in large scale H₂ production from various sources^{1,4} and pure oxygen production from ambient air^{5,6}. The adsorptive separation processes rely on differences in affinity of the adsorbent for the components and/or size exclusion effects of the components in the adsorbent porous structure. Adsorption is advantageous

over traditional separation technologies in that the underlying mechanism can be controlled and adjusted through a proper choice of adsorbents.

Several classes of adsorbents including aluminosilicate zeolite, molecular sieves, activated carbons and Metal-Organic Frameworks (MOFs) are candidate for gas separation. Zeolites and molecular sieves are by far, the common adsorbents currently used in gas separation industry. The MOFs, which are a new class of hybrid organic-inorganic materials have attracted much attention of researchers the last decades, because they can be tailored for specific applications.⁷⁻⁸

Ideally, using adsorbents like MOFs, one must be able to design an adsorptive separation system with the best adsorbent possible. However, despite the thousands of MOFs synthesized yet⁹, none has been so far implemented in practical separation systems. Among other reasons, is the lack of understanding of the multicomponent adsorption mechanism, due to the scarcity of experimental data. Moreover, a-priori design and optimization of adsorptive separation systems is not yet reliable¹⁰ since the validity of existing multicomponent adsorption models can not confirmed without experimental data. Regarding separation process implementation, different criteria are used in the choice of adsorbent including the selectivity. The most largely used definition of selectivity is as follow:

$$S_{i/j} = \frac{n_i y_j}{n_j y_i}$$

where n_i , n_j , y_i and y_j are respectively the adsorbed amounts of components and the molar fractions of components i and j . This selectivity will be referred to, as equilibrium selectivity in the rest of the manuscript. On the other hand, Rege and Yang¹¹ develop a simple parameter for selecting adsorbents by incorporating into the equilibrium selectivity the working capacities¹² of the components. We will refer to it as the working selectivity along the manuscript. Such selectivity should gather more information about the actual separation performance of the adsorbent. However, very few studies in adsorption literature have analyzed the mutual behaviour of the equilibrium and the working selectivities, hence the necessity to study the characteristics of adsorbent material screening tool.

The main purpose of this study is to present accurate, comprehensive and consistent experimental data of the quaternary mixture, $N_2O-CO_2-CH_4-N_2$, adsorption on the well-known metal-organic framework CuBTC. The measurements were performed using a closed loop recirculating set-up via the predictive volumetric technique at 297 K and pressures up to 900 kPa. We have chosen CuBTC for this study because of its intrinsic properties (unsaturated sites) and the readily available synthesis procedures and characteristics. On the other hand, the adsorbates molecules are chosen for the differences in their molecular sizes and polarities. The effect of total gas pressure is analyzed by performing experiment on an equimolar mixture. Furthermore, to get more insights on competitive adsorption mechanism, we study the adsorbed phase behaviour in quaternary mixtures where the partial pressures of three components are set equal and constant, while varying the partial pressure of the fourth component. Finally, we present a comparative study of the equilibrium and working selectivities as tools for adsorbent material screening.

Experimental section

For this study the adsorbent used is the Copper (II) Benzene-1, 3, 5- tricarboxylate $Cu_3(BTC)_2$, CuBTC, purchased from BASF. It is an electrically neutral porous framework formed by 0.9 nm diameter square channels and 0.5 nm octahedral side pockets interconnected by triangular windows of 0.35 nm diameter¹³⁻¹⁶.

The BET surface area of the activated sample, as measured by N₂ adsorption at 77 K, is 1350 m²/g. For the activation purposes, we heated the commercial sample at 420 K under high vacuum. The sample was held constant at this temperature for 16 h before returning to room temperature. After the activation, the experiment starts.

The measurements were performed at 297 K using an isotope exchange technique apparatus designed in our laboratory. The measurements method used is the predictive volumetric approach, where a multicomponent adsorption model is used to estimate the initial conditions of pressure and gas phase composition necessary to achieve a desired pressure and composition at equilibrium. The method is primarily intended to reduce the randomness of final conditions upon a normal volumetric expansion. Further details on the set-up as well as the experimental procedure can be found elsewhere^{17,18}. The sample was activated, as described previously, before each experimental run.

Pure-component adsorption isotherms were measured using the volumetric technique by successive gas expansion^{19,20}. The experimental run was complete when the final equilibrium pressure reached 1000 kPa. After each run, the sample was re-activated before the next experimental run. The isotherms presented herein for each component were measured in at least two experimental runs.

Quaternary mixture adsorption isotherms were measured via the (predictive) volumetric technique^{17,18}. This approach is intended to reduce the randomness of the equilibrium conditions arising from a blind gas expansion, as is the case in pure-component adsorption. Predictive models are combined with mass balance to estimate the initial conditions necessary to achieve a target equilibrium condition. As such, this approach is a quick test of the validity of the predictive model used. Though there is no guarantee about the final conditions in the predictive volumetric approach, the method provides a good starting point that can be further adjusted in the subsequent runs. Moreover, to reduce inherent uncertainty in quaternary mixture adsorption due to the high degree of liberty in the system, we re-activated the sample after each experimental run. In this case, each experimental run consists of only one gas expansion. The adsorption isotherms presented in this study are calculated using the Gibbs excess^{20,21} definition via a simple mass balance.

The adsorbent separation performance is accessed through the equilibrium and the working selectivities. While the former is defined in the introduction, as it is the standard definition, the latter is described by the following equation¹¹:

$$W_{ij} = \frac{\Delta q_i}{\Delta q_j} S_{ij}(1)$$

where S_{ij} is the equilibrium selectivity, defined in the introduction; Δq_i is the working capacity¹¹ of component i, e.g. the difference between the adsorbed quantities at the working (equilibrium) pressure and the desorption pressure. In other words, the working capacity is the actual amount adsorbed of a component in practical conditions where the adsorbent is not regenerated completely. The definition of working selectivity is particularly suitable for material screening since, as the equilibrium selectivity, the best outcome is obtained when the working capacities of the components vary in opposite directions.

Modelling

Single-component isotherms are fitted to three well-known adsorption models: Langmuir, Toth and 2D Van-der-Waals equation of state (2D-Vdw). The best fit parameters were obtained by minimizing

the sum of the square of the difference between the experimental data and the models' predictions. For this purpose, we used the orthogonal distance regression algorithm²².

Langmuir and Toth isotherms are described respectively by equations 2 and 3:

$$n = \frac{hP}{1 + \frac{hP}{n_{max}}} \quad (2)$$

$$n = \frac{hP}{\left(1 + \left(\frac{hP}{n_{max}}\right)^t\right)^{1/t}} \quad (3)$$

In equation 2 and 3, h and n_{max} are respectively the Henry law constant and the maximum adsorption capacity; t is the heterogeneity parameter.

The two-dimensional van der Waals equation of state (2D-vdW) for gas adsorption isotherm is described by the following equation²³:

$$\left[A\Pi + \frac{\alpha n^2}{1 + U\beta n + W/(\beta n)^2} \right] [1 - (\beta n)^m] = nRT \quad (4)$$

where A is the surface area available for adsorbed molecules; Π is the spreading pressure, α and β are respectively the repulsive energy parameter and the inverse of the maximum adsorption capacity.

Combining equation 4 with the Gibbs isotherm²³⁻²⁴ leads to the single component 2D-vdW isotherm:

$$P = \frac{n}{h(1-\beta n)} \exp\left(\frac{\beta n}{1-\beta n} - \frac{2\alpha n}{RT}\right) \quad (5)$$

where h is the Henry law constant, α is the measure of the lateral interactions in the adsorbed phase and β is an inverse function of the maximum adsorption capacity.

Four models were tested for the prediction of the quaternary mixture data: extended Langmuir²⁴ (equation 6), extended Toth²⁵ (equation 7), IAST²⁶ and the 2D-vdW²³.

$$n_i = \frac{h_i P_i}{1 + \sum_l \frac{h_l P_l}{n_{max,l}}} \quad (6)$$

$$n_i = \frac{h_i P_i}{\left(1 + \sum_l \left(\frac{h_l P_l}{n_{max,l}}\right)^t\right)^{1/t}} \quad (7)$$

where the pure component adsorption isotherms parameters are indexed by i .

In the case of 2D-Vdw model the parameters α and β in equation 4 for a mixture are obtained by the following mixing rules:

$$\alpha = \sum_j \sum_l x_l x_j \alpha_{lj} \quad \text{with } \alpha_{lj} = (\alpha_l \alpha_j)^{0.5} \quad (8)$$

$$\beta = \sum_j \sum_l x_l x_j \beta_{lj} \quad \text{with } \beta_{lj} = (\beta_l \beta_j)^{0.5} \quad (9)$$

where α_i and β_i are the component adsorption isotherms parameters.

Further details about the 2D-Vdw model can be found in literature²³.

IAST was derived in analogy with the Raoult's law for liquid vapor equilibrium. The theory relies mainly on the following equations:

$$P y_i = x_i P_i^0(\Pi) \quad (10)$$

$$\frac{1}{n_t} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{n_i^g(\Pi)} \quad (11)$$

In equations 10 and 11, y_i and x_i are respectively the gaseous and the adsorbed phase composition; $P_i^0(\Pi)$ is the standard state pressure of component i calculated at the same spreading pressure as the mixture. In practise, the adsorbed amounts are calculated in IAST by solving the previous set of equations using the Newton-Raphson method. Details of IAST implementation can be found elsewhere^{17, 17}.

Results and discussion

Single-component adsorption

Figure 1 shows the single-component adsorption isotherms of N_2O , CO_2 , CH_4 and N_2 on CuBTC at 297 K. Data are reported in appendix (Table A1). The affinity of CuBTC for the different components studied decreases in the following order, N_2O , CO_2 , CH_4 and N_2 . From a macroscopic point of view (Table 1), we can assert that the adsorbed quantities of the components increase with the dipole moment and polarizability. The quadrupole moment seems to have little effect on adsorption than the two other electronic properties as evidenced by the higher adsorption capacity of CH_4 with respect to N_2 . Furthermore, a closer look to N_2O and CO_2 isotherms shows that, though these two molecules have the same kinetic diameter and polarizabilities, N_2O adsorption capacity is higher than that of CO_2 in the entire pressure range. The difference in adsorption of the two molecules can be attributed to the existence of a slight permanent dipole moment in N_2O (Table 1).

Table 1 Electronic properties of N_2O , CO_2 , CH_4 and N_2

Component	Kinetic diameter (nm)	Dipole moment	Polarizability	Quadrupole moment
N_2O	3.30	0.167	3.08	3
CO_2	3.30	0	2.93	4.3
CH_4	3.80	0	2.59	0
N_2	3.64	0	1.74	1.4

On the other hand, several molecular simulations of CO_2 , CH_4 and N_2 adsorption on CuBTC has established the preferential adsorption sites of these three components¹³⁻¹⁶. One of the key features retrieved from these studies is that molecules either adsorb onto some sites due to their direct interaction with the framework (favorite sites) or because of the interactions between the adsorbed molecules^{13, 16}. The latter adsorption sites will be referred to, as the secondary adsorption sites in the rest of the manuscript. For instance, the favorite adsorption sites of CO_2 and CH_4 are respectively the unsaturated copper sites and the center of the octahedral side pockets, while their secondary adsorption sites are respectively the octahedral site pockets¹³ and the unsaturated copper sites¹⁶. CuBTC structure is very interesting in that some of the secondary adsorption sites of CO_2 appear to be the favorite sites of CH_4 . The situation will most likely induce competition in the mixed adsorbed phase. The same reasoning may be applied to the other components. Furthermore, the choice of N_2O for this study is motivated by the similarity of most of its electronic properties with CO_2 , except its slight dipole moment. Though no molecular simulation of N_2O adsorption on CuBTC can be found in literature, we can assume that it will behave almost like CO_2 . Moreover, the mixture adsorption can be useful in determining the actual role of the dipole moment of N_2O .

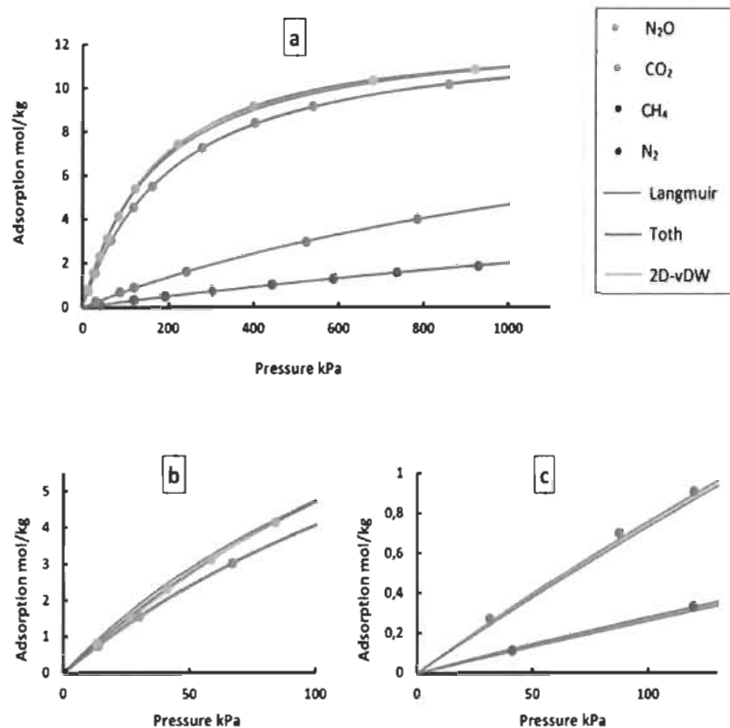


Figure 1 Single-component adsorption isotherms of N_2O , CO_2 , CH_4 and N_2 : a) Full pressure range (0-1000 kPa); b) 0-100 kPa for N_2O and CO_2 ; c) 0-100 kPa for CH_4 and N_2 . Points are experimental data while solid lines are models.

Alternatively, the capability of the three engineering models described previously e.g. Langmuir, Toth and 2D-vdW to fit the experimental data is tested (Figure 1). The fit quality of each model was determined by the reduced chi-square and the correlation factor²². Models parameters as well as statistical errors are displayed in appendix (Table A₂). In general, all the three models give a satisfactory fit of the components isotherms, especially at pressures higher than 100 kPa. This overall fitting success can be explained in the case of CO_2 and N_2O by the fact that almost all the copper adsorption sites are completely occupied for pressures below 100 kPa, as evidenced by the results from molecular simulations¹⁸. Thus, the adsorption systems (CO_2 and N_2O) seem to be quasi-homogeneous in the pressure range 100kPa-1000 kPa. A closer look to the low-pressure range data (Figures 1.b and 1.c) shows that Toth model provides a better fit than the other models for all the components. This is especially true in the case of N_2O adsorption. The failure of Langmuir model (Figure 1.b) is probably due to the presence of permanent dipole moment in N_2O , which makes the interactions with the unsaturated sites more specific (heterogeneous) in the low-pressure range. In the case of CH_4 and N_2 , the performance metrics of the models (Table A₂) are very similar. At first sight, one may consider these adsorption systems as homogeneous with no lateral interactions between the adsorbed

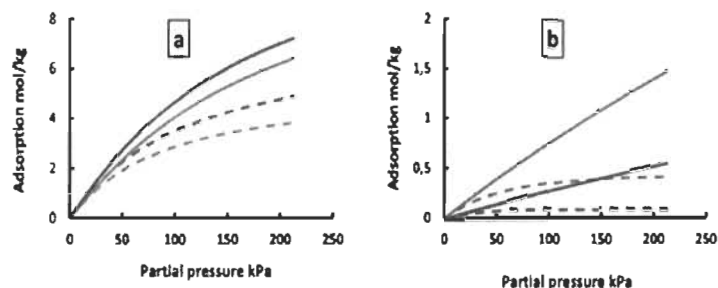
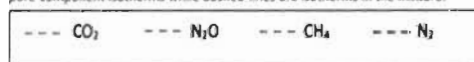


Figure 3 comparison between the single-component and mixed gas adsorption: a) N_2O and CO_2 ; b) CH_4 and N_2 . Solid lines are pure-component isotherms while dashed-lines are isotherms in the mixture.



Regarding the mixed adsorbed phase behaviour, we can observe an increase of each component adsorbed amount as the total pressure increases (Figure 2). This result indicates that adsorption sites are still available in the experimental pressure range. However, for total pressure above 250 kPa, CH_4 and N_2 adsorption remain almost constant, suggesting a further decrease at high pressure. In fact, for total gas pressure below 250 kPa, e.g. for components partial pressures less than 60 kPa, the unsaturated copper adsorption sites are not fully occupied by CO_2 and N_2O , making it easier for CH_4 and N_2 to continue adsorbing on their favorite sites (small cage centers for CH_4 and big cage centers for N_2). As the total gas pressure increases, the unsaturated sites seem to be completely occupied by CO_2 and N_2O . Thus, due to the favorable molecular properties of CO_2 and N_2O (Table 1), they probably adsorb onto some of CH_4 and N_2 favorite sites, thus reducing the latter adsorption capacities. Furthermore, we can easily argue that for pressures above 1000 kPa, CH_4 and N_2 adsorption will decrease. In fact, after adsorbing onto their favorite sites and some available favorite sites of CH_4 and N_2 , CO_2 and N_2O will probably push CH_4 and N_2 out from some of their lower pressure sites. The latter interpretation is supported by molecular simulation results²³, according to which CO_2 adsorption in the small cages (favorite sites of CH_4) is strengthened by its primary adsorption onto the copper sites. On the other hand, a comparison between CO_2 and N_2O shows that both components adsorption isotherms follow almost the same shape and increase as total pressure increases. This is mainly because of their similar electronic properties (Table 1). However, as expected, N_2O adsorbs more than CO_2 , most likely because of the fundamental difference between these two molecules, e.g. the presence of permanent dipole on N_2O . Nevertheless, as highlighted by Figure 3a, the amount adsorbed of each component in the quaternary mixture is considerably lower than their single-component values in the entire pressure range. This fundamental result is very useful in elucidating adsorption mechanism on adsorbents containing unsaturated sites like CuBTC. In fact, despite the presence of permanent dipole on N_2O , in contrast to CO_2 , both components adsorbed quantities in the quaternary mixture are lower than their single-components value. This result suggests that though the adsorption on the unsaturated sites may be enhanced by the presence of dipole moment, the contribution of polarizability (and probably quadrupole moment) must be considered too. We can even argue that only a portion of the unsaturated sites are favorable for the adsorption of polar molecules; the others seem to be equally likely for CO_2 and N_2O . These assumptions can be further analyzed by molecular simulations of N_2O adsorption on CuBTC. Since the equilibrium selectivity reduces to the molar ratios of components in equimolar mixtures, it can be used to screen their mutual

behaviour. Figure 4 provides such analysis in the case of N_2O/CO_2 and CH_4/N_2 in the quaternary mixture. From Figure 4, we can observe a quasi-linear increase of the adsorbed quantities ratio of N_2O and CO_2 . As pressure increases, N_2O adsorption seems to be enhanced by its dipole-dipole interactions. The same behaviour is observed for the ratio of CH_4 and N_2 as pressure increases. The most probable reason of this observation is that N_2 loses many adsorption sites in profit to N_2O and CO_2 than does CH_4 . In other words, the intrinsically weak adsorption of N_2 is considerably weakened by the secondary adsorption of N_2O , CO_2 and CH_4 . We can reasonably assume that, as pressure increases, methane-methane lateral interactions enhance CH_4 adsorption in the center of big cages (favorite sites of N_2), hence the further reduction in N_2 adsorption. The analysis presented in this paragraph shows that knowledge of single-component adsorption mechanism (more specifically components adsorption sites) from molecular simulations can be used to, at least qualitatively, to explain the competitive adsorption in multicomponent mixtures. Moreover, the analysis clearly shows that designing MOFs in which the primary adsorption sites of some components are the secondary adsorption is one of the keys to increase their selectivity for components in mixture. One more remark from the usual way to present multicomponent adsorption e.g. constant composition and variable total pressure is that we can only get an overview of molecular competition in the adsorbed phase. An analysis on how each component affects the others is presented in the next paragraph.

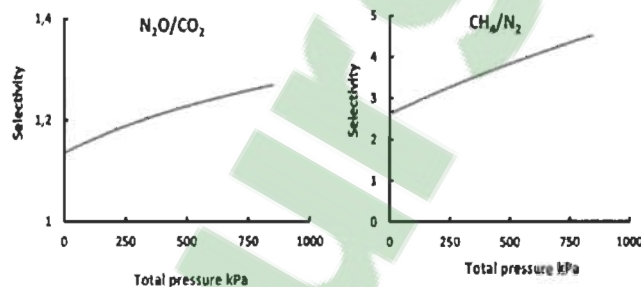


Figure 4 Selectivities in the quaternary equimolar mixture $N_2O/CO_2/CH_4/N_2$ at 297 K.

Effect of components on each other in the quaternary mixed adsorbed phase

It has been shown in the preceding paragraphs that high molecular competition for adsorption sites exists in the quaternary ($N_2O/CO_2/CH_4/N_2$) mixed adsorbed phase. We can get insights on such mechanism by exploring the effect of components in the absence or presence of others. Figure 5 shows the effect of varying the partial pressure of CH_4 on a predefined $N_2O/CO_2/N_2$ ternary mixture. In other words, the equilibrium partial pressures of N_2O , CO_2 and N_2 are set equal and constant in the quaternary mixture (50 kPa) while increasing the pressure of CH_4 . The advantage of this approach is that we can observe at least globally, which components will give up more adsorption sites in profit of CH_4 . The results (Figure 5) show a decrease of the partial adsorbed quantities of all the three components as CH_4 partial pressure increases. This is the factual proof of the competition in the adsorbed phase whatever the total gas phase pressure. In fact, it seems evident that all the three above mentioned components lose some adsorption sites in profit of CH_4 . Figure 5.b displays the percentage of CH_4 adsorbed amount coming from N_2O and CO_2 lost e.g. the difference between N_2O (or CO_2)

amounts adsorbed in absence and presence of CH₄. For CH₄ partial pressure less than 100 kPa, about 70 % of CH₄ amount adsorbed comes from N₂O and CO₂ lost (Figure 5.b). In other words, CH₄ adsorbs mostly on N₂O and CO₂ secondary occupied sites. Based on molecular simulations results¹³, we can presumably assign these sites to the octahedral side pockets centers occupied by CO₂ and N₂O molecules. As CH₄ pressure increases, the contribution from CO₂ and N₂O is about 40 %. This result suggests that, as CH₄ pressure increases, CH₄ adsorbs onto its favorite sites that were not occupied by CO₂ and N₂O. As shown by Huley and al¹⁶, methane-methane interaction with the primary adsorbed molecules enhances its interaction with the unsaturated copper sites. Thus, we can reasonably assert that, as CH₄ pressure increases, CH₄ removes CO₂ and N₂O from some of their favorite sites (copper sites), due the favorable lateral interaction energy among CH₄ molecules. It is likely that the mechanism will be different if the partial pressures of N₂O, CO₂ and N₂ are set to high values, as N₂O and CO₂ interaction with the framework and themselves may be more favorable than CH₄. The result suggests that competitive adsorption is above all an energetic competition.

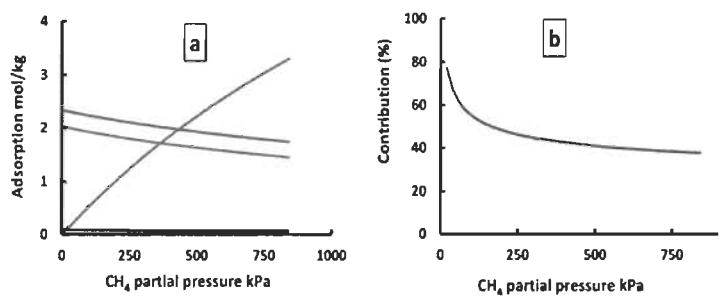


Figure 5 Effect of CH₄ on a set partial pressures (50 kPa) of N₂O, CO₂ and N₂; a) adsorbed amounts; b) Contribution (%) from N₂O, N₂ and CO₂ to CH₄ adsorption. The definition of the contribution is provided in the text.

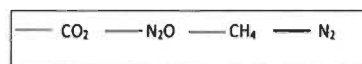


Figure 6 shows the effect of N₂O on CO₂, CH₄ and N₂ in the quaternary mixture. As previously, we explore the effect of increasing the partial pressure of N₂O while keeping constant and equal (50 kPa) the partial pressures of the three other components in the mixture. As N₂O pressure increases, the adsorption amounts of all the three components decrease considerably (Figure 6.a), indicating that high molecular competition arises in the mixture. Figure 6.b shows that the maximum contribution from CO₂, CH₄ and N₂ primarily adsorption sites to N₂O adsorption is about 20%. This result means that N₂O binds more on available sites than those primarily occupied by CO₂, CH₄ and N₂. In fact, from their pure-component isotherms, it appears that CO₂ and CH₄ occupy a few proportions of available sites at 50 kPa. Moreover, though not shown in Figure 6.b, CO₂, CH₄ and N₂ lost more than 80 % of their amounts adsorbed in profit to N₂O at 800 kPa. The result confirms that N₂O adsorption on favorite sites (unsaturated copper sites) strongly enhance its adsorption on secondary sites occupied by CH₄ and CO₂. We can reasonably assert that the adsorbate-adsorbate interactions play an important role in adsorption on CuBTC. In the perspective of extending the previous reasoning, we can assume that the adsorption amounts lost by CO₂, CH₄ and N₂ will be lower if their partial pressures are set to high values. In these conditions, the crossover between the N₂O and CO₂ isotherms will occur at pressure higher than that observed in the previous case (50 kPa). Indeed, CO₂ and CH₄ adsorbed phases will be

energetic stronger than in the low-pressure case. Thus, the addition of N_2O will have less impact on high partial pressure CO_2 and CH_4 than in their low-pressure system. It is evident that the conclusion of the analysis provided herein can not be generalized to all the adsorbents. However, the analysis points out that the shared adsorption sites of adsorbates in their single-component phases play a critical role in controlling the selectivity of adsorbents.

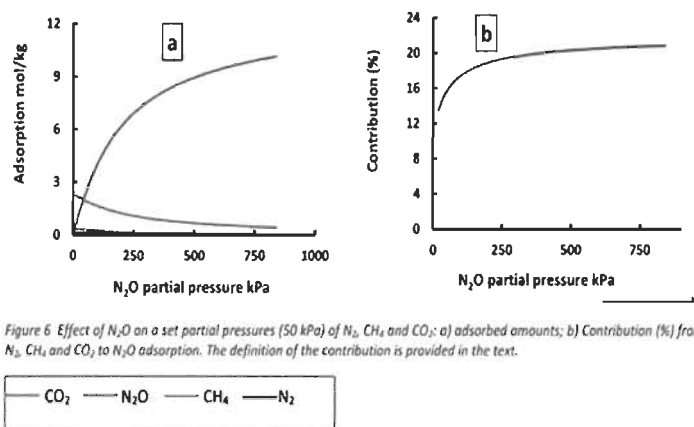


Figure 6. Effect of N_2O on a set partial pressures (50 kPa) of N_2 , CH_4 and CO_2 : a) adsorbed amounts; b) Contribution (%) from N_2 , CH_4 and CO_2 to N_2O adsorption. The definition of the contribution is provided in the text.

Material screening for gas separation

From a practical point of view, adsorbent selection is a crucial step in adsorptive separation process implementation. As described previously, the equilibrium and working selectivities are valuable tools for this purpose. In this section, we present a comparative study of these two adsorbents screening tools.

Figure 7 compares the equilibrium selectivities CO_2/N_2 , CH_4/N_2 and CO_2/N_2O in the equimolar quaternary mixture measured experimentally with those calculated from pure gas isotherms. The pure gas selectivities are calculated at the same partial pressures of components as in the mixture. The experimental equilibrium selectivities are substantially higher than pure-component in all the cases. The main reason of these deviations is the high difference between the components behaviour in the single and multicomponent phases. In fact, as shown in the former paragraphs, the favorite adsorption sites of some components represent the secondary adsorption sites of others, inducing a high competition in the mixture. Although one can not generalize these deviations between pure-component and multicomponent equilibrium selectivities, care must be taken when screening the separation performance of an adsorbent only from pure-component isotherms, as is the case in adsorption literature. The results could be severely mistaken if only single-component isotherms data are used, as they do not consider molecular competition in the mixed adsorbed phase. Thus, a qualitative analysis can be made from molecular simulations results or at least, from engineering multicomponent models. On the other hand, at very low-pressure (Henry law region), the selectivities calculated from pure-component isotherms coincide with the experimental data (Figure 7), proving the consistency of our data in the low-pressure range. In fact, about zero pressure, components in the

mixture behave as if they were alone, hence the coincidence between the pure-component and multicomponent isotherms (Figure 3). However, as highlighted by Figure 7, the Henry law selectivity is valid over a small pressure range. From this discussion, it is important to keep in mind that the conventional adsorbent performance screening tool e.g. pure-component or Henry law selectivity can be misleading depending on the adsorbent and the operational conditions. It is therefore recommended to use mixture experimental data or at least, prediction from multicomponent models.

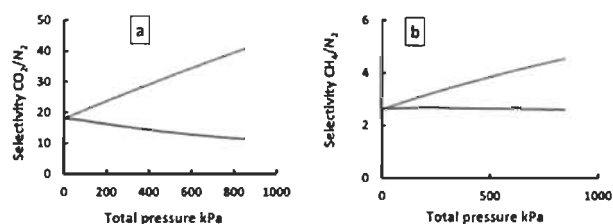


Figure 7 Comparison between the selectivities calculated from pure-component isotherms and experimental multicomponent data

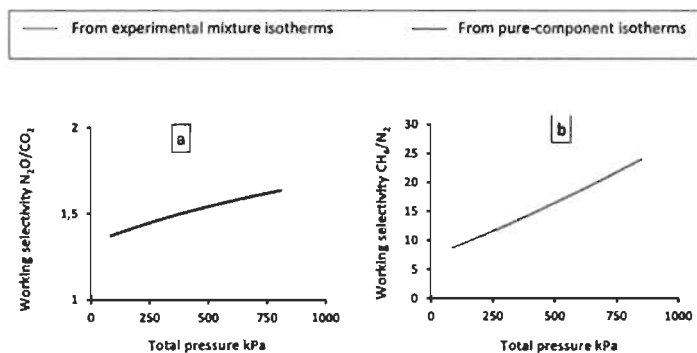


Figure 8 Variation of working selectivities CO_2/N_2 and CH_4/N_2 as function of the equilibrium total pressure; the desorption pressure is 42 kPa.

As highlighted in the experimental section, a more suitable parameter for screening adsorbent separation performance is the working selectivity¹¹ (equation 1), since it combines the equilibrium selectivity and the working capacities of the adsorbent. In fact, the working selectivity measures the actual capability of an adsorbent to achieve substantial adsorption capacity and selectivity for continuous adsorption-desorption cycles without complete regeneration (heating). Though we use a quasi-ideal case where the gas phase composition at the adsorption and desorption stages are equal, the calculated working selectivity gives a precise idea about the actual performance of the adsorbent.

Figure 8 displays the working selectivities N_2O/CO_2 and CH_4/N_2 with the desorption conditions set to 42 kPa for the equimolar composition. We can observe from Figure 8.a that the working selectivity N_2O/CO_2 follows almost the same trend as the equilibrium selectivity (Figure 4.a). This result means that the ratio of working capacities of N_2O and CO_2 is almost constant for in the entire pressure range. A quick look to N_2O and CO_2 adsorbed isotherms in the mixture (Figure 2) leads to the same conclusion as their isotherms follow almost the same pattern. Therefore, whatever the screening tool used, it appears that CuBTC or most likely any non-polar adsorbent can efficiently separate N_2O and CO_2 , as their electronic properties are very similar. Only a polar or a specifically tailored adsorbent can be used to this end. Regarding the couple CH_4/N_2 , we can observe from Figure 7.b and 8.b that their working selectivities are substantially higher than their equilibrium selectivities. The main reason of this behaviour is that the ratio of CH_4 and N_2 working capacities increases as the total pressure increases. Such information can not be obtained from the equilibrium selectivity, hence the superiority of the working selectivity over the equilibrium one. On the other hand, Figure 9 highlights the effect of desorption pressure on the working selectivities in the equimolar mixture, for three different equilibrium pressures. In the case of N_2O/CO_2 , we can observe the same trend of the working selectivities for pressures studied. Moreover, the selectivities are almost of the same order of magnitude. This result confirms that CuBTC can not be used to efficiently separate N_2O and CO_2 in the mixture, whatever the desorption and the feed gas pressures. As discussed previously, the similar electronic properties of N_2O and CO_2 make it difficult for a non-polar adsorbent to separate these components in a mixture. Regarding the separation of CH_4 and N_2 in the quaternary mixture (Figure 9.b), we can observe that the working selectivity increases as the desorption pressure increases. The effect is even more pronounced as feed gas pressure increases. In fact, as discussed in the former paragraphs, as pressure increases, CH_4 adsorbed quantity is almost constant, while N_2 adsorption starts decreasing. For instance, at a pressure of 850 kPa, the working selectivity drastically increases as the desorption pressure increases. This observation is because the working capacity of N_2 is almost negligible compared to CH_4 , as desorption pressure increases. Though the working selectivity, in the case of the quaternary mixture adsorption on CuBTC, increases for increasing desorption pressure, it is evident that the actual amount adsorbed (working capacity) will decrease at the same time. A compromise, for the suitable desorption pressure, must be found between the working selectivity and the working capacity in order to optimize the adsorbent bed size. Once again, the results presented in this section can not be generalized in all cases. However, the analysis provided herein proves that the working selectivity provides more information about the feed gas and desorption pressures than the equilibrium selectivity. Thus, at adsorbent selection stage, the working selectivity must be used in combination with the working capacity to screen material for PSA processes.

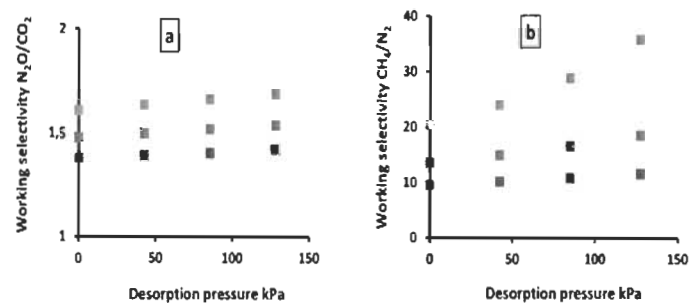


Figure 9 Variation of working selectivities CO_2/N_2 and CH_4/N_2 as function of the desorption pressure for different equilibrium pressures.



Conclusion

In this paper, we present N_2O , CO_2 , CH_4 and N_2 single-component and quaternary mixture adsorption data at 297 K and pressures up to 1000 kPa.

The single-component data were measured via a volumetric technique whereas quaternary mixture isotherms were measured via the predictive volumetric approach. Single-component data shows the following decreasing adsorption order, N_2O , CO_2 , CH_4 and N_2 . From a macroscopic point of view, the dipole moment and the polarizability seem to play more important role than quadrupole moment in the adsorption systems studied. Langmuir, Toth and 2D-vDW models give a satisfactory fit of the single-component data, with a better performance of Toth model.

Regarding the mixed adsorbed phase, each component adsorbed amount is considerably lower in the equimolar quaternary mixture than the single-component, proving high competition of adsorbed compounds for available sites. As total pressure increases, in the equimolar mixture, CH_4 and N_2 adsorbed amounts slightly increase and remain constant, while N_2O and CO_2 adsorbed quantities continuously increase, hence the domination of N_2O and CO_2 .

The competition was further analyzed by studying the effect of increasing CH_4 (and N_2O) partial pressure in quaternary mixtures where the partial pressures of the three other components are held constant (50 kPa). In these conditions, it was shown that almost 70 % of CH_4 adsorption comes from sites occupied by N_2O and CO_2 in its absence. These are seemingly N_2O and CO_2 secondary adsorption sites, e.g. sites occupied because of strong adsorption on their favorite sites. On the other hand, only 20% of N_2O adsorption comes from the other components.

Regarding the material selection for separation processes, it was shown that screening tools using selectivities calculated from pure-component adsorption isotherms can be misleading, as confirmed by their high deviation from the experimental values. Moreover, the working selectivity has been shown to provide more information than the usual equilibrium selectivity, as it tells more on optimal equilibrium and desorption pressures.

Acknowledgment

We thank Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada for financially supporting this work.

References

1. Rostrup-Nielsen, J. R.; Rostrup-Nielsen, T., Large-Scale Hydrogen Production. *CATTECH* **2002**, *6* (4), 150-159.
2. Sircar, S.; Golden, T. C., Purification of Hydrogen by Pressure Swing Adsorption. *Separation Science and Technology* **2000**, *35* (5), 667-687.
3. Sircar, S., Basic research needs for design of adsorptive gas separation processes. *Industrial & engineering chemistry research* **2006**, *45* (16), 5435-5448.
4. Li, J.-R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H.-C., Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38* (5), 1477-1504.
5. Sircar, S.; Kratz, W. C., Oxygen Production by Pressure Swing Adsorption. *Separation Science and Technology* **1989**, *24* (5-6), 429-440.
6. Mofarahi, M.; Towfighi, J.; Fathi, L., Oxygen Separation from Air by Four-Bed Pressure Swing Adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, *48* (11), 5439-5444.
7. Li, J.-R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H.-C., Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38* (5), 1477-1504.
8. Schneemann, A.; Bon, V.; Schwedler, I.; Senkowska, I.; Kaskel, S.; Fischer, R. A., Flexible metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43* (16), 6062-6096.
9. Brotchie, A., Porous materials: MOFs go fungal. *Nature Reviews Materials* **2016**, *1*, 15015.
10. Talu, O.; Li, J.; Kumar, R.; Mathias, P. M.; Moyer, J. D.; Schork, J. M., Measurement and analysis of oxygen/nitrogen/5A-zeolite adsorption equilibria for air separation. *Gas Separation & Purification* **1996**, *10* (3), 149-159.
11. Rege, S. U.; Yang, R. T., A SIMPLE PARAMETER FOR SELECTING AN ADSORBENT FOR GAS SEPARATION BY PRESSURE SWING ADSORPTION. *Separation Science and Technology* **2001**, *36* (15), 3355-3365.
12. Chue, K. T.; Kim, J. N.; Yoo, Y. J.; Cho, S. H.; Yang, R. T., Comparison of Activated Carbon and Zeolite 13X for CO₂ Recovery from Flue Gas by Pressure Swing Adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1995**, *34* (2), 591-598.
13. García-Pérez, E.; Gascón, J.; Morales-Florez, V.; Castillo, J. M.; Kapteijn, F.; Calero, S., Identification of Adsorption Sites in Cu-BTC by Experimentation and Molecular Simulation. *Langmuir* **2009**, *25* (3), 1725-1731.
14. Gutiérrez-Sevillano, J. I.; Vicent-Luna, J. M.; Dubbeldam, D.; Calero, S., Molecular Mechanisms for Adsorption in Cu-BTC Metal Organic Framework. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117* (21), 11357-11366.
15. Wu, H.; Simmons, J. M.; Srinivas, G.; Zhou, W.; Yildirim, T., Adsorption Sites and Binding Nature of CO₂ in Prototypical Metal-Organic Frameworks: A Combined Neutron Diffraction and First-Principles Study. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1* (13), 1946-1951.
16. Hulvey, Z.; Vlasisavljevich, B.; Mason, J. A.; Tsivion, E.; Dougherty, T. P.; Bloch, E. D.; Head-Gordon, M.; Smit, B.; Long, J. R.; Brown, C. M., Critical Factors Driving the High Volumetric Uptake of Methane in Cu₃(btc)2. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (33), 10816-10825.
17. Kloutse, F. A.; Hourri, A.; Natarajan, S.; Benard, P.; Chahine, R., Experimental benchmark data of CH₄, CO₂ and N₂ binary and ternary mixtures adsorption on MOF-5. *Separation and Purification Technology* **2018**, *197*, 228-236.

18. Kloutse, F. A.; Hourri, A.; Natarajan, S.; Benard, P.; Chahine, R., 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* **2018**, *271*, 175-185.
19. Belmabkhout, Y.; Frère, M.; Weireld, G. D., High-pressure adsorption measurements. A comparative study of the volumetric and gravimetric methods. *Measurement Science and Technology* **2004**, *15* (5), 848.
20. Talu, O., Net Adsorption of Gas/Vapor Mixtures In Microporous Solids. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117* (25), 13059-13071.
21. Sircar, S., Gibbsian Surface Excess for Gas Adsorption Revisited. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1999**, *38* (10), 3670-3682.
22. Poch, J.; Villaescusa, I., Orthogonal Distance Regression: A Good Alternative to Least Squares for Modeling Sorption Data. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2012**, *57* (2), 490-499.
23. Zhou, C.; Hall, F.; Gasem, K. A. M.; Robinson, R. L., Jr., Predicting Gas Adsorption Using Two-Dimensional Equations of State. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1994**, *33* (5), 1280-1289.
24. Yang, R. T., CHAPTER 3 - Equilibrium Adsorption of Gas Mixtures. In *Gas Separation by Adsorption Processes*, Yang, R. T., Ed. Butterworth-Heinemann: 1987; pp 49-100.
25. Jaroniec, M.; Tóth, J., Adsorption of gas mixtures on heterogeneous solid surfaces: I. Extension of Tóth isotherm on adsorption from gas mixtures. *Colloid and Polymer Science* **1976**, *254* (7), 643-649.
26. Myers, A. L.; Prausnitz, J. M., Thermodynamics of mixed-gas adsorption. *AIChE Journal* **1965**, *11* (1), 121-127.
27. Do, D. D., *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics: (With CD Containing Computer Matlab Programs)*. World Scientific: 1998; Vol. 2.
28. Grajciar, L.; Wiersum, A. D.; Llewellyn, P. L.; Chang, J.-S.; Nachtigall, P., Understanding CO₂ Adsorption in CuBTC MOF: Comparing Combined DFT-*ab Initio* Calculations with Microcalorimetry Experiments. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115* (36), 17925-17933.

Appendix

Table A 1 Pure-component adsorbed quantities of N₂O, CO₂, CH₄, and N₂ on CuBTC at 297 K.

N ₂ O		CO ₂		CH ₄		N ₂	
P (kPa)	N (mol/kg)	P (kPa)	N (mol/kg)	P (kPa)	N (mol/kg)	P (kPa)	N (mol/kg)
13.3	0.82	14	0.758	31.6	0.272	41.3	0.114
26.4	1.563	30	1.558	87.7	0.701	119.6	0.336
40.8	2.31	67	3.036	119.9	0.909	191.8	0.510
58.6	3.136	118	4.546	241	1.632	303.5	0.771
84	4.149	162	5.500	524.2	3.021	445	1.084
122.8	5.385	277	7.254	784.3	4.056	588	1.346
221	7.404	405	8.431	1429	5.832	736.8	1.627
401	9.192	540	9.192	1716	6.386	927.5	1.931
680	10.372	858	10.18	1902.8	6.680	1057	2.161
919	10.877						

Table A 1 Models Parameters and correlation factors for pure-component adsorption data

	N ₂ O	CO ₂	CH ₄	N ₂
Langmuir				
n_{max} (mol/kg)	12.91	12.79	12.18	9.32
h (mol/kg/kPa)	0.074	0.060	0.0078	0.0028
Chi.s	0.01400	0.00140	0.0011	0.00190
Toth				
n_{max} (mol/kg)	12.31	12.37	14.17	11.57
h (mol/kg/kPa)	0.065	0.057	0.0083	0.0031
t	1.184	1.071	0.863	0.859
Chi.s	0.00147	0.00043	0.00079	0.0001
2D-vdW				
n_{max} (mol/kg)	16.93	18.01	26.09	14.49
h (mol/kg/kPa)	0.058	0.055	0.008	0.0028
α (J.kg/mol ²)	135.3	75.95	-8.87	0.027
β (kg/mol)	0.059	0.056	0.0445	0.069
Chi.s	0.00342	0.00048	0.00085	0.00013

Table A 2 Components Adsorbed quantities in the equimolar quaternary mixture at 297 K.

N ₂ O	CO ₂	CH ₄	N ₂	N ₂ O	CO ₂	CH ₄	N ₂
Partial pressure (kPa)				Adsorbed amounts (mol/kg)			
13.5	13	12.5	13	0.794	0.666	0.099	0.032
62.5	63	62.7	63	2.669	2.264	0.306	0.101
111.5	113	112	113	3.718	3.089	0.375	0.128
212.2	213	214	212	4.893	3.871	0.410	0.145
49	51.2	25	50	2.288	2.031	0.139	0.090
48.5	50	101.5	51	2.181	1.902	0.536	0.087
49.5	49.5	312	50.5	2.047	1.716	1.450	0.077
50	49.7	525	51.2	1.934	1.601	2.206	0.071
49.5	50	822	50	1.778	1.484	3.086	0.063
24.5	51	49.5	50.5	1.204	2.141	0.299	0.098
105	50.5	50	49.8	4.157	1.669	0.218	0.072
345	51	50.5	51.2	8.102	0.946	0.099	0.036
550.5	50.8	52	49.8	9.445	0.666	0.064	0.023
845	48.8	49.7	51	10.407	0.443	0.037	0.015

3.5 Article 4

Titre : Étude systématique de l'adsorption absolue et en excès des mélanges binaires H_2/N_2 et H_2/CO_2 sur le CuBTC.

État : publié dans le journal 'Adsorption', volume 25, issue 5, pages 941-950

DOI : [10.1007/s10450-019-00124-3](https://doi.org/10.1007/s10450-019-00124-3)

Contenu de l'article

Le but de cet article est de comparer les propriétés thermodynamiques de la phase adsorbée définies à partir des concepts d'adsorption en excès et d'adsorption absolue. Dans cette optique, l'article présente un cas d'étude de l'adsorption des mélanges binaires H_2/N_2 et H_2/CO_2 sur le CuBTC. Les mesures expérimentales de l'adsorption (en excès) de ces mélanges ont été réalisées à température ambiante (297 K) et à des pressions allant jusqu'à 1000 kPa via la méthode volumétrique prédictive. Les données expérimentales recueillies sont thermodynamiquement consistantes.

L'analyse de la fiabilité des modèles d'adsorption montre les modèles de Langmuir et Toth décrivent mieux l'adsorption en excès que le modèle IAST, surtout dans le cas du mélange H_2/CO_2 . En revanche, le modèle IAST est plus performant dans la prédiction de l'adsorption absolue des deux mélanges étudiés que les modèles de Langmuir et Toth. Dans un premier temps, le succès du modèle IAST dans le cas de l'adsorption absolue est dû au fait qu'il a été conçu initialement pour décrire l'adsorption en plus de posséder de solides fondations thermodynamiques contrairement aux modèles de Langmuir et Toth. De plus, les calculs numériques effectués dans le cas du modèle IAST nécessite des extrapolations de l'isotherme d'adsorption du composant le moins adsorbé. Cette extrapolation est irréaliste dans le cas de l'adsorption en excès, ce qui explique la moins bonne performance du modèle IAST dans la prédiction de l'adsorption en excès.

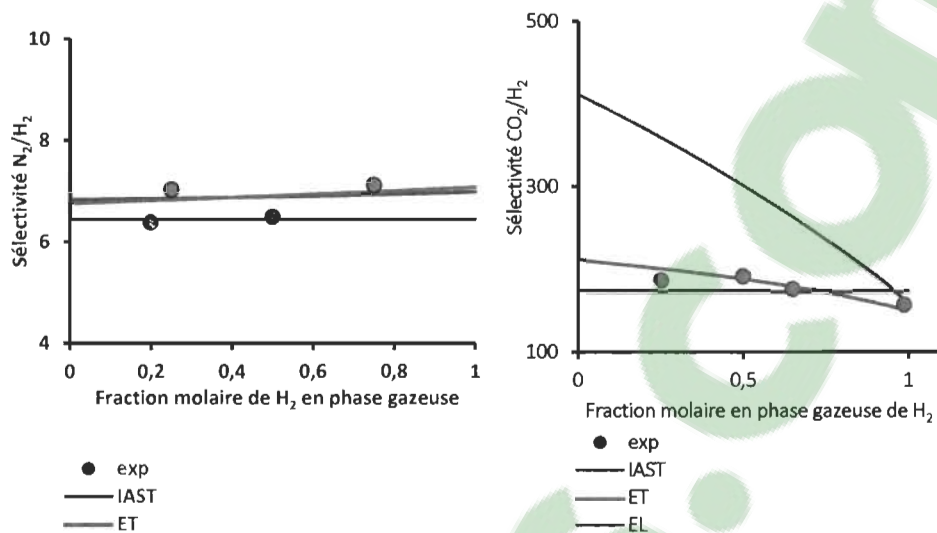


Figure 19 Adsorption des mélanges binaires N_2/H_2 et CO_2/H_2 sur le CuBTC à 297 K et 1000 kPa

Les résultats montrent que la sélectivité absolue est systématiquement inférieure à celle en excès dans les deux cas étudiés, et ce dans toutes les conditions de pression et de composition. Ce résultat est inédit et nous enseigne que la façon de procéder habituellement dans la littérature, c'est-à-dire comparer la sélectivité de différents matériaux sans vraiment se soucier du cadre de l'adsorption (absolue ou en excès), peut être erronée surtout dans le cas des mélanges où la différence de quantités adsorbées des différents composants est très élevée (H_2/CO_2). Bien que ce résultat ne puisse pas être généralisé, cette étude montre clairement la nécessité de clarifier le cadre (absolue ou en excès) utilisé pour comparer les performances de différents adsorbants.

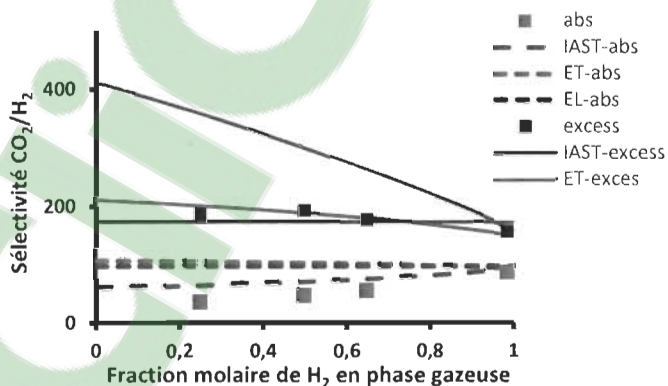


Figure 20 Adsorption du mélange binaire CO_2/H_2 sur le CuBTC à 297 K et 1000 kPa.



Systematic study of the excess and the absolute adsorption of N₂/H₂ and CO₂/H₂ mixtures on Cu-BTC

F. A. Kloutse¹ · A. Hourri¹ · S. Natarajan¹ · P. Benard¹ · R. Chahine¹

Received: 14 December 2018 / Revised: 22 May 2019 / Accepted: 27 May 2019 / Published online: 31 May 2019
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2019

Abstract

In this work, we report thermodynamically consistent adsorption data of H₂/N₂ and H₂/CO₂ mixtures on Cu-BTC at 297 K and pressures up to 1000 kPa. The measurements were performed on a recirculation volumetric set-up. The experimental (excess) data was converted into absolute adsorption by using the pore volume of the material, measured by Nitrogen at 77 K. From these data, the absolute and the excess surface phase properties (uptake, selectivity, surface potential) were compared. The results show that the absolute selectivity is lower than the excess selectivity in the two mixtures. Furthermore, an analysis of models' performances in the two mixtures adsorption shows that the extended Langmuir and Toth models predict fairly the excess selectivity whereas IAST is suitable to describe the absolute selectivity.

Keywords Hydrogen purification and separation · Thermodynamic consistency · Selectivity · Excess adsorption · Absolute adsorption · Multicomponent adsorption isotherms modelling · Cu-BTC

1 Introduction

Adsorption technologies are mostly used in chemical/petrochemical industries for the purification and the separation of gas mixtures (Yang 1987a; Sircar 2006). These processes are heavily driven by materials (Talu 1998). The choice of adsorbents for practical applications depends upon their selectivity (Talbot 1997), a thermodynamic variable used to quantify the difference in affinity of the sorbent for the components in the mixture (Thomas 1998; Yang 1987b). Pressure swing adsorption (PSA) is the state-of-the-art in adsorptive separation processes. PSA columns are usually filled with different layers of adsorbents like silica gel, zeolite and activated carbons (Yang 1987b; Ruthven et al. 1994). On the other hand, Metal–Organic Frameworks (MOF) have attracted much attention of researchers for adsorptive gas separation since they can be tailored to achieve specific values of the selectivity (Li et al. 2009; Liu and Zhong 2010; Li et al. 2014; Keskin 2016). Hence the choice of CuBTC for this study.

A priori design and optimisation of PSA systems using only simulation results is very challenging. This stems from the lack of deeper understanding of the multicomponent adsorption mechanism, which in turn is due to the scarcity of consistent experimental data. To overcome this issue, extensive experimental multicomponent adsorption data are needed. From these data, the performances of the multicomponent adsorption models can be evaluated.

Most of experimental adsorption data are measured using the Gibbs definition (Talu 2013). In this framework, the non-uniform interfacial region between the two bulk phases (gas and solid phases) is replaced by a mathematical hyper-surface (or Gibbs-dividing surface) where the properties of the adsorbate are homogeneous. However, it is impossible, using the current experimental tools, to locate the hyper-surface in an adsorption system. The excess and absolute adsorption are defined by (arbitrarily) locating the hyper-surface at two distinct positions. The thermodynamic properties of the adsorbed phase (amount adsorbed, selectivity, etc.) may differ significantly depending on whether we consider the excess or absolute adsorption, mostly for weakly adsorbed components. Hence, while screening materials for gas separation, one should only compare either the excess or the absolute selectivities of the materials. Since not all the research groups report the excess adsorption data, it is

✉ F. A. Kloutse
follivi@irh.ca

¹ Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 boul. des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, QC G9A 5H7, Canada

important to systematically report and analyse the excess and the absolute adsorbed properties (Talu 2013; Myers and Monson 2014; Myers 2002; Siperstein and Myers 2001; Brandani et al. 2016, 2017; Sircar 1999), or at least provide information to convert between these two properties.

The adsorption models are primarily derived to describe the absolute adsorption. However, for years, they have been used to correlate and predict excess adsorption data. For pure component data, the qualities of absolute and excess data correlation are similar if the excess adsorption has not reached its maximum value. On the other hand, there is no guarantee on the success of the multicomponent excess adsorption prediction from the pure component data. Hence, it is crucial to systematically analyse the performance of the multicomponent models in the description of both absolute and excess adsorption.

This paper aims to present thermodynamically consistent experimental data in the adsorption three binary mixtures on CuBTC at 297 K, via recirculating volumetric set-up. From the experimental (excess) adsorption data, the absolute adsorption is obtained using the pore volume of the material measured by N_2 adsorption at 77 K. It is worth noting that the purpose of this conversion is not to say that the absolute adsorption is the actual one. The systematic comparison between the absolute and the excess thermodynamic properties of the adsorbed phase (capacity, selectivity, surface potential) aims to investigate the differential behaviours of these properties in the case of a given adsorption system. Finally, a performance comparison between three models (IAST (Myers and Prausnitz 1965), extended Langmuir (Yang 1987c) and Toth (Jaroniec and Tóth 1976)) in the absolute and excess definitions is performed.

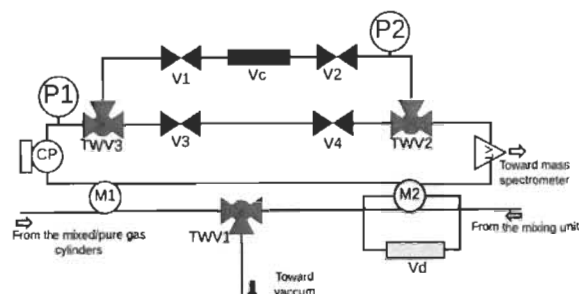
2 Experimental section

2.1 Material and procedures

The adsorbent used in this study is Cu-BTC, purchased from BASF under the commercial name of Basolite C300. The bulk density obtained is 0.6 g/cm^3 . The BET specific surface area and the pore volume of the adsorbent are, respectively, $1556 \text{ m}^2/\text{g}$ and $0.66 \text{ cm}^3/\text{g}$. High purity (99.999%) dry H_2 , N_2 and CO_2 , purchased from Praxair, were used in this study.

The experiments were performed using a versatile homemade volumetric recirculation set-up (Fig. 1) originally designed for the isotope exchange technique (Kloutse et al. 2018a, b). The experimental data was obtained using the Gibbs-excess definition, as is the case in adsorption field. In this framework, the gas phase properties are assumed to remain unchanged up to the surface of the adsorbent, where the Gibbs-dividing-surface is located. The practical interest of the Gibbs-excess definition is that one can use a non-adsorbing gas to probe the volume accessible to all other adsorbing fluid. In general, helium is used for this purpose, as it is assumed to not adsorb at room temperature and low pressure. The drawbacks of this method is that helium may adsorb even at room temperature, as pointed out in literature (Gunma and Talu 2003; Keller et al. 2017). Hence, the adsorption isotherms calculated from the helium-volume method may be misleading. To overcome this issue, new methods such as gas adsorption oscillator have been proposed (Keller et al. 2017). Despite the originality and the interest of these methods, helium-volume method is still in use today mainly because of its simplicity. In this study, although we used the helium-volume method, we carefully checked its validity, i.e. the linearity between the amount of helium before expansion (in the reference volume) and its density after expansion (Fig. 2). The result displayed in

Fig. 1 Schematic representation of the adsorption section. P1, P2: Digital pressure transducers (HEISE DXD 0-500 PSIA). Vd: dosing volume, TWV1: Swagelok 3-way valve 42GX series, Vc: adsorption chamber volume, TWV2, TWV3: Swagelok 3-way valve 41GX series, V1, V2, V3, V4: Swagelok ball valves 43GS8-31C, LV: Leak valve SS22RS2, CP: Magnetic circulation pump (MICRO-PUMP GAH-SERIES)



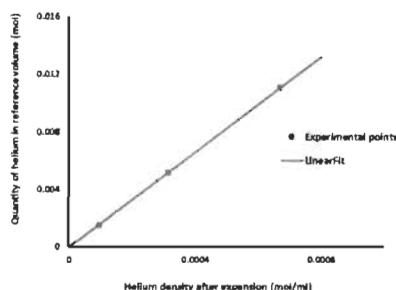


Fig. 2 Helium volume calibration at 297 K: quantity of helium in reference volume vs helium density after expansion

Fig. 2 shows that helium does not adsorb in CuBTC at 297 K and pressures up to 1 MPa.

The sample was put in the sample cell (in an argon glove box) and then activated *in situ*, i.e. heated at 400 K under high vacuum for 12 h in the measurement system. Prior to the adsorption measurements, the so-called helium volume (Keller and Göbel 2015) of the adsorbent was measured. In fact, it is usually assumed that helium is not adsorbed at room temperature and low pressure. Thus, from helium expansion experiments, the volume of the sorptive gas in the system containing the adsorbent is determined. For all the above-mentioned reasons, we have checked the validity of the helium volume assumption used in this study, i.e. the amount of helium introduced in the reference volume is proportional to its density after expansion (Fig. 2).

The pure-component adsorption isotherms were measured using the volumetric method (Kloutse et al. 2018a; Gumma and Talu 2003). The (excess) amount adsorbed is defined as the difference between the initial quantity of the component (before expansion) and the amount remaining in the gas phase after equilibrium.

The binary mixtures isotherms were measured using the predictive volumetric technique (Kloutse et al. 2018a). In this method, a binary mixture adsorption model (IAST or extended Toth) is used to estimate the initial pressure and composition of the gas mixture to be introduced in the reference volume necessary to achieve a given equilibrium pressure and composition. As outlined in literature (Kloutse et al. 2018a), this approach can help reduce the randomness of the equilibrium state when using the classical volumetric technique. More information about the method can be found in literature (Kloutse et al. 2018a). The measurement procedure is described as followed. Initially, a binary mixture at pressure P and composition y_i (estimated from the model) is introduced in the reference volume. Upon the expansion of

the mixture from the reference volume into the measurement volume, the circulation pump is actuated. An initial steep pressure drop is observed, followed by a slower decrease. The circulation pump action is continued until the composition of the gas phase continuously sampled into the mass spectrometer remains constant. To ensure the equilibrium state has been reached, the system is kept for an extra 30 min while monitoring the gas phase composition. The experiment is ended only when the gas phase composition does not change within these 30 min. Then, the sample cell was heated under vacuum for 5 h to reactivate the sample before the next run.

The absolute amount adsorbed of a component is obtained from the experimental excess data using the following relation (Myers and Monson 2014):

$$n_{\text{absolute},i} = n_{\text{excess},i} + \rho_{g,i}v_p \tag{1}$$

In this equation, $\rho_{g,i}$ is the partial density of component (i); v_p is the pore volume of the material as measured by N_2 adsorption on the sample at 77 K. Although, the absolute adsorption is an artificial concept (Sircar 2018), we use this notion in this work for comparison purposes (Myers and Monson 2014). In fact, several authors still compare excess and absolute selectivities without care. As such, this study may be considered as a reference point since it clearly shows the order of magnitude of selectivity calculated using excess and absolute adsorption. Moreover, for the first time, experimental data is used to analyse the ability of models to predict excess and absolute selectivity.

2.2 Isotherms modelling

Langmuir (Eq. 1) and Toth (Eq. 2) models are used to correlate the pure-component data of each gas. The same equations are used for excess and absolute adsorption data.

$$n = n_m \frac{bP}{1 + bP} \tag{2}$$

$$n = n_m \frac{bP}{(1 + (bP)^t)^{1/t}} \tag{3}$$

In Eqs. (1) and (2), n_m , b and t are, respectively, the maximum adsorption capacity, the affinity coefficient and the heterogeneity parameter of the adsorbate-adsorbent couple.

The binary mixtures data are compared with the prediction from three models: Extended Langmuir (Eq. 3), extended Toth (Eq. 4) and the Ideal Adsorption Solution Theory (Myers and Prausnitz 1965) (IAST). These models use parameters from Eqs. (1) and (2) to predict the binary mixtures adsorption.

$$n_i = n_{m,i} \frac{b_i P_i}{1 + \sum_j b_j P_j} \tag{4}$$

$$n_i = n_{m,i} \frac{b_i P_i}{\left(1 + \sum_i (b_i P_i)^{\gamma_i}\right)^{1/\gamma_i}} \quad (5)$$

IAST uses iterative methods to calculate the adsorbed phase properties. An excellent review of the implementation of IAST can be found in literature.

The separation capacity of the adsorbent is quantified by the selectivity, defined as follow:

$$S_{i/j} = \frac{n_i y_j}{n_j y_i} \quad (6)$$

The solution thermodynamics approach has been applied to adsorption for decades. Myers and Prausnitz used the equality of chemical potential of each component in the gas and the adsorbed phase to derive the adsorption equilibrium relation:

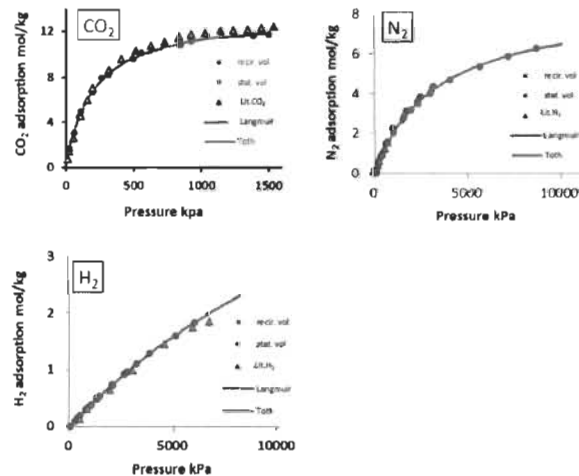
$$f_i = f_i^0(\Phi) x_i \gamma_i \quad (7)$$

In Eq. (6), f_i is the fugacity of component i in the mixed gas; x_i is the mole fraction of component i in the adsorbed mixture; γ_i is the activity coefficient of component i in the adsorbed phase; $f_i^0(\Phi)$ is the fugacity of the pure component in its standard state, defined at the same surface potential (Φ) as the mixture.

The surface potential can be obtained by integrating the Gibbs–Duhem equation. For perfect gas, we can write:

$$\frac{d\Phi}{RT} = - \sum_i n_i d \ln(P y_i) \quad (8)$$

Fig. 3 Pure-component isotherms at 297 K : Lit. CO₂ (Liang et al. 2009), Lit. N₂ (Silva et al. 2013), Lit. H₂ Panella et al. (2006)



The integration of the latter equation along a closed path is used as a thermodynamic consistency test.

3 Results and discussions

3.1 Pure-gas data

The experimentally measured excess adsorption are presented along with the correlative models (Eqs. 2 and 3) in Fig. 3. The data were collected in a moderate pressure range (0–1500 kPa) via the recirculating volumetric system and a high-pressure range (0–8000 kPa) using the static volumetric system. The high pressure H₂ adsorption data are needed in the IAST calculation.

From Fig. 3, we can observe that data from the two set-up agrees within the experimental uncertainty, estimated via an error propagation analysis (Hughes and Hase 2010). The maximum uncertainty in the pure gas adsorption of CO₂, N₂ and H₂ are respectively, 2%, 4% and 10%. It should be noted that the high uncertainty in H₂ adsorption data is unavoidable since its adsorption capacity is low in comparison to the other components. As expected from the polarizability and the quadrupole moment, the order of preferential adsorption is CO₂ > N₂ > H₂.

The data measured in our work is agreement with literature (Silva et al. 2013; Panella et al. 2006; Liang et al. 2009) (Fig. 2). The Langmuir and Toth models correlate the

experimental data well within the experimental uncertainty. This observation may seem contradictory as the Langmuir model is based on the homogeneity of the adsorbent while Toth model is for heterogeneous adsorbent. However, from Table 1, we can see that the heterogeneity parameter of the Toth model for all the components is close to the unity, suggesting that the Toth model tends to reduce the Langmuir model behaviour. Although it can be a good practice to rationalise the pure gas adsorption isotherms fitting by the Langmuirian models, one shall keep in mind that these are simply analytical models with adjustable parameters that may not have the actual physical meaning they stand for. In fact, from our experience in fitting adsorption isotherms with Langmuir and Toth models, we have encountered several cases where both models fit the isotherms equally well even when the heterogeneity parameter of Toth model is completely different from unity. The point, here, is that attempt to rationalise the homogeneity of the adsorbent based only on isotherms fitting by Langmuir or Toth model can be misleading. Instead, appropriate tools such as calorimetry can give such information. Table 1 shows the fitting parameters of the models.

3.2 Thermodynamic consistency of the binary mixture data and the binary adsorption models

Since multicomponent adsorption measurements are more prone to errors than pure gas, it is important to perform a thermodynamic consistency test on the experimental data to ensure their accuracy. In fact, thermodynamic consistency of data increases the confidence on their accuracy. We performed the isobaric integral test described by the following equation (Sircar 1999):

$$\int_0^1 \left(\frac{n_1}{y_1} - \frac{n_2}{y_2} \right) dy_1 = \Pi_1^* - \Pi_2^* \tag{9}$$

where Π_1^* and Π_2^* are the reduced surface potential of the pure components 1 and 2 respectively, n_i and y_i are

respectively the component adsorbed amount in the mixture and the gas phase mole fraction of component (i).

Ideally, the left-hand side (experimental) and the right-hand side of Eq. (7) should be equal. However, due to experimental errors, the experimental data consistency is evaluated through the ratio of the left-hand side by the right-hand side of Eq. (7). For this work, the relation deviation is about 1%. Furthermore, to consider the deviation on each individual point, the residual surface potential (the difference between the two sides of equation) is divided by the surface potential of each mixture used in the calculation. Figure 4 illustrates such relative deviation in the case of H₂/N₂ mixture. We can conclude that the experimental data is globally and internally thermodynamically consistent.

The thermodynamic consistency test of the binary mixture adsorption models used in this work has been performed, as recommended by Sircar (Rao and Sircar 1999). From Table 1, the Toth and Langmuir models are not strictly thermodynamically consistent, as evidenced by the difference between the saturation capacities ($n_{m,i}$) of the components involved in the mixtures. The thermodynamic inconsistency of the models is quite expected, since these models are used to predict the binary mixture adsorption

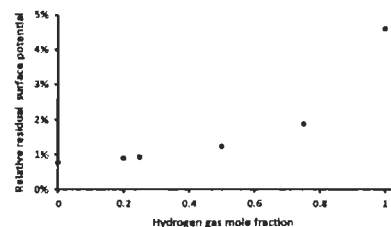


Fig. 4 Thermodynamic consistency test of the experimental data in the case of H₂/N₂ mixture

Table 1 Models parameters from pure gas isotherm fitting

	CO ₂	N ₂	H ₂
	Langmuir		
n_{max} (mol/kg)	13.83	8.55	8.1
b (mol/kg/kPa)	0.067	2.62E-3	3.97E-4
	Toth		
n_{max} (mol/kg)	13.62	8.94	6.75
h (mol/kg/kPa)	0.065	2.74E-3	3.92E-4
t	1.03	0.93	1.11

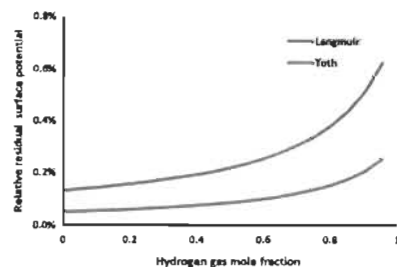


Fig. 5 Thermodynamic consistency test of the models in the case of H_2/N_2 mixture adsorption

from pure-component parameters (n_m , b_i and t_i). In fact, the saturation capacities of both Langmuir and Toth models and the heterogeneity parameters (t_i) of the Toth model for the different gas in a mixture can be the same only in extremely rare cases. To figure out the magnitude of the difference between the two sides of Eq. (9), we proceed similarly to the experimental consistency check, i.e. we calculate the relative residual surface potential, which is a continuous function in the case of the models. Figure 5 shows the relative residual surface potential of Langmuir and Toth models at 1000 kPa in the case of H_2/N_2 mixture. From the results, we can conclude that, although the exact conditions for the models to be thermodynamically consistent were not met, the residual surface potential is more than acceptable (0.5%), even better than the experimental residual surface potential (5%). From this result, we suggest other authors to calculate the residual surface potential from the models even though the strict conditions of thermodynamic consistency (Rao and Sircar 1999) are not met (which is more likely to happen in most cases), since the parameters are obtained from a fitting of experimental data subject to errors.

3.3 Excess adsorption data trends

An overview of the H_2/N_2 adsorption data is displayed in Fig. 6. The surface phase property shown is the total adsorption as function of pressure and composition. All the models give a satisfactory prediction of the total amount adsorbed within the experimental uncertainty. To find out more on the behaviour in constant composition as well as constant pressure domains, pseudo-planar representations are used in the following lines.

Figure 7 shows the individual properties of H_2 and N_2 in their binary mixture at constant composition (75/25) and

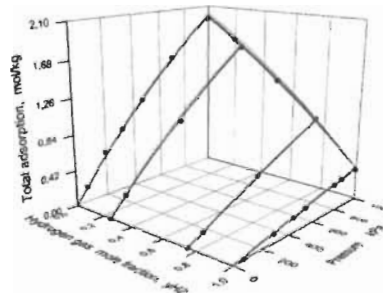


Fig. 6 Three-dimensional diagram of the H_2/N_2 mixture adsorption on Cu-BTC showing the total adsorption as function of pressure and gas phase composition. Points are experimental data; red line: extended Langmuir model (Eq. 3); Cyan line: extended Toth (Eq. 4); brown line: IAST

constant pressure (1000 kPa). The partial amounts data shows that the adsorbent has more affinity for N_2 than H_2 . This result is quite expected as N_2 has higher polarizability than H_2 . Furthermore, the constant pressure data shows that H_2 is higher than N_2 only when N_2 mol fraction in the mixture is less than 8%. This behaviour of H_2/N_2 mixture adsorption on CuBTC makes it suitable for the components separation, as confirmed by the corresponding selectivity values (≈ 7). On the other hand, the three models predict the partial amounts adsorbed as well as the selectivity within the experimental uncertainty in the entire composition and pressure range. Moreover, for pressure swing adsorption system optimisation purposes, the extended-Langmuir model is the best choice for H_2/N_2 -CuBTC system, as it describes correctly the adsorption properties and it is the easiest model to implement.

The results from the adsorption of H_2/CO_2 mixture adsorption on Cu-BTC at 1000 kPa are shown in Fig. 8. As expected, Hydrogen is far less adsorbed than CO_2 in the entire composition range. Moreover, H_2 is in infinite dilution in the adsorbed phase for gas phase composition up to 90%. Therefore, CuBTC is a real candidate for the separation of H_2 and CO_2 in their mixture, as confirmed by the behaviour of the selectivity (Fig. 8b). Regarding the models capability to predict the experimental data, Extended-Toth seems to give the best prediction of the data. In fact, while CO_2 partial amount adsorbed is predicted by all the models within the experimental uncertainty (about 3%), IAST highly underpredicted the H_2 partial adsorbed amount. The failure of IAST is outlined in the selectivity graph (Fig. 8b), as the difference between

Fig. 7 Partial adsorption properties in H_2/N_2 mixture

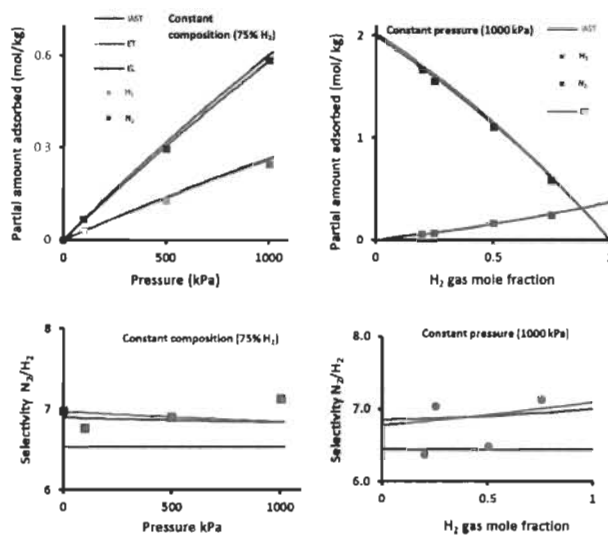
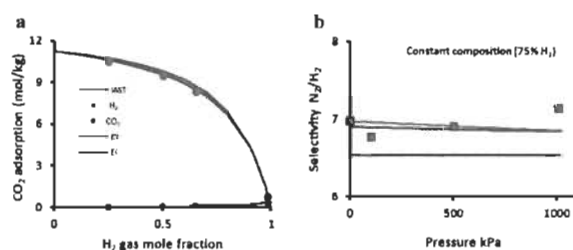


Fig. 8 Partial adsorption properties in H_2/CO_2 mixture



the experimental selectivity and IAST prediction is well above the experimental uncertainty. The likely reason of this failure is the extrapolation used in IAST calculations. In fact, since the difference between the adsorbed amounts of CO_2 and H_2 is high, the extrapolated values of H_2 standard state pressure are well above the experimental pressure range, especially for H_2 mol fraction below 0.5. Thus, the discrepancies observed in the selectivity predicted by IAST in this composition range. This result is of importance, since IAST is the most widely used model in literature to screen adsorbents performance in the absence of mixture experimental data. We, thus, recommend other

authors to avoid the use of IAST to estimate the selectivity in mixtures containing components with high difference in adsorption capacity. However, as in the case of H_2/N_2 mixture, IAST provides good estimate of selectivity where the extrapolated standard state pressure is close to the experimental values.

3.4 Absolute adsorption

So far, our discussions have focused, as in most adsorption literature, on the experimentally measured data based on the surface excess concept. Although a complete

thermodynamic framework has been derived for the excess variables (Sircar 1999; Sircar 1985), it has been shown that some excess thermodynamic variables (energy, heat of adsorption etc.) lose their meaning at high pressure (Myers and Monson 2014). Thus, it is important to use the absolute variables for the PSA design and optimization. In this section, we compare the excess and absolute values of the selectivity and the adsorbed amounts.

Figure 9 compares the excess and the absolute partial amounts adsorbed in H_2/N_2 mixtures at 1000 kPa. We can see that the deviation between the excess and the absolute adsorbed amount of each component increases as its mole fraction in the binary gaseous mixture increases. It should be noted that the relative deviation (Δn) between the absolute and the excess adsorption increases as the excess adsorption decreases. In fact, H_2 has the highest relative increase (Fig. 9b) whereas the lowest deviation is observed for N_2 (Fig. 9a). The high relative increase observed in H_2 absolute adsorption, compared to N_2 , is due to the fact H_2 excess adsorbed density is of the same order of magnitude as its gas phase density. On the other hand, N_2 excess adsorbed density is slightly higher than its gas phase density in the mixture. Thus, as shown in Fig. 9a, the absolute selectivity N_2/H_2 is lower than the excess one (25%). We can observe that the absolute selectivity is lower than the excess selectivity in the overall data range. This observation is very interesting since, as pointed out by Talu (2013), a lowering of the selectivity about 15% can influence the choice of adsorption over the other separation techniques.

Figure 11 shows the comparative study of the selectivity in CO_2/H_2 mixture adsorption at 1000 kPa. The absolute selectivity is considerably lower than the excess selectivity in the CO_2/H_2 mixture, compared to the N_2/H_2 mixture.

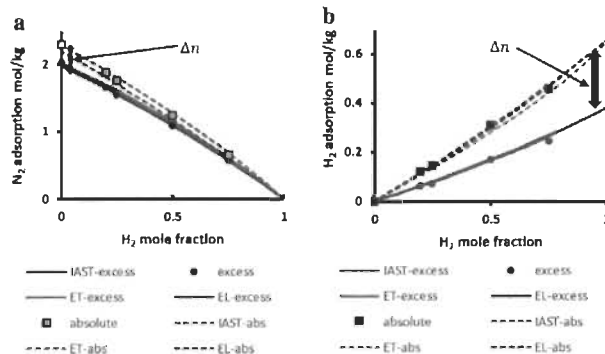
This is mainly because CO_2 absolute and excess adsorbed amounts are almost equal, while H_2 absolute adsorbed amount is considerably higher than the excess one. An interesting feature of the models can be extracted from Figs. 11 and 8b. In fact, we can clearly observe from Fig. 8b that the extended Langmuir and Toth models are more suitable than IAST to describe excess selectivity. On the other hand, IAST gives better description of the absolute selectivity than the extended models (Fig. 11). One can explain the good behaviour of IAST model in the prediction of absolute selectivity by the fact that the extrapolated standard state pressure, though being outside the experimental pressure range, are well described by models that were originally designed for absolute adsorption. To our knowledge, this is the first time that such observation has been made. These observations are quite interesting since such conclusions could not be made a priori. Thus, it is suggested to report both absolute and excess adsorption when it comes to multicomponent adsorption.

The investigation was extended to the fundamental quantity in solution thermodynamics, i.e. the surface potential. In fact, from the surface potential we can calculate almost all the adsorbed phase properties (the energy, the differential enthalpy of adsorption, etc.). Figure 10 compares the excess and the absolute reduced surface potential, described by the Gibbs isotherm:

$$d\pi = \sum_i n_i d\ln(P_{y_i}) \quad (10)$$

where n_i is the excess or the absolute adsorption capacity, π is the reduced surface potential, P is the total gas phase pressure and y_i is the component (i) mole fraction in the gas phase.

Fig. 9 Comparison between the excess and the absolute partial adsorption in H_2/N_2 mixture at 1000 kPa



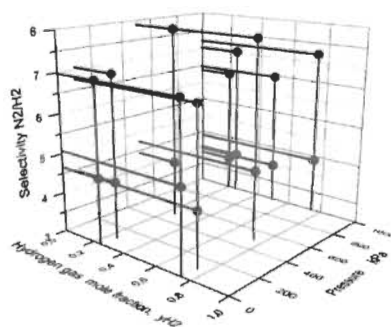


Fig. 10 Comparison between the absolute and excess selectivity in H_2/N_2 mixture. Black color excess selectivity; pink color absolute selectivity (Color figure online)

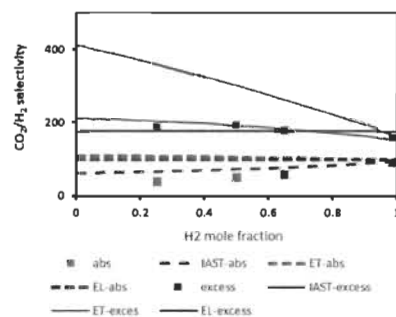
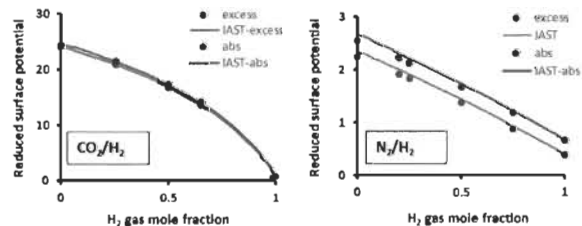


Fig. 11 Comparison between the excess and the absolute selectivity in a H_2/N_2 mixture and b H_2/CO_2 mixture

Fig. 12 Comparison of absolute and excess surface potential



We can observe from Fig. 12 that the difference between the excess and absolute reduced surface potential in CO_2/H_2 mixture is quite negligible whereas the N_2/H_2 mixture exhibits a high increase in the absolute reduced surface potential. These observations suggested that the absolute thermodynamic properties of the adsorbed mixture N_2/H_2 may differ significantly from the excess properties. Such analysis should be performed to investigate the discrepancies induced by using the Gibbs-excess formalism in the optimisation of the adsorptive separation systems.

4 Conclusions

A thermodynamically consistent adsorption data of H_2/N_2 and H_2/CO_2 mixtures on Cu-BTC was presented in this paper. The data was collected using a recirculation volumetric set-up at 297 K and pressures at 1000 kPa. The experimental excess data was converted into absolute data by using the pore volume of the material, measured by Nitrogen adsorption at 77 K.

The comparison between the excess and absolute surface phase properties reveal interesting features. The absolute selectivity is, in general, lower than the excess selectivity for both mixtures. The highest decrease (70%) is observed in the H_2/CO_2 . The absolute reduced surface potential is higher than the excess reduced surface potential. H_2/N_2 exhibits the highest increase in the reduced surface potential (15%). All the models investigated in this study fairly describe the partial adsorption amounts and the selectivity in the H_2/N_2 mixture. On the other hand, the extended Langmuir and Toth models are found to be suitable to describe the excess adsorption properties, whereas IAST predicts the absolute adsorption properties better than the extended models.

References

- Brandani, S., Mangano, E., Sarkisov, L.: Net, excess and absolute adsorption and adsorption of helium. *Adsorption* **22**(2), 261–276 (2016)
- Brandani, S., Mangano, E., Lüthert, M.: Net, excess and absolute adsorption in mixed gas adsorption. *Adsorption* **23**(4), 569–576 (2017)
- Gumma, S., Talu, O.: Gibbs dividing surface and helium adsorption. *Adsorption* **9**, 17–28 (2003)
- Hughes, I.G., Hase, T.P.A.: *Measurements and their Uncertainties: a practical guide to modern error analysis*. Oxford University Press Inc., New York (2010)
- Jaroniec, M., Tóth, J.: Adsorption of gas mixtures on heterogeneous solid surfaces: I. Extension of Tóth isotherm on adsorption from gas mixtures. *Colloid Polym. Sci.* **254**(7), 643–649 (1976)
- Keller, J.U., Göbel, M.U.: Oscillometric—volumetric measurements of pure gas adsorption equilibria devoid of the non-adsorption of helium hypothesis. *Adsorption Sci. Technol.* **33**(9), 793–818 (2015)
- Keller, J.U., Goebel, M.U., Seeger, T.: Oscillometric—gravimetric measurements of pure gas adsorption equilibria without the non-adsorption of helium hypothesis. *Adsorption* **23**(6), 753–766 (2017)
- Keskin, S.: Molecular simulations for adsorption-based CO₂ separation using metal organic frameworks. In: Zafar, F., Sharmin, E. (eds.) *Metal-Organic Frameworks*. InTech, Rijeka (2016)
- Kloutse, F.A., Hourri, A., Natarajan, S., Benard, P., Chahine, R.: Experimental benchmark data of CH₄, CO₂ and N₂ binary and ternary mixtures adsorption on MOF-5. *Sep. Purif. Technol.* **197**, 228–236 (2018a)
- Kloutse, F.A., Hourri, A., Natarajan, S., Benard, P., Chahine, R.: Hydrogen separation by adsorption: experiments and modelling of H₂-N₂-CO₂ and H₂-CH₄-CO₂ mixtures adsorption on CuBTC and MOF-5. *Microporous Mesoporous Mater.* **271**, 175–185 (2018b)
- Li, J.-R., Kuppler, R.J., Zhou, H.-C.: Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **38**(5), 1477–1504 (2009)
- Li, B., Wang, H., Chen, B.: Microporous metal-organic frameworks for gas separation. *Chemistry* **9**(6), 1474–1498 (2014)
- Liang, Z., Marshall, M., Chaffee, A.L.: CO₂ adsorption-based separation by metal organic framework (Cu-BTC) versus zeolite (13X). *Energy Fuels* **23**(5), 2785–2789 (2009)
- Lau, D., Zhong, C.: Understanding gas separation in metal-organic frameworks using computer modeling. *J. Mater. Chem.* **20**(46), 10308–10318 (2010)
- Myers, A.L.: Thermodynamics of adsorption in porous materials. *AIChE J.* **48**(1), 145–160 (2002)
- Myers, A.L., Monson, P.A.: Physical adsorption of gases: the case for absolute adsorption as the basis for thermodynamic analysis. *Adsorption* **20**(4), 591–622 (2014)
- Myers, A., Prausnitz, J.M.: Thermodynamics of mixed-gas adsorption. *AIChE J.* **11**(1), 121–127 (1965)
- Panella, B., Hirscher, M., Putter, H., Müller, U.: Hydrogen adsorption in metal-organic frameworks: Cu-MOFs and Zn-MOFs compared. *Adv. Funct. Mater.* **16**(4), 520–524 (2006)
- Ruo, M.B., Sircar, S.: Thermodynamic consistency for binary gas adsorption equilibria. *Langmuir* **15**(21), 7258–7267 (1999)
- Ruthven, D.M., Farooq, S., Knaebel, K.S.: *Pressure Swing Adsorption*, vol. 480. VCH Publishers, New York (1994)
- Silva, B., Solomon, L., Ribeiro, A.M., Lee, U.H., Hwang, Y.K., Chang, J.-S., Loureiro, J.M., Rodrigues, A.E.: H₂ purification by pressure swing adsorption using CuBTC. *Sep. Purif. Technol.* **118**(Supplement C), 744–756 (2013)
- Siperstein, F.R., Myers, A.L.: Mixed-gas adsorption. *AIChE J.* **47**(5), 1141–1159 (2001)
- Sircar, S.: Excess properties and thermodynamics of multicomponent gas adsorption. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **81**(7), 1527–1540 (1985)
- Sircar, S.: Gibb'sian surface excess for gas adsorption revisited. *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**(10), 3670–3682 (1999)
- Sircar, S.: Basic research needs for design of adsorptive gas separation processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**(16), 5435–5448 (2006)
- Sircar, S.: Comments on the artificiality of actual amount adsorbed. *Ind. Eng. Chem. Res.* **57**(19), 6766–6773 (2018)
- Talbot, J.: Analysis of adsorption selectivity in a one-dimensional model system. *AIChE J.* **43**(10), 2471–2478 (1997)
- Talu, O.: Needs, status, techniques and problems with binary gas adsorption experiments. *Adv. Colloid Interface Sci.* **76–77**, 227–269 (1998)
- Talu, O.: Net adsorption of gas/vapor mixtures in microporous solids. *J. Phys. Chem. C* **117**(25), 13059–13071 (2013)
- Thomas, W.J., Crittenden, B.: 2—adsorbents. In: *Adsorption Technology & Design*, pp 8–30. Butterworth-Heinemann, Oxford (1998)
- Yung, R.T.: Chapter 3—equilibrium adsorption of gas mixtures. In: *Gas Separation by Adsorption Processes*, pp. 49–100. Butterworth-Heinemann (1987c)
- Yung, R.T.: Chapter 2—adsorbents and adsorption isotherms. In: *Gas Separation by Adsorption Processes*, pp. 9–48. Butterworth-Heinemann (1987b)
- Yung, R.T.: Chapter 1—introductory remarks. In: *Gas Separation by Adsorption Processes*, pp. 1–8. Butterworth-Heinemann (1987a)

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

4. Conclusions et perspectives

4.1 Conclusions

Dans cette thèse, une étude expérimentale et théorique de l'adsorption des mélanges binaires, ternaires et quaternaires constitués de gaz d'intérêt industriel (N_2O , CO_2 , CH_4 , N_2 et H_2) sur le MOF-5 et le CuBTC a été réalisée. Les mesures expérimentales ont été effectuées à température ambiante (297K) et à des pressions allant jusqu'à 1500 kPa, grâce à la technique d'échange d'isotopes et à la méthode volumétrique prédictive, via des dispositifs expérimentaux conçus et fabriqués dans notre laboratoire.

Le test standard de consistence thermodynamique a été appliqué systématiquement aux données recueillies dans le cadre de ce travail. Il en résulte que les données expérimentales sont thermodynamiquement consistantes et par conséquent sont dignes de confiance quant à leur précision. Il faut noter que près de deux cents données expérimentales indépendantes ont été récoltées dans ce travail, grâce notamment à la technique d'échange d'isotopes.

Une analyse systématique de la fiabilité de quatre modèles (Langmuir, Toth, IAST, 2DVdW) à décrire le comportement des systèmes d'adsorption des mélanges gazeux a été réalisée. Ces modèles sont généralement utilisés dans la littérature aussi bien dans la conception et l'optimisation des systèmes de séparation par adsorption que dans la sélection d'adsorbants, sans savoir leur adéquation vis-à-vis des systèmes d'adsorption mis en jeu. Grâce aux données expérimentales consistantes obtenues dans ce travail, plusieurs enseignements inédits ont été mis en exergue dans les articles publiés. Il en ressort que tous les modèles prédisent relativement bien les isothermes d'adsorption de la plupart des mélanges étudiés dans ce travail, à condition que ces modèles puissent bien corrélérer les données expérimentales des composants purs. L'adsorption des mélanges binaires et ternaires contenant du CO_2 sur le MOF-5 en est la parfaite

illustration. Dans ces cas, les modèles de Langmuir et Toth sont incapables de corréliser les données d'adsorption du CO₂ sur le MOF-5 à cause de la forme inhabituelle de l'isotherme. En revanche, le modèle IAST se révèle très efficace dans la prédiction de l'adsorption des mélanges multi-composants constitués du CH₄, N₂ et du CO₂ à cause notamment de sa flexibilité dans le choix des isothermes de gaz purs. Dans le cas des isothermes d'adsorption sur le CuBTC, les modèles de Langmuir et Toth offrent sont plus performants dans l'ensemble que les modèle IAST et 2DVdW, surtout dans le cas des mélanges contenant le CO₂ et du H₂. En effet, à cause de la grande différence d'affinité du CuBTC pour le CO₂ et du H₂, les extrapolations utilisées dans les modèles IAST et 2DVdW entraînent une sous-estimation de la quantité adsorbée du H₂ dans le mélange et par conséquent une surestimation de la sélectivité. Ce résultat se révèle crucial surtout dans la sélection des nouveaux adsorbants en vue de la séparation des mélanges contenant notamment l'hydrogène. Il en ressort que la façon habituelle de comparer la sélectivité des nouveaux matériaux calculée à partir du IAST peut être entachée d'erreur surtout dans le cas des mélanges contenant du CO₂ et du H₂. Loin de généraliser les observations faites dans ce travail, elles demeurent une référence pour les chercheurs du domaine de la séparation de gaz par adsorption. Par ailleurs, l'étude comparative de l'adsorption absolue et en excès montre que le modèle IAST décrit mieux la sélectivité calculée à partir de l'adsorption absolue que les modèles de Langmuir et Toth notamment à cause du fait qu'il a été conçu initialement dans le cadre de l'adsorption absolue. Une fois encore, ce résultat montre qu'en l'absence de données expérimentales sur l'adsorption des mélanges, une attention particulière doit être accordée au cadre de comparaison de la sélectivité des nouveaux matériaux calculée à partir des modèles.

L'approche originale adoptée dans le choix des points expérimentaux collectés dans ce travail a permis de révéler des informations inédites sur le mécanisme de coadsorption dans le mélange. Par exemple, l'étude des diagrammes de phase (x-y) d'adsorption montre l'existence de croisements azéotropiques dans tous les mélanges ternaires étudiés. Ce résultat est inédit, puisqu'il s'agit de la première fois dans la littérature, à ma connaissance, qu'une telle observation est faite dans un mélange ternaire dont les composants pris deux par deux ne forment pas d'azéotrope. De plus, l'analyse approfondie de la sélectivité, dans le cas des deux adsorbants étudiés dans ce

travail, montre que les sélectivités dans le mélange ternaire et dans le mélange binaire divergent au point de croisement azéotropique, à cause notamment de la compétition moléculaire régnant dans la phase adsorbée. Ces résultats inédits illustrent l'importance d'approfondir à l'autre, à cause de la compétition moléculaire dans la phase adsorbée.

L'étude formelle de l'adsorption compétitive a été réalisée dans le cas du mélange quaternaire $N_2O-CO_2-CH_4-N_2$ sur le CuBTC. Une fois encore, une approche originale et nouvelle a été adoptée dans ce travail. En effet, en fixant les pressions partielles de trois composants tout en variant la pression partielle du composant d'intérêt, des informations inédites sur le partage de sites d'adsorption ont été révélées dans cette thèse. Par exemple, il est clairement prouvé que le CH_4 partage plus de la moitié de ses sites occupés seul avec les autres composants pour des pressions partielles inférieures à 250 kPa. En revanche, le CO_2 et le N_2O partagent à peine 20% de leurs sites d'adsorption dans les mêmes conditions que le CH_4 . Ces résultats montrent, en conjonction avec les simulations moléculaires réalisées dans la littérature, que l'intense compétition moléculaire observée dans le cas du CuBTC est due au fait que les sites d'adsorption primaires de certaines molécules représentent les sites secondaires des autres. Par ailleurs, la présence des sites métalliques d'adsorption ouverts dans la structure du CuBTC permet à cette dernière d'être plus sélectif, pour les tous les mélanges étudiés, que le MOF-5 (qui n'en possède pas). D'autre part, l'étude comparative de la sélectivité d'équilibre par rapport à la sélectivité opérationnelle montre que cette dernière est plus appropriée en matière d'analyse de la performance des adsorbants.

4.2 Perspectives

Les approches originales utilisées ainsi que résultats inédits obtenus dans ce travail peuvent être suivis d'études fondamentales et appliquées plus approfondies.

Sur le plan expérimental, au vu des résultats inédits observés dans ce travail, notamment les croisements azéotropiques, il est fortement suggéré de choisir les points expérimentaux de façon optimale afin de montrer le comportement des systèmes à pression et composition constantes. De plus, l'approche originale utilisée dans ce

travail pour acquérir des informations sur la compétition moléculaire ayant lieu dans les mélanges à plusieurs constituants, c'est-à-dire varier la pression partielle d'un composant tout en fixant celle des autres composants, peut être étendue à d'autres adsorbants et dans différentes conditions de pression et de température. Cette approche (ou même des versions améliorées) doit même être systématiquement appliquée à toute étude sur l'adsorption des mélanges afin d'améliorer d'avantage la connaissance des mécanismes de coadsorption nécessaire pour fabriquer des matériaux adsorbants sur mesure ayant une sélectivité quasi-infinie.

Sur le plan théorique, les simulations moléculaires de type Monte-Carlo peuvent être utilisées pour approfondir d'avantage les phénomènes de compétition moléculaire observés dans ce travail. Par exemple, l'analyse poussée du lien entre les croisements azéotropiques observés et la compétition moléculaire peut être réalisée à partir des considérations énergétiques. De plus, l'identification des sites préférentiels d'adsorption dans l'adsorption des mélanges doit être systématiquement réalisée afin de guider les chimistes à exploiter d'avantage les connaissances en matière de compétition moléculaire dans la synthèse de nouveaux adsorbants compétitifs pour la séparation des mélanges gazeux.

Les résultats inédits obtenus dans ce travail peuvent aussi être utilisés pour valider et développer des modèles basés sur les techniques d'apprentissage machine, notamment les réseaux de neurones artificiels (RNA). Par exemple, cette étude révèle quasi-unanimement, pour tous les couples adsorbant-adsorbat étudiés, que la polarisabilité des gaz joue un rôle prépondérant dans l'adsorption de gaz sur des adsorbants non-polaires au même titre que le moment dipolaire et le moment quadripolaire. Ces informations sont très importantes dans le choix des descripteurs pertinents recherchés dans les RNA. Par ce biais, les techniques d'apprentissage machine peuvent, en retour, fournir des informations cruciales capables de guider les concepteurs de matériaux adsorbants.