



Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion

Nabil Ettlili

► To cite this version:

Nabil Ettlili. Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008. Français. NNT : 2008INPL017N . tel-01752989

HAL Id: tel-01752989

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752989>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES
LABORATOIRE DES SCIENCES DU GENIE CHIMIQUE

THESE

présentée à

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'I.N.P.L.
Spécialité Génie des Procédés et des Produits

par

Nabil ETTILI

Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure
des Industries Chimiques
(ENSIC)

Sujet :

**Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique
pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion**

Soutenue publiquement le 11 avril 2008 devant le Jury composé de :

**Rapporteurs : C. BOUALLOU – Professeur – Ecole des Mines de Paris
F. MEUNIER – Professeur – CNAM Paris
S. SAYSET – Ingénieur chef de projet CO₂ à Gaz de France
C. VALLIERES – Professeur – IUT Nancy Brabois
G. GREVILLOT – Directeur de recherche - LSGC**

A mes parents à qui je dois tout,

A ma famille,

A tous mes amis.

REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail, je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à tous ceux qui ont rendu possible l'accomplissement de ce travail :

Monsieur Georges Grévilot et Madame Cécile Vallières pour avoir accepté d'encadrer ce travail. Tout au long de ces trois années, j'ai pu apprécier leurs compétences, leur ouverture d'esprit et leur amitié.

Je remercie le Président et les membres du Jury déjà cités d'avoir pris sur leurs occupations pour évaluer ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à tous mes collègues du Groupe du Génie des Procédés de Séparation et tout particulièrement Stéphanie, Christelle, Wei et Laurence pour leur sympathie et leur générosité et Fred et Jacques pour leur amitié.

Ma très sincère gratitude va également à tous les techniciens de l'atelier du LSGC, les électroniciens, Mathieu, Hakim et Frank, les informaticiens, et toutes les personnes du Secrétariat qui ont toujours été prêts à me rendre service à chaque fois que j'en ai eu besoin. Que tous soient assurés de ma profonde sympathie et de ma vive gratitude.

Je n'oublierai pas de remercier tous mes maîtres dans mon petit village en Tunisie qui m'ont transmis le goût des études et l'amour de la science. Je leur en suis très reconnaissant.

Enfin, qu'il me soit permis de témoigner ici ma très vive reconnaissance à Evelyne Boudhaouia l'amie qui m'a toujours soutenu et encouragé.

RESUME

La capture du CO₂ en sortie d'une centrale thermique constitue un réel défi technologique. Les procédés d'adsorption peuvent être utilisés pour traiter de telles fumées caractérisées principalement par leurs grands débits et leurs faibles teneurs en CO₂ (2×10^6 à $3 \times 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ pour une centrale de 750 MW, % Vol de CO₂ = 12-15 %).

Certains procédés d'adsorption existants comme les procédés PSA et TSA ont été utilisés pour le traitement des COV. Dans le cas de l'adsorption modulée en pression (PSA) l'effluent à traiter passe à travers d'un lit fixe d'adsorbant à haute pression. L'adsorbant est régénéré en baissant la pression. Pour l'adsorption modulée en température (TSA), l'adsorbant est régénéré en augmentant sa température. C'est souvent de l'air chaud qui est utilisé pour chauffer le lit.

Ces deux procédés ne semblent pas bien adaptés pour la capture du CO₂. Alors que le premier nécessite l'augmentation de la pression de grands débits de gaz, le deuxième procédé, basé sur le chauffage avec de l'air chaud, n'est pas énergétiquement efficace. De plus le CO₂ récupéré est dilué par de l'air.

L'objectif de ce travail est d'étudier un nouveau procédé d'adsorption qui permet de :

- 1- Traiter de grands débits de gaz à faible pression et capturer la majeure partie du dioxyde de carbone qu'ils contiennent ;
- 2- Récupérer le CO₂ avec une haute pureté ;
- 3- Réduire le coût énergétique de la régénération.

Pour réaliser ce travail, trois procédés d'adsorption ont été examinés expérimentalement et théoriquement : Adsorption avec régénération électrothermique (ESA), Adsorption avec régénération sous vide (VSA) et ESA-VSA couplés.

La première étape du travail a consisté à choisir un adsorbant performant. Pour cela, plusieurs solides ont été considérés (charbons actifs, tamis moléculaires carbonés, matériaux polymères, zéolites ...) et deux adsorbants ont été choisis (zéolite 5A et matériau composite PDMS-charbon actif).

Dans le cas de la régénération électrothermique, l'adsorbant a été chauffé de façon indirecte, par l'effet de Joule.

Après avoir étudié les trois méthodes de régénération expérimentalement, un module de calcul a été développé au moyen de COMSOL la Multiphysics permettant d'ajuster les paramètres de cinétique de transfert de masse pour les étapes d'adsorption et de régénération.

ABSTRACT

The recovery of CO₂ from the fossil fuel power plant flue gas is a very important technical challenge. Adsorption processes can be applied to recover CO₂ from such dilute and voluminous flue gas (2×10^6 to 3×10^6 m³.h⁻¹ for a 750 MW power plant, CO₂ Vol % = 12-15 %).

Some existing processes like PSA and TSA have been used for VOCs separation. In pressure Swing Adsorption (PSA) the gas mixture flows through a packed bed of adsorbent at elevated pressure. The bed is regenerated by reducing the pressure. In Temperature Swing Adsorption (TSA), the bed is regenerated by raising its temperature. It is generally based on air heating. These two processes do not seem adapted for CO₂ recovery. The first one needs an increase of a very voluminous flue gas pressure. TSA based on air heating is not energetically efficient and it produces diluted CO₂.

In this work, we aim to study a new adsorption process that permits to:

- 1- treat voluminous flue gas at low pressure to recover most of the carbon dioxide that it contains
- 2- recover CO₂ with a high purity
- 3- reduce the energetic cost of the regeneration

To do this work, three adsorption processes were examined experimentally and theoretically: Electrothermal Swing Adsorption (ESA), Vacuum Swing Adsorption (VSA) and coupled ESA-VSA. The first step of the work consisted in the choice of a performant adsorbent. Thus different solids were tested (active carbon, carbon molecular sieves, polymer adsorbents, zeolites...) and two adsorbents which were chosen (zeolite 5A and mixed matrix PDMS-active carbon).

For the electrothermal regeneration, the adsorbents were heated indirectly by Joule effect.

After having tested the three different ways of regeneration experimentally, different calculation modules were created using COMSOL Multiphysics, permitting adjust the kinetic and mass transfer parameters for both adsorption and regeneration.

SOMMAIRE

Chapitre 1 :

I. Problème du réchauffement climatique	15
<i>I.1. Effet de serre</i>	15
<i>I.2. Les gaz à effet de serre (GES)</i>	16
<i>I.3. Le dioxyde de carbone : principal gaz à effet de serre</i>	18
<i>I.4. Exemple de source fixe émettrice de dioxyde de carbone</i>	20
<i>I.5. Conséquences de l'effet de serre sur le climat</i>	21
<i>I.6. Autres conséquences de l'effet de serre</i>	21
<i>I.7. Protocole de Kyoto</i>	24
II. Techniques de réduction des émissions de CO₂	25
<i>II.1. Démarche préventive</i>	25
<i>II.2. Démarche curative</i>	25
III. Méthodes de capture du dioxyde de carbone	26
<i>III.1. Absorption</i>	26
<i>III.2. Séparation membranaire</i>	27
<i>III.3. Séparation cryogénique</i>	29
<i>III.4. Adsorption</i>	30
IV. Procédés d'adsorption	31
<i>IV.1. Adsorption et adsorbants</i>	31
a) <i>Adsorption en lit fixe</i>	31
b) <i>Adsorption en lit fluidisé</i>	31
c) <i>Adsorption en lit mobile et lit mobile simulé</i>	31
d) <i>Adsorption avec un concentrateur à roue</i>	32
<i>IV.2. Techniques de désorption</i>	33
a) <i>Désorption par un changement de la pression</i>	33
b) <i>Désorption par un changement de la température</i>	36
c) <i>Combinaison de différentes méthodes de régénération (figure 7-Méthode5)</i>	38
IV. Objectif de cette étude	38
Références bibliographiques	40
I. L'adsorption et ses mécanismes	45
<i>I.1. Les adsorbants</i>	45
I.1.1 Les charbons actifs	45
I.1.2 Les aluminés activées	46
I.1.3 Les gels de silice	46

I.1.4 Les argiles activées	46
I.1.5 Les zéolites	46
I.1.6 Les adsorbants chimiques	47
I.2. Caractérisation des adsorbants	48
I.2.1 Porosité	48
I.2.2 Surface spécifique	50
I.2.3 Distribution granulométrique	51
I.2.4 Chaleur isostérique	52
I.2.5 Propriétés thermophysiques	52
I.2.6 Autres caractéristiques	53
I.3. Théorie de l'adsorption	54
I.3.1 Mécanismes de l'adsorption	54
a) <i>Physisorption</i>	55
b) <i>Chimisorption</i>	57
c) <i>Energie potentielle</i>	57
I.3.2 Equilibre d'adsorption monoconstituant	58
a) <i>Classification des isothermes d'adsorption</i>	59
b) <i>Approches pour les modèles d'isotherme d'adsorption</i>	60
I.3.3 Equilibre d'adsorption multiconstituant	72
a) <i>Traitement de Myers et Prausnitz</i>	72
b) <i>La théorie de la solution idéale adsorbée (Ideal Adsorbed Solution)</i>	73
c) <i>La théorie de la solution idéale adsorbée hétérogène</i>	74
I.3.4 Cinétique de transfert de matière	74
II. Mesure des équilibres d'adsorption monoconstituant	78
II.1. Méthode gravimétrique	78
II.1.1 Principe de fonctionnement de la microbalance	78
II.1.2 Traitement des données	79
II.1.3 Détermination de la contribution de la poussée d'Archimède	80
a) <i>Évaluation théorique</i>	80
b) <i>Évaluation expérimentale</i>	80
II.2. Méthode volumétrique	81
II.3. Méthodes des fronts de percée	81
III. Résultats de l'étude expérimentale	82
III.1. Données de la littérature	83
III.2. Résultats expérimentaux	85
III.2.1 Matériaux du LIMSAG	85
a) <i>Nature de l'adsorbant</i>	85
b) <i>Mise en forme du matériau</i>	86
c) <i>Fabrication et caractérisation du matériau composite</i>	86
III.2.2 Adsorbants commerciaux	90
a) <i>Procédure expérimentale</i>	90
b) <i>Données de l'adsorption</i>	90
III.2.3 Modélisation des isothermes d'adsorption	93
a) <i>Isotherme de Freundlich</i>	93
b) <i>Isotherme de Langmuir</i>	93
c) <i>Résultats de la modélisation</i>	94
d) <i>Estimation de la chaleur isostérique</i>	99
IV. Sélection de l'adsorbant	101

IV.1. Comparaison des adsorbants commerciaux	101
a) Etude de l'étape d'adsorption	101
b) Etude de l'étape de régénération	102
IV.2. Les adsorbants sélectionnés	103
Références bibliographiques	105
I. Montage expérimental	111
II. Cellule multi-tiges à écoulement perpendiculaire (N°1)	114
II.1. Description de la cellule	114
II.2. Étape d'adsorption	115
II.2.1 Expériences réalisées	115
II.2.2 Résultats et discussion	116
a) Perçage précoce	117
b) Etalement du front d'adsorption	117
c) Cohérence avec l'isotherme	117
II.3. Étape de régénération	118
II.3.1 Description de la régénération	118
II.3.2 Résultats et discussion	118
a) Variations de la température	119
b) Concentration en dioxyde de carbone	119
c) Effet du débit de purge	120
II.4. Conclusions	121
III. Cellule mono-tige à écoulement parallèle (N°2)	122
III.1. Description de la cellule	122
III.2. Étape d'adsorption	122
III.2.1 Expériences réalisées	122
III.2.2 Résultats et discussion	123
a) Temps de perçage	124
b) Temps stœchiométrique	124
c) Etalement des fronts d'adsorption	124
III.3. Étape de régénération	125
III.3.1 Description de la régénération	125
III.3.2 Résultats et discussion	126
a) Première série d'expériences	126
b) Deuxième série d'expériences	126
III.4. Conclusions	127
IV. Colonne à lit fixe avec axe chauffant (N°3)	129
IV.1. Description de la cellule	129
IV.2. Étape d'adsorption	130
IV.2.1 Expériences réalisées	130
IV.2.2 Résultats et discussion	131
a) Temps de perçage	131
b) Temps stœchiométrique	131
c) Etalement des fronts d'adsorption	132
c) Variations de la température au centre de la cellule	133

IV.3. Étape de régénération	133
IV.3.1 Description de la régénération	133
IV.3.2 Résultats et discussion	133
a) Phase 1	134
Sur la Figure 21, la variation de la température dans la colonne est accompagnée de l'augmentation du débit de gaz en sortie de la cellule d'adsorption. Ce débit atteint une valeur maximale avant de baisser.	
b) Phase 2	135
c) Pureté du dioxyde de carbone récupéré	137
d) Couplage taux de récupération-pureté globale	138
IV.4. Conclusions	139
V. Colonne à lit fixe avec chauffage à la paroi (N°4)	140
V.1. Description de la cellule	140
V.2. Étape d'adsorption	141
V.2.1 Expériences réalisées	141
V.2.2 Résultats et discussion	142
a) Temps de perçage	143
b) Temps stœchiométrique	143
c) Etalement des fronts d'adsorption	143
d) Variations de la température de l'adsorbant	144
V.3. Étape de régénération	145
V.3.1 Description de la régénération	145
V.3.2 Résultats et discussion	146
a) Méthode de régénération 1 : chauffage et purge	146
b) Méthode de régénération 2 : chauffage et vide	152
c) Méthode 3 de régénération : vide de 6 mbar	156
V.4. Cycles d'adsorption-régénération	158
V.4.1 Expériences réalisées	158
V.4.1 Résultats et commentaires	159
a) Cycle 1	159
b) Cycle 2	160
c) Cycle 3	161
V.5. Conclusions	162
I. Introduction	167
II. Modèle	167
II.1. Hypothèses du modèle	167
II.2. Mise en équation	167
a) Bilan de matière	167
b) Bilans de chaleur	168
d) Valeurs des constantes du modèle	172
III. Modélisation de l'étape d'adsorption	176
III.1. Préparation du module de calcul	176
III.2. Résultats et discussion	176

a) Fronts de percée	176
b) Fronts thermiques	177
c) Effet de la température sur l'étalement des fronts de percée	178
d) Effets de la cinétique de transfert de matière sur l'étalement des fronts de percée	179
IV. Modélisation de la régénération	180
IV.1. Préparation du module de calcul	180
IV.2. Résultats et discussion	182
a) Température au centre de la colonne	182
b) Débit de gaz	182
V. Conclusion	184
Nomenclature	185
Références bibliographiques	186
I. Tiges recouvertes de matériau composite	191
II. Contacteur à roue	192
III. Lit mobile simulé	193
a) Cas d'une isotherme linéaire	202
b) Cas d'une isotherme de type Langmuir	203

INTRODUCTION GENERALE

Le problème du réchauffement climatique est un sujet d'actualité. Aujourd'hui, les scientifiques s'accordent à l'attribuer à certains gaz présents dans l'atmosphère, dits gaz à effet de serre. La concentration de ces gaz n'a cessé d'augmenter depuis le début de l'ère industrielle.

Le principal gaz à effet de serre est le dioxyde de carbone. Sa concentration est passée de 287 ppm en 1850 à 346 ppm en 1997, soit une augmentation de plus de 20 %. La majeure partie du CO₂ présent dans l'atmosphère est d'origine anthropique, autrement dit engendrée par les activités humaines. Les principaux responsables de cette augmentation sont les pays industrialisés. Si aucune action n'est engagée pour réduire les émissions du dioxyde de carbone, les spécialistes prévoient une augmentation de la température de +1,4°C à 5,8 °C d'ici 2100.

Les changements climatiques rapides et souvent à conséquences graves ont alarmé les pouvoirs publics. Ainsi, des politiques de réduction des émissions du gaz carbonique en particulier et des gaz à effet de serre plus généralement ont été développées. Ces politiques sont aussi le fruit d'une prise de conscience collective des conséquences désastreuses que peut avoir le réchauffement climatique. Ces politiques se traduisent par la mise en œuvre de moyens permettant de limiter et de maîtriser les émissions de ces gaz.

On notera que la réduction des émissions des gaz à effet de serre passe d'abord par des solutions préventives. La première des solutions est le changement des comportements visant une meilleure maîtrise de la consommation de l'énergie. Ceci passe par exemple par une meilleure isolation des habitations, l'utilisation du transport en commun et du covoiturage, le développement d'énergies propres comme les énergies renouvelables ou l'énergie nucléaire... Ne pouvant agir sur certaines sources émettrices de CO₂ comme le résidentiel ou le secteur du transport que par la sensibilisation et le changement des comportements, il reste possible d'éviter les émissions de gaz carbonique par d'autres sources, dites sources fixes. Ces sources regroupent par exemple les secteurs industriels et celui de la production d'énergie comme les centrales thermiques.

Pour les sources fixes, la capture du dioxyde de carbone est une option qui suscite de plus en plus d'intérêt. L'idée serait de capturer le CO₂ et de le stocker dans des couches géologiques profondes.

Bien que certaines solutions existent déjà, notamment pour l'élimination du dioxyde de carbone dans le gaz naturel, la maîtrise de la capture du CO₂ dans les fumées de post-combustion est loin d'être maîtrisée. Son coût reste très élevé. Ainsi, installer un système de traitement des fumées d'une centrale thermique à charbon pulvérisé engendrerait une augmentation du prix de l'électricité de près de 60 %. Pour réduire le coût de la capture du CO₂, plusieurs procédés peuvent être envisagés.

Parmi les procédés de séparation de gaz les plus utilisés, notamment la séparation cryogénique, l'absorption et la séparation membranaire, les procédés d'adsorption sont très répandus, notamment pour le traitement des composés organiques volatiles.

Il existe deux grandes classes de procédés d'adsorption : les procédés modulés en pression connus sous le sigle PSA (Pressure Swing Adsorption) et les procédés modulés en température (Temperature Swing Adsorption : TSA) qui font l'objet de cette étude.

Les procédés d'adsorption modulée en température comportent une étape de désorption réalisée à haute température. Pour augmenter la température de l'adsorbant plusieurs moyens sont possibles. On peut utiliser un gaz chaud ou de la vapeur d'eau, mais ces deux solutions présentent beaucoup d'inconvénients. Il est également possible de procéder à un chauffage électromagnétique au moyen de courants de Foucault ou électrothermique, par effet Joule. C'est cette dernière alternative que nous avons retenue comme sujet de cette étude. L'adsorbant sera chauffé de façon indirecte par effet Joule : une résistance chauffante sera placée en contact avec l'adsorbant et lui transmettra l'énergie nécessaire à l'augmentation de sa température et à la régénération du CO₂.

La mise en œuvre industrielle de ce procédé passe par une meilleure connaissance des deux étapes, adsorption et désorption, ainsi qu'une bonne maîtrise du chauffage de l'adsorbant. Par conséquent, cette étude s'articulera autour de trois grands axes qui sont la mesure et la représentation des équilibres d'adsorption, l'étude des étapes d'adsorption et de désorption par effet Joule direct dans une cellule d'adsorption préalablement fabriquée et adaptée à l'adsorbant utilisé et enfin la réalisation d'un modèle mathématique permettant une meilleure compréhension des étapes d'adsorption et de régénération ainsi que l'ajustement des paramètres de cinétique de transfert de matière et de dispersion axiale.

Des généralités sur l'effet de serre, ses conséquences et les moyens d'y remédier sont regroupées dans le premier chapitre. Le deuxième chapitre comprend une synthèse bibliographique sur la théorie de l'adsorption ainsi que les approches théoriques permettant la mise en place de modèles d'équilibres pour les corps purs et les mélanges. Les résultats expérimentaux des équilibres d'adsorption et leur modélisation sont rassemblés dans ce deuxième chapitre. Dans la troisième partie de ce travail seront présentés et commentés les résultats expérimentaux obtenus avec les différents adsorbants sélectionnés. Enfin, le dernier chapitre concerne la modélisation numérique du comportement d'une colonne d'adsorbant lors des différentes étapes d'adsorption/désorption par effet Joule.

Chapitre 1

Le problème et les procédés

I. Problème du réchauffement climatique

I.1. Effet de serre

Une serre est, comme chacun le sait, un espace clos dont une ou plusieurs faces sont transparentes, laissant passer le rayonnement du soleil et empêchant la chaleur qui se forme à l'intérieur de la serre de se dissiper trop vite vers l'extérieur. La chaleur est retenue à l'intérieur de la serre grâce à une compétition de deux facteurs différents. Le premier, purement mécanique, est celui de l'emprisonnement de l'air chaud à l'intérieur de la serre. Ceci est assuré indépendamment du matériau utilisé pour fabriquer la serre. Ainsi une simple bâche de plastique peut procurer cet effet « mécanique ». Le deuxième facteur est celui appelé « effet de serre ». Celui-ci correspond à l'opacité des parois de la serre à l'infrarouge. En effet, l'énergie reçue de l'extérieur fait chauffer les éléments présents à l'intérieur de la serre. Par conséquent, ceux-ci émettent des rayonnements infrarouges. Ces rayonnements sont interceptés par les parois de la serre qui les réfléchit vers l'intérieur. C'est ainsi que la température dans la serre est amplifiée.

Par analogie avec la pratique de construire les serres en culture et jardinerie, le processus naturel de réchauffement de l'atmosphère est appelé « effet de serre ». La figure 1 facilite sa compréhension.

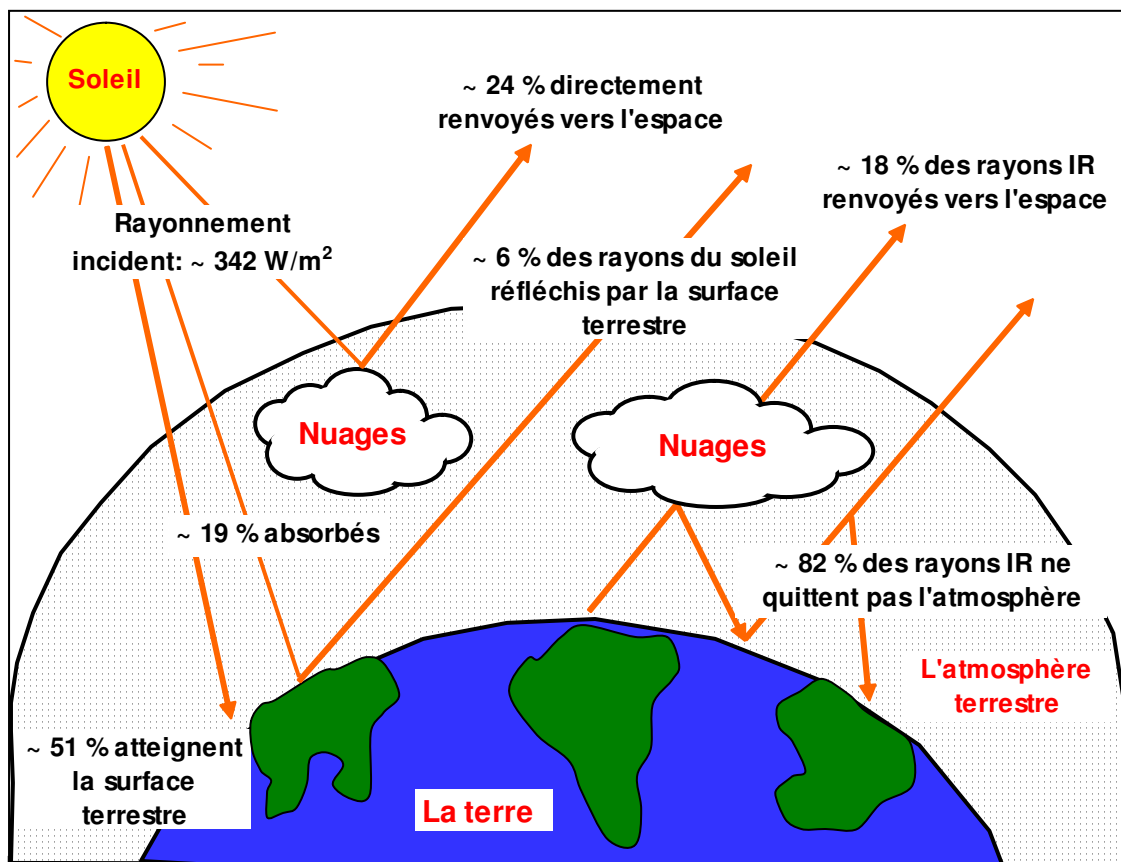


Figure 1 : Effet de serre

Environ 30 % du rayonnement solaire qui atteint l'atmosphère terrestre est réfléchi par l'air, les nuages et la surface claire de la terre. Le reste des rayonnements est absorbé, soit par l'atmosphère (environ 24%) soit par la surface terrestre (51 %). Cette partie absorbée est restituée par la terre, notamment la nuit et en hiver, sous forme de rayons infrarouges.

Une partie des rayonnements infrarouges émis par la terre est absorbée par les gaz présents dans l'atmosphère terrestre, dits gaz à effet de serre. Cette chaleur absorbée est ensuite émise dans toutes les directions, notamment vers la terre.

Le rayonnement qui retourne vers la terre est à l'origine d'un apport supplémentaire de chaleur à la surface terrestre. Sans cette chaleur supplémentaire, la température moyenne à la surface de la terre serait de l'ordre de -18 °C. Ensuite, la glace s'étendrait sur le globe et l'albédo terrestre augmenterait. La température terrestre continuerait à baisser pour se stabiliser vraisemblablement à -100 °C.

I.2. Les gaz à effet de serre (GES)

Parmi les gaz responsables de l'effet de serre certains comme le méthane (CH_4), le protoxyde d'azote (N_2O) ou l'ozone (O_3) sont naturels, c'est-à-dire que leur présence dans l'atmosphère n'est pas due à l'activité humaine, d'autres sont introduits par l'homme.

Cette distinction des deux familles de gaz à effet de serre ne signifie pas que l'homme n'émet pas ces gaz dits d'origine « naturelle ». En effet, la concentration de ces gaz, présents initialement dans l'atmosphère ne cesse d'augmenter. Bien que la contribution de tous ces gaz au réchauffement climatique ne soit pas négligeable, ils sont loin d'en être la principale cause. En effet, les deux principaux gaz à effet de serre sont la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. Compte tenu du fait que l'eau couvre 2/3 de notre planète et que son temps de résidence dans l'atmosphère est de l'ordre d'une semaine, on ne tiendra plus compte de l'effet de la vapeur d'eau dans ce qui suit mais on se limitera à l'effet de serre d'origine humaine dit additionnel ou anthropique. Ainsi en ne considérant que les autres gaz, il est aujourd'hui admis que le dioxyde de carbone contribue à l'effet de serre pour près de 55%. Le méthane y contribue pour près de 15%, les halocarbures pour 10 %, l'ozone 10 % et le protoxyde d'azote 5 % [18].

Contrairement à la vapeur d'eau qui ne reste pas beaucoup de temps dans l'atmosphère, les autres gaz à effet de serre ont un temps de séjour beaucoup plus long. Ainsi le protoxyde d'azote met 120 ans pour se dégrader. Ce temps de séjour n'est que de 12 ans dans le cas du méthane et 100 ans dans le cas du dioxyde de carbone. D'autres composés comme les Halocarbures ont un temps de séjour qui peut atteindre 50000 ans.

Dans les différentes études sur la nature des gaz à effet de serre et leur contribution au réchauffement climatique, on trouve divers classements de ces gaz. Le plus intéressant de ces classements est celui basé sur le PRG (Pouvoir de Réchauffement Global). Ce dernier est défini comme la puissance radiative ou la quantité de rayonnement qu'une quantité donnée

de gaz peut intercepter et renvoyer vers le sol. Cette quantité est généralement cumulée sur une durée fixée à 100 ans. Il paraît alors évident qu'il faut tenir compte dans le calcul du Pouvoir de Réchauffement Global du temps de séjour du gaz dans l'atmosphère. Bien que le PRG soit une grandeur caractéristique d'un gaz donné, il reste une mesure relative. En effet, il est calculé relativement au CO₂ selon l'expression ci-dessous :

$$PRG = \frac{\text{Quantité d'énergie émise par une quantité } Q \text{ de gaz pendant 100 ans}}{\text{Quantité d'énergie émise par une même quantité } Q \text{ de CO}_2 \text{ pendant 100 ans}}$$

Il est à noter que cette notion de PRG est approximative. En effet, la vitesse d'élimination d'un GES (Gaz à Effet de Serre) n'est pas stable sur 100 ans, car son séjour dans l'atmosphère dépend des conditions du moment. Or, ces conditions évoluent avec les changements climatiques. On notera aussi que certains GES absorbent les mêmes longueurs d'onde. Tel est par exemple le cas du méthane et du protoxyde d'azote. Ainsi dans le calcul du PRG d'un gaz donné, il faudrait tenir compte de la proportion des autres gaz présents dans l'atmosphère. Le tableau 1 regroupe les PRG des GES les plus connus.

Gaz	Formule chimique	PRG
Dioxyde de carbone	CO ₂	1
Méthane	CH ₄	23
Protoxyde d'azote	N ₂ O	298
Perfluorocarbures	C _n F _{2n+2}	6500 à 8700
Hydrofluorocarbures	C _n H _m F _p	140 à 11700
Hexafluorure de soufre	SF ₆	23900

Tableau 1 : Pouvoir de Réchauffement Global des principaux gaz à effet de serre [18]

Ainsi il est évident que la contribution d'un GES au réchauffement climatique ne dépend pas que de ses émissions. Un gaz comme le SF₆ peut avoir des conséquences dramatiques sur le climat même ses émissions restent modérées.

L'augmentation de la concentration des GES dans l'atmosphère est alarmante. Le tableau 2 montre l'évolution de la concentration de certains GES depuis le début de la révolution industrielle.

Composé	Evolution	Gain (%)
CO ₂	278 à 358 ppmv	30 %
CH ₄	700 à 1721 ppbv	150 %
N ₂ O	275 à 311 ppbv	15 %
CF ₄	0 à 0,070 ppbv	100 %
CFC-12	0 à 0,503 ppbv	100 %
HCFC-22	0 à 0,105 ppbv	100 %
SF ₆	0 à 0,032 ppbv	100 %

Tableau 2 : Evolution de la concentration de certains GES depuis la révolution industrielle [18]

Ceci prouve que certains des principaux GES sont uniquement d'origine anthropique. Leur introduction dans l'atmosphère est due à l'activité humaine.

I.3. Le dioxyde de carbone : principal gaz à effet de serre

Il existe plusieurs sources émettrices de gaz carbonique CO₂. Certaines sont naturelles (respiration des animaux, une partie de la putréfaction, les incendies naturels...). D'autres sont anthropiques. Ces dernières incluent d'importantes installations faisant appel à des combustibles fossiles ou à l'énergie tirée de la biomasse ainsi que les installations productrices de gaz naturel, de combustibles synthétiques et d'hydrogène et qui sont alimentées par des combustibles fossiles. Le tableau 3 regroupe les plus grandes sources fixes mondiales qui libèrent plus de 0,1 Mt de CO₂ (million de tonne de CO₂) par an.

Processus	Nombre de sources	Emissions (MtCO ₂ /an)
Combustibles fossiles		
Energie	4942	10539
Production de ciment	1175	932
Raffineries	638	798
Industrie sidérurgique	269	646
Industrie pétrochimique	470	379
Traitement du pétrole et du gaz naturel	Non disponible	50
Autres sources	390	33
Biomasse		
Bioéthanol et bioénergie	303	91
TOTAL	7887	13468

Tableau 3 : Les plus grandes sources mondiales fixes émettrices de dioxyde de carbone [18]

Néanmoins il faut distinguer les émissions dites avec puits des émissions hors puits. On appelle puit de carbone tout endroit ou réservoir pouvant stocker du carbone. On pourrait

citer les océans qui peuvent le stocker sous forme de carbonates et bicarbonates, les êtres vivants et les cadavres qui le stockent sous forme de molécules organiques dans les cellules ou aussi le sol qui renferme des matériaux solides qui contiennent du carbone tels que le calcaire.

D'après le Centre Interprofessionnel Technique pour l'Etude de la Pollution Atmosphérique (CITEPA), les émissions de CO₂ avec puits auraient évolué de près de 30 % entre 1960 et 2004.

Le tableau 4 regroupe les sources responsables de plus de 95 % des émissions de CO₂ en France en 2004. Ces données sont plus détaillées en annexe 1 suivant les secteurs et les sous-secteurs.

Secteur	% des émissions globales
Transport	23,4 %
Résidentiel et chauffage urbain	19,2 %
Industrie	17,6 %
Sylviculture et agriculture	16,5 %
Energie	10,3 %
Tertiaire, commercial et institutionnel	6,0 %
Autres sources anthropiques	2,5 %

Tableau 4 : *Les plus grandes sources émettrices de CO₂ en France en 2004 [18]*

Les principales sources fixes, les seules concernées par la capture et le stockage de CO₂, ne représentent que 28 % de l'ensemble des sources émettrices de gaz carbonique.

D'autre part, d'après la même source, les émissions de CO₂ hors puits auraient atteint 534 Mt en 2004. Ces émissions seraient en hausse de plus de 146 Mt depuis 1960 soit une augmentation de 38 % sur la période 1960-2004. La répartition par secteurs des émissions hors puits varie d'une année à l'autre. Les principaux secteurs contribuant aux émissions en France en 1990 et 2004 sont regroupés dans le tableau 5.

Secteur	% des émissions hors puits (1990)	% des émissions hors puits (2004)
Transport routier	24,0 %	21,0 %
Résidentiel/tertiaire	23,0 %	22,0 %
Industrie manufacturière	19,0 %	22,0 %
Agriculture/Sylviculture	16,0 %	17,0 %
Transformation d'énergie	13,0 %	13,0 %
Secteur "autres"	3,0 %	4,0 %
Autres transports	2,0 %	1,0 %

Tableau 5 : Evolution des émissions de CO₂ hors puits en France selon les secteurs entre 1990 et 2004 [18]

Les principaux secteurs dont les émissions ont augmenté sont celui de l'industrie manufacturière et celui de l'agriculture et la sylviculture.

I.4. Exemple de source fixe émettrice de dioxyde de carbone

Dans le cadre de ce travail, nous avons eu l'occasion de visiter la centrale thermique de Blénod près de Pont -à-Mousson dans le département de la Meurthe et Moselle.

Il s'agit d'une centrale à charbon pulvérisé d'une puissance de 750 MW. Elle comprend trois tranches de 250 MW chacune.

Le tableau 6 regroupe certaines données sur la centrale :

Données générales		Composition de la fumée	
Consommation de charbon	90 t/h/tranche	CO ₂	12,4 %
Rendement	35 %	H ₂ O	12 %
Chaleur spécifique	10 000 KJ/KWh	N ₂	72 %
Température en sortie	120 °C	O ₂	3 %
Débit de fumée	800 000 Nm ³ /h/tranche	SO ₂	1,2 g/Nm ³
Débit de fumée à 120 °C	1 100 000 m ³ /h/tranche	NO _x	0,8 g/Nm ³
Emissions de CO ₂	~1 kg/kW	Poussières	100 mg/Nm ³

Tableau 6 : Données sur la centrale de Blénod-les-Pont-à-Mousson (M&M)

La centrale de Blénod constitue un exemple de source fixe émettrice de dioxyde de carbone en post-combustion. Le travail qui fera le sujet de cette étude, sera basé sur les données de cette centrale.

I.5. Conséquences de l'effet de serre sur le climat

Au cours de son histoire, le climat de la Terre a connu beaucoup de variations. Plusieurs périodes glaciaires et interglaciaires se sont régulièrement succédées, environ tous les 100000 ans. Elles étaient dues aux changements cycliques de la position de la terre par rapport au soleil.

A la fin des années 1980, les paléo-climatologues ont découvert d'importantes variations de la température terrestre (5 à 10 °C) au cours de la dernière période glaciaire (-100000 à -12000 ans). Ces variations étaient rapides (quelques siècles).

A partir de l'étude des archives glaciaires, les scientifiques ont également pu démontrer la corrélation entre l'augmentation des gaz à effet de serre et l'augmentation de la température.

Au cours du dernier millénaire, une période relativement chaude (XIème-XIV siècles), appelée « période de réchauffement médiéval », a précédé une période relativement froide, dite « le petit âge glaciaire » (XVème-XIXème siècles).

Le réchauffement soudain observé au XXème siècle est sans précédent au cours du dernier millénaire, de par sa rapidité et son importance (+ 0,6 °C en 100 ans). Selon les experts, il ne peut pas être considéré comme un simple retour à la normale après "le petit âge glaciaire".

Le réchauffement climatique semble s'accélérer : les températures observées au cours de la décennie 1990 ont été les plus élevées du siècle, et même du millénaire. 1998 a été l'année la plus chaude à l'échelle planétaire depuis que les températures sont mesurées (1860). 2002, 2003 et 2001 se situent respectivement en seconde, troisième et quatrième position.

En France, c'est 2003, marquée d'une canicule sans précédent, qui a été l'année la plus chaude depuis 1950. Selon les spécialistes, la température pourrait augmenter, d'ici à 2100, de +1,4°C à 5,8 °C.

I.6. Autres conséquences de l'effet de serre

Les avis divergent encore sur les conséquences potentielles de l'effet de serre. En effet, les conséquences du réchauffement climatique sur les milieux naturels, la santé et les activités économiques sont directement liées à l'ampleur du phénomène.

Les spécialistes ont envisagé plusieurs scénarios qui dépendent de la fourchette des prévisions dans laquelle on se situera en 2100. Ces scénarios sont qualifiés de catastrophiques si on se situe dans la fourchette haute des prévisions, soit +5,8 °C.

Les pays qui seront les plus touchés par les conséquences de l'effet de serre sont les pays en développement dont les économies sont très fragiles.

D'après le rapport du GIEC (Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat), publié en 2001[18], la plupart des modèles prévoient un affaiblissement de la circulation thermohaline (circulation de l'eau des océans engendrée par des écarts de température et de salinité des masses d'eau), avec toutes les conséquences graves que cela pourrait avoir.

Actuellement, aucun modèle ne prévoit un arrêt soudain de la circulation thermohaline avant la fin du XXIème siècle.

Les tableaux 7 et 8 regroupent respectivement des exemples de changements déjà observés et d'autres envisageables (d'après le GIEC).

Niveau des mers	Elévation de 10 à 20 cm depuis le début du XXème siècle
Durée de gel des fleuves et des lacs aux latitudes moyennes et supérieures de l'hémisphère Nord	Diminution d'environ 2 semaines
Glace marine arctique	Diminution de 40 % de l'épaisseur au cours des récentes décennies, de la fin de l'été au début de l'automne, et diminution de la superficie de 10 à 15 %, au printemps et en été
Glaciers non polaires	Régression étendue au cours du XXème siècle
Superficie de la couverture neigeuse	Diminution de 10 % depuis 1960 (date de la réalisation d'observations par satellite)
Espèces végétales et animales	Déplacement vers les pôles et en altitude des plantes, insectes, oiseaux et poissons Reproduction, floraison, et migration plus précoces dans la saison
Récifs coralliens	Blanchiment plus fréquent, notamment pendant les phénomènes El Niño

Tableau 7 : *Conséquences observées de l'effet de serre [18]*

Changement	Conséquences
Augmentation des températures maximales, du nombre de jours chauds, des vagues de chaleur	Sur les milieux naturels : - Diminution de la couverture neigeuse, de la superficie et de l'épaisseur des glaces arctiques, - Elévation du niveau de la mer - Accroissement de l'érosion des sols - Augmentation des incendies de forêts - Mise en péril de certains écosystèmes - Diminution quantitative et qualitative de la ressource en eau - Augmentation de la gamme et de l'activité des parasites - Augmentation du stress thermique des animaux - ...
Augmentation des températures minimales, diminution des jours de gel et des vagues de froid	Sur la santé : - Augmentation des épidémies, notamment dans les pays les plus pauvres - Augmentation des décès et des maladies graves chez les personnes âgées ou fragiles - Développement des parasitoses - ...
Augmentation des sécheresses estivales	Sur les activités économiques : - Accroissement des dommages sur les cultures - Diminution des rendements agricoles - Augmentation du stress thermique des animaux d'élevage - Modification des destinations touristiques - Augmentation des dommages dus aux inondations avalanches, coulées de boues - Augmentation des dommages sur les fondations des bâtiments - Sollicitations plus nombreuses des systèmes d'assurance - Diminution du potentiel en énergie hydroélectrique dans les régions sujettes aux sécheresses - Diminution des besoins énergétiques pour le chauffage et augmentation de ces besoins pour la climatisation - ...

Tableau 8: *Conséquences envisageables de l'effet de serre* [18]

Les changements climatiques déjà observés (tableau 7) ont favorisé la prise de conscience collective du changement climatique. D'autre part, les changements que prédisent les nombreux scénarios imaginés par les scientifiques (tableau 8) ont participé à faire réagir les pouvoirs publics. Ainsi, tout le monde est d'accord sur la nécessité d'une action rapide permettant de limiter les effets du réchauffement global si on veut préserver notre planète.

I.7. Protocole de Kyoto

Le protocole de Kyoto a été signé le 11 décembre 1997. Il fixe les objectifs de réduction ou de stabilisation des gaz à effet de serre à l'horizon 2008-2012.

Le protocole de Kyoto a été ouvert à la ratification le 16 mars 1998. Son entrée en vigueur était conditionnée par sa ratification par plus de 55 pays représentant au moins 55% des émissions mondiales de gaz à effet de serre. La ratification de la Russie fin 2004 a permis de remplir ces conditions.

Le protocole de Kyoto est entré en vigueur le 16 février 2005. A ce jour, il a été ratifié par 156 pays à l'exception notable des Etats-Unis. Le dernier pays à l'avoir ratifié est l'Australie.

38 pays industrialisés se sont engagés à réduire leurs émissions globales de gaz à effet de serre d'origine anthropique de 5,2 % par rapport à l'année 1990. La répartition des émissions des gaz à effet de serre à l'horizon 2008-2012 par rapport à 1990 est donnée dans le tableau 9.

Union européenne	États-Unis	Japon	Canada	Russie	Ukraine	Norvège	Islande
- 8 %	- 8 %	- 7 %	- 6 %	0 %	0 %	+ 1 %	+ 10 %

Tableau 9 : Répartition des émissions de dioxyde de carbone selon le protocole de Kyoto

Il faut savoir qu'avec le protocole de Kyoto, aucun engagement de réduction ou de maîtrise des émissions des GES n'est demandé aux pays en voie de développement. Le protocole de Kyoto ne prévoit pas non plus de mécanisme international qui se substituerait aux politiques nationales. Chaque état détermine ses propres moyens pour respecter les engagements pris.

Le protocole de Kyoto autorise le recours à certains mécanismes, dits de flexibilité, dont :

- les permis d'émission négociables mis en place au niveau Européen en octobre 2003
- le mécanisme de développement propre (MDP) qui permet à une entreprise d'un pays développé de se voir attribuer les crédits d'émission résultant d'investissements pratiqués dans un pays en développement entraînent une réduction des émissions de GES
- la mise en œuvre conjointe (MOC) qui permet à une entreprise d'un pays développé de se voir attribuer les crédits d'émission résultant d'investissements pratiqués dans un autre pays développé

II. Techniques de réduction des émissions de CO₂

II.1. Démarche préventive

Pour réduire les émissions de dioxyde de carbone, plusieurs solutions sont envisageables. Parmi ces solutions on peut citer :

- La réduction de la consommation de l'énergie : la consommation de l'énergie peut être maîtrisée en modifiant les habitudes des consommateurs (meilleure isolation des habitations, meilleur entretien des appareils de chauffage et des appareils électroménagers, utilisation du transport en commun et du covoiturage...) et en négociant des engagements avec chaque secteur de l'économie. Ainsi, par exemple, les constructeurs automobiles européens ont pris des engagements qui devraient se traduire par une baisse sensible des émissions de CO₂ au kilomètre parcouru : de 190 g/km en 1997 à 160 g/km en 2003 puis 140 g/km d'ici 2008, avec un objectif de 120 g/km d'ici 2012.
- Mise au point de carburants et combustibles dégageant moins de CO₂ par unité d'énergie produite. Ainsi, en remplaçant le charbon par le gaz naturel dans les centrales thermiques on peut arriver à réduire de façon significative les émissions de gaz carbonique.
- Utilisation de l'énergie nucléaire et des énergies renouvelables, même si chacune de ces options possède ses propres limites.
- L'usage de carburants et de biocarburants issus de la biomasse peut également contribuer à l'amélioration du bilan CO₂, car la production de biomasse s'effectue avec capture de CO₂ atmosphérique.

II.2. Démarche curative

En plus des solutions dites préventives, une autre solution consiste à capturer le dioxyde de carbone et le stocker dans des formations géologiques souterraines.

Cette solution ne concerne que les sources fixes de CO₂ et principalement celles de la production d'énergie. La capture du dioxyde de carbone peut aussi être appliquée à la production de l'hydrogène à partir de combustibles fossiles.

Parmi les solutions visant à réduire ou même éliminer les émissions anthropiques de CO₂, la voie de la capture-stockage présente de multiples avantages dont :

- La possibilité de disposer d'un délai qui est nécessaire pour développer les énergies renouvelables (réduction des coûts de production, meilleure maîtrise de cette technologie...)
- La possibilité de continuer à utiliser les énergies fossiles en réduisant fortement la pollution

Depuis quelques années, de nombreuses études, comprenant parfois des opérations à l'échelle industrielle, se sont intéressées à la capture et au stockage géologique du CO₂,

essentiellement en Europe, au Canada et récemment, à une échelle plus réduite, aux Etats Unis et au Japon. Le principe de base de ces études consiste à capturer le CO₂ émis par une source importante à le concentrer puis à le transporter vers un site de stockage géologique adapté.

Il existe quatre grands procédés pour la capture du dioxyde de carbone :

- Les procédés d'absorption
- Les procédés membranaires
- La séparation cryogénique
- Les procédés d'adsorption

III. Méthodes de capture du dioxyde de carbone

III.1. Absorption

Un solvant chimique ou physique ayant des affinités pour le CO₂ est utilisé. Un schéma d'un procédé d'absorption est montré sur la figure 2.

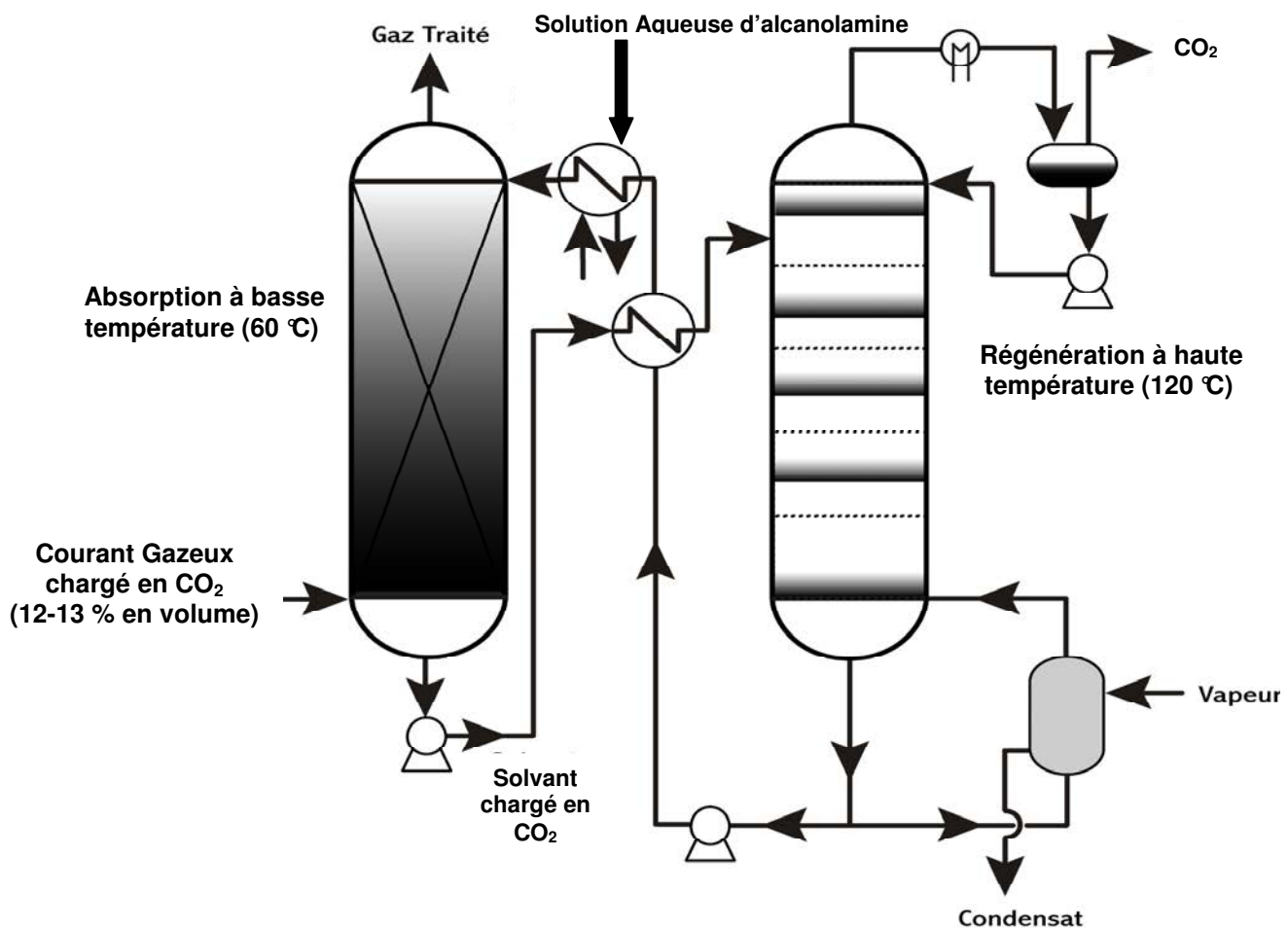


Figure 2 : Schéma de principe simplifié d'un procédé d'absorption/désorption de CO₂ par des solutions d'alcanolamines.

Le procédé comporte deux colonnes. La première, dite colonne d'absorption ou absorbeur, fonctionne en mode absorption et assure le traitement de la fumée alors que la deuxième fonctionne en mode régénération.

Le gaz de post-combustion est refroidi entre 40 et 60 °C avant son introduction dans la colonne d'absorption. Ensuite, il est introduit en bas de la colonne, à contre-courant avec le solvant. Ainsi, le dioxyde de carbone est dissout dans le cas d'un solvant physique (Diméthyléther de Polyéthylène Glycol (Selexol), N-Méthyl Pyrrolidone (Purisol), Méthanol (Rectisol)...) ou absorbé dans le cas d'un solvant chimique (Alcanolamines : MEA, DEA, MDEA...).

Avant de quitter la colonne d'absorption, le gaz appauvri en CO₂ passe dans une section de lavage à l'eau se trouvant en tête de l'absorbeur pour enlever les vapeurs de solvant qu'il est susceptible de contenir [2].

Le solvant riche en gaz carbonique est récupéré en bas de l'absorbeur. Un système de pompes permet de le faire passer dans la colonne de régénération.

Avant son introduction dans la colonne de régénération, le solvant est préchauffé. La régénération a lieu à une température comprise entre 100 et 140 °C et une pression qui avoisine la pression atmosphérique [2].

L'un des principaux inconvénients du procédé d'absorption est le coût énergétique élevé du préchauffage du solvant à l'entrée de la colonne de régénération et de production de la vapeur d'eau nécessaire pour le stripping.

La vapeur d'eau qui sort en tête de la colonne de régénération est condensée. Le CO₂ ainsi récupéré a une pureté supérieure à 99 %. En effet, grâce à la haute sélectivité des absorbants chimiques, seul le dioxyde de carbone est fixé.

Le CO₂ produit contient principalement des traces de solvant ou de composés obtenus à partir de la décomposition du solvant et qui sont entraînés par la vapeur d'eau.

Un autre inconvénient lié à l'utilisation du procédé d'absorption est celui de la corrosion. Pour la limiter, certains inhibiteurs de corrosion comme la Piperazine sont souvent mélangés au solvant [2].

Il faut également savoir que certains gaz acides comme le SO₂ peuvent réagir avec la solution d'alcanolamine. Pour remédier à ce problème, des solutions alcalines comme la soude sont ajoutées. Ceci conduit à la formation de sels stables d'alcalins.

Le solvant régénéré est refroidi et réintroduit en tête de l'absorbeur. Il est souvent nécessaire d'assurer un apport continu de solution d'alcanolamine pour compenser les pertes différentes pertes de solvant.

III.2. Séparation membranaire

Ils sont basés sur la diffusion sélective d'un ou plusieurs composés à travers une membrane sélective.

Dans un séparateur membranaire, les membranes sont intégrées dans un support pour former ce que l'on appelle module. Un schéma type de ce procédé est proposé sur la figure 3.

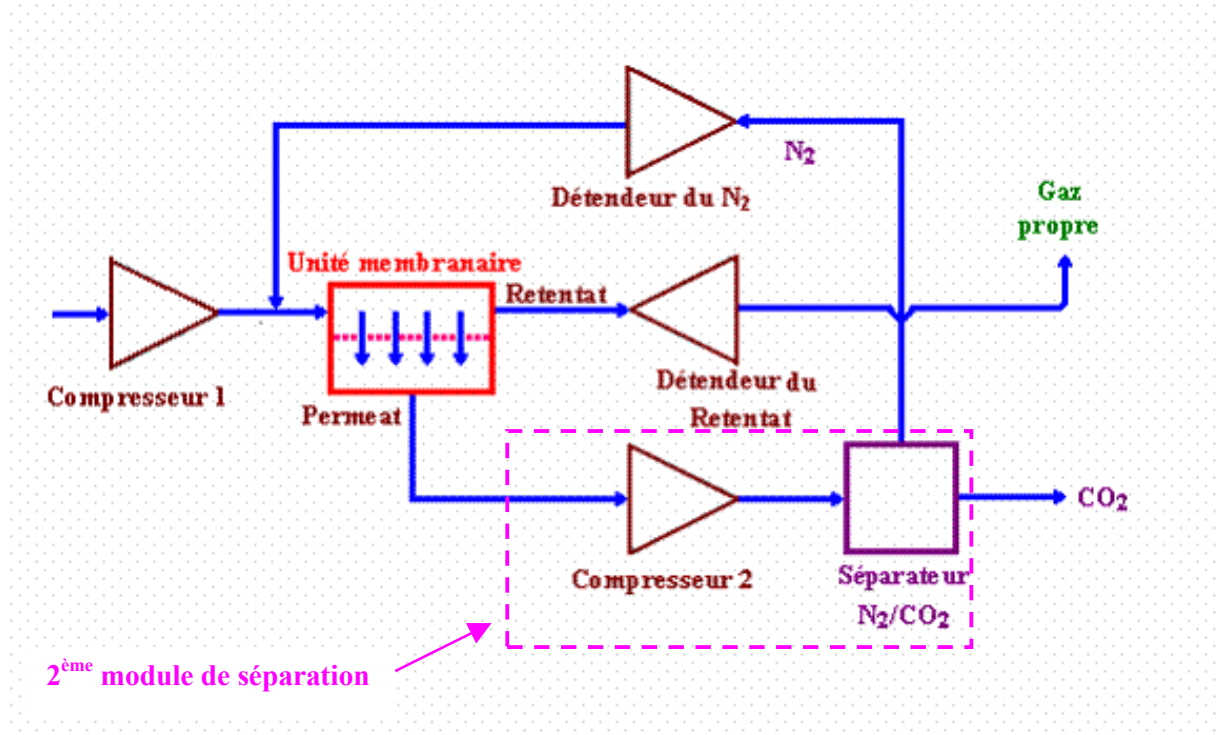


Figure 3 : Schéma de principe simplifié d'un procédé membranaire pour la capture du dioxyde de carbone.

Les fumées riches en dioxyde de carbone, issues par exemple d'une centrale thermique, sont comprimées avant d'entrer dans l'unité membranaire ou le module.

Le dioxyde de carbone traverse la membrane et est récupéré dans le perméat. Le retentat appauvri en gaz carbonique passe dans un détendeur avant d'être renvoyé vers l'atmosphère.

La pureté du dioxyde de carbone dans le perméat dépend de la sélectivité de la membrane utilisée. Suivant la pureté souhaitée, il peut être nécessaire d'ajouter un deuxième module de séparation en série avec le premier. En sortie du deuxième séparateur, le dioxyde de carbone est récupéré dans le perméat. Le rétentat riche en N_2 est soit renvoyé vers l'atmosphère soit mélangé à la fumée à traiter, à l'entrée du premier séparateur [37].

L'efficacité du procédé membranaire dépend de la perméabilité et de la sélectivité de la membrane. Les membranes les mieux adaptées à la récupération du dioxyde de carbone dans les fumées sont de type organique (Polysulphones, Polyamides, Dérivées de cellulose...) ou inorganique (métalliques, céramiques...) [23].

Pour que le procédé membranaire soit en compétition avec les autres procédés de capture du dioxyde de carbone, il est nécessaire de fabriquer des membranes plus perméables et plus sélectives. La sélectivité CO_2/N_2 souvent mentionnée se situe entre 100 et 200 [15].

Une nouvelle méthode combinant le procédé membranaire et le procédé d'absorption est actuellement en cours d'étude à l'échelle de laboratoire. Elle consiste à utiliser des contacteurs membranaires dont le principe est montré sur la figure 4.

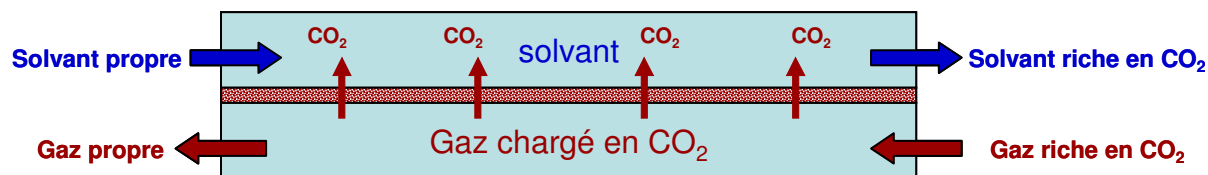


Figure 4 : Schéma d'un contacteur membranaire

Le gaz riche en dioxyde de carbone est en contact avec l'une des deux faces de la membrane. L'autre face est en contact, avec un solvant (carbonates, amines, hydrates de sels fondus...). Les membranes actuellement testées sont des membranes poreuses et des membranes échangeuses d'ions [2].

Les principaux problèmes liés à l'utilisation de cette méthode sont d'une part la stabilité des membranes utilisées et la volatilité des solvants. De plus, la sélectivité du système décroît avec la pression partielle de CO_2 dans l'alimentation. Ceci est dû à la saturation du solvant qui limite le transfert de CO_2 à travers la membrane. De plus, l'augmentation de la pression totale de l'alimentation entraîne le passage des autres gaz à travers la membrane ce qui a comme conséquences la baisse de la sélectivité [2]. La faible épaisseur des membranes utilisées est aussi à l'origine de la baisse de la sélectivité du système.

III.3. Séparation cryogénique

Il s'agit de séparer le dioxyde de carbone du reste de la fumée par simple changement de phase dû à une diminution de la température et une augmentation de la pression.

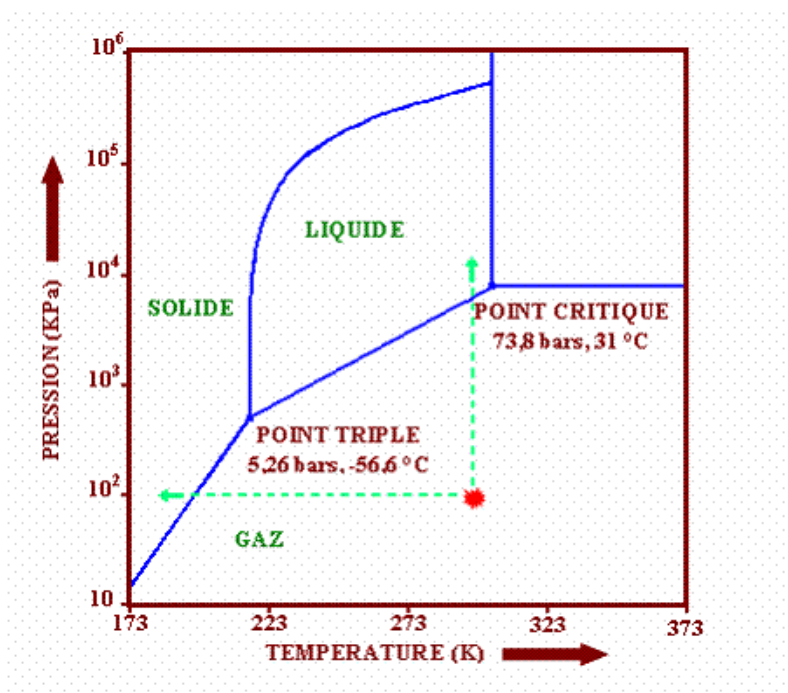


Figure 5 : Diagramme de phase du dioxyde de carbone

Considérons une fumée en sortie d'une centrale électrique classique. Elle est à 1 bar et 120 °C et contient environ 15 % en volume de CO₂.

Pour transformer le dioxyde de carbone qu'elle contient en liquide, le point le plus bas du diagramme de phase à atteindre est le point critique, soit une température d'environ - 57 °C.

Pour récupérer 90 % du CO₂ contenu dans la fumée il faut comprimer cette dernière jusqu'à environ 350 bars. Cette pression est de 700 bars si on veut récupérer 95 % du CO₂. Dans le cas d'une centrale IGCC, la fumée est à environ 24 bars et contient près de 40 % de dioxyde de carbone en volume. Pour récupérer 90 % du CO₂ qu'elle contient, il faut la comprimer jusqu'à 131,5 bars [23].

La séparation du CO₂ des fumées par distillation à très basses températures est très coûteuse. Actuellement, cette technique n'est pas en compétition avec les autres techniques de récupération du CO₂ en post-combustion. Elle demande encore beaucoup de développement avant d'arriver au stade de la commercialisation industrielle.

III.4. Adsorption

Les techniques d'adsorption sont largement répandues dans l'industrie. Elles sont souvent conduites en lit fixe, de manière cyclique. Les procédés d'adsorption trouvent des applications aussi bien dans le domaine du traitement des liquides que dans celui des gaz.

Dans le domaine du traitement des liquides, ces procédés sont utilisés pour le séchage, l'élimination des goûts ou des odeurs dans les eaux de consommation, l'épuration des eaux résiduaires ou des effluents industriels, l'élimination des composés organiques volatiles. Ils sont également utilisés dans les industries chimique et pharmaceutique.

Dans le domaine des gaz, les applications sont nombreuses : désulfurisation du gaz naturel, production d'oxygène et d'azote à partir de l'air, purification d'hydrogène de procédés, désodorisation, élimination de gaz toxiques (masques à gaz), récupération et/ou concentration de Composés Organiques Volatils (COV)...

Les techniques d'adsorption trouvent un intérêt croissant pour la capture du dioxyde de carbone. Dans ce cadre, on doit souligner une différence selon qu'il s'agit de capture pré ou post-combustion.

En précombustion, dans les centrales de type IGCC, la pression est importante donc les capacités d'adsorption sont élevées. En capture post combustion, la pression partielle de CO₂ est de l'ordre de 0,1 bar et les capacités sont donc réduites. En résumé, les principales difficultés sont liées à la capacité des matériaux utilisés pour fixer le CO₂ ainsi qu'à l'énergie nécessaire pour la régénération de ces matériaux et la récupération du CO₂.

IV. Procédés d'adsorption

IV.1. Adsorption et adsorbants

Il existe plusieurs types d'adsorbants. La nature et la configuration d'un adsorbant dépend avant tout de son application.

a) Adsorption en lit fixe

C'est la technique d'adsorption la plus ancienne. Le procédé comporte au minimum deux colonnes, l'une étant en adsorption, l'autre en désorption.

Les colonnes d'adsorption sont souvent de forme cylindrique, verticales et comportent des plateaux perforés sur lesquels repose l'adsorbant. Lorsque la masse de l'adsorbant est très importante, les colonnes d'adsorption peuvent être placées horizontalement. L'adsorbant est alors déposé sous forme de couches parallélépipédiques horizontales.

La section du lit fixe est calculée pour que la vitesse du fluide en fût vide, au cours de l'étape d'adsorption, soit de l'ordre de $1000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ par m^2 de section de lit, soit environ $0,3 \text{ m/s}$.

La vitesse superficielle du fluide peut être adaptée à l'application du procédé. Ainsi des vitesses plus faibles ($\sim 0,05 \text{ m/s}$) ou plus élevées ($\sim 0,5 \text{ m/s}$) peuvent être utilisées. La hauteur du lit fixe est calculée en prenant en compte, à la fois, l'efficacité de la séparation et la perte de charge qui doit rester faible. La hauteur des adsorbants est généralement comprise entre $0,5$ et 3 m .

b) Adsorption en lit fluidisé

Cette technique repose sur le maintien de l'adsorbant en état de fluidisation au moyen de l'effluent à traiter. Le fluide traverse de bas en haut la couche d'adsorbant. Le procédé peut fonctionner en continu. Les particules d'adsorbant qui sont saturées s'écoulent par gravité dans une zone de régénération où l'adsorbant entre en contact avec un échangeur thermique parcouru par un fluide chaud (120 à $250 \text{ }^\circ\text{C}$). L'adsorbant régénéré est renvoyé mécaniquement en haut de la colonne.

c) Adsorption en lit mobile et lit mobile simulé

Pour le lit mobile, l'adsorbant se déplace, dans la colonne d'adsorption, à contre-courant de l'effluent à traiter. Ainsi, l'adsorption et la régénération peuvent avoir lieu dans la même colonne.

Un procédé d'adsorption en lit mobile existe pour l'élimination des dioxines dans les fumées d'un incinérateur d'ordures ménagères. L'adsorbant, un coke activé, n'est pas régénéré. Il est soit détruit, soit stocké.

Contrairement au lit mobile, avec le lit mobile simulé l'adsorbant n'est pas déplacé. C'est le déplacement des points d'alimentation et de soutirage entre plusieurs lits fixes

d'adsorbant qui simule le déplacement de l'adsorbant. Les lits mobiles simulés sont utilisés depuis longtemps pour la séparation des xylènes ainsi que pour la séparation glucose-fructose. Ils connaissent actuellement de nouveaux développements à plus petite échelle pour des séparations à haute valeur ajoutée, notamment des séparations chirales.

d) Adsorption avec un concentrateur à roue

Il s'agit d'un véritable lit mobile qui réalise l'adsorption et la désorption en continu. Le procédé comprend un lit fixe tournant sur son axe à très faible vitesse (de l'ordre de 2 tours/heure) et dont le rapport diamètre (de l'ordre de quelques mètres) sur épaisseur est élevé.

L'adsorbant se présente, parfois, sous la forme d'un monolithe (type nid d'abeille) sur lequel est déposé l'adsorbant (charbon actif ou zéolite).

Une grande partie du lit tournant est en adsorption, tandis qu'un petit secteur, protégé du flux de gaz à traiter par un capotage, est en régénération au moyen d'un gaz chaud. Ainsi, au cours d'une rotation, le lit est successivement en étape d'adsorption et en étape de régénération.

Un schéma d'un concentrateur à roue est donné par la figure 6.

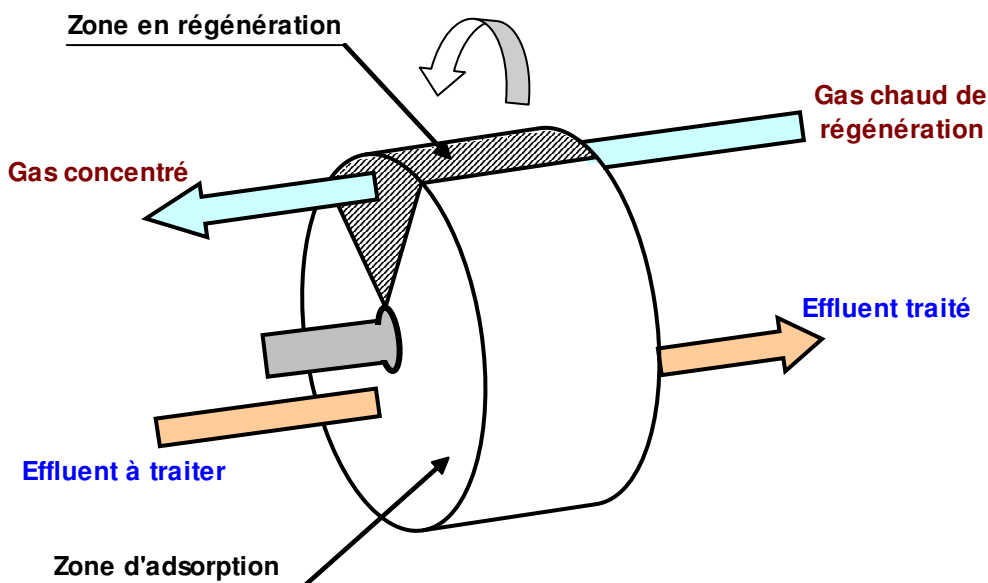


Figure 6 : Schéma d'un concentrateur à roue

Ce type de procédé est particulièrement bien adapté pour des flux de faibles concentrations et de grands débits car il n'y a pas besoin de vannes pour diriger le gaz (au contraire des colonnes, où il faut basculer les flux périodiquement).

Un des avantages du concentrateur à roue, en plus de rendre l'opération continue, est la réduction des pertes de charges grâce à la faible épaisseur de la roue.

On notera que le coût de la structure monolithique constituée des particules d'adsorbant et du nid d'abeille n'est pas encore bien défini, mais devrait être élevé à cause de sa fabrication [20]. En même temps, la quantité d'adsorbant nécessaire, pour le traitement d'un effluent donné, sera réduite du fait de la diminution de la durée des cycles (jusqu'à 15 minutes pour le procédé à roue contre environ une heure pour le procédé en colonne [20]).

Un des principaux inconvénients des concentrateurs à roue est leur faible capacité [20] d'adsorption comparée à celle d'un adsorbant traditionnel. Ceci est principalement dû à la faible longueur du lit d'adsorbant (épaisseur de la roue), à la régénération qui est moins efficace qu'en colonne ainsi qu'aux courts-circuits entre la roue d'adsorbant et sa protection. Les concentrateurs à roues sont utilisés notamment pour traiter l'air issu des chaînes de peinture dans l'industrie automobile.

IV.2. Techniques de désorption

L'étape d'adsorption est suivie d'une étape de désorption ou de régénération qui consiste à récupérer le dioxyde de carbone fixé par l'adsorbant.

La récupération du gaz carbonique piégé pendant l'adsorption peut être effectuée en modifiant la pression partielle du CO_2 dans la phase gazeuse. On parle de procédés PSA (Pressure Swing Adsorption) [21] [29] ou VSA (Vacuum Swing Adsorption) [9] [13] [17] [32] [43].

Une deuxième méthode de régénération consiste à augmenter la température de l'adsorbant avec un gaz chaud (air, azote...) ou de la vapeur d'eau ou en chauffant l'adsorbant par effet Joule. Dans ce cas, on parle de procédés TSA (Temperature Swing Adsorption) [34] ou ETSA (Electrical thermal Swing adsorption) [26] [41].

Il faut savoir que la désorption peut également avoir lieu en déplaçant les substances adsorbées par une autre substance qui a plus d'affinité pour l'adsorbant.

La figure 7 regroupe différentes méthodes de désorption possibles dans le cas du dioxyde de carbone.

a) Désorption par un changement de la pression

Pour réaliser la désorption, il suffit de modifier la pression totale dans la colonne d'adsorption ou la pression partielle de l'adsorbat. Suivant la méthode utilisée, l'adsorbat récupéré peut être plus ou moins pur. Son taux de récupération peut aussi varier suivant la méthode retenue.

Il existe principalement deux procédés d'adsorption dont le principe est basé sur une modification de la pression.

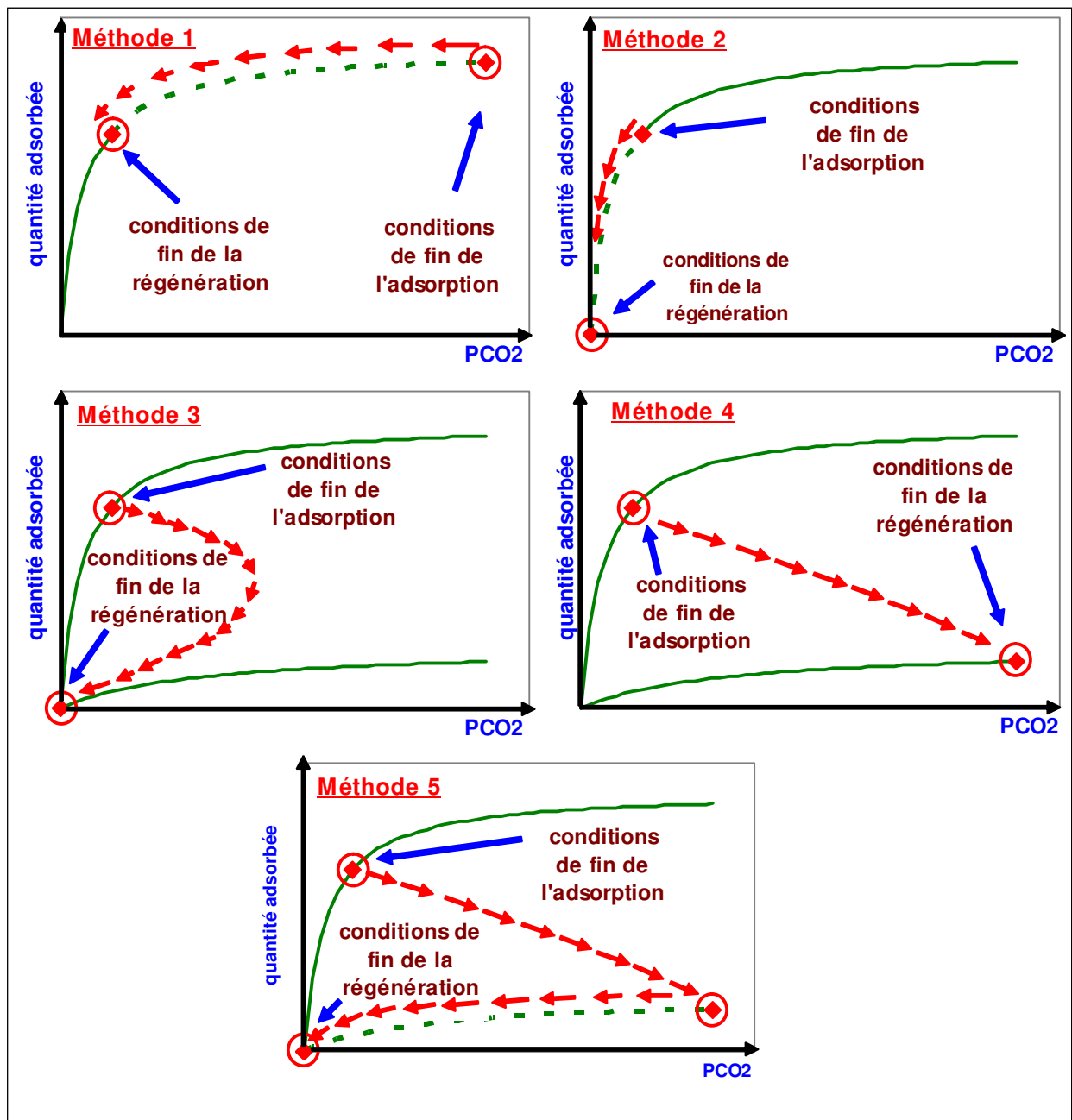


Figure 7 : Différentes méthodes de désorption illustrées dans le plan des isothermes

✓ Adsorption modulée en pression (figure 7-Méthode1)

L'adsorption modulée en pression ou Pressure Swing Adsorption (PSA) consiste à baisser la pression totale (en général vers la pression atmosphérique) dans le lit d'adsorbant, essentiellement à température ambiante [33], et à réaliser une purge par une fraction de gaz purifié lors de l'étape d'adsorption.

Différentes configurations combinant plusieurs colonnes et se déroulant en plusieurs étapes (compression-adsorption-décompression-purge) ont été proposées.

Dans un souci d'augmentation du rendement de l'étape de production, d'autres étapes ont été incorporées dans les cycles de PSA comme des étapes d'équilibrage ou de purge sous vide. Généralement, l'adsorption modulée en pression permet la réalisation de cycles d'adsorption/désorption rapides (quelques minutes). Elle est généralement utilisée dans le cas de faibles quantités adsorbées [34].

Le procédé PSA a été développé pour le séchage de l'air à partir des années 50. Il a été commercialisé dès 1957 avec le Français Guérin de Montgareuil et ensuite en 1960 avec Skarstrom [24].

En 1964, ce procédé a été utilisé pour la première fois pour séparer l'oxygène de l'air [24]. Depuis, il est devenu très présent dans le domaine de la production de l'oxygène et même en compétition avec la séparation cryogénique.

En plus de son utilisation pour le séchage et fractionnement de l'air (production d'azote ou d'oxygène), le procédé PSA est souvent utilisé pour la purification de l'hydrogène, la récupération des vapeurs de solvants, la séparation des mélanges CO_2/CH_4 en provenance de déchet enfouis, la séparation CO/H_2 , la séparation d'iso-paraffines, la déshydratation des alcools [38], ou la séparation de certains isomères [19].

Actuellement, il existe plusieurs centaines de milliers de procédés PSA installés à travers le monde dont la taille varie entre 6 L/h (production d'oxygène avec une pureté de 90 % pour des applications médicales) et 2000 m³/h (pour la production d'hydrogène pur à + 99,999 %) [38].

Dans le cas de la séparation de l'air par le procédé PSA, un important apport d'énergie est nécessaire pour la compression de l'air à traiter. Le coût de cette compression constitue une part importante du coût du procédé [19].

A petite échelle, le procédé PSA reste très compétitif comparé à la distillation cryogénique. Par contre, à grande échelle, le coût opérationnel devient plus élevé que le coût d'investissement (coût de l'installation). Ceci rend le procédé PSA moins compétitif.

L'adsorption suscite de plus en plus d'intérêt pour la capture du dioxyde de carbone à basse température [21] [29] ou à haute température [29] [31].

✓ Désorption sous vide ou VSA (figure 7-Méthode2)

Pour récupérer le composé adsorbé, au lieu de baisser la pression partielle de l'adsorbat en utilisant par exemple un gaz de purge, il est possible de baisser la pression totale dans la colonne d'adsorption. L'utilisation de pressions plus basses (vide plus ou moins poussé) diminue la charge résiduelle de l'adsorbant.

Contrairement au procédé qui nécessite la compression du gaz pendant l'adsorption, avec le procédé VSA l'adsorption a lieu à la pression atmosphérique [9]. De plus, la régénération sous vide est souvent non isotherme (caractère endothermique de la désorption). Ceci complique la modélisation de tels procédés [43].

Il faut noter que la désorption sous vide s'avère souvent complexe et coûteuse en équipement (pompe à vide). C'est ce qui rend difficile son application à l'échelle industrielle.

b) Désorption par un changement de la température

Cette technique est généralement utilisée dans le cas de composés fortement adsorbés et pour des systèmes contenant des adsorbats dont les affinités sont très différentes. Les procédés d'adsorption à régénération thermique sont souvent simples à mettre en œuvre et flexibles [34] mais ils consomment beaucoup d'énergie. De plus, en raison des limitations de la cinétique de transfert de chaleur, la longueur des cycles est de quelques heures. Il existe plusieurs méthodes pour chauffer un lit d'adsorbant.

✓ Désorption avec un gaz chaud (figure 7-Méthode3) :

L'énergie nécessaire à la désorption est apportée à l'aide d'un fluide caloporteur (air ou gaz inerte). Cette méthode permet de pouvoir réaliser la régénération à haute température. Cependant, elle présente certains inconvénients. En effet, en raison de la faible capacité calorifique du gaz, un volume important est nécessaire. Ceci entraîne une dilution du composé désorbé, pour un coût énergétique élevé. Avec certains adsorbants comme les charbons actifs, l'utilisation de l'air chaud comme gaz de purge doit être évité. Ceci est dû aux risques d'oxydation de l'adsorbant [1]. Dans ce cas, c'est l'azote qui est utilisé.

La désorption avec un gaz de purge est la seule technique utilisée actuellement dans les adsorbants, notamment les concentrateurs à roue, situés en amont des procédés d'incinération.

✓ Désorption à la vapeur d'eau

Cette méthode de désorption est très utilisée par les procédés industriels notamment dans le domaine du traitement des COV.

Une vapeur d'eau à une température généralement comprise entre 120 et 140 °C et à la pression atmosphérique est injectée dans la colonne, souvent à contre courant par rapport à l'étape d'adsorption. Elle permet d'élever la température de l'adsorbant. La vapeur assure la désorption du corps fixé, à la fois par la température et par déplacement du composé dû à l'adsorption d'eau, et l'entraîne à l'extérieur de la colonne.

La désorption avec la vapeur d'eau présente certains avantages dont la capacité calorifique de la vapeur qui est plus importante que celle d'un gaz inerte, d'où une meilleure efficacité du chauffage de l'adsorbant. Un deuxième avantage est l'absence de dilution du dioxyde de carbone récupéré et sa séparation facile de la vapeur qui se fait par simple condensation de cette dernière.

Cependant, elle possède certains inconvénients. Le principal inconvénient réside dans la nécessité de sécher l'adsorbant après chaque étape de désorption. Ceci peut s'avérer difficile dans le cas de certains adsorbants, comme les zéolites, qui présentent une grande affinité pour l'eau.

Pour éviter tous contacts entre l'adsorbant et la vapeur d'eau, Bonjour et al. [6] ont proposé une méthode indirecte de chauffage. Cette méthode consiste à faire circuler la vapeur d'eau dans des tubes parallèles placés dans la colonne, en contact avec l'adsorbant. Il s'agit

d'une configuration d'un échangeur de chaleur multitubulaire où l'espace inter-tubulaire est garni d'adsorbant.

✓ Désorption par induction électromagnétique (figure 7-Méthode4)

L'application d'un champ magnétique alternatif à travers d'un matériau conducteur électrique induit des courants électriques dans ce dernier dits courants de Foucault. Ces courants permettent un échauffement intrinsèque du matériau [16] [22]. Cette technique permet un chauffage très rapide [42]. Elle est couramment utilisée pour travailler à très haute température, dans des milieux continus homogènes.

Le chauffage par induction électromagnétique a été initialement testé sur des billes métalliques. Ensuite, il a été appliqué à la régénération de lit de charbon actif en phase gaz ou en phase liquide.

Le principal avantage de cette technique, en plus de la rapidité du chauffage et des hautes températures atteintes, est l'absence de contact entre la source électrique et le lit d'adsorbant. Cependant, la régénération électrothermique possède certains inconvénients principalement en rapport avec l'homogénéité de la température dans le lit d'adsorbant, en particulier dans la direction radiale. En effet, les courants de Foucault se développent en premier dans les couches extérieures du lit cylindrique tandis que l'intérieur est protégé des courants par effet d'écran.

✓ Désorption électrothermique (figure 7-Méthode4)

Pour éviter les inconvénients liés à l'utilisation d'un gaz de purge ou à la vapeur d'eau, une autre méthode de chauffage a été étudiée, à savoir le chauffage par effet Joule direct. Cette méthode a été proposée principalement pour le traitement des COV. Elle est parfois désignée sous le terme d'adsorption modulée en potentiel électrique [10] [28] ou Electrical Swing Adsorption [7].

Le concept de la désorption électrothermique a été proposé pour la première fois il y a une trentaine d'années par Fabuss et Dubois [14]. Depuis, plusieurs études ont porté sur différents aspects de ce concept. Ainsi, plusieurs matériaux adsorbants ont été utilisés : charbons actifs sous forme de particules sphériques [35] [36], grains de charbons actifs, tissus de charbon [27] [4] [39] [40], monolithes [44]... Bathen et Schmidt-Straub [3] ont proposé une revue des adsorbants à régénération électrothermique.

La méthode de chauffage utilisée dépend de la conductivité électrique de l'adsorbant. Les adsorbants conducteurs électriques peuvent être chauffés de façon directe. Ainsi, un courant électrique circule directement dans l'adsorbant provoquant un échauffement in-situ de ce dernier.

Pour les adsorbants non conducteurs électriques comme les zéolites ou les adsorbants à base de polymères c'est un chauffage indirect qui est utilisé. Dans ce cas, des résistances électriques sont placées dans le lit d'adsorbant. Ce sont elles qui sont chauffées par effet Joule. Ensuite, la chaleur diffuse vers l'adsorbant

c) Combinaison de différentes méthodes de régénération (figure 7-Méthode5)

Pour améliorer la récupération du composé adsorbé, souvent deux méthodes de désorption sont combinées.

Ainsi, il est possible de comprimer le gaz à traiter pour réaliser une adsorption à haute pression (PSA). Ensuite, la désorption est effectuée sous vide. Ainsi, ce sont les procédés PSA et VSA qui sont combinés. On parle alors de procédés PVSA ou PSA-VSA [8] [12] [21] [30]. Dans le cas du procédé PVSA, la désorption a lieu à basse température.

Une autre façon de procéder consiste à chauffer l'adsorbant par effet Joule (ETSA) ou par induction électromagnétique. Au cours de cette étape, le gaz désorbé quitte la colonne d'adsorption par simple expansion. Ainsi, à la fin de l'étape de chauffe, sa pression partielle est égale à la pression atmosphérique. Pour baisser la pression partielle du gaz, il est possible d'utiliser, soit un gaz de purge (préchauffé ou pas) soit baisser la pression totale dans la colonne en opérant sous vide (VSA).

Une étape de chauffe suivie d'une étape de désorption sous vide donne lieu à procédé dit VTSA (Vacuum Temperature Swing Adsorption) [4] [25].

IV. Objectif de cette étude

Les procédés d'adsorption ont été largement utilisés, en particulier pour le traitement des composés organiques volatils. Ils sont faciles à dimensionner, à installer et à faire fonctionner. Actuellement il suscite un réel intérêt dans le domaine du traitement des fumées, notamment en post-combustion, pour la capture du dioxyde de carbone.

Le domaine de la capture du gaz carbonique en post-combustion est caractérisé par de nombreuses difficultés. La première difficulté est liée aux grands débits de gaz à traiter et à leurs faibles teneurs en CO₂ (cf. I.4). La deuxième difficulté réside dans la méthode de régénération de l'adsorbant après sa saturation avec du dioxyde de carbone.

La désorption à l'air chaud nécessiterait de grandes quantités d'air entraînant la dilution du CO₂ récupéré. Ceci est dû à la faible capacité calorifique de l'air.

La vapeur d'eau ne présente par les mêmes inconvénients que l'air. Par contre, il faut la produire et l'acheminer jusqu'à l'adsorbant. La production de la vapeur est accompagnée de l'émission de CO₂ du fait de la combustion d'énergies fossiles. De plus, certains adsorbants comme les zéolites présentent une grande affinité pour la vapeur d'eau. Ceci peut compliquer la régénération de l'adsorbant et même accélérer sa dégradation. Un autre inconvénient de l'utilisation de la vapeur d'eau est celui de la corrosion dans les canalisations. Pour éviter tous ces inconvénients, c'est la régénération électrothermique qui a été retenue. Il s'agit de faire passer un courant électrique de façon directe ou indirecte dans l'adsorbant pour le chauffer.

La première partie de cette étude consistera à choisir un adsorbant performant qui serait bien adapté à la capture du CO₂ en post-combustion. Ensuite, on adaptera la méthode de chauffage (directe ou indirecte) à l'adsorbant retenu.

Le chauffage par effet Joule est rapide et efficace. De plus, le dioxyde de carbone désorbé ne subit aucune dilution. Par contre, le chauffage seul ne suffit pas pour récupérer la totalité du gaz carbonique fixé par l'adsorbant. Pour cela, on complètera la phase de simple chauffage par une phase de purge ou de régénération sous vide.

Enfin, on étudiera la désorption sous vide et à la température de l'adsorption (VSA). Les étapes d'adsorption et de régénération par effet Joule sont étudiées à la fois par l'expérimentation ainsi que par la modélisation.

Références bibliographiques

- [1] Ademe, *La Réduction des Emissions de Composés Organiques Volatils dans l'Industrie*, 1997
- [2] Bailey D. W. and Feron P. H. M., Post-combustion Decarbonisation Processes, *Oil & Gas Science and Technology*, 2005, **60** (3), 461-474
- [3] Bathen D. and Schmidt-Traub H., Electrothermal regeneration of adsorbers - Survey of research and development, *Chemie Ingenieur Technik*, 1999, **71**, 359-1363
- [4] Baudu M., Le Cloirec P. and Martin G., Thermal Regeneration by the Joule Effect of Activated Carbon Used for Air Treatment, *Environ. Tech.*, 1992, **13**, 423-435
- [4] Boger T., Salden A., Eigenberger G., A combined vacuum and temperature swing adsorption process for the recovery of amine from foundry air, *Chemical Engineering and Processing*, 1997, **36**, 231-241
- [6] Bonjour J., Chalfen J. B., Meunier F., Temperature Swing Adsorption Process with Indirect Cooling and Heating, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, **41** (23), 5802 -5811
- [7] Burchell T.D., Judkins R.R., A Novel Carbon Fiber Based Material and Separation Technology, *Energy Convers. Mgmt*, 1997, **38**, 99-104
- [8] Cavenati S., Grande C. A., and Rodrigues A. E., Removal of Carbon Dioxide from Natural Gas by Vacuum Pressure Swing Adsorption, *Energy & Fuels*, 2006, **20**, 2648-2659
- [9] Chou C.-T. and Chen C.-Y., Carbon dioxide recovery by vacuum swing adsorption, *Separation and Purification Technology*, 2004, **39**, 51-65
- [10] Chue K.T., Granger J., Grévillet G., Adsorption Modulée en Potentiel Electrique, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 1991, **5** (12), 61-66
- [11] CITEPA: Emissions dans l'air en France métropole ; substances impliquées dans le phénomène d'accroissement de l'effet de serre, 23 février 2006
- [12] Cruz P., Santos J. C., Magalhães F. D., Mendes A., Cyclic adsorption separation processes: analysis strategy and optimization procedure, *Chemical Engineering Science*, 2003, **58**, 3143-3158
- [13] Da Silva F. A. and Rodrigues A. E., Vacuum Swing Adsorption for Propylene/Propane Separation with 4A Zeolite, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, **40**, 5758-5774
- [14] Fabuss B.M. and Dubois W. H., Carbon Adsorption-Electrodesorption Process, *63rd Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, St. Louis, Missouri*, 1970, **18**, 70-68
- [15] Favre E., Carbon dioxide recovery from post-combustion processes: Can gas permeation membranes compete with absorption, *Journal of Membrane Science*, 2007, **294**, 50-59
- [16] Fournel L., Fanlo J.-L., Procédé de traitement d'air chargé en composés organiques volatils par adsorption sur fibres de carbone active – Régénération des fibres par chauffage par induction électromagnétique, Thèse de doctorat à l'université de Pau, France, 2000
- [17] Gomes V. G., Hassan M. M., Coal seam methane recovery by vacuum swing adsorption, *Separation and Purification Technology*, 2001, **24**, 189-196
- [18] Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC), Bilan 2001 des changements climatiques : Les éléments scientifiques, 2001
- [19] Kearns D. T., Webley P. A., Application of an adsorption non-flow exergy function to an exergy analysis of a pressure swing adsorption cycle, *Chemical Engineering Science*, 2004, **59**, 3537-3557
- [20] Keller G.E., Adsorption: Building Upon a Solid Foundation, *Chemical Engineering Progress*, 1995, **10** (91), 56-67.

- [21] Ko D., Siriwardane R. and Biegler L. T., Optimization of Pressure Swing Adsorption and Fractionated Vacuum Pressure Swing Adsorption Processes for CO₂ Capture, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**, 8084-8094
- [22] Leboeuf F., Chauffage par Induction Electromagnétique d'un Lit de Charbon Actif Cylindrique ou Annulaire – Application à la Désorption de Composés Organiques Volatils, Thèse de doctorat à l'Institut National Polytechnique de Lorraine, France, 1999
- [23] Massoud R.-A., Shiaoquo C., Yongqi L., Assessment of Carbon Capture Options for Power Plants, *Fourth Annual Conference on Carbon Capture & Sequestration*, Alexandria Virginia, May 2-5, 2005
- [24] Mendes A. M. M., Costa C. A. V., Rodrigues A. E., Oxygen separation from air by PSA: modelling and experimental results. Part I: isothermal operation, *Separation and Purification Technology*, 2001, **24**, 173-188
- [25] Nastaj J. F., Ambroz'ek B., Rudnicka J., Simulation studies of a vacuum and temperature swing adsorption process for the removal of VOC from waste air streams, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2006, **33**, 80-86
- [26] Nastaj J.F., Downarowicz D., Numerical model of internal heat source capacity in desorption step of ETSA process, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2005, **32**, 779-785
- [27] Petkovska M., Tondeur D., Grevillot G., Granger J., Mitrovic M., Temperature Swing Gas Separation with Electrothermal Desorption Step, *Sep. Sci. Tech.*, 1991, **26**, 425-444
- [28] Petkovska M., Tondeur D., Grévillot G., Granger J., Mitrović M., Temperature Swing Gas Separation with Electrothermal Desorption Step, *Separation Science and Technology*, 1991, **26** (3), 425-444
- [29] Reynolds S. P., Ebner A. D., and Ritter J. A., New Pressure Swing Adsorption Cycles for Carbon Dioxide Sequestration, *Adsorption*, 2005, **11**, 531-536
- [30] Reynolds S. P., Ebner A. D. and Ritter J. A., Enriching PSA Cycle for the Production of Nitrogen from Air, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, **45**, 3256-3264
- [31] Reynolds S. P., Ebner A. D., and Ritter J. A., Stripping PSA Cycles for CO₂ Recovery from Flue Gas at High Temperature Using a Hydrotalcite-Like Adsorbent, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, **45**, 4278-4294
- [32] Ritter J. A., Liu Y., and Subramanian D., New Vacuum Swing Adsorption Cycles for Air Purification with the Feasibility of Complete Cleanup, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, **37**, 1970-1976
- [33] Robert L., Opérations Unitaires – Adsorption, *Techniques de l'Ingénieur - Opération Unitaires*, J 2 730
- [34] Ruthven D.M., *Principles of Adsorption & Adsorption Processes*, John Wiley & Sons, New York, 1984.
- [35] Sayssset S., Grévillot G., Lamine A. S., Adsorption of volatile organic compounds on carbonaceous adsorbent and desorption by direct Joule effect, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 1999, **68**, 389-396
- [36] Sayssset S., Lamine A. S. and Grevillot G., Adsorption isotherms of butanol, toluene and their mixtures on a carbonaceous adsorbent, *Air and Waste Management Association Annual Meeting*, 24-28 juin 2001, Orlando
- [37] Section D du Rapport de la Commission pour l'Analyse des Modes de Production de l'Électricité et le Redéploiement des Énergies (AMPERE) au Secrétaire d'État à l'Énergie et au Développement durable (Belgique), octobre 2000
- [38] Shivaji S., Pressure Swing Adsorption, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, **41**, 1389-1392
- [39] Sullivan P. D., Rood M. J., Hay K. J., Qi S., Adsorption and electrothermal desorption of hazardous organic vapors, *J. of Env. Eng.*, 2001, **127**, 217-223

- [40] Sullivan P. D., Rood M. J., Grevillot G., Wander J., Hay K. J., Activated Carbon Fiber Cloth Electrothermal Swing Adsorption System, *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**, 4865-4877
- [41] Sushchev S. V., Shumyatskii Y. I., and Alekhina M. B., Steady-State Temperature and Adsorption Distributions in a Resistance-Heated Granular Activated-Charcoal Bed, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2002, **36** (3), 296-299
- [42] Thompson K., Booske J. H., Gianchandani Y. B. and Cooper R. F., Electromagnetic Annealing for the 100 nm Technology Node, *IEEE Elec. Dev. Lett.*, 2002, **23** (3), 127-129
- [43] Wilson S. J., Webley P. A., Perturbation techniques for accelerated convergence of cyclic steady state (CSS) in oxygen VSA simulations, *Chemical Engineering Science*, 2002, **57**, 4145 – 4159
- [44] Yu F. D., Luo L. A., Grevillot G., Electrothermal Regeneration using Joule Effect on an Activated Carbon Monolith, *J. Env. Eng.*, 2004, **130**, 242-248

Chapitre 2

Equilibre et isothermes d'adsorption

I. L'adsorption et ses mécanismes

I.1. Les adsorbants

Le choix d'un adsorbant dépend de beaucoup de critères à commencer par sa capacité d'adsorption et la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption est elle-même fonction de la concentration de l'adsorbat et des conditions opératoires lors de l'adsorption (température, pression, composition du gaz à traiter...). Un critère également très déterminant est le degré de sélectivité souhaité. Les propriétés mécaniques et thermiques de l'adsorbant doivent aussi être prises en compte : résistance mécanique, chaleur d'adsorption, résistance thermique, conductivité thermique... Enfin, le prix de l'adsorbant constitue aussi l'un des principaux critères de choix d'un adsorbant [34].

Ce choix est souvent limité à des matériaux poreux dont les plus traditionnels sont les charbons actifs, les alumines activées, les gels de silice, les argiles activées et les zéolites. Il s'agit d'adsorbants physiques qui sont de loin les plus utilisés. Des adsorbants chimiques suscitent néanmoins de plus en plus d'intérêt.

I.1.1 Les charbons actifs

La fabrication et l'utilisation des charbons actifs datent du dix-neuvième siècle. Ils sont préparés à partir de matières contenant du carbone comme le bois, le charbon, le coke de pétrole, la noix de coco ou les noix de certains fruits. Dans un premier temps, du charbon de bois est produit par simple pyrolyse. Ce dernier est ensuite oxydé par de la vapeur d'eau pour produire une structure microporeuse. La qualité d'un charbon actif dépend étroitement de la nature du précurseur de l'oxydation ainsi que des conditions de traitement du charbon initial. Les charbons peuvent également être activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants de type acide phosphorique ou chlorure de zinc. Dans ce cas, ils sont dits « chimiques ». Il s'agit d'adsorbants organophiles amorphes caractérisés par une distribution de la taille des pores très hétérogène s'étalant sur plusieurs ordres de grandeur. Les charbons actifs sont caractérisés par de faibles chaleurs d'adsorption ce qui facilite leur régénération. De plus, ils sont parmi les rares adsorbants commerciaux utilisés pour des procédés de séparation ou purification de mélanges gazeux contenant de la vapeur d'eau. Souvent aucun traitement préalable pour éliminer cette vapeur n'est nécessaire. Ils possèdent également une surface interne très accessible ce qui ne restreint pas leur emploi à la séparation de molécules polaires. A ce titre, ils sont parmi les meilleurs adsorbants utilisés pour le traitement de composés apolaires. Ils se trouvent sous forme de poudres, pellets, grains, tissus ou monolithes. Il est à noter que près de 400.000 tonnes de charbons actifs sont produits par an.

I.1.2 Les alumines activées

Elles sont obtenues par déshydratation de l'hydroxyde d'aluminium(III), appelé hydrargillite, de formule $\text{Al}(\text{OH})_3$. La déshydratation peut avoir lieu à 250 °C. Dans ce cas, elle est très lente. Par contre, elle est très rapide vers 1000 °C. On obtient une structure poreuse ayant une grande surface spécifique (300 à 400 m^2/g). Il s'agit d'un adsorbant à grande affinité pour l'eau et les molécules organiques très polaires. Grace aux groupements Al-OH qui couvrent la surface des pores, l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Elle est fortement exothermique. Ces alumines sont très utilisées industriellement notamment pour le séchage des gaz et des liquides ou comme catalyseurs dans le procédé Claus (production de soufre à partir de H_2S). Annuellement, près de 75.000 tonnes d'alumines activées sont produites.

I.1.3 Les gels de silice

Il s'agit d'une forme synthétique amorphe de l'acide silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$. Ce sont des réseaux rigides et continus de particules sphériques de silice colloïdale. Ces gels ont des structures poreuses très riches en SiO_2 . Leur distribution de taille de pores dépend de leur méthode de préparation. Commercialement, les gels de silice sont préparés en mélangeant une solution de silicate de sodium avec un acide minéral comme l'acide sulfurique. La réaction produit une dispersion concentrée de particules finement divisées de SiO_2 hydratées. Il existe principalement deux types de gels de silice: les microporeux, assez hydrophiles, avec une surface spécifique de 750 à 850 m^2/g et un diamètre moyen des pores de 22-26 Å et les macroporeux caractérisés par une surface spécifique de l'ordre de 300-350 m^2/g et une taille des pores entre 100 et 150 Å. Comme les alumines activées, les gels de silice sont très employés pour des opérations de séchage. Ils sont également utilisés comme phase stationnaire pour la chromatographie. Dans le monde, on produit environ 25.000 tonnes de gels de silice par an.

I.1.4 Les argiles activées

Ce sont des alumino-silicates obtenus en traitant de l'argile avec de l'acide sulfurique très concentré pour accroître les espaces entre les plaquettes d'argile et éliminer les sels minéraux qui s'y trouvent. Après son traitement à l'acide, l'argile est séchée et chauffée à 400-450 °C pendant plusieurs heures. Ainsi on obtient une argile à grande surface interne utilisée principalement pour le séchage. La production mondiale d'argiles activées dépasse les 400.000 tonnes par an.

I.1.5 Les zéolites

En 1997, l'Association Minéralogique Internationale (IMA) définit les zéolites comme des « substances cristallisées ayant une structure constituée de tétraèdres interconnectés, chacun consistant en 4 atomes d'oxygène emprisonnant un cation (habituellement Si ou Al) ».

Ce sont des aluminosilicates microporeux de formule globale $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2)$ ($n \geq 1$) où M est souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux.

D'après Coombs et al [7], le groupe des zéolites rassemble 83 espèces. La première zéolite naturelle fut découverte en 1756 par le suédois Cronstedt et la première zéolite synthétique fut obtenue par Deville en 1862. Les zéolites sont utilisées pour leur propriété d'échange d'ions mais également comme adsorbants, tamis moléculaires ou comme catalyseurs.

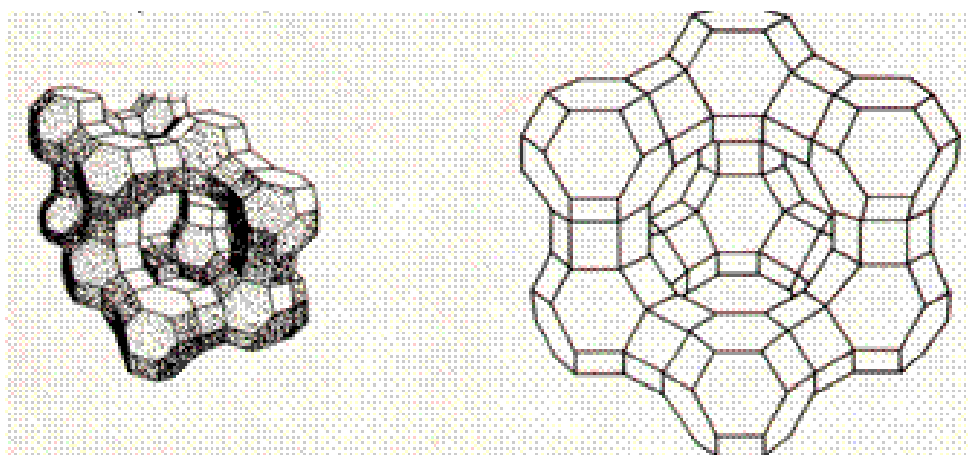


Figure 1 : Exemples de structures de zéolites (zéolites de type X et Y)

En théorie, les zéolites sont des adsorbants pouvant être utilisés pour le traitement et la séparation de n'importe quel type de mélange gazeux. La séparation se fait en fonction de la taille. Il s'agit, du moins en théorie, d'une sorte de tamisage. Il suffit que les molécules de gaz aient une taille moléculaire plus petite que les cavités de la zéolite pour qu'elles soient retenues. Beaucoup de procédés industriels utilisent déjà les zéolites comme adsorbants. Parmi ces procédés, on pourrait citer le traitement de l'air pour la production de l'oxygène et l'azote, la purification de l'hydrogène, la séparation des n-paraffines des chaînes branchées et des hydrocarbures cycliques, la séparation des hydrocarbures aromatiques et le séchage. Il est à noter qu'il se fabrique environ $150.000 \text{ t.an}^{-1}$ de zéolites pour adsorption.

I.1.6 Les adsorbants chimiques

Certains solvants chimiques et notamment les amines sont très utilisés pour le traitement des flux de gaz acides (CO_2 , H_2S). Ils sont caractérisés par leur grande réactivité avec ces gaz. Au début des années 90, le HSSSI (Hamilton Sunstrand Space Systems International) a développé un nouveau procédé utilisant les amines, sous forme solide, pour le compte de la NASA [39]. Le nouvel adsorbant, connu sous le nom de HSC^+ , est utilisé pour le traitement de l'air dans les cabines des navettes spatiales. Il est obtenu en déposant une amine, la polyéthylèneimine (PEI), sur un support polymère solide de polyméthacrylate de méthyle. Une couche de poly(éthylène glycol) (PEG) est déposée au dessus de l'amine. La capacité d'adsorption de cette amine solide est plus grande en présence d'eau. Elle est de l'ordre de 27

% en masse. Or dans les navettes spatiales, l'air est chargé en vapeur d'eau. Ainsi le nouveau procédé, permet non seulement d'éliminer simultanément l'eau et le CO₂ mais en plus il est plus efficace en présence de ces deux composés.

Avant d'utiliser le HSC⁺, la NASA utilisait un autre adsorbant chimique à base d'hydroxyde de lithium LiOH [39]. Cet adsorbant a une capacité d'adsorption de CO₂ pouvant atteindre 30 % en masse. Sa régénération est cependant délicate.

D'autres adsorbants à caractère basique sont en plein développement. Leur basicité est assurée par des groupements déposés par simple imprégnation ou par greffage sur un support solide ou faisant partie de la structure du matériau. La plupart sont issus du greffage de groupements amines sur des silices poreuses. Certaines silices hybrides poreuses incorporant des polyamines dans leurs pores sont obtenues par synthèse directe par co-polycondensation. Dans ce cas, on dispose d'une meilleure dispersion des groupes fonctionnels dans les pores. Il est également possible de greffer ces groupes à la surface des pores bien qu'il s'agisse d'une opération souvent délicate. La polyéthylènimine est l'une des polyamines les plus utilisées dans la synthèse de ce type d'adsorbants [51]. Le support solide est souvent une silice poreuse comme le MCM-41 [41] [51] ou le SBA-15 [17].

Dans le cadre de l'ACI, le laboratoire LIMSAG de Dijon est chargé de synthétiser ce type d'adsorbants fonctionnalisés par greffage en milieu humide (Toluène/eau) de mono ou polyamines sur une silice hybride (SAMMS : Self-Assembled Monolayer on Mesoporous Support).

Pour d'autres groupements à caractère basique, le meilleur moyen pour les introduire dans le solide est l'imprégnation. Tel est le cas par exemple de La₂O₃ introduit dans la silice MCM-41 [41].

Certaines argiles comme l'hydrotalcite peuvent être utilisées comme adsorbants chimiques à haute température [8]. Il s'agit souvent d'argiles ioniques formées de couches chargées positivement grâce à des oxydes ou hydroxydes de métal et d'inter-couches d'anions, souvent des carbonates. A 673 K et 10 bars, l'hydrotalcite aurait une capacité de 0,45 moles de CO₂/kg d'adsorbant, soit environ 20 g de CO₂/kg de solide.

I.2. Caractérisation des adsorbants

La principale caractéristique d'un adsorbant est sa porosité. Cette caractéristique est souvent plus importante que les propriétés chimiques de l'adsorbant. Elle comprend le volume des pores, leur distribution de taille ainsi que la surface spécifique.

I.2.1 Porosité

La porosité se traduit par l'existence de pores plus ou moins tortueux parcourant le volume brut du solide. Les pores ont généralement des diamètres pouvant aller de 5 Å à plusieurs centaines d'Ångströms. Ils sont classés depuis 1972 par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) selon leur taille en trois catégories principales.

- Les micropores de largeur inférieure à 2 nm
- Les mésopores de largeur allant de 2 à 50 nm

- Les macropores de largeur supérieure à 50 nm

Pour caractériser le volume poreux, il faut disposer du volume total des pores ainsi que de sa distribution selon les diamètres des pores. Le volume total des pores est généralement déterminé avec de l'hélium et du mercure. Dans un premier temps, l'hélium, gaz de petite taille atomique qui ne s'adsorbe pas, permet d'estimer le volume total de vide dans le solide. Ensuite, le mercure, caractérisé par une tension superficielle plus élevée et une taille plus grande, ne pénètre pas dans les pores et permet ainsi de déterminer le vide interparticulaire.

La distribution des tailles des pores est mesurée par porosimétrie au mercure pour les pores plus larges que 100-150 Å [48] et par désorption d'azote pour les pores dont la taille varie entre 10 et 250 Å. Pour comprendre le principe, on regarde le comportement d'un liquide à l'intérieur d'un tube capillaire. Comme le montre la Figure 2, dans un tube capillaire de rayon r_p , un liquide n'a pas une surface plane mais sphérique, de rayon de courbure fonction de r_p et de l'angle de mouillage θ ($\theta = 0^\circ$ pour l'azote liquide et 140° pour le mercure [48]). Considérons le tube partiellement rempli sous une pression d'équilibre P . Le travail des forces superficielles correspondant à la montée du niveau du liquide dans le tube par condensation de δz est égal à $(2\pi r \sigma) \delta z$ où σ est la tension superficielle du liquide [40]. La pression étant maintenue constante, ce travail est égal à l'accroissement de l'enthalpie libre. Ainsi, en posant δn le nombre de moles condensées, on obtient l'égalité:

$$(2\pi r \sigma) \delta z = (\mu_l - \mu_g) \delta n \quad (1)$$

Avec μ_l et μ_g les potentiels chimiques du liquide et du gaz.

Les potentiels chimiques sont déduits du potentiel standard μ_0^0 selon :

$$\mu_l = \mu_0^0 + RT \ln(P^0) \quad (2)$$

$$\mu_g = \mu_0^0 + RT \ln(P) \quad (3)$$

P^0 étant la pression de vapeur saturante.

Soit V_m le volume molaire de la substance utilisée à l'état liquide. L'accroissement de volume peut être écrit:

$$\delta V = 2\pi r^2 \delta z = V_m \delta n \quad (4)$$

En combinant les équations (1) à (4), on obtient la relation (5) qui donne le rayon r en fonction de la pression P , l'angle de mouillage θ et la tension superficielle σ . Cette équation est dite équation de Kelvin [48].

$$\ln\left(\frac{P}{P^0}\right) = -\frac{2\sigma V_m \cos(\theta)}{rRT} \quad (5)$$

Pour N_2 à 77 K, $\sigma = 8,72.10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$ et $V_m = 34,68.10^{-6} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$.

L'estimation quantitative de la distribution de taille des pores et en particulier la mesure du volume microporeux, surtout en présence de mésopores et de macropores reste une opération délicate. En pratique, seuls les volumes macro et mésoporeux sont déterminés à partir de l'équation de Kelvin [36]. Pour les micropores, une solution consiste à tracer la quantité de gaz adsorbé à différentes pressions (comprises entre 0 et 0,3 bar environ) en fonction de la quantité de gaz adsorbée sur un matériaux de même nature mais ne possédant

pas de micropores dans les mêmes conditions de pression et de température. On obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine donne accès au volume microporeux [40].

Il est à noter qu'il existe d'autres méthodes plus ou moins complexes permettant d'estimer la distribution de tailles des pores d'un adsorbant dont l'approche de Horváth-Kawazoe et celle de l'équation intégrale [49].

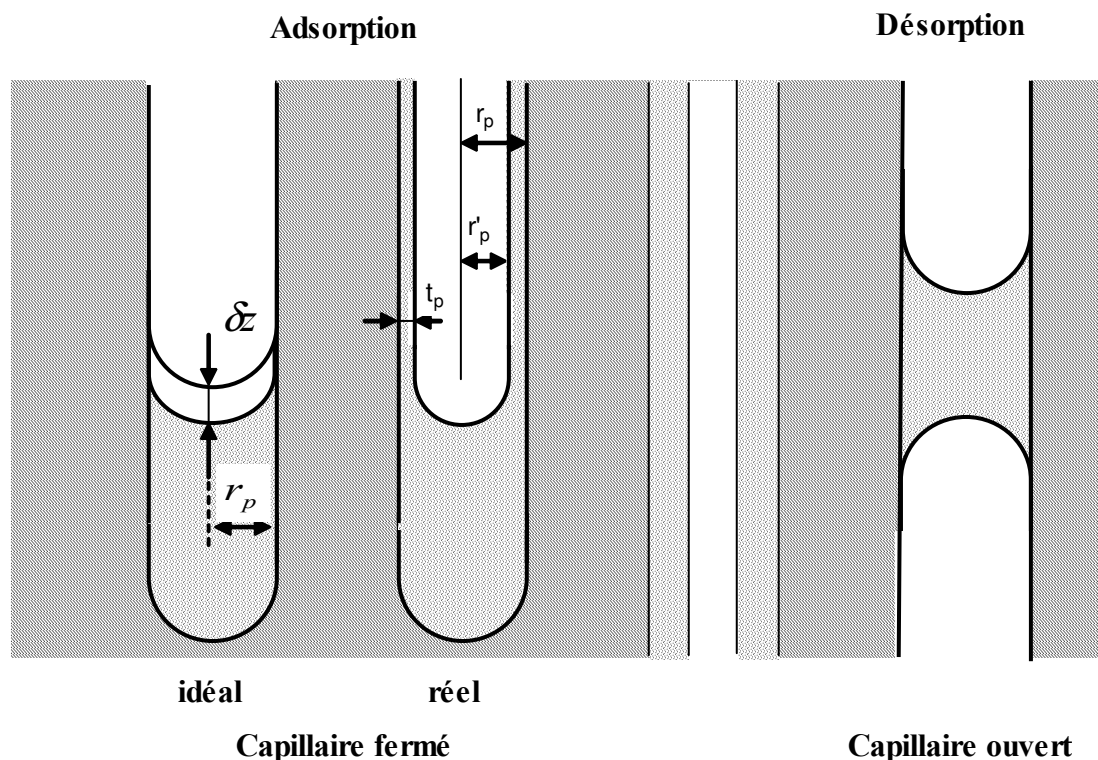


Figure 2 : *Condensation capillaire dans les pores cylindriques*

I.2.2 Surface spécifique

La surface spécifique S d'un solide est définie comme la surface par unité de masse. Elle est habituellement exprimée en mètres carrés par gramme. Pour la déterminer, il faut réussir à estimer la quantité d'adsorbat nécessaire pour recouvrir l'adsorbant par seulement une couche monomoléculaire appelée monocouche.

En général, quand les molécules d'un gaz s'adsorbent à la surface d'un solide, elles ne tendent pas à former une monocouche. Elles se fixent les unes sur les autres constituant des multicouches avant que la surface du solide ne soit complètement saturée d'où une difficulté dans l'estimation de la monocouche [40] [50].

Actuellement, la méthode la plus utilisée pour mesurer la surface spécifique d'un solide est le modèle BET du nom de Brunauer, Emmett et Teller qui l'ont découverte. Dans ce modèle, les molécules s'adsorbent en formant des multicouches obéissant chacune à l'équation de Langmuir. En écrivant l'équilibre d'adsorption/désorption sur chacune des couches, on obtient la relation (6) donnant q , la concentration dans la phase adsorbée, en fonction de la pression P du gaz, de sa pression saturante P_0 et de q_m , le nombre de moles d'adsorbat formant une monocouche saturée.

$$q = \frac{q_m CP}{(P_0 - P) \left[1 + (C - 1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (6)$$

Dans cette relation, C est une constante caractéristique de la forme de l'isotherme d'adsorption.

La relation (6) peut également être écrite sous la forme:

$$\frac{P}{q(P_0 - P)} = \frac{1}{q_m C} + \frac{C - 1}{q_m C} \frac{P}{P_0} \quad (7)$$

En se basant sur la relation (7) et en traçant $\frac{P}{q(P_0 - P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$, on obtient une

droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer q_m . Ensuite, il est facile de déduire la surface spécifique qui est reliée à la capacité q_m de la monocouche par la relation ci-dessous:

$$S = q_m N_A s \quad (8)$$

avec s l'aire occupée par une molécule de gaz et N_A le nombre d'Avogadro.

Pour déterminer s, on suppose que les molécules du gaz sont des sphères de diamètre d couvrant la surface du solide selon un arrangement hexagonal correspondant à un recouvrement maximal. L'aire occupée par une molécule comporte l'aire projetée $\frac{\pi d^2}{4}$ et

une fraction de l'aire interstitielle. On obtient $s = 1,09 \left(\frac{N_A \rho_l}{M} \right)^{-2/3}$ où ρ_l et M sont respectivement la masse volumique du composé à l'état liquide et sa masse molaire [40].

I.2.3 Distribution granulométrique

La distribution en taille de l'adsorbant ou sa granulométrie conditionne la perte de charge du lit. C'est pour cela que sa détermination est très importante. Généralement, la méthode d'analyse granulométrique utilisée diffère selon la taille des particules à étudier.

Parmi ces méthodes on pourrait citer :

- la diffraction de lumière pour les particules de taille comprise entre 100nm et 1mm
- la sédimentation pour les poudres de taille comprise entre 10nm et 300 μ m
- la corrélation des photons pour les poudres de taille variant entre 2nm et 500nm
- l'analyse d'images pour toutes tailles mais présentant un intérêt particulier pour les particules non-sphériques

Deux autres techniques utilisées sont le tamisage et l'élutriation. Le premier consiste à faire passer les grains de solide à caractériser à travers des grilles de tamis ayant des trous de différentes tailles. Les grains ayant une taille plus grande que les trous de la grille du tamis sont retenus. Ainsi, la séparation se fait suivant la taille. L'élutriation, quant à elle, permet une séparation des grains selon leur masse. En effet, elle consiste à introduire un courant de gaz ou de liquide en bas d'un lit de grains à caractériser. Les grains sont entraînés suivant leur

masse. Alors que les plus lourds restent en bas, les plus légers sont entraînés par le fluide. Ainsi, on peut obtenir plusieurs phases bien séparées.

Il est à noter qu'il existe diverses façons pour définir la taille d'une particule. Ainsi, pour une sphère il existe une définition non ambiguë de diamètre. C'est également le cas pour l'arête d'un cube. Cependant, la plupart des particules étant rarement sphériques, la connaissance de plus d'une dimension devient nécessaire pour décrire la forme d'une particule. Les diamètres les plus utilisés sont les diamètres de sphères équivalentes (équivalent spherical diameter ESD) et particulièrement le diamètre en volume, d_v , qui correspond au diamètre de la sphère possédant le même volume que la particule. Les différentes techniques de mesure devraient donner les mêmes valeurs quand il s'agit d'une particule sphérique. Ceci n'est pas le cas quand il s'agit de formes irrégulières. Les particules sont rarement de taille unique ou monodisperse. Elles font généralement partie d'une distribution de taille. Certaines techniques de mesure donnent directement une distribution basée sur le nombre (microscopie) ou sur la masse (tamisage).

I.2.4 Chaleur isostérique

La chaleur isostérique d'adsorption est une propriété thermodynamique spécifique pour un couple adsorbant-adsorbat. C'est le rapport entre une variation infinitésimale de l'enthalpie de l'adsorbant et la variation infinitésimale de la quantité adsorbée, qui lui correspond [9]. Elle constitue une variable clef lors de l'étude et la conception d'un procédé d'adsorption.

L'information sur la chaleur dégagée au cours de l'adsorption est très importante dans l'étude et la compréhension de la cinétique de cette dernière. En effet, une partie de cette chaleur est directement absorbée par l'adsorbant. L'autre partie est dissipée vers le milieu qui l'entoure. La partie de la chaleur qui est absorbée par le solide fait augmenter la température de ce dernier. Cette augmentation de la température de l'adsorbant entraîne une diminution de la cinétique de l'adsorption. Ensuite, la vitesse de l'adsorption sera contrôlée par la vitesse de refroidissement de l'adsorbant. Ainsi, la connaissance de la chaleur isostérique est essentielle dans l'étude de la cinétique de l'adsorption.

Parmi les méthodes de détermination de la chaleur isostérique, il existe la méthode directe par mesures calorimétriques et des méthodes indirectes en utilisant des équations comme celle de Van't Hoff dont l'expression est la suivante [9] :

$$-\frac{\Delta H}{RT^2} = \left(\frac{\partial \ln(P)}{\partial T} \right)_q \quad (9)$$

I.2.5 Propriétés thermophysiques

Parmi les propriétés thermophysiques d'un adsorbant, la conductivité thermique est l'une des plus importantes, en particulier dans le cas des adsorbants régénérés par chauffage (TSA et ESA). Il s'agit d'une grandeur physique qui caractérise le comportement du matériau

lors du transfert de chaleur par conduction. Elle représente la quantité de chaleur transférée par unité de surface et par unité de temps sous un gradient de température.

Parmi les méthodes utilisées pour la caractérisation thermophysique des matériaux il y a les méthodes dites de sondes à chocs. Ces méthodes consistent à exciter thermiquement le matériau et de mesurer sa réponse à cette excitation. Cette réponse dépend des propriétés thermiques du matériau à caractériser.

De nombreux appareils sont utilisés pour mesurer la conductivité thermique. On peut en citer :

- Le Hot-Disk qui permet de mesurer des conductivités comprises entre 0,01 et 500 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Il comprend une sonde constituée d'une double spirale de nickel sur un support isolant en kapton ou en mica. Cette sonde est positionnée entre deux échantillons du matériau à caractériser. En plus de la conductivité thermique, le Hot-Disk permet de mesurer la diffusivité thermique. Il utilise des échantillons de quelques millimètres d'épaisseur, dans le cas des isolants, à quelques centimètres, pour les conducteurs.
- La méthode du fil chaud qui utilise une sonde constituée d'un fil résistif et d'un thermocouple placés dans un support isolant en kapton. Cette méthode permet d'estimer la conductivité thermique du matériau à partir de l'évolution de la température mesurée par un thermocouple placé à proximité d'un fil résistif. Elle est utilisée entre -20 °C et 80 °C pour mesurer des conductivités comprises entre 0,02 et 5 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
- Pour les conductivités inférieures à 0,5 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, c'est la méthode du ruban chaud qui peut être utilisée. Elle est très adaptée pour la caractérisation thermique des matériaux isolants. Cette méthode utilise une sonde symétrique constituée de deux résistances chauffantes accolées l'une à l'autre, entre lesquelles un thermocouple mesure les variations de température.

La diffusivité thermique peut être mesurée avec la méthode flash. Elle consiste à imposer des impulsions photothermiques sur la face avant d'un échantillon cylindrique, initialement isotherme, et d'analyser, en régime transitoire, la température de sa face arrière. La température de la face arrière est mesurée à l'aide d'un thermocouple. A partir de la mesure de la température, il est possible de remonter à la diffusivité thermique du matériau.

Une autre grandeur aussi importante que la conductivité thermique est la capacité calorifique. Elle permet de quantifier la possibilité qu'a un corps d'absorber ou de restituer l'énergie par échange thermique au cours d'une transformation pendant laquelle sa température varie. Dans le cas d'un procédé d'adsorption, il est nécessaire de disposer à la fois de la capacité calorifique du solide et de celle du gaz.

I.2.6 Autres caractéristiques

En plus de la mesure du volume poreux, de la distribution en taille des pores et de la surface spécifique, il est important de déterminer la masse volumique apparente de

l'adsorbant. C'est celle-ci qui permet d'estimer la masse d'adsorbant à mettre en œuvre dans un procédé d'adsorption et la taille de ce dernier. Ensuite, à l'aide de la capacité d'adsorption, il est possible d'évaluer la durée de cycle du lit d'adsorbant.

La connaissance de la conductivité électrique est tout particulièrement importante dans le cas de la désorption par effet Joule. Pour une meilleure compréhension et une meilleure maîtrise de la cinétique d'adsorption, il faut disposer des coefficients de transfert de matière dans l'adsorbant. D'autres propriétés de l'adsorbant et en particulier ses propriétés mécaniques comme la dureté sont très déterminantes dans la durée de vie du procédé d'adsorption et tout particulièrement dans le cas des lits mobiles ou des lits fluidisés.

I.3. Théorie de l'adsorption

I.3.1 Mécanismes de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, se fixent sur une surface solide, dite adsorbant. La Figure 3 est une représentation schématisée de ce phénomène. Les molécules de gaz s'adsorbent selon divers processus plus ou moins complexes et intenses. L'adsorption est un phénomène réversible. Le phénomène inverse, appelé désorption, dépend très étroitement du mécanisme de l'adsorption. On distingue deux types de mécanismes : la physisorption et la chimisorption.

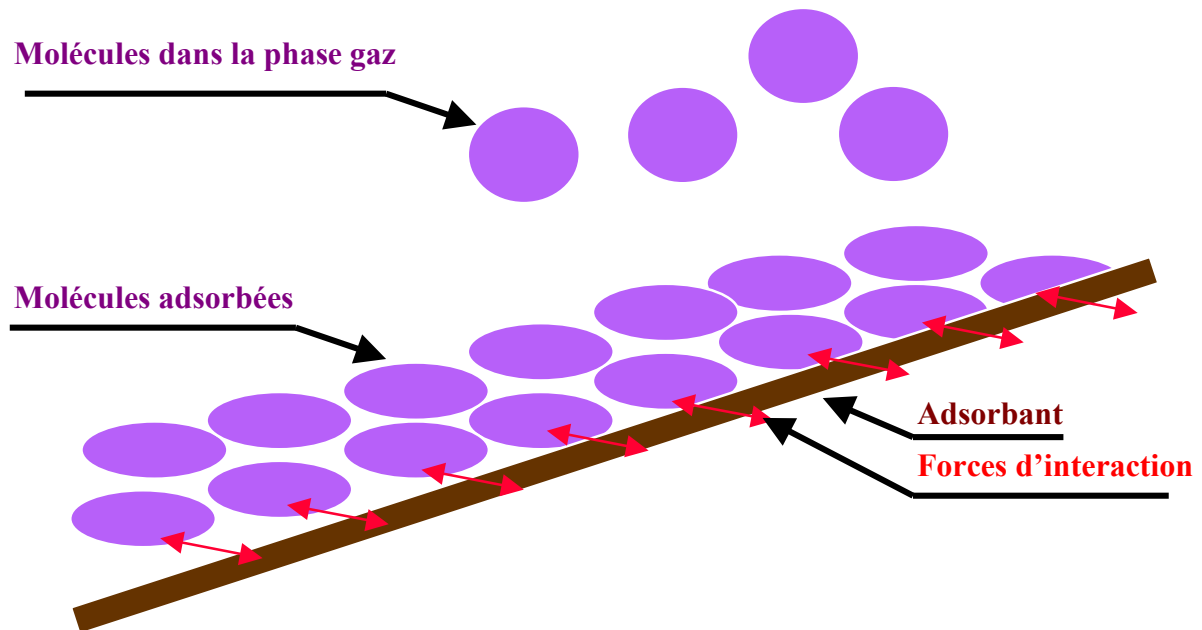


Figure 3: Description schématisée de l'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide

a) Physisorption

Contrairement aux ions, les molécules sont électriquement neutres. Il n'existe pas d'interactions électrostatiques entre elles. Il existe cependant toujours des forces d'interaction faibles, dites de Van der Waals. Ces forces qui sont à l'origine de l'état liquide de la matière sont attractives. Ce sont elles qui rendent compte du phénomène de physisorption.

Lorsque deux molécules sont en présence l'une de l'autre, chacun des atomes de l'une interagit avec les atomes de l'autre conduisant à une attraction globale entre molécules. Cette attraction a lieu même en l'absence de charge électrique ou de moment dipolaire permanent. Elle est caractérisée par une énergie potentielle dont une expression théorique a été donnée par London [40] :

$$E_{London} = -\frac{3}{2} \frac{h \nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (10)$$

Avec : r : distance entre les centres des atomes

α_i : polarisabilité de l'atome i

ν_i : fréquence d'oscillation des électrons de l'atome i

h : constante de Planck

Debye et Keesom proposent deux expressions différentes de l'énergie potentielle d'attraction entre deux molécules possédant respectivement deux moments dipolaires μ_1 et μ_2 . Contrairement à l'expression proposée par Debye, celle de Keesom est indépendante de la polarisabilité des deux molécules qui sont en interaction [40].

$$E_{Debye} = -\frac{\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (11)$$

$$E_{Keesom} = -\frac{2}{3k_B T} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (129)$$

Les différentes expressions proposées précédemment sont en $1/r^6$. Elles correspondent à des interactions moléculaires de nature attractive. Ainsi, deux molécules tendent à se rapprocher l'une de l'autre par suite de leur interaction mutuelle.

Cela reste vrai au-delà d'une certaine distance caractéristique des deux molécules qui sont en interaction. En dessous de cette distance, il y a recouvrement des orbitales électroniques des deux molécules ce qui engendre une forte répulsion entre elles. Lennard-Jones a suggéré une représentation globale de l'énergie potentielle qui comporte un terme en $1/r^{12}$ tenant compte de la répulsion entre les deux molécules.

Selon Lennard-Jones, l'énergie potentielle s'écrit [19] :

$$E_{\text{Lennard-Jones}} = 4\epsilon_{12}^* \left[\left(\frac{\sigma_{12}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{12}}{r} \right)^6 \right] \quad (13)$$

Où σ_{12} et ϵ_{12} sont respectivement le minimum d'énergie potentielle et la distance minimale à partir de laquelle l'énergie s'annule. Ces deux paramètres sont calculés à l'aide des formules de Lorentz-Betherlot ci-dessous :

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22}}{2} \quad (14)$$

$$\text{et} \quad \epsilon_{12}^* = \sqrt{\epsilon_{11}\epsilon_{22}} \quad (15)$$

La Figure 4 est une très bonne illustration de la variation de l'énergie du système {solide, molécule} selon l'expression de Lennard-Jones. Elle correspond aux interactions d'une molécule de dioxyde de carbone avec une surface de graphite [19].

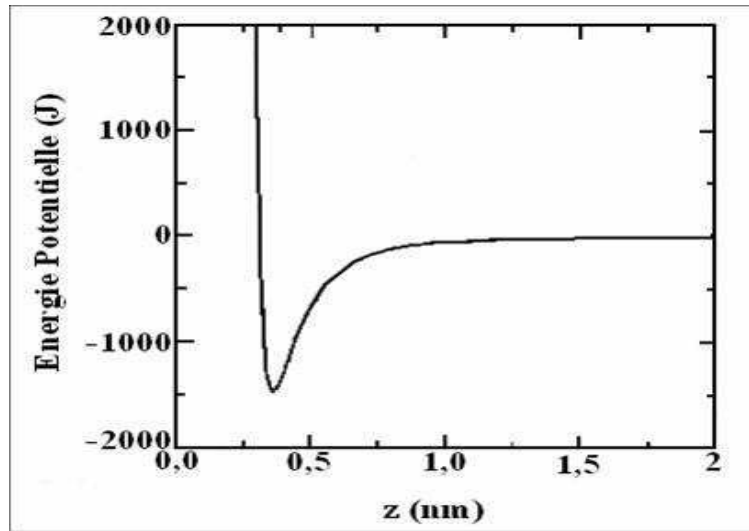


Figure 4 : *Diagramme d'énergie potentielle de Lennard-Jones : cas de la physisorption de CO₂ sur du graphite [19]*

Du fait d'une énergie décroissant avec la distance, la molécule va spontanément se rapprocher du solide et se stabiliser à la distance correspondant au minimum d'énergie potentielle : c'est l'état physisorbé.

Le terme attractif correspondant à l'interaction entre une molécule libre en phase gaz et un solide est calculé à partir de la somme des interactions de cette dernière avec un grand nombre de molécules ou atomes adjacents de la surface du solide. Dans le cas où la distance entre la molécule libre et la surface du solide est beaucoup plus grande que la distance entre deux molécules adjacentes du solide, cette somme est remplacée par une intégrale sur l'ensemble des interactions. Le calcul de cette intégrale conduit à un minimum de potentiel d'amplitude Q qui est de l'ordre de quelques kJ/mole et qui représente en valeur absolue l'énergie d'adsorption. La valeur de cette énergie est l'un des principaux critères de choix d'un adsorbant.

b) Chimisorption

Contrairement à la physisorption, dans le cas de la chimisorption, une liaison chimique se forme entre l'espèce adsorbée et les atomes superficiels du solide : c'est une véritable réaction chimique. Cette réaction a pour origine, comme toute liaison chimique, le fait que le système molécule solide présente une énergie des électrons externes plus faible que celle du système molécule+solide isolés. La molécule reste alors fixée au solide de façon à ce que le système reste au plus bas niveau d'énergie.

Dans le cas de la chimisorption, la molécule adsorbée peut interagir avec un ou plusieurs atomes de la surface du solide. On parle d'adsorption de type « linéaire » dans le cas d'une interaction avec un site monoatomique. Elle est dite de type « ponté » lorsque l'interaction est formée avec un site biatomique. S'agissant d'une réaction chimique, la molécule adsorbée peut conserver son intégrité ne subissant qu'une déformation de ses orbitales électroniques. On parle alors d'une adsorption moléculaire. Mais on peut aussi rencontrer des cas de chimisorption qui s'accompagnent de la dissociation de la molécule adsorbée. On parle d'adsorption dissociative. C'est le cas, par exemple, de la chimisorption du dihydrogène sur le platine [20].

c) Energie potentielle

L'un des paramètres déterminants dans le choix d'un adsorbant est l'énergie à fournir lors de la désorption. L'adsorption est un processus exo-énergétique du fait de la nature attractive des différentes forces impliquées dans le processus. L'adsorption physique ou physisorption est due à des forces d'interactions moléculaires entre les molécules de la surface du solide et les molécules du gaz. Il se forme alors un film adsorbé physiquement qui peut être comparé au phénomène de condensation d'une vapeur en liquide. L'enthalpie de la physisorption $\Delta_r H$, voisine de l'énergie de condensation, est donc négative et la chaleur de réaction correspondante $Q = - \Delta_r H$ est positive. Cette chaleur de physisorption est relativement faible, de 10 à 50 kJ/mol. Du fait de la formation de liaisons chimiques, la chaleur de chimisorption est généralement beaucoup plus importante, de l'ordre de grandeur de la chaleur de la réaction correspondante (50 à 1000 kJ/mol) [40].

D'une façon générale, la chaleur d'adsorption (chaleur dégagée) est toujours positive. La physisorption est un phénomène pouvant se produire comme la condensation avec tout système gaz-solide dès que les conditions de pression et de température sont convenables. Ainsi il n'y a pas d'énergie d'activation de physisorption. La chimisorption possède par contre généralement une énergie d'activation appréciable, E_a , quoique assez faible (quelques kJ/mol) et ne peut avoir lieu que si le gaz est capable de former une liaison chimique avec les atomes de la surface du solide.

Du fait d'une grande enthalpie d'adsorption $\Delta_r H$ (en valeur absolue), le retrait d'une couche adsorbée chimiquement requiert souvent une importante énergie d'activation. Contrairement à la chimisorption, une couche adsorbée physiquement peut être retirée en réduisant la pression à température constante. Toutefois, la désorption peut se révéler lente par suite de phénomènes de diffusion retardée.

La Figure 5 illustre la différence entre la physisorption et la chimisorption dans le cas de l'adsorption de l'hydrogène sur du Nickel [40].

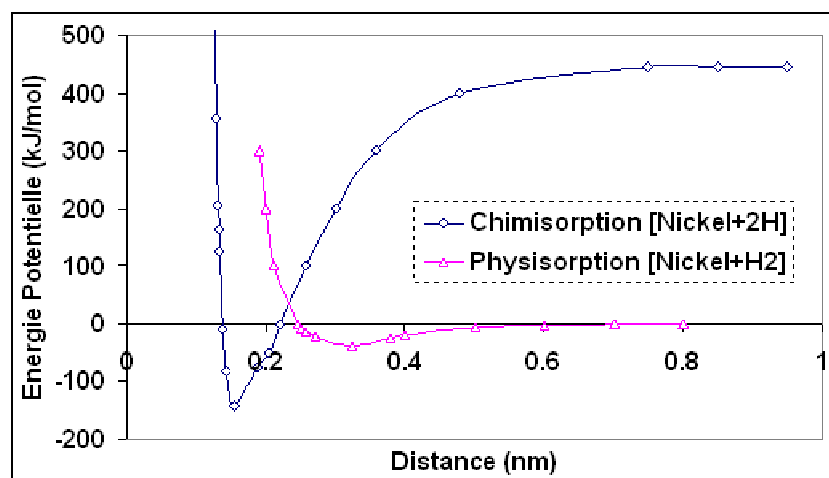


Figure 5 : *Diagramme d'énergie potentielle pour l'adsorption du dihydrogène sur le nickel*

Contrairement à la chimisorption qui est considérée comme complète dès que la monocouche est formée, l'adsorption physique a souvent lieu sous forme de plusieurs couches épaisses de plusieurs diamètres moléculaires. Enfin, la physisorption se fait généralement de manière instantanée même si avec des adsorbants hautement poreux ou très finement divisés, la diffusion du gaz dans la masse du solide est souvent lente, surtout à basse pression. L'adsorption chimique peut être instantanée elle aussi même si elle requiert une énergie d'activation.

I.3.2 Equilibre d'adsorption monoconstituant

L'information sur l'équilibre d'adsorption est indispensable dans l'étude de la cinétique d'adsorption comme pour l'analyse et la compréhension des résultats expérimentaux notamment en colonnes. Elle l'est également pour le dimensionnement de procédés d'adsorption à l'échelle industrielle mais aussi de pilotes à l'échelle laboratoire.

Le phénomène d'adsorption est généralement représenté par une courbe dite « isotherme d'adsorption ». Cette dernière n'est autre que la variation, à une température constante, de la quantité q adsorbée ou fixée par un solide en fonction de la pression P du composé à adsorber à l'équilibre d'adsorption. Pour un système gaz-solide donné, la quantité adsorbée q à l'équilibre est fonction de la température et de la pression : $q = f(P, T)$

En accord avec la loi de Van't Hoff, le déplacement d'équilibre par augmentation de la pression à température constante se fait dans le sens d'une diminution du volume. La phase adsorbée étant plus dense que la phase gazeuse, le déplacement se fait dans le sens de l'adsorption. Ainsi, l'isotherme $q(P)$ est une courbe continûment croissante.

Les isothermes d'adsorption ont été classées en 5 types par Brunauer, Deming, Deming et Teller. C'est une classification arbitraire connue sous le nom de « classification

B.D.D.T). Un 6^{ème} type d'isotherme a été ajouté à cette classification plus tardivement. Les différents types d'isothermes seront présentés plus loin dans cette partie.

De nombreuses théories et modèles ont été développés pour l'interprétation des isothermes d'adsorption. Les équations obtenues sont utilisées pour la prédiction de quantités adsorbées à partir d'un nombre limité d'expériences. Cependant dans certains cas cette prédiction est très délicate. En effet, presque toutes ces équations ont été obtenues par rapport à des hypothèses concernant un modèle physique du système d'adsorption. Ces modèles sont pour la plupart des résultats d'observations expérimentales. Par conséquent, le changement de couple adsorbant/adsorbat ou simplement des conditions opératoires peut complètement changer le mécanisme de l'adsorption. Par exemple, dans le cas des charbons actifs, les adsorbants qui sont de loin les plus utilisés et les plus étudiés, bien qu'il y ait énormément de données expérimentales d'adsorption disponibles, il n'existe que peu de références de choix et ce à cause de la complexité de la structure poreuse de ces adsorbants.

Les différents modèles utilisés pour décrire les équilibres d'adsorption peuvent être classés suivant plusieurs approches théoriques [48] en particulier :

- L'approche de Langmuir, basée sur l'équilibre dynamique du système [25]
- L'approche de Gibbs, basée sur la thermodynamique de la phase adsorbée [14]
- La théorie du potentiel, où les molécules adsorbées subissent un champ de potentiel de la part de l'adsorbant leur permettant de s'adsorber et de former un film à la surface de l'adsorbant [32] [33]

Ces différents modèles seront détaillés dans la suite.

a) Classification des isothermes d'adsorption

La première classification des isothermes de Brunauer et *al.* [4] a été reprise par une classification officielle de l'IUPAC [18] incluant 6 isothermes et les différentes boucles d'hystérésis. Cette classification est présentée sur la Figure 6.

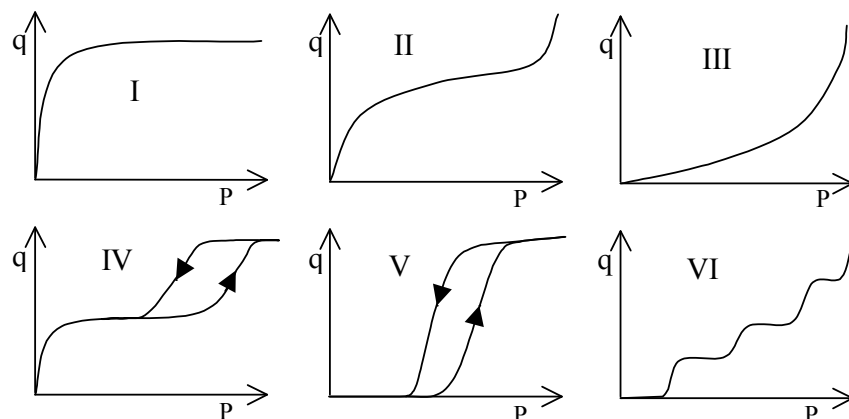


Figure 6 : Classification B.D.D.T. des isothermes selon Brunauer et *al.* [4]

Les isothermes de type I et II sont les plus souvent rencontrées en séparation des gaz. Le type I s'apparente à l'isotherme de Langmuir. Il est principalement rencontré dans le cas

de solides essentiellement microporeux pour lesquels la taille des pores est proche de la taille de la molécule d'adsorbat. L'adsorption a lieu en couche mono moléculaire et se traduit par un phénomène de saturation (aplatissement du haut de l'isotherme). Tous les autres types supposent la formation d'une multicouche. Le type II est souvent rencontré dans le cas d'une adsorption sur un solide non poreux ou macroporeux. Le type III qui s'apparente au type II correspond à un cas où l'adsorption est très peu énergétique. Pour le type II et III, l'adsorption se fait par couche jusqu'à la condensation capillaire. Les isothermes de type IV et V présentent une altération de la forme typique des types II et III à des pressions relatives intermédiaires ainsi qu'un phénomène d'hystérèse dû à la présence de mésopores dans lesquels prend place une condensation anticipée. L'isotherme à marche (type VI) est obtenue sur des surfaces très homogènes. Elle traduit à la fois la formation de couches successives et les changements de phase ainsi que les réarrangements dans l'organisation de chaque couche.

b) Approches pour les modèles d'isotherme d'adsorption

➤ Approche de Langmuir

- Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir reste, de nos jours, l'un des modèles formellement le plus simple pour décrire la physisorption et la chimisorption. Il s'agit d'une vision dynamique du processus d'adsorption local.

Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes [25] :

- Chaque molécule adsorbée occupe un site actif bien localisé
- Un site actif ne peut contenir qu'une et une seule particule adsorbable
- Tous les sites sont énergétiquement équivalents
- Il n'y a aucune interaction entre deux particules adsorbées sur des sites voisins

L'isotherme de Langmuir est obtenue en considérant qu'à l'équilibre les vitesses d'adsorption v_{ads} et de désorption $v_{dés}$ sont égales.

Etant donné qu'un site occupé par une particule adsorbable devient inaccessible pour une autre particule, la vitesse d'adsorption v_{ads} est proportionnelle au nombre de sites libres et à la fréquence de collision des molécules avec la surface.

$$v_{ads} = \alpha \cdot \gamma \cdot (1 - \theta) \quad (16)$$

où α est la probabilité d'adhésion à la surface, θ le taux de recouvrement de l'adsorbant et γ la fréquence de collision des molécules de gaz sur la surface de l'adsorbant

La fréquence de collision est donnée par la théorie cinétique des gaz selon :

$$\gamma = \frac{P}{\sqrt{2 \pi M k T}} \quad (17)$$

La désorption peut être caractérisée en termes d'énergie d'activation où chaque particule adsorbée doit vaincre une barrière de potentiel E_d pour pouvoir quitter la surface de

l'adsorbant. La vitesse de désorption $v_{\text{dés}}$ est représentée par une cinétique d'ordre un, proportionnelle au nombre de sites occupés :

$$v_{\text{dés}} = \beta\theta \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (18)$$

où β est la constante cinétique de désorption et E_d l'énergie d'activation pour la désorption.

A l'équilibre dynamique, il y a égalité des deux vitesses, soit :

$$\alpha\gamma(1-\theta) = \beta\theta \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (19)$$

Sachant que le taux de recouvrement θ est égal à $\frac{q}{q_m}$, l'équation de l'isotherme de

Langmuir est obtenue suivant :

$$\theta = \frac{q}{q_m} = \frac{KP}{1 + KP} \quad (20) \quad \text{avec} \quad K = \frac{\alpha}{\beta\sqrt{2\pi M k T}} \exp\left(\frac{E_d}{RT}\right)$$

L'équation de Langmuir est largement utilisée du fait qu'elle représente assez bien les isothermes de type I et la partie initiale des isothermes de type II.

Pour les faibles pressions ($KP \ll 1$), elle se réduit à la loi de Henry ($\theta = KP$). Le taux de recouvrement tend vers 1 lorsque la pression augmente. La constante K est appelée constante de Henry. Sa dépendance vis-à-vis de la température indique qu'elle décroît lorsque la température augmente puisque la physisorption est un phénomène exothermique.

L'isotherme de Langmuir peut également être obtenue à partir d'une approche thermodynamique avec des hypothèses moins restrictives.

- Isothermes dérivées de l'isotherme de Langmuir

En tenant compte des interactions latérales adsorbat-adsorbat entre deux particules occupant deux sites adjacents, hypothèse plus réaliste, la constante de Langmuir est modifiée. En effet, de telles interactions sont dues aux forces d'attraction de Van der Waals. La constante de Langmuir obtenue est :

$$K = \frac{\alpha}{\beta\sqrt{2\pi M k T}} \exp\left(\frac{E_d + zE_{\text{int}}}{RT}\right) \quad (21)$$

où z est le nombre de sites adjacents occupés autour d'une molécule d'adsorbat et E_{int} l'énergie d'interaction latérale entre deux molécules adsorbées.

De plus, en prenant en compte la non uniformité de la surface de l'adsorbant, autrement dit en considérant que tous les sites actifs n'ont pas la même énergie d'activation E_d , et en appliquant de façon différentielle l'équation de Langmuir, cette dernière peut être appliquée pour la description de l'équilibre local pour chaque site dont l'énergie d'activation pour la désorption est comprise entre E_d et $E_d + dE_d$ [9].

Dans ce cas, l'équation de l'isotherme devient :

$$\theta(E_d) = \frac{KP}{1 + KP} = \frac{K_o \exp\left(\frac{E_d}{RT}\right)P}{1 + K_o \exp\left(\frac{E_d}{RT}\right)P} \quad (10)$$

La quantité totale adsorbée est la somme des quantités adsorbées sur tous les types de sites. Ainsi, si le nombre de sites dont l'énergie d'activation est comprise entre E_d et $E_d + dE_d$ est $N(E_d)$, la fraction de sites recouverts est :

$$\theta = \frac{\int_0^\infty \theta(E_d) N(E_d) dE}{\int_0^\infty N(E_d) dE} \quad (11)$$

En prenant comme distribution de sites :

$$N(E_d) = a \exp\left(-\frac{E_d}{E_0}\right) \quad (12)$$

et moyennant quelques approximations [9], on obtient l'équation de Freundlich :

$$q = KP^{1/n} \quad (13)$$

En supposant que chaque molécule peut occuper deux sites actifs, la cinétique d'adsorption et de désorption deviennent proportionnelles respectivement à $(1-\theta)^2$ et θ^2 . L'équilibre dynamique s'exprime dans ce cas par :

$$\theta = \frac{(KP)^{1/2}}{1 + (KP)^{1/2}} \quad (14)$$

Ce raisonnement peut être généralisé à un adsorbat pouvant occuper n sites voisins. L'isotherme associée est :

$$\theta = \frac{(KP)^{1/n}}{1 + (KP)^{1/n}} \quad (15)$$

Cette isotherme est connue sous le nom d'isotherme de Langmuir-Freundlich. Elle possède une limite finie lorsque la pression augmente, mais ne se réduit pas à la loi de Henry à faibles pressions.

Bien que les équations (20) et (24) possèdent des limites finies pour des pressions élevées, elles ne se réduisent pas à la loi de Henry à faible taux de recouvrement. L'équation de Freundlich (27), quant à elle, ne possède pas de limite finie lorsque la pression augmente. Une des équations les plus utilisées répondant à ces deux critères est l'équation semi-empirique de Toth. Elle permet la description et l'interprétation de l'adsorption monocouche de gaz (de types I et V) sur des surfaces solides hétérogènes. L'équation de Toth est la suivante :

$$\theta = \frac{P}{(K + P^t)^{1/t}} \quad (16)$$

Dans cette équation, le paramètre t caractérise l'hétérogénéité du système. Grâce à sa forme simple et à son comportement à faibles et fortes pressions, l'isotherme de Toth est souvent recommandée pour la représentation des données d'adsorption [9].

Il est à noter que les équations précédentes ne permettent qu'une représentation des isothermes d'adsorption en monocouche. Or le remplissage multicouche peut souvent commencer avant que la monocouche ne soit complètement saturée. Pour cela, Brunauer, Emmett et Teller [3] ont développé une équation d'isotherme qui prend en compte l'adsorption multicouche. Leur théorie, dite théorie B.E.T, fait également l'hypothèse de l'uniformité de la surface du solide et de l'absence d'interactions entre les particules adsorbées. Le nombre de particules qui peuvent être fixées sur un même site actif varie entre 0 à i (où i peut tendre vers l'infini). Les particules adsorbées sont supposées sans aucune mobilité sur la surface de l'adsorbant. Les molécules de l'adsorbat commencent par former une première couche qui couvre la surface du solide. Pour décrire cette étape, c'est l'approche cinétique proposée par Langmuir qui est utilisée. Ensuite, la formation des couches supérieures est traitée comme une condensation. Autrement dit, au-delà de la première couche la chaleur d'adsorption est supposée constante et égale à la chaleur de condensation. De plus, le rapport des constantes d'adsorption et de désorption, α/β est supposé identique pour toutes les couches autres que la première. L'équation B.E.T. obtenue est la suivante :

$$\theta = \frac{q}{q_m} = \frac{c P_r}{1 - P_r} \frac{1 - (n+1)(P_r)^n + n(P_r)^{n+1}}{1 + (c-1)P_r - c(P_r)^{n+1}} \quad (17)$$

avec $c = \frac{\alpha_1 \beta_2}{\alpha_2 \beta_1} \exp\left(\frac{\Delta \dot{H}_{a,1} - \Delta \dot{H}_L}{RT}\right) \cong \exp\left(\frac{\Delta \dot{H}_{a,1} - \Delta \dot{H}_L}{RT}\right)$

où P_r est la pression relative, n le nombre de couches et L traduit la liquéfaction. Les valeurs de c et de q_m sont déterminées expérimentalement.

Lorsque n est égal à 1, l'équation précédente se réduit à l'équation de Langmuir. Dans le cas d'un nombre de couches infini, elle devient :

$$\theta = \frac{c P_r}{(1 - P_r)[1 + (c-1)P_r]} \quad (30)$$

L'équation B.E.T est bien adaptée pour la description des isothermes de type I à III sur le domaine de pression relative allant de 0,05 à 0,35 [38]. En dehors de la détermination des surfaces des adsorbants, elle est rarement utilisée pour la modélisation de données d'adsorption en raison de la complexité de sa forme mathématique [48].

➤ *Approche de Gibbs*

L'équilibre d'adsorption peut être décrit par une approche thermodynamique dite « approche de Gibbs ». Pour cela, il est nécessaire de considérer la phase adsorbée comme une phase à part entière, tout comme une phase liquide ou gazeuse. Cette hypothèse est en général vérifiée, même si les limites entre une phase adsorbée et les phases liquide et gazeuse sont quelque peu diffuses. Une fois cette hypothèse admise, les équations fondamentales de la thermodynamique peuvent être appliquées aux équilibres d'adsorption [38].

Deux approches peuvent être adoptées. La première consiste à assimiler l'adsorbant et l'adsorbat à une seule phase ayant les propriétés générales d'une solution. La deuxième approche considère la phase adsorbée, comme le suggère Gibbs [14], comme une phase

distincte soumise à un champ de forces créé par l'adsorbant. Ce dernier est supposé thermodynamiquement inerte.

Quelque soit l'hypothèse adoptée, l'équilibre thermodynamique se traduit par l'égalité des potentiels chimiques de la phase adsorbée (a) et de la phase gaz (g) : $\mu_a = \mu_g$.

En supposant la phase vapeur idéale, il est possible d'écrire [38] :

$$\mu_a = \mu_g = \mu_g^o + RT \ln\left(\frac{P}{P^o}\right) \quad (31)$$

où μ_g^o est le potentiel chimique standard de la phase vapeur à la pression de référence P^o .

Ensuite, en différenciant cette expression à quantité adsorbée q constante et en appliquant la relation de Gibbs-Helmholtz $\left(\partial\left(\frac{\mu}{T}\right)/\partial T = -H_m/T^2\right)$, on obtient :

$$-\frac{H_{a,m}}{T^2} = -\frac{H_{g,m}^o}{T^2} + R\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_q \quad (18)$$

$$\text{Soit encore} \quad \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_q = \frac{H_{g,m}^o - H_{a,m}}{RT^2} = \frac{H_g - H_{a,m}}{RT^2} = -\frac{\Delta \dot{H}_a}{RT^2} \quad (19)$$

Ici, l'enthalpie molaire partielle $H_{g,m}^o$ est considérée indépendante de la composition et est égale à l'enthalpie molaire H_g . $-\Delta \dot{H}_a$ est appelée *chaleur isostérique d'adsorption*. La chaleur isostérique d'adsorption peut également être définie comme étant la quantité de chaleur transférée à l'environnement lors du passage d'un nombre de moles d'adsorbat dn_a de la phase vapeur vers la phase adsorbée à température et pression constantes.

Il est possible de définir un état standard pour la phase adsorbée de façon analogue à celui de la phase liquide de la thermodynamique classique par :

$$\mu_a = \mu_a^o = RT \ln\left(\frac{a_a^o}{a_a}\right) \quad (20)$$

où a_a est l'activité de la phase adsorbée et μ_a^o le potentiel chimique de cette phase à l'activité de référence a_a^o .

La différence entre les relations (31) et (34) permet d'écrire la relation ci-dessous :

$$\mu_a^o - \mu_g^o = RT \ln\left(\frac{P}{P^o} \frac{a_a^o}{a_a}\right) \quad (21)$$

$$\text{soit une constante d'équilibre d'adsorption : } K = \frac{P^o}{P} \frac{a_a}{a_a^o} \quad (22)$$

- Thermodynamique de la phase adsorbée

En thermodynamique classique, l'équation fondamentale qui résume le 1^{er} et le 2nd principe peut être écrite [38] :

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (37)$$

L'intégration de cette équation à température, pression et potentiel chimique constants permet d'écrire :

$$U = TS - PV + \sum \mu_i n_i \quad (23)$$

En considérant que la phase adsorbée est formée de n_a moles d'adsorbat associées à n_s moles d'adsorbant, l'équation (38) devient :

$$dU = TdS - PdV + \mu_a dn_a + \mu_s dn_s \quad (24)$$

Cette même équation appliquée à un adsorbant vierge, autrement dit qui n'a fixé aucune particule d'adsorbat, s'écrit :

$$dU_{0,s} = TdS_{0,s} - PdV_{0,s} + \mu_{0,s} dn_s \quad (40)$$

En posant $U_a = U - U_{0,s}$, $S_a = S - S_{0,s}$, $V_a = V - V_{0,s}$ et $-\Phi = \mu_s - \mu_{0,s}$ et en écrivant la différence entre les équations (39) et (40), on obtient :

$$dU_a = TdS_a - PdV_a - \Phi dn_s + \mu_a dn_a \quad (41)$$

Du point de vue de Gibbs (n_s moles d'adsorbant thermodynamiquement inertes), ces différentes grandeurs extensives ne traduisent que les propriétés de la phase adsorbée en l'absence de l'adsorbant. Ainsi, U_a représente, par exemple, l'énergie interne des n_a moles d'adsorbat soumises au champ de potentiel de l'adsorbant.

- Pression d'étalement

La pression d'étalement est définie par analogie à la pression volumique qu'exercerait un gaz sur les parois d'un récipient qui le contient. En effet, un corps adsorbé par un solide exerce sur la surface de ce dernier une pression appelée « pression d'étalement » notée π , directement reliée au nombre de moles adsorbées.

Cette pression peut être définie comme étant l'énergie dégagée quand la surface occupée par l'adsorbat s'accroît de dA . Elle s'écrit :

$$\pi = \left(\frac{\partial W}{\partial A} \right) \quad (42)$$

Cette définition est analogue à celle de la tension superficielle pour les liquides.

Dans l'équation (43), Φ s'écrit :

$$\Phi = \mu_{0,s} - \mu_s = \left(\frac{\partial U_{0,s}}{\partial n_s} \right)_{S_{0,s}, V_{0,s}} - \left(\frac{\partial U}{\partial n_s} \right)_{S, V, n_s} = - \left(\frac{\partial U_a}{\partial n_s} \right)_{S_a, V_a, n_a} \quad (25)$$

Φ est donc la variation d'énergie interne de la phase adsorbée due à l'étalement de l'adsorbat sur la surface ou dans le volume des pores. Dans le cas d'une adsorption " surfacique ", l'aire A recouverte par les particules de l'adsorbat est directement proportionnelle au nombre de molécules n_s . Par contre, pour une adsorption " volumique ", le volume des micropores occupé, V , est proportionnel à n_a . Il est alors possible d'écrire :

$$\Phi dn_s = \pi dA = \phi dV \quad (26)$$

où π et ϕ sont respectivement la pression d'étalement surfacique et volumique. Leurs expressions sont les suivantes :

$$\pi = -\left(\frac{\partial U_a}{\partial A}\right)_{S_a, V_a, n_a}, \quad \phi = -\left(\frac{\partial U_a}{\partial V}\right)_{S_a, V_a, n_a} \quad (27)$$

La pression d'étalement, telle qu'elle est définie par (45), représente la variation de la tension de surface entre un adsorbant vierge et un adsorbant recouvert de particules d'adsorbat.

Le volume de la phase adsorbée étant très faible devant celui de la phase gaz, le produit PdV_a peut être négligé dans l'équation (41). L'intégration de cette équation à grandeurs intensives constantes (T, P, S_a, Φ, μ_a) donne :

$$U_a = U_a(S_a, V_a, n_s, n_a) = TS_a - \pi A + \mu_a n_a \quad (46)$$

Comme en thermodynamique classique, cette équation peut s'écrire de trois autres façons analogues suivant que l'on considère l'enthalpie interne H_a , l'énergie libre d'Helmholtz A_a ou l'enthalpie libre de Gibbs G_a . Ces expressions sont les suivantes :

$$\begin{aligned} H_a &= H_a(S_a, P, n_s, n_a) = TS_a - \pi A + \mu_a n_a \\ A_a &= A_a(T, V_a, n_s, n_a) = -\pi A + \mu_a n_a \\ G_a &= G_a(T, P, n_s, n_a) = -\pi A + \mu_a n_a \end{aligned} \quad (47)$$

Dans toutes ces équations, il est intéressant de remarquer que chacune des grandeurs extensives est fonction de 4 variables indépendantes alors que dans le cas des équilibres classiques, 3 variables sont suffisantes pour les définir. La variable supplémentaire est la surface de l'adsorbant sur laquelle n_s mole d'adsorbant sont distribuées.

L'une des 4 équations précédentes suffit à décrire l'équilibre thermodynamique de l'adsorption. En thermodynamique classique, la pression et la température sont, dans la plupart des cas, les variables intensives les plus faciles à manipuler. Le critère d'équilibre est alors déterminé en minimisant l'enthalpie libre de Gibbs à température et pression constante. Pour une phase adsorbée, la pression n'est pas la plus significative des variables intensives et on préfère, généralement, décrire l'équilibre par les variables T et Φ (ou π) plutôt que T et P . Pour cela, Hill [16] et [15] et Everett [12] proposent une nouvelle énergie libre F_a , analogue à $G = A + PV$ et définie par :

$$F_a = A_a + \Phi n_s = A_a + \pi A \quad (48)$$

Toutes les relations usuelles impliquant l'énergie libre de Gibbs (G) seront directement transposables à la solution adsorbée en remplaçant G, P et V par F_a, Φ et n_a ou F_a, π et A .

- Isotherme de Gibbs

En continuant l'analogie avec les équilibres classiques, l'isotherme de Gibbs sera la transposition de l'équation de Gibbs-Duhem aux équilibres d'adsorption. En se plaçant à température constante et en négligeant la contribution de l'énergie mécanique (PdV_a), l'équation, la variation de l'énergie libre d'Helmholtz s'écrit :

$$dA_a = -\Phi dn_s + \mu_a dn_a = -\pi dA + \mu_a dn_a \quad (49)$$

Ensuite, en différenciant l'équation (49), on obtient :

$$dA_a = -\Phi dn_s - n_s d\Phi + \mu_a dn_a + n_a d\mu_a = -\pi dA - A d\pi + \mu_a dn_a + n_a d\mu_a \quad (50)$$

La différence des équations (49) et (50) donne :

$$n_s d\Phi = A d\pi = V d\Phi = n_a d\mu \quad (51)$$

Dans le cas d'un gaz idéal, l'équilibre entre la phase adsorbée et une vapeur qui l'entoure est décrit par l'équation (31) dont la différentiation conduit à :

$$d\mu_a = \frac{RTdP}{P} \quad (52)$$

En combinant les équations (51) et (52), on obtient :

$$n_s \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T = \frac{RT}{P} n_a \quad \text{et} \quad A \left(\frac{\partial \pi}{\partial P} \right)_T = \frac{RT}{P} n_a \quad (53)$$

L'équation (53) donne les 2 formes de l'*isotherme d'adsorption de Gibbs*. Cette dernière est une relation générale entre la pression du gaz, la pression d'étalement et la concentration de la phase adsorbée. Or la pression d'étalement n'est pas mesurable directement. Pour cela, une relation entre concentration de la phase adsorbée et la pression d'équilibre serait plus utile. Comme les systèmes gazeux qui sont caractérisés par une équation d'état $V = V(P, T)$, la phase adsorbée peut être caractérisée par une équation d'état en termes de surface recouverte par l'adsorbat, $A = A(\pi, T)$. C'est ainsi que l'expression de l'isotherme sera obtenue.

- Isothermes dérivées de l'équation de Gibbs

La forme la plus simple de l'isotherme de Gibbs est celle donnée par la loi de Henry. Cette dernière s'applique dans le cas où les molécules de l'adsorbat sont sans aucune interaction les unes avec les autres, cas d'un adsorbat infiniment dilué, et où la surface de l'adsorbant est idéale. Dans ce cas, il est possible d'écrire une équation d'état pour la phase adsorbée analogue à la loi des gaz parfaits :

$$\pi A = n_a RT \quad (54)$$

En substituant cette équation d'état dans l'isotherme de Gibbs, on obtient :

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial P} \right)_T = \frac{n_a RT}{PA} = \frac{\pi}{P} \quad (55)$$

L'intégration de l'équation (55), donne les deux équations ci-dessous :

$$\pi = K'P \quad (56)$$

$$q = \frac{n_a}{A} = \frac{K'P}{RT} = KP = K_c.c \quad (57)$$

Il s'agit d'une relation linéaire entre la pression et la concentration de la phase adsorbée qui est équivalente à une équation d'état de type gaz parfait exprimée en termes de pression d'étalement.

L'isotherme linéaire de Henry ne s'applique que dans le cas d'un système dilué. Pour les solutions plus concentrées et en considérant les molécules adsorbées de taille finie, il est possible d'écrire une autre isotherme plus complète dite « isotherme de Volmer ».

En introduisant une co-surface A_o , surface minimale occupée par n_a molécules d'adsorbat, l'équation d'état prend la forme :

$$\pi(A - A_o) = n_a RT \quad (58)$$

D'où

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial A}\right)_T = -\frac{n_a RT}{(A - A_o)^2} \quad (59)$$

L'isotherme de Gibbs donne :

$$\frac{dP}{P} = -\frac{AdA}{(A - A_o)^2} \quad (60)$$

L'isotherme de Volmer est obtenue à partir de l'intégration de l'équation (60). Son expression est la suivante :

$$KP = \left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right) \exp\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right) \quad (61)$$

où $\theta = A_o / A$ et K une fonction de la température.

Cette équation peut également prendre la forme :

$$\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right) = K \exp\left(-\frac{\theta}{1 - \theta}\right). P = K_{app} P \quad (62)$$

Le facteur $\exp\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right)$ rend compte de la mobilité des molécules adsorbées même si elles sont supposées sans aucune interaction les unes avec les autres [9].

L'équation de Volmer est similaire à l'équation de Langmuir avec une affinité apparente K_{app} :

$$K_{app} = K \exp\left(-\frac{\theta}{1 - \theta}\right) \quad (63)$$

La différence entre l'équation de Volmer et l'équation de Langmuir réside au niveau de l'affinité. En effet, dans le cas du mécanisme de Langmuir, cette dernière reste constante, tandis qu'elle décroît avec θ pour celui de Volmer. Ceci signifie que la pente de l'isotherme est plus faible dans le cas de Volmer par rapport au cas de Langmuir.

Ainsi, la forme de l'isotherme de Gibbs dépend étroitement de l'équation d'état prise pour décrire la phase adsorbée. Quelques unes des isothermes ainsi obtenues sont rassemblées dans le Tableau 1.

Equation d'état	Isotherme correspondante
$\pi A = n_a RT$	$\pi = K'P$
$\pi(A - A_o) = n_a RT$	$KP = \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)$
Type Van der Waals	
$(\pi + a/A^2)(A - A_o) = n_a RT$	$KP = \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-c\theta)$
$(\pi + a/A^3)(A - A_o) = n_a RT$	$KP = \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-c\theta^2)$
$(\pi + a/A^2)(A - A_o/A) = n_a RT$	$KP = \sqrt{\frac{\theta}{1-\theta}} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-c\theta) \quad c = 2a/A_o RT$
Type Viriel	
$\pi A = RT + \alpha\pi - \beta\pi^2$	$\ln KP = (\phi^2/2\omega) + (1/2\omega)(\phi+1)[(\phi-1)^2 + 2\omega]^{1/2} - \ln[(\phi-1) + [(\phi-1)^2 + 2\omega]^{1/2}]$ $\phi = 1/\theta, \omega = 2\beta RT/\alpha^2$

Tableau 1 : Équations d'isothermes obtenues à l'aide de l'équation de Gibbs et d'une équation d'état

➤ Théorie du potentiel

Le concept de la théorie du potentiel a été énoncé et vérifié expérimentalement par Polanyi et *al.* [32] [33] et développé par Dubinin [11]. Les isothermes dérivées de cette théorie trouvent une utilité dans l'interprétation de l'adsorption par condensation capillaire ou par remplissage de pores [48]. Elles sont particulièrement adaptées au cas de l'adsorption sur des matériaux microporeux comme les charbons actifs. Cette théorie du potentiel est plus générale que les deux précédentes. Elle permet de prédire l'adsorption multicouche sur des surfaces non uniformes du point de vue énergétique.

Aux alentours de la surface de l'adsorbant, les champs des forces de surface peuvent être représentés par des équipotentiels. L'espace entre chaque surface équipotentielle correspond à un volume d'adsorbat défini (Figure 7). Ainsi, le volume cumulé de la phase adsorbée, W , est une fonction du potentiel E dite courbe caractéristique du système gaz-solide et représentée par la relation :

$$W = f(E) \quad (64)$$

Le potentiel d'adsorption exprime le travail des forces de dispersion indépendantes de la température. L'équation de la courbe caractéristique est donc indépendante de la

température. Une fois qu'elle est établie, il est possible de prédire l'adsorption à toutes les températures pour un même système gaz-solide.

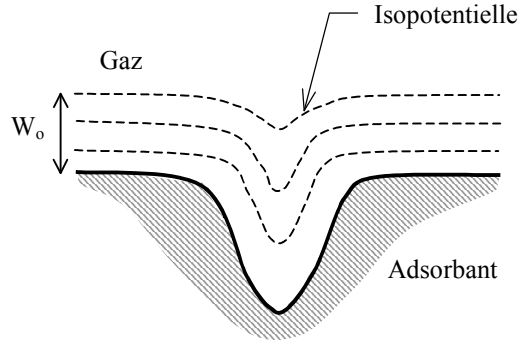


Figure 7 : Représentation schématique de l'adsorption selon la théorie du potentiel

Le potentiel E est égal au travail nécessaire pour faire passer une molécule de sa place dans la phase adsorbée vers la phase gaz. Pour une mole de gaz parfait, on a :

$$E = \Delta F_g = \int_P^{P_o} V dP = RT \ln \frac{P_o}{P} \quad (65)$$

où ΔF_g est la variation d'énergie libre et P_o la pression de vapeur de saturation. Le volume W de la phase adsorbée peut être calculé à partir du nombre de moles adsorbées par unité de masse de l'adsorbant, n , et du volume molaire liquide de la phase adsorbée, V_m , par la relation :

$$W = nV_m \quad (66)$$

La courbe caractéristique est obtenue en traçant W en fonction de E .

De point de vue mathématique, la forme de la courbe caractéristique reste indéterminée. Dubinin [11] a postulé des fonctions spécifiques semi-empiriques pour des adsorbants de deux types.

Le premier type comprend des matériaux microporeux comme les charbons. Pour ces adsorbants, l'adsorption se fait par condensation capillaire et l'effet de l'accroissement du potentiel d'adsorption est prédominant. Cet effet est le résultat du chevauchement des champs des forces des parois opposées des pores. Pour de tels adsorbants, l'équation de la courbe caractéristique est de la forme :

$$W = W_o \exp \left[- \left(\frac{E}{\beta E_0} \right)^2 \right] \quad (67)$$

Dans cette équation, fréquemment appelée équation de Dubinin Radushkevich, W_o est le volume limitant de l'espace d'adsorption. Il représente le volume des micropores du charbon actif. E_0 est l'énergie caractéristique d'adsorption. Elle est fonction de l'hétérogénéité de structure de l'adsorbant. Et β est le coefficient d'affinité caractérisant la polarisabilité de l'adsorbant. Il est fonction du composé.

Les données expérimentales ont montré que ce coefficient d'affinité est pratiquement indépendant du charbon actif choisi.

Le deuxième type d'adsorbants comprend des charbons actifs avec de larges pores. La largeur des pores empêche les champs de leurs faces opposées de se superposer. Les adsorbants carbonés non poreux comme les noirs de charbon font également partie du second type. L'équation de la courbe caractéristique qui leur est associée est de la forme :

$$W = W_o \exp \left[- \left(\frac{E}{\beta E_o} \right) \right] \quad (68)$$

Dubinin et Astakhov ont proposé une autre équation de l'isotherme dans laquelle ils introduisent un nouveau paramètre n. Cette équation, connue sous le nom de Dubinin-Astakhov, est la suivante :

$$W = W_o \cdot \exp \left[- \left(\frac{\varepsilon}{\beta E_o} \right)^n \right] \quad (69)$$

Dans cette équation, l'exposant n varie entre 1 et 4. Sa valeur dépend de la porosité de l'adsorbant. La valeur de n est d'autant plus grande que la distribution de taille de diamètres de pores de l'adsorbant est étroite. Les faibles valeurs de n sont obtenues pour de larges distributions de taille de pores, avec des mésopores et macropores [10]. L'équation de Dubinin-Astakhov permet la représentation des isothermes du type I à IV [43]. Elle possède plusieurs avantages mais également de nombreux inconvénients. Son principal avantage est le fait qu'une seule isotherme d'adsorption expérimentale sur un large domaine de concentration peut suffire pour la détermination de la courbe caractéristique. Ensuite, cette dernière constitue un moyen simple d'extrapolation et d'interpolation pour accéder aux données d'équilibre. Parmi ses inconvénients, il y a 3 inconvénients majeurs [38] qui sont :

- Aux faibles pressions, l'expression de la courbe caractéristique ne tend pas automatiquement vers la loi de Henry.
- La méthode d'estimation du volume molaire de la phase adsorbée est très délicate et elle est sujette à une incertitude considérable.
- Pour certains systèmes, et en particulier les adsorbants polaires, l'hypothèse de l'indépendance à la température de la courbe caractéristique peut induire beaucoup d'erreurs. En effet, dans le cas de surfaces polaires comme les zéolites, la dépendance des forces électrostatiques à la température est assez importante [1].

➤ *Influence de la température sur les isothermes*

Les procédés de séparation et de purification par adsorption sont rarement des procédés isothermes. Par ailleurs, l'adsorption étant exothermique, la température change quand cette dernière a lieu. Cela est d'autant plus vrai pour les procédés d'adsorption modulée

en température. Il est donc nécessaire de disposer de modèles d'équilibre d'adsorption exprimés en fonction de la température.

La forme exacte de la variation de la capacité d'adsorption à saturation q_m , due à l'expansion thermique de la phase adsorbée et se traduisant par une diminution de q_m avec la température, reste indéterminée [27]. La phase adsorbée peut être considérée, en première approximation, comme une phase liquide ou mieux, comme une phase liquide surchauffée caractérisée par son facteur d'expansion thermique α_T [42]. Une relation linéaire peut alors être écrite :

$$q_m = q_m^o [1 - \alpha_T (T - T_o)] \quad (70)$$

où T_o est une température de référence.

D'autres expressions de q_m ont été proposées. L'une d'elles considère le taux de saturation constant avec la température [13]. Une autre expression est donnée par l'équation (71) [5] :

$$q_m = a + b/T \quad (71)$$

La constante énergétique K peut être obtenue à l'aide de la relation d'Arrhenius :

$$K = K_o \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (72)$$

Le paramètre d'hétérogénéité n (ou t) peut être, quant à lui, représenté par [9]:

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_0} + \alpha \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \quad \text{ou} \quad t = t_0 + \alpha \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \quad (73)$$

La dépendance à la température des exposants n et t dans les équations des isothermes de Langmuir-Freundlich et Toth est empirique et la forme de l'expression (73) a été choisie pour sa simplicité [9].

I.3.3 Equilibre d'adsorption multiconstituant

Dans le cas de mélanges binaires ou multiconstituants, la mesure expérimentale des isothermes d'adsorption est généralement très délicate en raison du nombre de variables mises en jeu. C'est pourquoi, la prédiction des équilibres binaires ou multiconstituants à partir des équilibres des corps purs s'est beaucoup développée. Les approches théoriques les plus courantes pour la prédiction des équilibres en mélange seront abordées dans les paragraphes qui suivent.

a) Traitement de Myers et Prausnitz

Soit un mélange formé de n constituants. Le coefficient d'activité γ_i pour le composé i est défini par [29] :

$$F_a^m = F_a(T, \pi, x_i) - \sum x_i F_i^o(T, \pi) = RT \sum x_i \ln(\gamma_i x_i) \quad (74)$$

où F_a^m est la variation de l'énergie libre molaire entre la phase adsorbée en mélange et la quantité correspondante des corps purs, dans les mêmes conditions de température et de pression d'étalement.

La différentiation de l'équation précédente à température et pression d'étalement constantes permet d'obtenir l'expression du potentiel chimique du composé i dans la phase adsorbée :

$$\mu_i(T, \pi, x_i) = F_i^o(T, \pi) + RT \ln(\gamma_i x_i) \quad (75)$$

En considérant l'équilibre de la phase adsorbée avec la phase gazeuse, supposée idéale, il est possible d'écrire l'équation (74) valable pour chaque composé pur :

$$F_i^o(T, \pi) = \mu_i^o(T) + RT \ln[P_i^o(\pi)] \quad (76)$$

En combinant les deux équations (75) et (76), on obtient :

$$\mu_i(T, \pi, x_i) = \mu_i^o(T) + RT \ln[P_i^o(\pi)] + RT \ln(\gamma_i x_i) \quad (77)$$

Pour la phase gazeuse, le potentiel chimique est :

$$\mu_i(T, \pi, x_i) = \mu_i^o(T) + RT \ln\left[\frac{P_i}{P^o}\right] \quad (78)$$

En prenant la pression de référence est égale à 1 atmosphère et en établissant l'égalité entre les équations (77) et (78), on obtient la relation :

$$Py_i = P_i = P_i^o(\pi)\gamma_i x_i \quad (79)$$

L'intégration de l'équation de l'isotherme d'adsorption de Gibbs pour un composé i pur (53) donne :

$$\pi(P_i^o) = \frac{RT}{A} \int_0^{P_i^o} n_i^o(P) \frac{dP}{P} \quad (80)$$

où $n_i^o(P)$ est l'isotherme d'adsorption du composé i pur. Or d'après la loi de Henry, valable pour les faibles taux de recouvrement, n_i^o est proportionnel à P_i^o . Par conséquent, l'intégrale est bien définie en 0. Pour l'évaluer graphiquement, il suffit de tracer $\frac{n_i^o}{P_i^o}$ en fonction de P_i^o et de calculer l'aire sous la courbe.

b) La théorie de la solution idéale adsorbée (Ideal Adsorbed Solution)

Dans le cas de la solution idéale, les coefficients d'activité γ_i sont égaux à 1 pour tous les constituants et ce indépendamment de la température, la pression d'étalement et les fractions molaires. Ainsi, l'équation (79) se simplifie et devient :

$$Py_i = P_i = P_i^o(\pi)x_i \quad (81)$$

Bien que cette équation soit analogue à la loi de Raoult pour les équilibres liquide-vapeur, elle se distingue d'elle par la P_i^0 . En effet, dans le cas des équilibres liquide-vapeur, P_i^0 est la pression de vapeur du liquide i pur saturé à la température de la solution. Ici, P_i^0 est la pression d'équilibre qu'aurait le gaz i si celui-ci était le seul corps adsorbé à la même pression d'étalement π .

Le nombre de moles adsorbées, n_t , et la quantité totale du composé i pur adsorbée par unité de masse d'adsorbant, à la pression d'étalement π et à la température T , q_t , sont donnés par les égalités ci-dessous :

$$\frac{1}{n_t} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{n_i^o(P_i^o)} \quad \text{et} \quad \frac{1}{q_t} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{q_i^o(P_i^o)} \quad (82)$$

L'égalité (81) est appelée relation de Lewis, du nom de celui qui a été le premier à l'observer expérimentalement dans le cas de binaires. Le nombre de moles de chaque composé adsorbé est déduit du nombre total de moles adsorbées par la relation :

$$n_i = n_t x_i \quad (83)$$

Les équations (72) à (83) forment la théorie de la solution idéale adsorbée qui permet de prédire l'adsorption de mélanges gazeux à partir des isothermes d'adsorption des corps purs qui les forment.

c) La théorie de la solution idéale adsorbée hétérogène

Le domaine d'application de la théorie de la solution idéale adsorbée est restreint aux faibles taux de recouvrements ($< 50\%$). Au-delà, de ces valeurs, la quantité adsorbée prédite est plus faible que la quantité observée expérimentalement. Ceci est dû à l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant. Cette hétérogénéité peut être à l'origine, à la fois, de la baisse de la chaleur isostérique d'adsorption avec le taux de recouvrement, d'une baisse de la sélectivité lorsque la pression augmente et d'une déviation de la loi de Raoult.

Myers [30] a étendu la théorie de la solution idéale adsorbée au cas des surfaces hétérogènes. Dans sa théorie, l'adsorbant est supposé posséder différentes portions de surface ayant un même niveau énergétique. La quantité totale adsorbée est obtenue à l'aide de l'équation (21). L'équilibre en mélange est calculé à l'aide de la théorie de la solution idéale adsorbée.

Il existe de nombreuses autres théories ou approches pour décrire les équilibres d'adsorption des mélanges multiconstituants et qui ne seront pas présentées dans ce mémoire. Parmi ces théories on peut citer la théorie réelle adsorbée (Real Adsorbed Solution) qui considère les coefficients d'activité indépendants de la pression d'étalement, ou le modèle S.P.D (Spreading Pressure Dependent).

I.3.4 Cinétique de transfert de matière

A un instant donné, la quantité fixée par l'adsorbant est différente de celle en équilibre avec la concentration du fluide environnant. Ceci est dû à des effets de cinétique de transfert de matière. Pour comprendre ces effets, il est nécessaire de se pencher sur les mécanismes de transfert de matière de la phase fluide vers la phase adsorbée. La compréhension de ces

mécanismes est très importante lors de la synthèse de nouveaux adsorbants favorisant la cinétique la plus rapide possible [36].

La cinétique de transfert de matière dans un milieu poreux fait intervenir 3 étapes principales placées en série (Figure 8). La première correspond au transfert externe au grain. Elle implique la diffusion des molécules d'adsorbat, à travers la couche limite externe (1), de la phase fluide vers la surface de l'adsorbant. Au cours de la deuxième étape, dite étape de transfert de masse interne, les molécules diffusent dans les macropores et les micropores (2). Enfin, la troisième et dernière étape est l'étape d'adsorption des molécules à la surface de l'adsorbant (3). La cinétique de transfert de matière est limitée par la plus lente de ces 3 étapes, dite étape limitante.

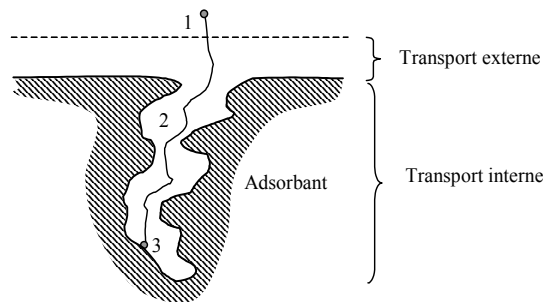


Figure 8 : Les 3 principales étapes de l'adsorption d'une molécule sur un adsorbant

Généralement, l'étape d'adsorption est très rapide en comparaison avec les deux autres étapes de transfert externe et interne. Par conséquent, La plupart des modèles rencontrés ne prennent en compte que la résistance au transfert externe (1) et interne (2). La résistance au transfert de masse externe est souvent négligée quand il s'agit de systèmes gaz-solide où les solides sont poreux et où les vitesses d'écoulement du gaz sont assez élevées (comme celles utilisées dans les procédés d'adsorption). Quand elle n'est pas négligée, elle est la plupart du temps représentée par un modèle linéaire de type LDF (Linear Driving Force). Ainsi, l'étude de la cinétique d'adsorption se réduit à l'étude du transport interne dans un milieu poreux [36]. Deux lois sont communément utilisées pour le représenter :

- Loi linéaire de type LDF
- Loi de diffusion de type Fick

Il est important de noter que la diffusion interne d'une molécule dans un système poreux résulte de plusieurs mécanismes qui dépendent principalement de la taille des pores et de la concentration de l'adsorbant. Parmi ces mécanismes, les principaux sont (Figure 9) :

- a. La diffusion moléculaire, due aux collisions entre les molécules de gaz. Elle prédomine dans le cas des pores les plus grands et lorsque la concentration de l'adsorbat est élevée.
- b. La diffusion de Knudsen qui résulte des collisions des molécules de gaz avec les parois des pores. Elle intervient lorsque la taille des pores diminue.

- c. La diffusion de surface caractérisée par le déplacement des molécules adsorbées d'un site actif à un autre
- d. L'écoulement de Poiseuille qui caractérise le déplacement des molécules sous l'effet d'un gradient de pression

L'ensemble de ces phénomènes est généralement regroupé en un seul terme appelé coefficient de diffusion interne effectif, D_e , qui dépend fortement de la structure interne du milieu poreux.

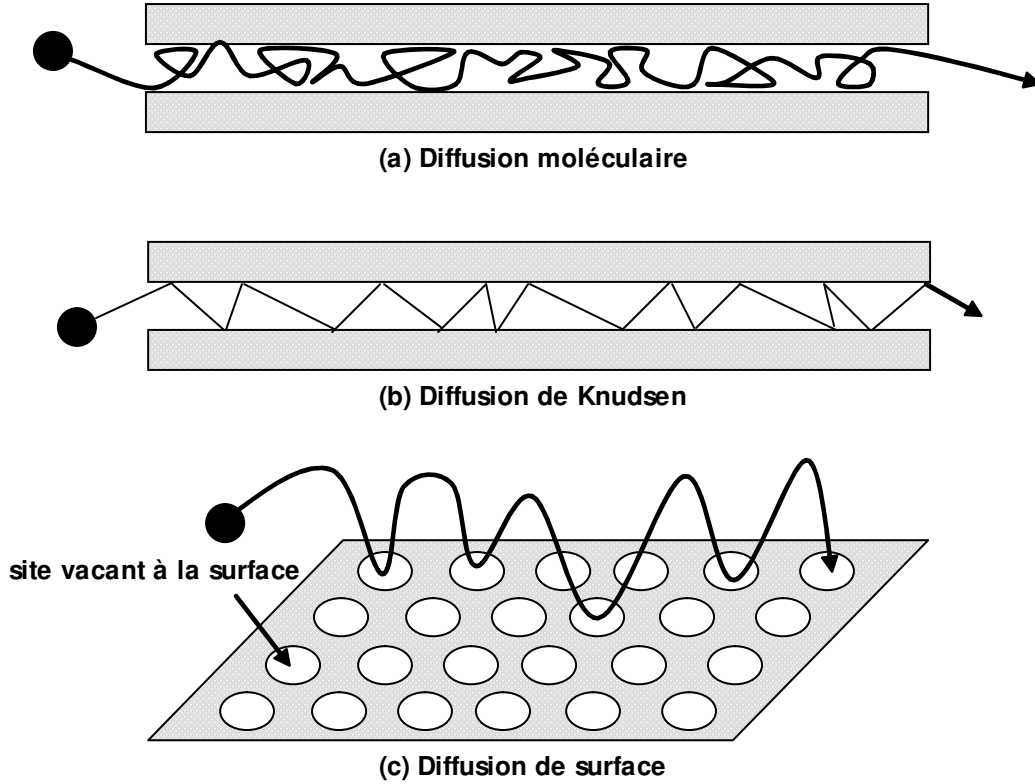


Figure 9: Les différents types de diffusion dans un milieu poreux d'après Krishna [23]

Le transport intra particulaire est assimilé à un phénomène de diffusion décrit par la première loi de Fick. Soient q la quantité adsorbée et r une longueur caractéristique du grain d'adsorbant, le flux de matière entrant dans le grain s'écrit :

$$J = -D_e \frac{\partial q}{\partial r} \quad (84)$$

La diffusivité effective D_e est reliée à la diffusivité dans les pores D_p par la relation :

$$D_e = \frac{\varepsilon_{\text{grain}} D_p}{\tau_p} \quad (85)$$

où $\varepsilon_{\text{grain}}$ et τ_p sont respectivement la porosité interne du grain et la tortuosité des pores. Cette dernière dépend de la particule d'adsorbant et prend généralement des valeurs comprises entre 4 et 6 pour des charbons actifs [48] [44]. Il est à noter que pour certains charbons des valeurs de τ_p allant jusqu'à 65 ont été rapportées [48].

Différents modèles sont utilisés pour estimer le coefficient de diffusion interne. Bien que ces modèles aient été établis pour des composés non adsorbables, ils sont largement utilisés pour estimer le coefficient de diffusion effectif des composés adsorbables.

Le terme de diffusion dans un pore cylindrique peut être exprimé en termes de diffusion moléculaire (D_m) et de diffusion en régime de Knudsen (D_k). C'est la formule de Bosanquet établie dans le cas d'une contre diffusion équimolaire, mais elle est utilisée dans d'autres cas avec une bonne approximation [44]. Cette formule est la suivante :

$$\frac{1}{D_p} = \frac{1}{D_k} + \frac{1}{D_m} \quad (86)$$

Dans le cas d'un pore cylindrique de diamètre d_p , la théorie cinétique des gaz permet de calculer la diffusivité de Knudsen selon :

$$D_k = \frac{d_{pores}}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (87)$$

Le diamètre des pores est déterminé par la relation :

$$r_p = 2 \frac{V_{pores}}{S_{pores}} \quad (88)$$

Plusieurs relations ont été proposées pour calculer la diffusivité moléculaire [31] [2]. Dans le cas d'un gaz à une pression inférieure à 10 atmosphères, le coefficient de diffusion moléculaire D_m^{AB} (m^2/s) d'une espèce A dans B peut être calculée par la relation de Fuller et al. [31] :

$$D_m^{AB} = \frac{10^{-7} T^{1.75}}{P \left((\sum v_A)^{1/3} + (\sum v_B)^{1/3} \right)^2} \sqrt{\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} \quad (89)$$

où T est la température en Kelvin, P la pression en atmosphères, M la masse molaire (g/mol) et v le volume de diffusion moléculaire (cm^3/mol).

Pour des particules sphériques, le phénomène de transport dans la particule d'adsorbant peut être représenté par l'expression :

$$\frac{\partial q}{\partial t}(r,t) = D_e \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial t} \right) \quad (90)$$

où r est la coordonnée radiale dans la particule.

La résolution de l'équation (90) à l'aide d'un développement en série de Fourier [48] aboutit, si on ne considère que le premier terme de la série, à une forme linéaire, connue sous le nom d'équation LDF (Linear Driving Force), qui est la suivante :

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{15D_e}{r_p^2} \left(q^* - \bar{q} \right) \quad (91)$$

où r_p est le rayon de la particule et q^* la concentration de la phase adsorbée dans le grain en équilibre avec la concentration de l'adsorbat dans la phase gaz. L'équation LDF a été formulée la première fois par Glueckauf et Coates.

Développée à l'origine pour des équilibres linéaires, le modèle LDF est souvent appliqué à des systèmes non linéaires dont le transfert externe est limitant ainsi que dans le

cas de diffusion poreuse ou de surface [31]. En outre, Jury [21] a montré que cette représentation est une bonne représentation pour des temps t vérifiant :

$$\frac{D_e t}{r_p^2} \geq 0,1$$

La simplicité du modèle L.D.F fait qu'il reste le plus utilisé pour la représentation et la modélisation cinétique de l'adsorption [38].

II. Mesure des équilibres d'adsorption monoconstituant

Il existe trois grandes familles de techniques pour la mesure des isothermes d'adsorption: méthodes gravimétriques, méthodes volumétriques et la mesure de fronts de percée.

II.1. Méthode gravimétrique

Cette méthode consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon d'adsorbant mis en contact avec le gaz à adsorber. Dans notre laboratoire, nous disposons d'une microbalance Rubotherm à suspension magnétique (Figure 10). Ainsi la masse est mesurée tout au long de l'adsorption sans aucune perturbation. La température dans la cellule de mesure est maintenue constante grâce à une enveloppe dans laquelle circule un fluide thermostaté. Une sonde se trouvant au centre de la cellule permet de mesurer la température. Une deuxième sonde permet de mesurer la pression totale dans la cellule de mesure.

Avant de procéder à la mesure de l'isotherme d'adsorption, l'échantillon est chauffé pendant 12h sous vide à 200 °C. Puis, il est pesé et introduit dans la cellule de mesure. Ensuite, la température dans la cellule est fixée à la température d'adsorption souhaitée grâce au système de la double enveloppe. A l'aide d'une pompe à vide, l'installation est tirée sous vide. On fait également une tare pour enlever la masse à vide de l'adsorbant ainsi que la masse de la suspension.

Le gaz à adsorber est ensuite introduit dans la colonne. La masse augmente au fur et à mesure que le gaz s'adsorbe. On attend que l'équilibre soit atteint, ce qui se traduit par l'atteinte asymptotique d'une masse constante. Le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre varie d'un adsorbant à un autre. La masse adsorbée et la pression finale constituent un point d'équilibre à la température considérée. On réintroduit alors du gaz pour mesurer un autre point.

II.1.1 Principe de fonctionnement de la microbalance

La microbalance Rubotherm permet une analyse gravimétrique d'un échantillon sous un environnement contrôlé (pression température, etc...).

Une suspension magnétique permet de relier l'échantillon à la balance sans contact au moyen d'un aimant permanent, une tige de suspension et un dispositif de découplage. Ainsi l'échantillon est maintenu en suspension libre à l'intérieur de la cellule de mesure.

Un contrôleur PID et un capteur de position fournissent une tension modulée à l'électro-aimant qui n'est autre qu'une bobine créant un champ magnétique variable. L'électro-aimant est directement relié à la microbalance.

Ainsi toute variation de la masse de l'échantillon modifie la position de l'aimant permanent induisant une variation de la tension fournie par le contrôleur PID. Ceci se traduit par une variation du champ magnétique créé par l'électro-aimant. La microbalance affiche alors la variation de la masse correspondante.

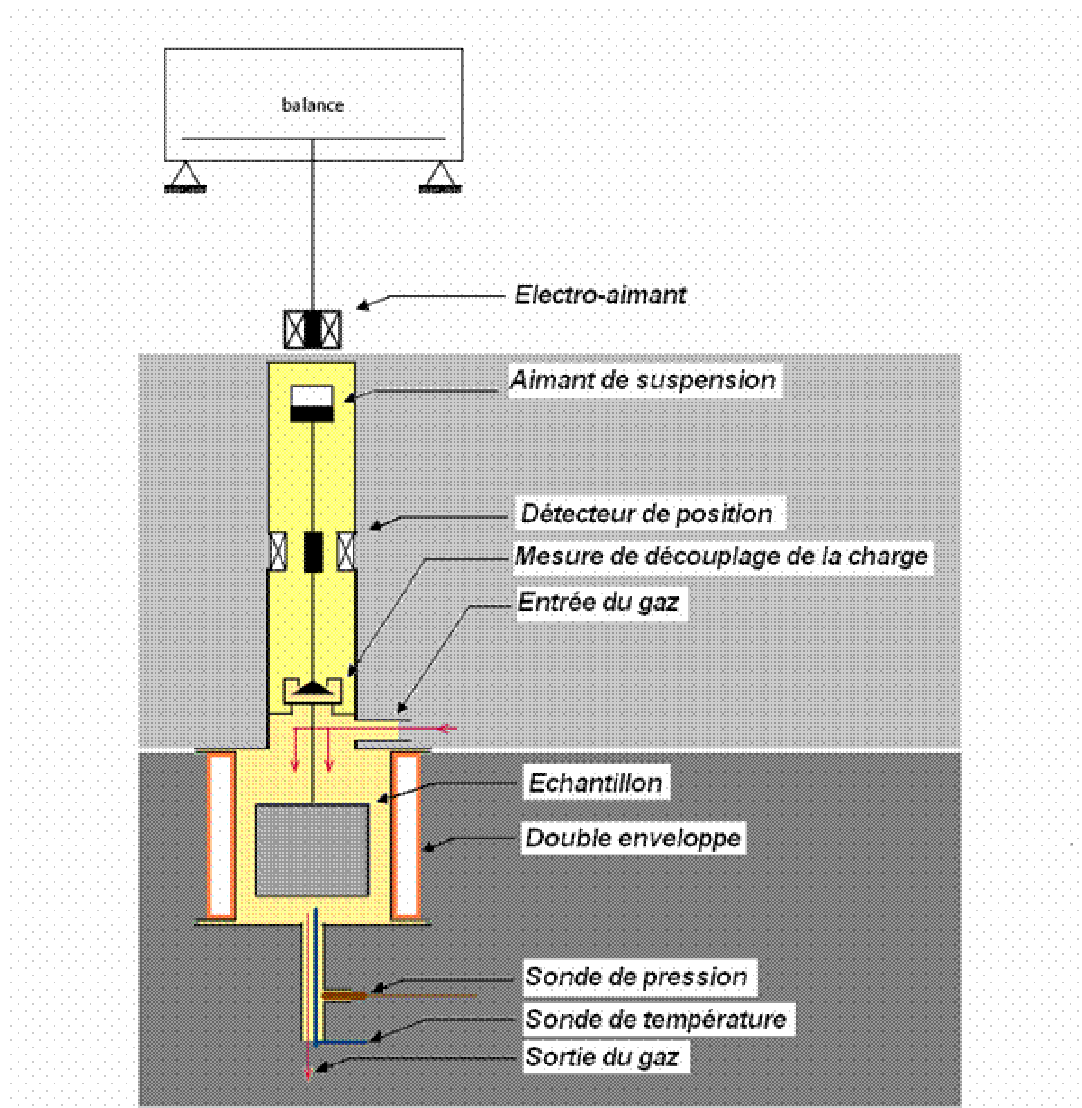


Figure 10 : Montage expérimental pour la mesure des équilibres d'adsorption

II.1.2 Traitement des données

La masse affichée par la microbalance est composée de plusieurs éléments :

- La masse à vide de l'adsorbant
- La masse de la suspension
- La masse de la phase adsorbée

Les deux premières peuvent être éliminées en faisant une tare avant chaque mesure de l'équilibre d'adsorption. Ainsi on n'en tiendra pas compte dans la suite des calculs.

Il est à noter que la masse affichée par la balance ne correspond pas exactement à la masse réelle de la matière à l'intérieur de la cellule de mesure. La différence entre la masse réelle et la masse affichée est due à la poussée d'Archimède.

II.1.3 Détermination de la contribution de la poussée d'Archimède

La poussée d'Archimède peut être évaluée de façon théorique ou expérimentale.

a) Évaluation théorique

Revenons sur la définition de la poussée d'Archimède.

Tout corps dans un fluide subit une force verticale, dirigée de bas en haut et égale au poids du volume de fluide déplacé ; cette force est appelée « poussée d'Archimède ».

A partir de cette définition, on peut écrire l'expression ci-dessous de cette force :

$$\pi = \rho_{\text{fluide}} \cdot V_{\text{solide}} \cdot g \quad (92)$$

La variation de la masse due à cette force est :

$$\Delta m = \rho_{\text{fluide}} \cdot V_{\text{solide}} = \rho_{\text{gaz}} \cdot (V_{\text{suspension}} + V_{\text{échantillon}} + V_{\text{phase adsorbée}}) \quad (93)$$

A des pressions inférieures à la pression critique du gaz, la poussée d'Archimède de la phase adsorbée peut être négligée devant les autres termes.

La masse volumique du gaz dépend des conditions opératoires (pression dans la cellule de mesure, température et composition du gaz). Dans certains cas, il est difficile de la déterminer avec beaucoup de précision. Dans notre cas, nous avons préféré mesurer expérimentalement la variation de masse induite par la poussée d'Archimède.

b) Évaluation expérimentale

La masse à vide de l'échantillon ainsi que de celle de la suspension sont des constantes. La variation de la masse affichée par la microbalance est due uniquement à la phase adsorbée et à la poussée d'Archimède. Pour réussir à mesurer cette dernière, il suffit de placer dans la cellule de mesure un échantillon de solide non adsorbant (billes de verre ou de métal) ayant les mêmes caractéristiques que le solide dont on veut déterminer la capacité d'adsorption (même diamètre que les grains de solide, même volume total).

En modifiant la pression de gaz dans la cellule de mesure, la masse de l'échantillon varie. Cette variation correspond à la poussée d'Archimède.

II.2. Méthode volumétrique

Cette méthode a été notamment utilisée par Le Van et al. [37] et de Kaul et al. [22]. Elle consiste à mettre en contact, dans un volume fermé, une quantité d'adsorbant avec un mélange gazeux de composition connue à une pression connue. Dans le cas d'un corps pur, on impose simplement une pression initiale de gaz dans la cellule de mesure. Ensuite, on mesure la variation de la pression et de la composition au cours du temps. Connaissant la pression et la composition initiales, le volume de la cellule ainsi que la masse de l'adsorbant et disposant de la mesure de la composition du mélange gazeux dans la cellule à l'équilibre ainsi que de sa pression totale, on peut déterminer la quantité de chaque gaz qui s'est adsorbée sur le solide.

II.3. Méthodes des fronts de percée

Cette méthode consiste à mesurer, à température constante, des fronts de percée du corps à étudier sur un lit fixe d'adsorbant. Un mélange gaz inerte/gaz à étudier est introduit dans la colonne. Avant son introduction, le lit est régénéré pour récupérer la totalité de sa capacité intrinsèque d'adsorption. Le mélange gazeux est récupéré en sortie de la colonne. Son débit est mesuré et sa composition déterminée.

Il existe deux variables indépendantes pour la mesure d'un front de percée d'adsorption : la pression totale des deux composés à l'entrée (somme des deux pressions partielles) et la composition du mélange. Au cours de cette étude, la pression totale est imposée. C'est celle d'une fumée en post-combustion, soit la pression atmosphérique. Ainsi, la variable qui reste à étudier est la composition.

La Figure 11 schématise le calcul d'un équilibre à partir d'un front de percée. La partie hachurée correspond à la quantité adsorbée.

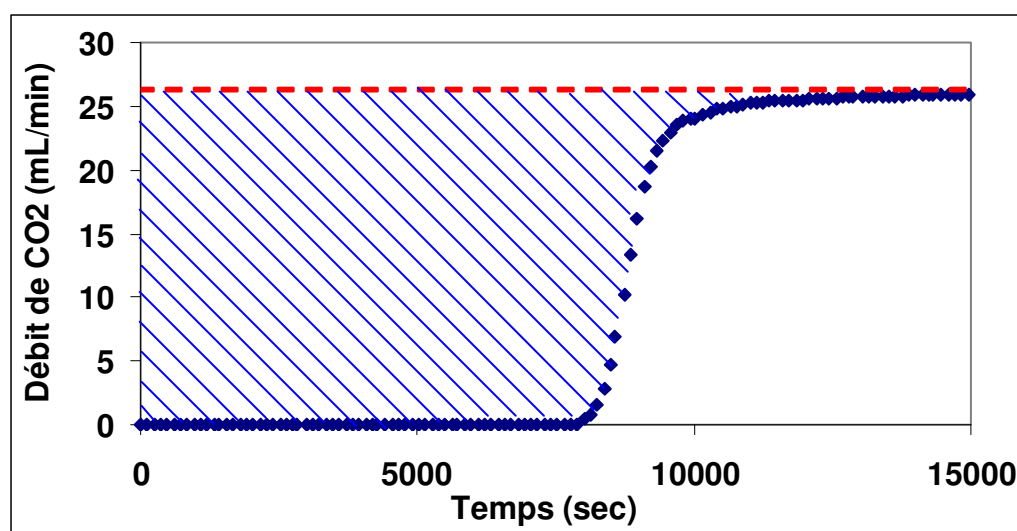


Figure 11 : *Front de CO₂ en sortie de la colonne d'adsorption*

L'étape d'adsorption est arrêtée quand la composition et le débit de gaz en sortie de la colonne sont identiques à ceux de l'alimentation. Il est également important de noter que l'adsorption n'est pas isotherme. Elle s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Ceci peut

se traduire par un étalement du front d'adsorption. Il faut attendre que la température de l'adsorbant baisse avant d'arrêter l'adsorption.

Quand l'adsorbant est complètement saturé et sa température stabilisée, l'étape d'adsorption est arrêtée. Ensuite un bilan de matière sur le composé adsorbable est effectué permettant d'estimer le volume de gaz adsorbé. Dans ce bilan, il faut tenir compte du volume interstitiel. Il s'écrit :

$$V_{\text{adsorbé}} = V_{\text{introduit}} - V_{\text{interstitiel}} - V_{\text{récupéré}} \quad (94)$$

$$\text{où } V_{\text{introduit}} = Q * t \quad (95)$$

avec Q étant le débit de gaz adsorbable et t la durée de l'adsorption.

Le volume de gaz récupéré en sortie de la colonne, ou non adsorbé, est calculé à partir de l'intégrale sous la courbe de la Figure 11. Cette intégrale peut également être écrite :

$$V_{\text{récupéré}} = \int_0^t Q(t) dt \quad (96)$$

Généralement, il est délicat d'évaluer avec précision le volume interstitiel, le volume de la tuyauterie ainsi que tous les volumes morts à différents endroits de l'installation. Dans le cas de notre installation, l'ensemble du volume interstitiel et des volumes de tuyauterie ne dépasse pas 2 % du volume total de gaz qui pourrait s'adsorber sur le solide présent dans la colonne (zéolite 5A) dans les conditions de l'adsorption. Par conséquent, il sera négligé.

III. Résultats de l'étude expérimentale

Il y a deux volets dans cette partie du travail: constituer une base de données expérimentale à partir des données de la littérature et la compléter par des mesures au laboratoire.

Il convient d'avoir des données non seulement sur le CO₂ mais aussi sur N₂ qui entre en compétition pour l'adsorption. Plusieurs isothermes d'adsorption ont été mesurées au laboratoire par la méthode gravimétrique sur différents matériaux (charbons actifs, tamis moléculaires, zéolites...).

D'autres adsorbants chimiques (silices hybrides greffées) devaient être fournis par le LIMSAG. Ces adsorbants se présentent sous forme d'une fine poudre blanche. Or les matériaux adsorbants, pour être mis en œuvre à grande échelle, doivent être sous une forme de taille caractéristique de l'ordre du mm de façon à ce que l'on puisse percoler la fumée au travers avec une perte de charge raisonnable (quelque centaines de mbar) c'est-à-dire avec un ventilateur et non un compresseur (rappelons les volumes très importants à traiter, de l'ordre du Mm³/h). Il convient donc d'abord de rechercher une mise en œuvre de ces poudres adaptée à une désorption électrothermique. La mise en forme de l'adsorbant et sa caractérisation seront présentées plus loin dans cette partie.

L'ensemble des données d'adsorption regroupées servira à choisir un adsorbant performant adapté au traitement du gaz carbonique dans les fumées de post-combustion.

III.1. Données de la littérature

La cinétique d'adsorption et la capacité de différents adsorbants ont été très étudiées depuis le début des années 1950. Dans la plupart des cas, les études ont été limitées aux faibles températures (273-400K) et aux faibles pressions partielles (0-1bar). La plupart des données publiées correspondent à des isothermes de corps purs. On dispose de très peu de données d'adsorption de mélanges multiconstituants qui correspondent plus à la réalité industrielle. La capture du CO₂ ne cesse de susciter un intérêt croissant. Ainsi depuis quelques années, on assiste au développement de nombreux adsorbants. Parmi les différents adsorbants étudiés pour la capture du CO₂ on pourrait citer certains oxydes de métaux (CaO et MgO), des alumines, des charbons actifs, des zéolites (4A, 5A, CrA, CrY, RhA) [45].

Dans leur livre, *Adsorption Equilibrium Data Handbook*, D. P. Valenzuela et A. L. Myers [47] donnent plus de 200 isothermes d'adsorption de gaz purs et de mélanges binaires ainsi que des isothermes de mélanges binaires liquides. Ils se sont intéressés en particulier à des adsorptions physiques. Il s'agit d'un ouvrage très complet qui regroupe des isothermes d'adsorption ayant été mesurées dans différents laboratoires pendant plus de 30 ans. Il fournit, non seulement les isothermes d'adsorption, mais aussi les paramètres des équations de Thoth et UNILAN qui leur correspondent. La plupart des adsorbants sont des charbons actifs sous différentes formes et différentes granulométries avec des surfaces spécifiques variant entre 500 m²/g et 1200 m²/g.

En plus des isothermes de CO₂, l'ouvrage fournit des isothermes de N₂ à différentes températures. Un exemple d'isothermes de CO₂ et N₂ est donné par la Figure 12.

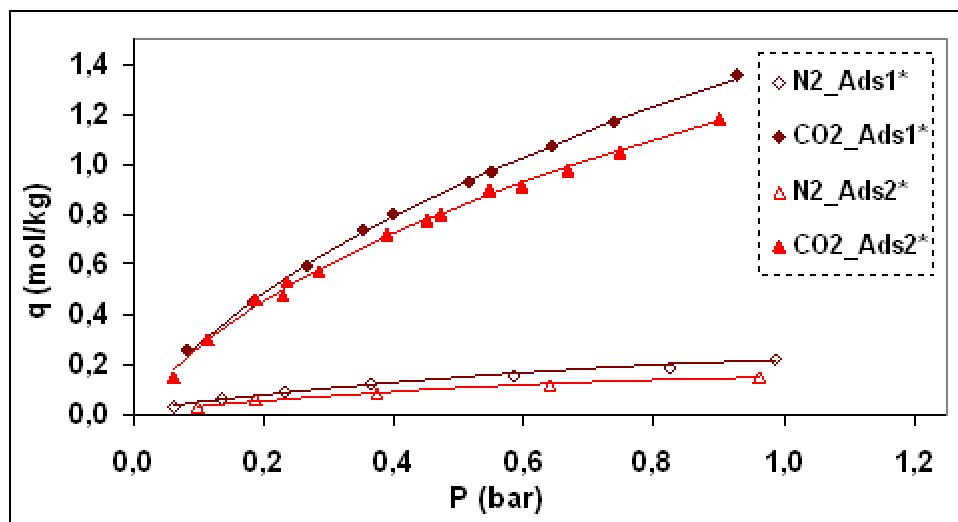


Figure 12 : Isothermes de CO₂ et N₂ sur des charbons actifs à 40 °C
(symboles : données expérimentale ; lignes : isothermes de Thoth) [47]
(*Ads1 : Charbon actif (BLP) 1050-1150 m²/g [21] ; *Ads2 : Charbon actif (ASC) imprégné 800-850 m²/g [21])

Kuro-Oka et al. [24], Meredith et al. [28] et Ritter et al. [35] ont beaucoup travaillé sur la caractérisation de certains charbons actifs. Certains charbons imprégnés en ions métalliques

ont également été utilisés depuis les années 1960 et ce notamment par Meredith et al [28]. Certaines de leurs données sont reportées sur la Figure 13.

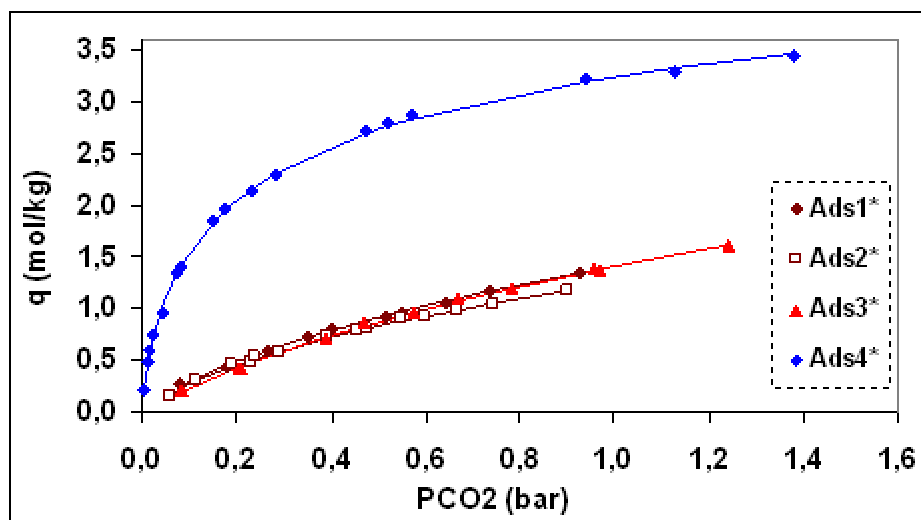


Figure 13 : *Comparaison de la capacité d'adsorption de différents adsorbants à 40 °C (Symboles : données expérimentales ; lignes : isothermes de Toth) [21]*

(*Ads1 : Charbon actif (BLP) 1050-1150 Sq m/g [21] ; *Ads2 : Charbon actif (ASC) imprégné 800-850 Sq m/g [21] ; *Ads3 : Charbon actif (NUXIT-AL) ; *Ads4 : Zéolite (13 X))

D'autres, comme Lee J. S. et Kim J.-T. [26] ont utilisé différentes zéolites (Zéolite 13 X, Zéocarbène). La Figure 14 regroupe certains de leurs résultats.

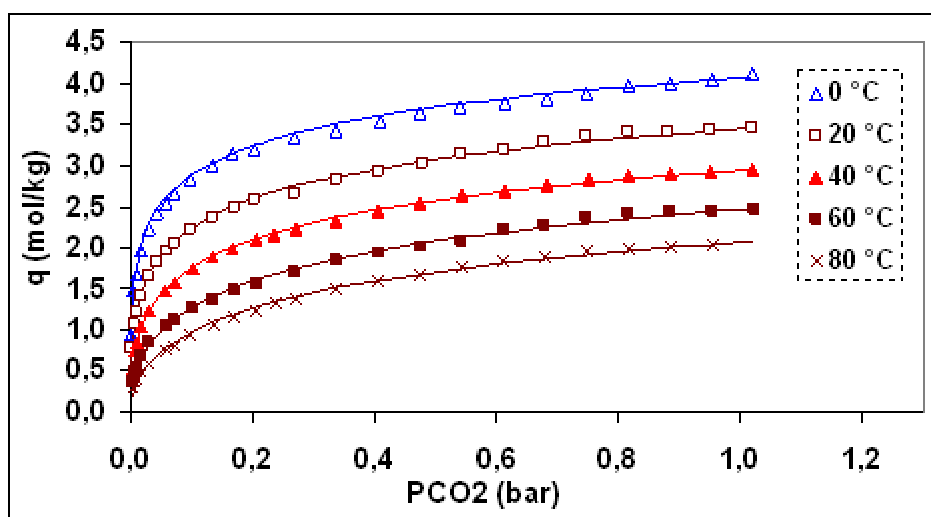


Figure 14 : *Exemple d'isothermes d'adsorption de CO2 sur zéolite 13 X [26] (Symboles : données expérimentales ; lignes : isothermes de Toth)*

Les données de la littérature seront regroupées dans une base de données qui servira dans un premier temps d'outil de comparaison et de choix d'un adsorbant performant et dans

un second temps d'un outil de modélisation d'un procédé d'adsorption à régénération électrothermique.

Bien que nous n'ayons pas cité dans cette partie l'ensemble des auteurs ayant travaillé sur la caractérisation d'adsorbants pour la capture du dioxyde de carbone, la base de données que nous avons constituée est assez complète. Suite à cette étude, il nous est possible d'affirmer que les zéolites restent de loin les adsorbants ayant les meilleures capacités d'adsorption pour les faibles pressions partielles de CO_2 . Leur capacité peut être quatre à cinq fois supérieure à celle des charbons actifs [46]. Ces derniers ont généralement des capacités comparables qui sont pour la plupart en dessous de 10% de la masse de l'adsorbant à 0,1bar. Les zéolites semblent également être plus sélectives que les charbons actifs. Grâce à leur structure et leur chimie assez particulières, elles auraient des propriétés d'adsorption assez unique [49].

III.2. Résultats expérimentaux

III.2.1 Matériaux du LIMSAG

a) Nature de l'adsorbant

L'adsorbant du LIMSAG se présente sous forme d'une très fine poudre blanche. Il s'agit d'un adsorbant chimique obtenu à partir du greffage de groupements amines sur des supports de silices hybrides. Sa capacité d'adsorption, mesurée par le LIMSAG, est donnée par la Figure 15.

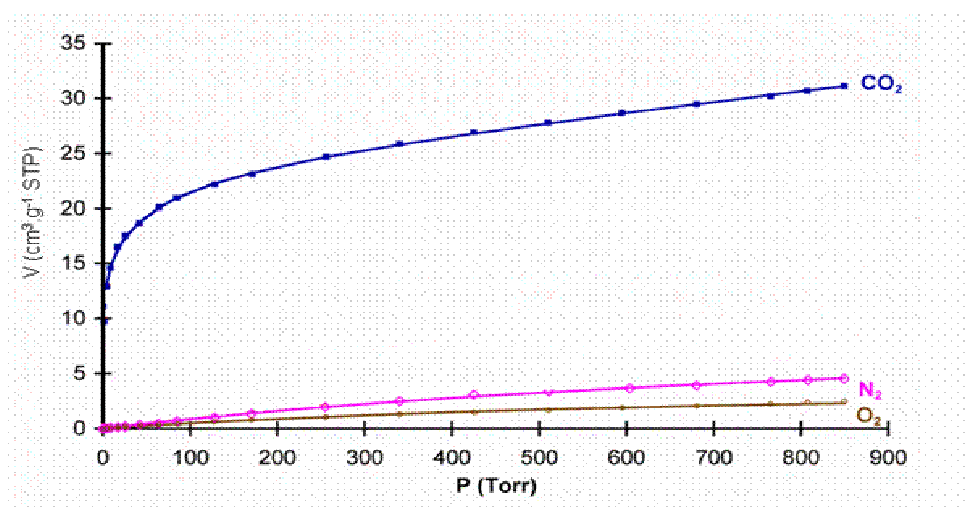


Figure 15 : Isothermes d'adsorption à 25 °C de CO_2 , N_2 et O_2 sur le matériau du LIMSAG (SAMMS-EN-SBA-15)

La capacité d'adsorption de ce matériau à 0,13 bar et 25 °C est d'environ 1 mole par kg. Elle est comparable à celle d'un charbon actif. Par contre, elle est beaucoup plus faible que celle d'une zéolite.

b) Mise en forme du matériau

La mise en œuvre d'une poudre dans une colonne d'adsorption est inenvisageable car la perte de charge est trop importante ; en effet, il faudrait soit faire passer des débits très faibles, soit utiliser une hauteur de lit très faible, donc peu de capacité totale. Tous les adsorbants commerciaux fabriqués en poudre sont ensuite agglomérés en grains (0,5 à 3 mm) à l'aide d'un liant.

Ainsi nous avons imaginé de disperser le matériau dans un polymère très perméable au CO₂ : le PDMS. Ce polymère n'étant pas conducteur électrique, il faut pour la désorption apporter la chaleur indirectement. Nous avons choisi une tige métallique enrobée de polymère. Ainsi toute la chaleur dégagée dans la tige est nécessairement transmise au polymère sans perte. Le lit adsorbant serait constitué d'un assemblage de tiges (plusieurs géométries différentes possibles).

En attente du matériau du LIMSAG, nous avons d'abord conçu et mis au point la méthode en utilisant un matériau adsorbant classique : du charbon actif, Norit, en poudre. La fabrication mise au point au laboratoire permet de revêtir une tige en acier du composite PDMS-Charbon par polymérisation directe autour de la tige.

c) Fabrication et caractérisation du matériau composite

Le Polydiméthylsiloxane (PDMS) appelé communément caoutchouc silicone est un des élastomères les plus perméables connus. Le PDMS que nous avons utilisé pour la synthèse de nos matériaux composites est une silicone RHODORSIL RTV 141. Il est obtenu à partir de la réaction entre deux oligomères A et B fabriqués par Rhodia.

Pour synthétiser le nouvel adsorbant, le Norit est régénéré à l'étuve à 200 °C sous vide pendant 24 heures. Dans un premier temps, il est mélangé à l'oligomère A. Pour réduire la viscosité du mélange, on utilise du chloroforme qui sert de solvant. Après homogénéisation par agitation pendant une heure, l'oligomère B est introduit. Les oligomères A et B sont introduits dans des proportions respectives de 80 et 20% de la masse totale du polymère. Le matériau composite est préparé à différents pourcentages massiques de charbon actif (50, 60 et 70 %).

La réaction de polymérisation a lieu à partir de 60 °C. La cinétique de réaction et les propriétés du matériau composite dépendent à la fois de la température et de la vitesse de chauffage. Ainsi à 60 °C et en chauffant le mélange à l'étuve sous vide, la réaction dure 10 heures. Le solvant s'évapore très lentement et le matériau obtenu est très compact. Sa porosité est très faible. En introduisant plus de solvant dans le mélange réactionnel et en chauffant à 100 °C à l'étuve, le matériau obtenu présente des cavités plus grandes dues au dégazage du chloroforme. Un chauffage rapide à 250 °C sur plaque chauffante permet d'obtenir un solide très poreux. Le dégazage très rapide du solvant donne une structure spongieuse avec des cavités intérieures et des petits orifices en surface. La capacité d'adsorption du matériau ainsi obtenu a été mesurée par la méthode gravimétrique. Les isothermes d'adsorption sont données par la Figure 16.

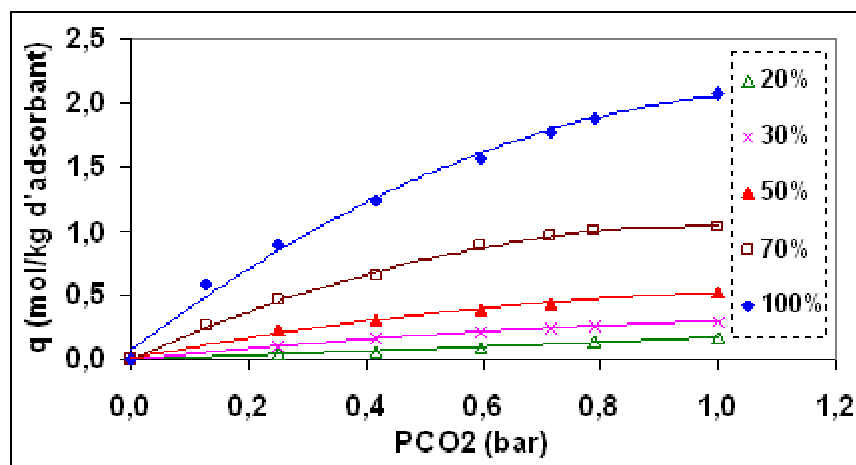


Figure 16 : Isothermes d'adsorption du CO₂ sur du matériau composite (PDMS-Norit) à 25 °C (% massique en Norit ; 100 % = Norit pur)

La Figure 16 montre une augmentation de la capacité d'adsorption du nouveau matériau composite avec le taux de charge en charbon. On observe cependant une perte de plus de 50 % par rapport à la capacité intrinsèque du NORIT. Cette perte de la capacité d'adsorption du charbon actif est plus nette sur la Figure 17 qui donne la quantité adsorbée reportée à la masse de charbon contenu dans la matrice polymère.

On a montré par ailleurs que la perte de la capacité de l'adsorbant est d'autant plus importante que les particules sont de tailles homogènes et petites.

Cette diminution de la capacité d'adsorption, est sans doute due au recouvrement de la surface de l'adsorbant et à l'occupation du volume poreux par des chaînes de polymère. Ainsi l'accès des molécules de gaz aux sites d'adsorption est plus difficile.

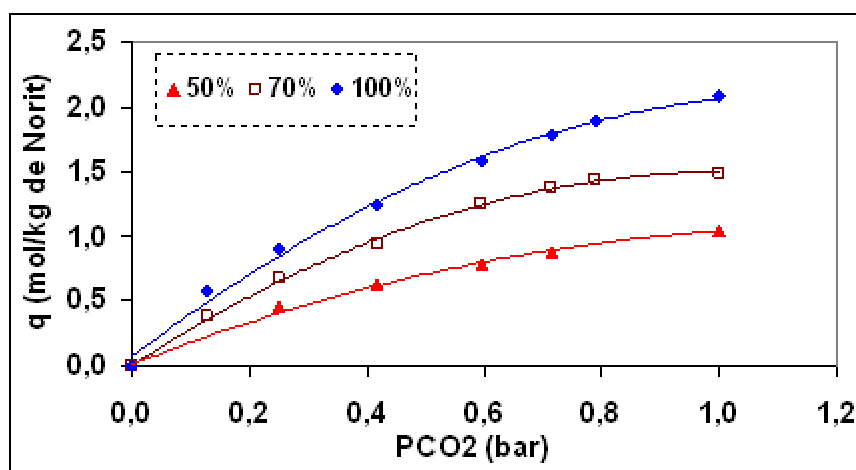


Figure 17 : Capacité d'adsorption du matériau composite (PDMS-NORIT R2030) à 25 °C rapportée à la masse de charbon actif contenue dans le matériau

Pour remédier à ce problème de perte de la capacité d'adsorption du Norit, les sites d'adsorption ont été protégés avant de préparer le mélange charbon-monomères. La solution

consiste à saturer les pores du charbon en vapeur d'eau déminéralisée en le plaçant pendant une dizaine d'heures dans une atmosphère saturée en vapeur.

L'eau a été retenue pour deux principales raisons. La première étant sa faible solubilité dans le PDMS. Ainsi, au cours de la préparation du mélange réactionnel, les monomères ne pourront pas accéder aux pores qui seront par conséquent protégés. La deuxième raison est liée à la température de la réaction. En effet, à partir de 120 °C et pour un chauffage rapide, la réaction de polymérisation est quasiment instantanée. L'évaporation de l'eau a lieu en même temps que la formation du polymère et donc la solidification de la matrice. En quittant les pores, l'eau empêche le polymère d'y accéder et crée de petites cavités dans la matrice solide qui permettront par la suite au CO₂ d'accéder plus facilement au charbon.

La méthode de chauffage est très importante dans ce cas. Le chauffage à l'étuve est très lent. Le polymère a le temps de diffuser dans les pores. En plus, le dégazage du solvant se fait très lentement entraînant la formation d'un matériau très compact et peu poreux. Un chauffage à l'aide d'une plaque chauffante s'avère plus adéquat dans ce cas. Cependant, bien que le chauffage soit très rapide, les essais réalisés n'ont pas permis de récupérer la totalité de la capacité intrinsèque du charbon. En effet, le chauffage se fait à la surface du matériau. Ainsi le polymère se forme en premier à la surface externe piégeant ainsi l'eau se trouvant dans les couches internes de la matrice.

Un meilleur système de chauffage permettrait de chauffer rapidement le mélange réactionnel uniformément de l'intérieur.

Le matériau que nous souhaitons synthétiser sera utilisé par la suite dans un procédé d'adsorption à régénération électrothermique. S'agissant d'un matériau isolant électrique, il va falloir procéder à un chauffage indirect en introduisant un conducteur électrique qui soit en contact avec l'adsorbant dans la colonne d'adsorption. Ceci nous a mené à réfléchir à une méthode qui permettrait de synthétiser directement le nouveau matériau composite sous une forme adaptée au procédé d'adsorption.

La solution retenue consiste à introduire le mélange réactionnel dans une pipette en verre. Une tige en inox est ensuite placée au centre de la pipette. Elle est en contact direct avec le mélange NORIT-oligomères. Ensuite, on fait passer un courant électrique de 15 A à travers la tige. Sa température augmente jusqu'à 200 °C en quelques secondes. En s'échappant, le chloroforme et l'eau créent des cavités de très petite taille. Cette méthode a l'avantage de permettre un chauffage uniforme au centre du matériau. Elle permet d'avoir une distribution uniforme du charbon dans la matrice solide ainsi qu'une distribution uniforme des cavités. Le diamètre extérieur du matériau est également parfaitement maîtrisé.

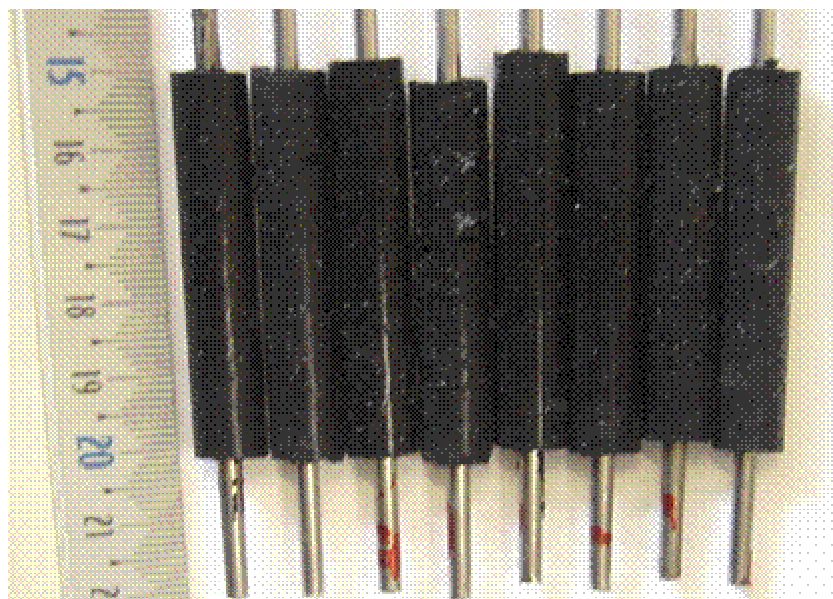


Figure 18 : *Tiges métalliques recouvertes de PDMS chargé en Norit*

Pour vérifier l'efficacité de la nouvelle méthode de synthèse, la capacité d'adsorption du nouveau matériau obtenu en chargeant le Norit avec de la vapeur d'eau a été mesurée et comparée à celle du matériau obtenu avec du charbon actif non traité.

La Figure 19 montre bien que la nouvelle méthode de préparation permet de récupérer la totalité de la capacité intrinsèque du charbon actif à partir d'un taux de charge de 70 % en masse. La matrice solide adhère très bien à la surface de la tige d'inox. Ceci améliore le transfert de chaleur de la tige vers l'adsorbant. Le chauffage ayant lieu par le centre, la température dans le matériau sera plus homogène. De plus, au cours de l'étape de régénération le transfert de matière dans l'adsorbant se fera dans le même sens que le transfert de chaleur.

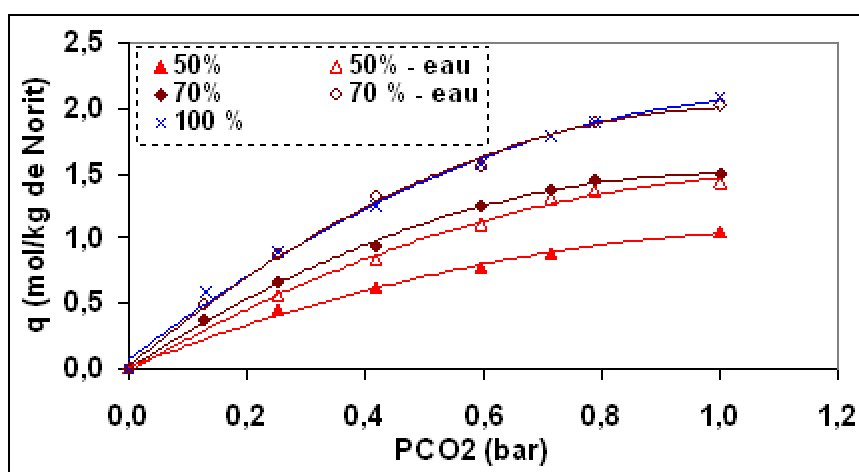


Figure 19 : *Capacité d'adsorption du matériau composite (PDMS-NORIT R2030) à 25 °C avant et après traitement à la vapeur d'eau*

III.2.2 Adsorbants commerciaux

Les adsorbants qui ont été caractérisés et comparés sont un charbon actif (Norit R2030), un tamis moléculaire carboné (CMS 5A : Carbon Molecular Sieve) et trois zéolites (5A et 13X sous formes de billes de 2 mm de diamètre et 13 X sous forme de pellets de 3,2 mm de longueur et 2 mm de diamètre). La comparaison des différents adsorbants est basée uniquement sur leur capacité d'adsorption du dioxyde de carbone.

a) Procédure expérimentale

Avant de procéder à la mesure des isothermes d'adsorption, l'échantillon à caractériser est régénéré à 200 °C et sous vide pendant 12h. Ensuite, il est pesé et placé dans la cellule de mesure. La masse des échantillons est de 1 gramme pour les charbons actifs et de 3 grammes pour les zéolites.

Une fois l'échantillon placé dans la cellule de mesure, un vide est créé et maintenu pendant une heure. Ensuite, le dioxyde de carbone est introduit dans la cellule de mesure à différentes pressions. La pression de CO₂ n'est modifiée que lorsque l'équilibre est atteint.

b) Données de l'adsorption

➤ Les charbons actifs

Dans un premier temps, les capacités de 2 charbons, dans les conditions de l'adsorption, ont été comparées. La Figure 20 montre les capacités du Norit et du CMS 5A à 25 °C.

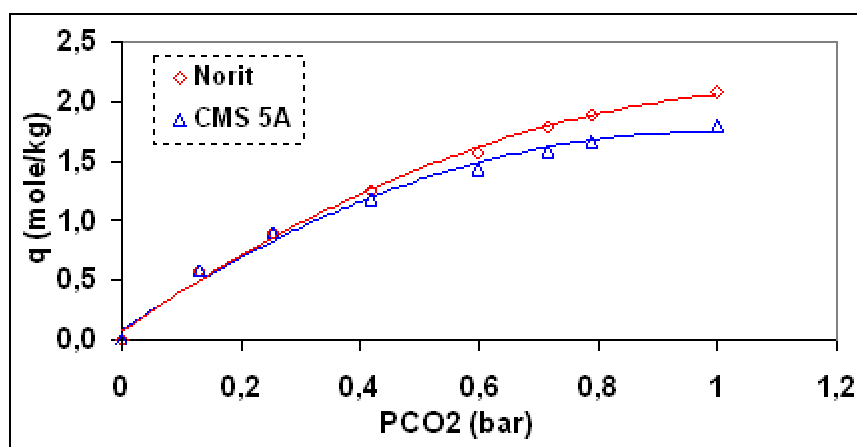


Figure 20 : Comparaison des capacités d'adsorption du Norit et du CMS 5A à 25 °C

Le Norit et le CMS 5A semblent avoir des capacités d'adsorption assez comparables à basse pression. L'isotherme d'adsorption du CO₂ sur le CMS 5A tend néanmoins vers une valeur maximale pour des pressions supérieures à 1 bar ce qui n'est pas le cas pour celle sur le Norit. Pour la suite de cette étude, seul le Norit sera comparé aux zéolites. Sa capacité d'adsorption à différentes températures a été mesurée avec la méthode gravimétrique et est reportée sur la Figure 21.

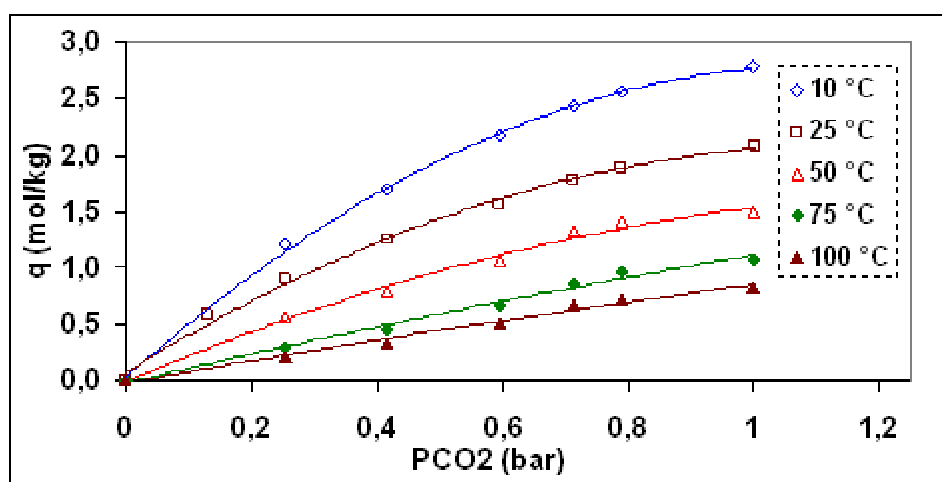


Figure 21 : Isothermes d'adsorption de CO_2 sur du Norit R2030

Comme le montre la Figure 21, la capacité d'adsorption du Norit ne dépasse pas 0,6 mole/kg à 25 °C et à 0,13 bar. Il est également très intéressant de noter que la capacité d'adsorption de ce charbon à 100 °C et 1 bar est supérieure à celle à 25 °C et 0,13 bar. Dans le cas, d'un procédé ESA où le charbon est régénéré par simple chauffage, le taux de récupération du dioxyde de carbone adsorbé serait nul ou quasiment nul. Ce point sera détaillé davantage plus loin dans ce chapitre, quand le Norit sera comparé aux zéolites.

➤ Les zéolites

Les capacités d'adsorption des trois zéolites ont été mesurées à différentes températures. Les isothermes d'adsorption obtenues sont reportées sur les Figures 22, 23 et 24.

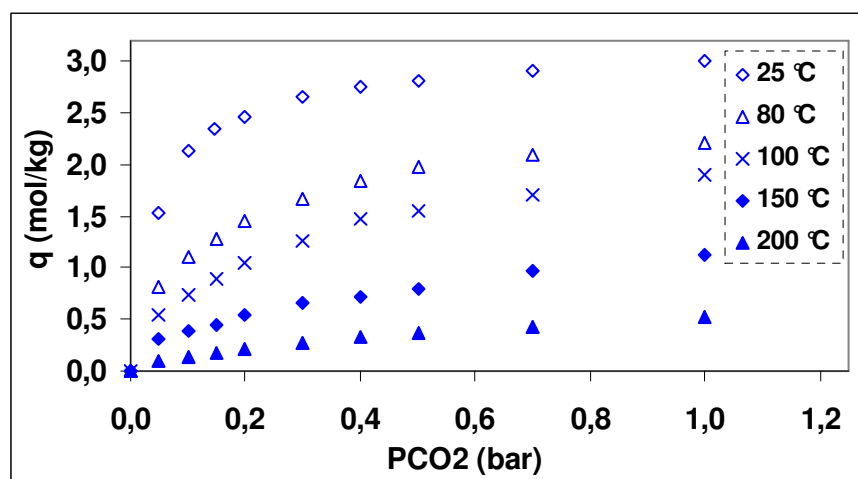


Figure 22 : Isothermes d'adsorption du CO_2 sur la zéolite 5A

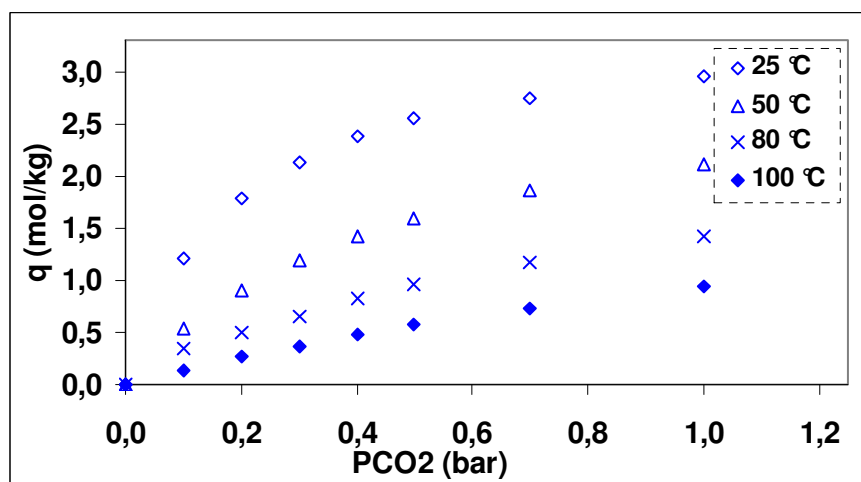


Figure 23 : Isothermes d'adsorption du CO_2 sur la zéolite 13 X sous en grains

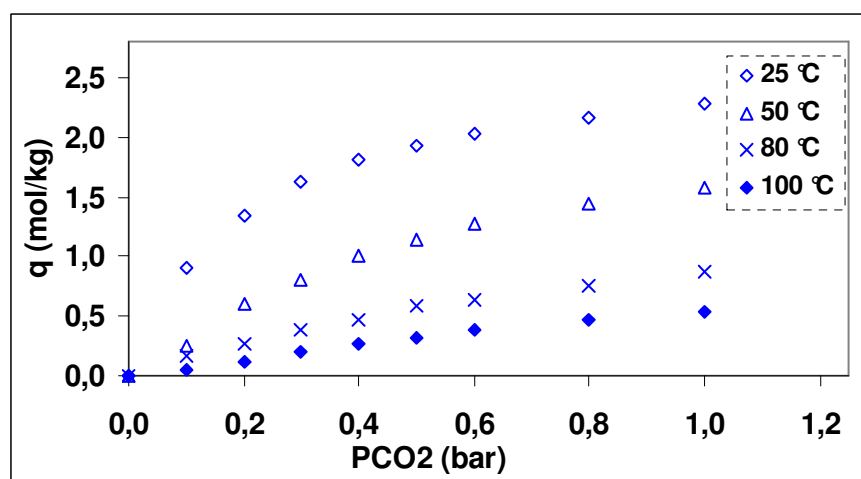


Figure 24 : Isothermes d'adsorption du CO_2 sur la zéolite 13 X en pellets

On note que contrairement aux deux zéolites 13 X, l'isotherme d'adsorption sur la zéolite 5A à 25 °C est plus courbée pour les faibles pressions partielles de CO_2 . Ainsi, à 0,2 bar, on dépasse 82 % de la capacité maximale de la zéolite à 25 °C.

Les isothermes d'adsorption sur les deux zéolites 13 X tendent vers une forme linéaire à haute température.

Les trois zéolites seront comparées d'une part entre elles et d'autre part au Norit plus loin dans ce chapitre.

III.2.3 Modélisation des isothermes d'adsorption

Pour modéliser les isothermes d'adsorption sur le Norit et sur les trois zéolites, plusieurs équations ont été utilisées. Celles qui décrivent le mieux les données expérimentales sont l'équation de Langmuir et celle de Freundlich. L'équation de Henry permet aussi de bien décrire les données d'adsorption sur le Norit à haute température.

a) Isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich est une des équations empiriques les plus anciennes qui ont été utilisées pour décrire les données d'équilibre d'adsorption. Elle est donnée par l'expression :

$$q = KP^{1/n}$$

$$\text{D'où } \ln(q) = \ln(K) + \frac{\ln(P)}{n}$$

Pour ajuster les paramètres de cette équation, on trace $\ln(q)$ en fonction de $\ln(P)$. K et n sont respectivement obtenus à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente.

On notera que le paramètre n est souvent supérieur à 1. La non linéarité de l'isotherme augmente avec n.

b) Isotherme de Langmuir

L'équation de Langmuir est la plus simple parmi toutes les autres équations pour décrire les équilibres d'adsorption. Elle s'écrit :

$$q = \frac{q_m KP}{1 + KP} \quad (97)$$

où P est la pression du dioxyde dans la phase gaz en équilibre avec la phase adsorbée.

L'équation (97) peut également être écrite sous la forme :

$$\frac{P}{q} = \frac{1}{q_m K} + \frac{P}{q_m} \quad (98)$$

En traçant $\frac{P}{q}$ en fonction P, il est possible de déduire les paramètres q_m et K, respectivement de l'ordonnée à l'origine et de la pente.

c) Résultats de la modélisation

➤ *Le Norit*

- Paramètres de l'équation de Freundlich

Les valeurs des paramètres de Freundlich pour le Norit R2030 sont regroupées dans le Tableau 2.

		Paramètre		
Température		K	n	
10 °C		2,922	1,605	
25 °C		2,163	1,575	
50 °C		1,603	1,316	
75 °C		1,153	0,996	
100 °C		0,885	0,964	

Tableau 2 : Paramètres de l'équation de Freundlich pour les 3 zéolites étudiées

On note que les deux paramètres de Freundlich sont décroissants avec la température. Le paramètre n tend vers 1 quand la température augmente. Ceci correspond à une isotherme linéaire. Pour $n = 1$, l'isotherme de Freundlich est la même que celle de Henry. Alors qu'il n'y a pas une loi classique pour décrire les variations de n en fonction de la température, le paramètre K varie selon une loi exponentielle ($K = 2,21 \times 10^{-2} \exp\left(\frac{1376}{T}\right)$).

Les isothermes d'adsorption de Freundlich sont reportées sur la Figure 25.

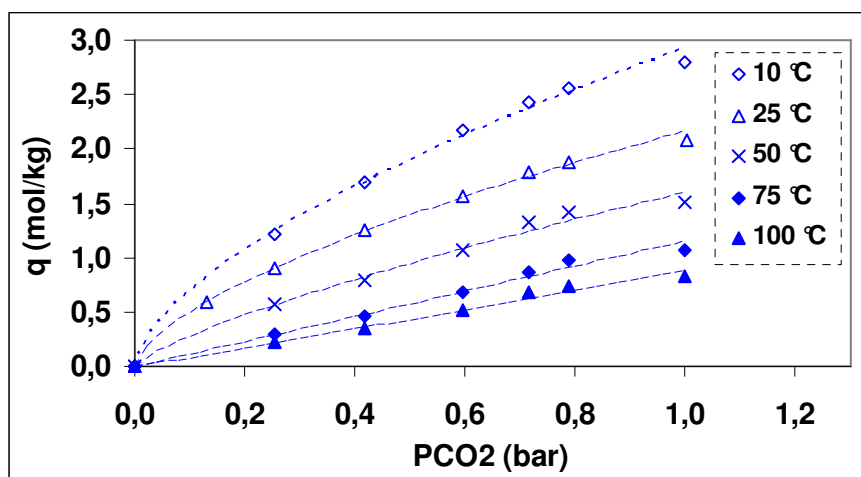


Figure 25 : Isothermes d'adsorption de CO₂ sur Norit R2030
(Symboles : données expérimentales lignes : isothermes de Freundlich)

L'équation de Freundlich permet de bien décrire les données d'adsorption sur le Norit principalement pour les faibles pressions partielles de dioxyde de carbone.

Pour les pressions partielles élevées (> 1 bar), l'équation de Freundlich surestime les données d'adsorption.

- Paramètres de l'équation de Langmuir

L'isotherme de Langmuir décrit bien les données d'adsorption du dioxyde de carbone sur le Norit pour les températures inférieures ou égales à 50 °C.

Au dessus de 50 °C, les isothermes de CO₂ tendent vers des isothermes linéaires. Elles sont mieux décrites avec la loi de Henry.

Les valeurs des paramètres de l'équation de Langmuir sont données dans le Tableau 3.

		Paramètre		
Température		q _m	K	
10 °C		5,131	1,223	
25 °C		3,095	1,760	
50 °C		3,802	0,682	

Tableau 3 : Paramètres de l'équation de Langmuir pour le Norit

On note que les variations des paramètres de Langmuir avec la température ne sont pas régulières.

Le Tableau 4 regroupe les valeurs de la constante de Henry pour les températures supérieures à 50 °C.

Température		Constante de Henry
75 °C		1,148
100 °C		0,872

Tableau 4 : Constante de Henry pour le Norit à $T > 50$ °C

Les isothermes de Langmuir et celles de Henry sont reportées sur la Figure 26.

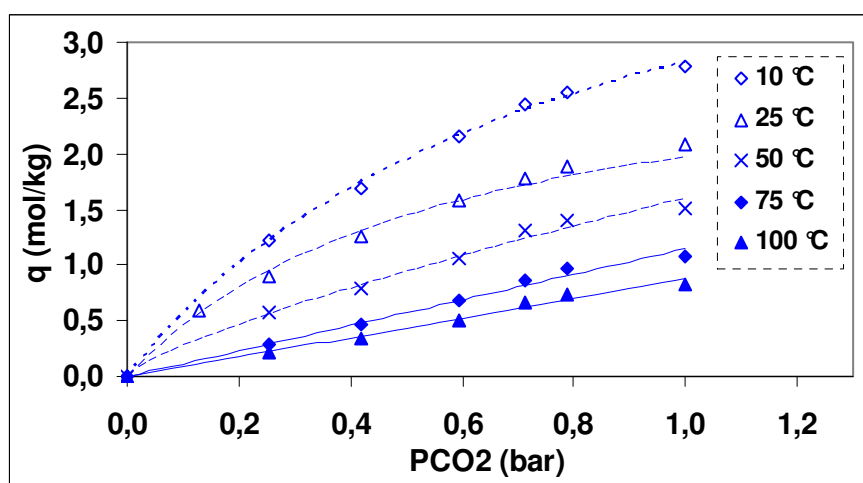


Figure 26 : Isothermes d'adsorption de CO₂ sur Norit R2030
(Symboles : données expérimentales ; lignes discontinues : isothermes de Langmuir ; lignes continues : isothermes de Henry)

Pour les températures inférieures à 50 °C, l'isotherme de Langmuir décrit bien les équilibres d'adsorption pour les faibles pressions partielles. Pour les pressions élevées (> 0,6 bar), l'écart augmente entre les données expérimentales et celles calculées à partir de l'isotherme de Langmuir, en particulier pour les isothermes à 25 et 50 °C.

On vérifie de nouveau que l'équation de Henry décrit bien les isothermes à 75 et 100 °C (c'était le cas de l'équation de Freundlich avec n proche de 1).

➤ Les zéolites

- Paramètres de l'équation de Freundlich :

Les valeurs des paramètres obtenus avec les trois zéolites sont regroupées dans le Tableau 5.

		5A			13 X (grains)			13 X (pellets)	
Température		n	K		n	K		n	K
25 °C		5,55	3,16		2,9	3,10		2,84	2,38
50 °C		----	----		1,88	2,20		1,65	1,65
80 °C		3,25	2,33		1,59	1,43		1,50	0,87
100 °C		2,51	1,98		1,29	0,96		1,17	0,56
150 °C		2,20	1,12		----	----		----	----
200 °C		1,79	0,52		----	----		----	----

Tableau 5 : Paramètres de l'équation de Freundlich pour les 3 zéolites étudiées

Les isothermes d'adsorption de Freundlich sont reportées sur les Figures 27, 28 et 29.

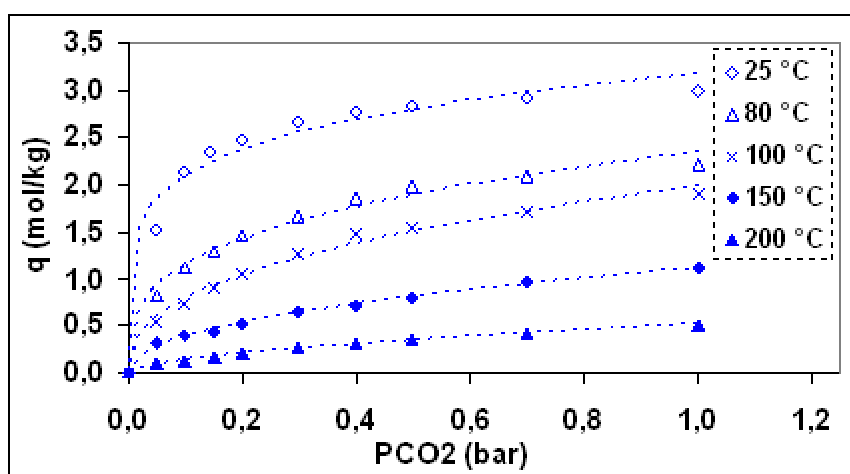


Figure 27 : Isothermes d'adsorption de CO_2 sur la zéolite 5A
(Symboles : données expérimentales ; lignes : isothermes de Freundlich)

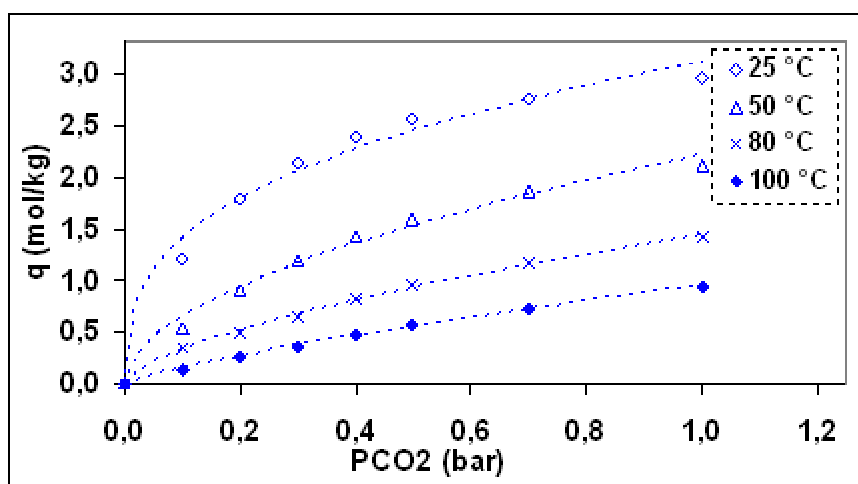


Figure 28 : Isothermes d'adsorption de CO_2 sur la zéolite 13X en grains
(Symboles : données expérimentales ; lignes : isothermes de Freundlich)

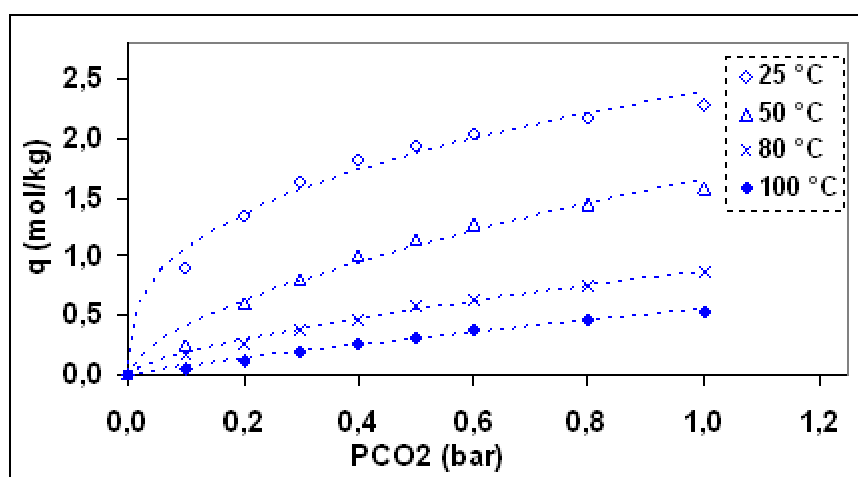


Figure 29 : Isothermes d'adsorption de CO_2 sur la zéolite 13X en pellets
(Symboles : données expérimentales ; lignes : isothermes de Freundlich)

Les isothermes de Freundlich sont plus courbées que les isothermes expérimentales dans le domaine des faibles pressions partielles. De plus, alors que les isothermes expérimentales à basses températures ($< 100\text{ }^\circ\text{C}$) tendent vers une valeur maximum pour les pressions partielles élevées ($> 1\text{ bar}$), les isothermes de Freundlich n'admettent pas de limites finies à haute pression de CO_2 . Cette observation est d'autant plus nette que la température d'adsorption est faible (voir isothermes à $25\text{ }^\circ\text{C}$ sur les 3 zéolites).

- Paramètres de l'équation de Langmuir :

Les valeurs des paramètres de l'équation de Langmuir, obtenus avec les trois zéolites, sont regroupées dans le Tableau 6.

		5A			13 X (grains)			13 X (pellets)	
Température		q_m	K		q_m	K		q_m	K
25 °C		3,15	18,92		3,51	5,20		2,74	4,84
50 °C		----	----		3,17	2,01		2,61	1,54
80 °C		2,47	7,74		2,70	1,09		1,83	0,89
100 °C		2,25	4,77		2,57	0,58		1,57	0,52
150 °C		1,35	3,57		----	----		----	----
200 °C		0,67	2,36		----	----		----	----

Tableau 6 : Paramètres de l'équation de Langmuir pour les 3 zéolites étudiées

La dépendance de ces paramètres avec la température est donnée dans le Tableau 7.

5A	$q_m = -0,0145T + 7,531$	$K = 6,53.10^{-2} \exp\left(\frac{13904}{RT}\right)$
13X (grains)	$q_m = -0,0131T + 7,399$	$K = 1,37.10^{-4} \exp\left(\frac{26037}{RT}\right)$
13X (pellets)	$q_m = -0,0169T + 7,880$	$K = 1,05.10^{-4} \exp\left(\frac{26332}{RT}\right)$

Tableau 7 : Dépendance avec la température des paramètres de Langmuir

Les expressions des paramètres de Langmuir données dans le Tableau 7 sont les équations (68) et (70) avec $T_0 = 0$ K. Ces expressions sont d'une grande utilité, en particulier pour la partie modélisation. En effet, la température n'étant pas constante au cours des étapes d'adsorption et de régénération, il est nécessaire de disposer d'une expression fournissant la capacité de l'adsorbant quelque soit la température de ce dernier.

Les isothermes expérimentales et modélisées sont comparées sur les Figures 30, 31 et 32.

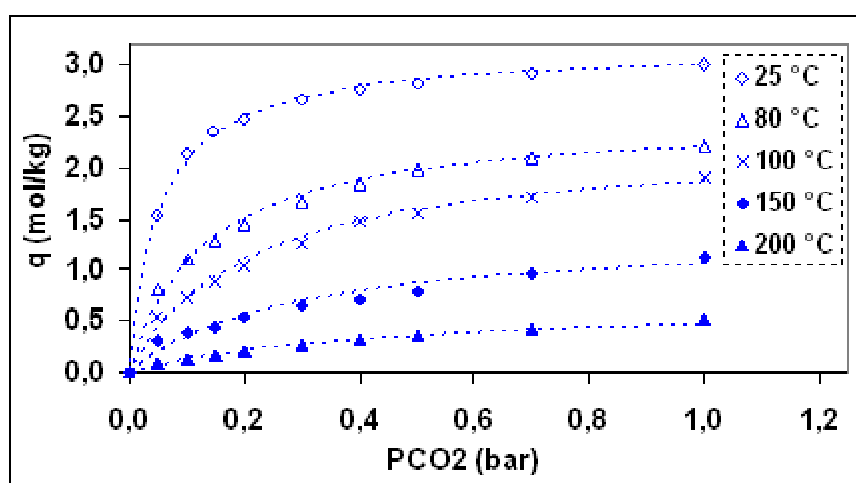


Figure 30 : Isothermes d'adsorption de CO_2 sur la zéolite 5A
(Symboles : données expérimentales ; lignes : isothermes de Langmuir)

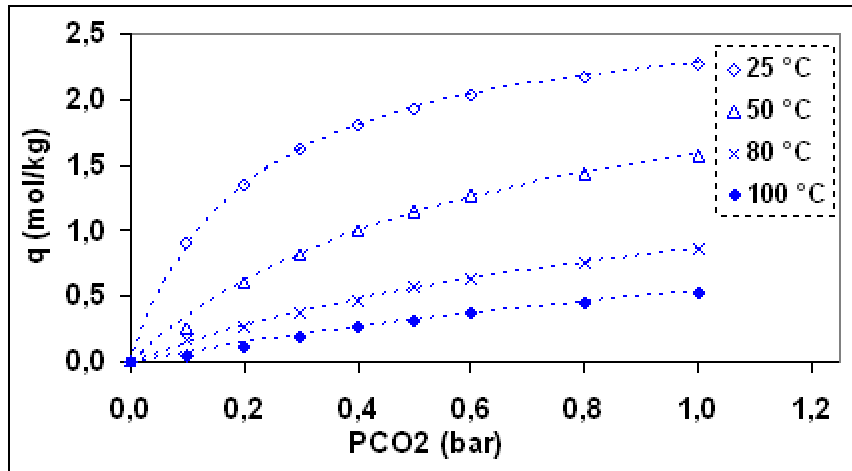


Figure 31 : Isothermes d'adsorption de CO_2 sur la zéolite 13X en pellets
(Symboles : données expérimentales ; lignes : isothermes de Langmuir)

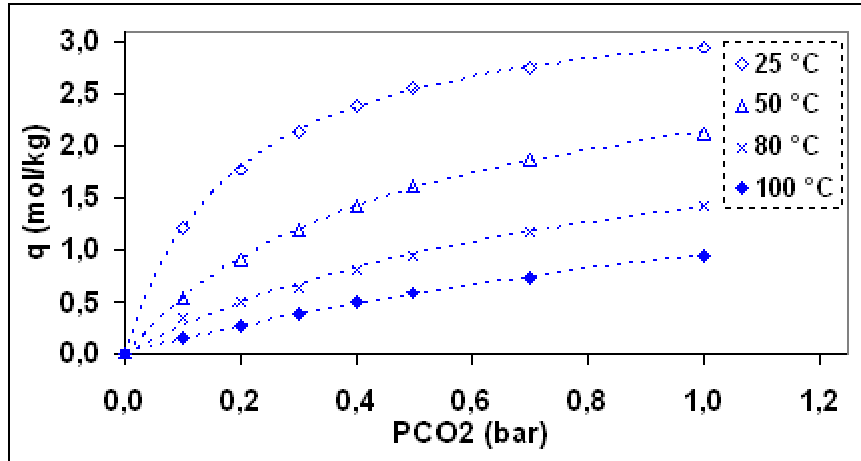


Figure 32 : Isothermes d'adsorption de CO_2 sur la zéolite 13X en grains
(Symboles : données expérimentales ; lignes : isothermes de Langmuir)

Comme le montre les Figures 30, 31 et 32, l'équation de Langmuir permet de bien décrire les données d'adsorption sur les 3 zéolites mieux que celle de Freundlich. C'est cette équation qui sera utilisée pour estimer la chaleur isostérique d'adsorption.

d) Estimation de la chaleur isostérique

La chaleur isostérique (cf. I.2.4) est calculée à partir de l'équation (9), rappelée ci-dessous :

$$-\frac{\Delta H}{RT^2} = \left(\frac{\partial \ln(P)}{\partial T} \right)_q$$

En partant de l'isotherme de Langmuir, la pression de CO_2 dans la phase gaz s'exprime en fonction de la quantité adsorbée selon la relation :

$$P = \frac{q}{K(q_m - q)} \quad (99)$$

En remplaçant P par son expression dans l'équation (9) et en dérivant, on obtient :

$$-\frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{Q}{RT^2} - \frac{\partial q_m}{\partial T} \frac{1}{q_m - q} \quad (100)$$

A partir de l'équation (100), il paraît clair que la dépendance entre la chaleur isostérique et la quantité adsorbée est déterminée par la dépendance entre la quantité adsorbée à saturation q_m et la température. Ainsi, dans le cas où cette dernière est indépendante de la température, l'équation (100) devient :

$$-\frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{Q}{RT^2}$$

Ainsi, la chaleur isostérique est simplement Q apparaissant dans le K.

Dans le cas des 3 zéolites étudiées, la quantité adsorbée à saturation varie linéairement avec la température.

Soit $q_m = aT + b$

Ainsi, l'équation (100) devient :

$$-\Delta H = Q - \frac{aRT^2}{q_m - q}$$

Les variations de la chaleur isostérique pour les 3 zéolites sont reportées sur la Figure 33.

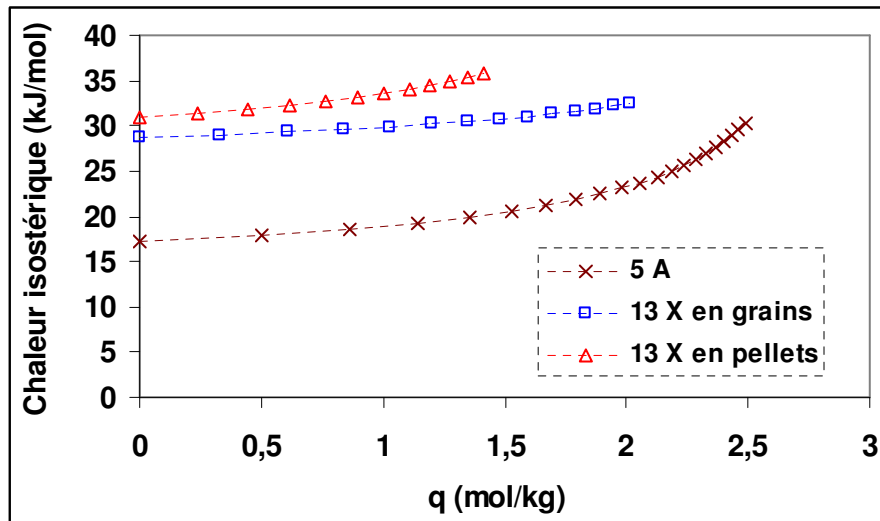


Figure 33 : Chaleur isostérique d'adsorption à 298 K obtenue à partir de l'équation de Van't Hoff

La chaleur isostérique paraît comme une fonction croissante de la quantité adsorbée ou du taux de recouvrement. Elle est plus importante pour les zéolites 13X.

Dans les conditions de l'adsorption d'un procédé de capture du dioxyde de carbone en post-combustion, soit 25 °C et 0,13 bar de CO₂, la chaleur isostérique d'adsorption est égale à

25 kJ.mol⁻¹ pour la zéolite 5A, 30,6 kJ.mol⁻¹ pour la zéolite 13X sous forme de grains et 33,2 kJ.mol⁻¹ pour la zéolite 13X sous forme de pellets.

Si on ne devait retenir que ce critère, c'est la zéolite 5A qui serait retenue.

IV. Sélection de l'adsorbant

IV.1. Comparaison des adsorbants commerciaux

Cette comparaison portera uniquement sur les 4 adsorbants commerciaux présentés précédemment : le Norit, la zéolite 5A et les 2 zéolites 13X (pellets et grains). Elle sera principalement basée sur la capacité d'adsorption.

a) Etude de l'étape d'adsorption

Les isothermes d'adsorption à 25 °C sur les 4 adsorbants considérés sont reportées sur la Figure 34.

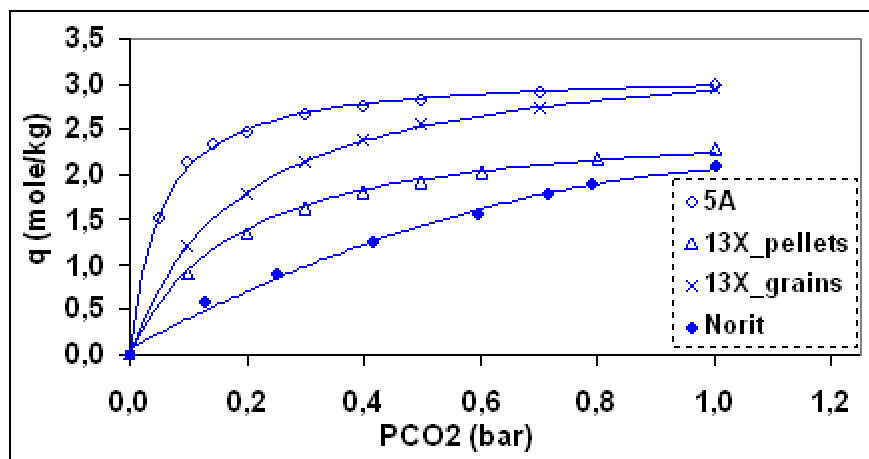


Figure 34 : Isothermes d'adsorption de CO₂ sur les différents adsorbants à 25 °C

La forme des isothermes est très intéressante et en particulier celle sur la zéolite 5A. En effet, la zéolite 5A est quasiment saturée à basse pression. Ainsi, On atteint plus de 70 % de sa capacité maximale à 0,1 bar et 82 % à 0,2 bar.

En plus de la Figure 34, on a regroupé dans le Tableau 8 les capacités d'adsorption à 25 °C et 0,13 bar, conditions de fonctionnement d'un procédé d'adsorption en post-combustion.

		Capacité d'adsorption		
Adsorbant		mol/kg	mol/m³ de lit d'adsorbant	
Norit		0,59	0,33	
13X_pellets		1,06	0,64	
13X_grains		1,42	0,95	
5A_grains		2,27	3,05	

Tableau 8 : Capacités d'adsorption dans les conditions de fonctionnement d'un procédé d'adsorption en post-combustion

Ces capacités sont exprimées en mol/kg d'adsorbant et en kmol/m³ de lit d'adsorbant. L'intérêt d'exprimer la capacité d'adsorption en kmol/m³ de lit apparaît lors du dimensionnement d'un procédé industriel. Avec ces unités, il est plus facile d'estimer la taille du procédé.

Le Tableau 8 montre que la capacité des différentes zéolites est nettement supérieure à celle du charbon actif. Ainsi la capacité d'adsorption de la zéolite 5A à 25 °C, exprimée en mol/kg, est pratiquement 4 fois plus grande que celle du Norit. En exprimant la capacité en kmol/m³ de lit, ce rapport est supérieur à 9. On notera également qu'à 25 °C la capacité intrinsèque de la zéolite 5A, exprimée en mol/kg, est 1,5 à 2,5 fois plus grande que celles des zéolites 13X testées. Ce rapport est compris entre 3 et 5 quand on exprime les capacités en mol/m³ de lit. Autrement dit, avec la zéolite 13 X, la taille du procédé est 3 à 5 fois plus grande que celle avec la zéolite 5A, pour traiter le même débit de gaz.

b) Etude de l'étape de régénération

On s'intéresse à l'étude d'un procédé d'adsorption avec régénération électrothermique. On suppose que la régénération a lieu à 100 °C, température à laquelle on dispose des capacités d'adsorption des 4 adsorbants. Ces capacités sont reportées sur la Figure 35.

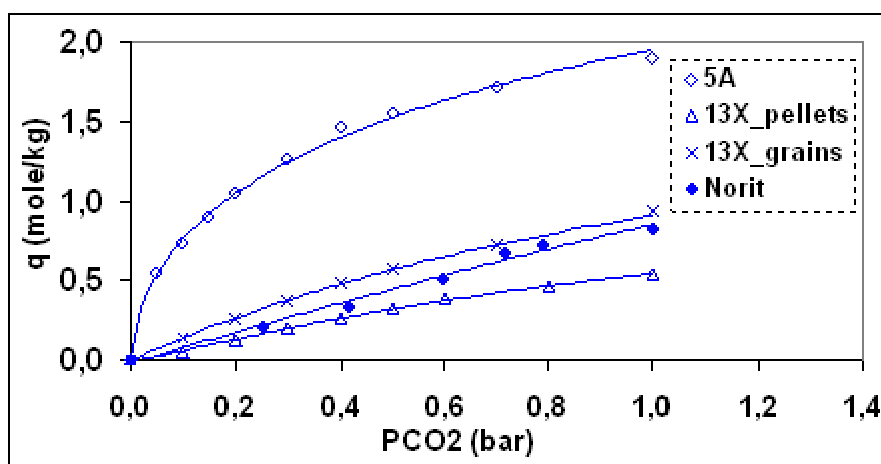


Figure 35 : Isothermes d'adsorption de CO₂ sur les différents adsorbants à 100 °C

A partir des isothermes des Figures 34 et 35, on a calculé ΔQ , la différence entre la capacité dans les conditions de fin d'adsorption (25 °C et 0,13 bar) et celle à la fin de l'étape de chauffage par effet Joule (100 °C et 1 bar).

Les valeurs de ΔQ sont données dans le Tableau 9.

		ΔQ		
Adsorbant		mol/kg	mol/m ³ de lit d'adsorbant	
Norit		< 0	< 0	
13X_pellets		0,52	0,31	
13X_grains		0,48	0,29	
5A_grains		0,38	0,61	

Tableau 9 : *Evaluation de la quantité de CO₂ récupérée au cours de la régénération par simple chauffage*

L'étude de ΔQ est aussi importante que celle de la capacité de l'adsorbant dans les conditions de l'adsorption.

Si on ne considère que les valeurs de ΔQ exprimées en mol/kg, on peut affirmer qu'avec la zéolite 13X en pellets on arrive à récupérer plus de CO₂ que dans le cas de la zéolite 5A. Cette observation n'est plus valable si on tient compte de la porosité du lit d'adsorbant. En effet, ce rapport s'inverse quand on exprime ΔQ en mol/m³ de lit. Dans ce cas, avec la zéolite 5A, on récupère 2 fois plus de CO₂ pur avec les 13X.

Il est également intéressant de noter que la capacité d'adsorption du Norit à 100 °C et 1 bar est supérieure à celle à 25 °C et 0,13 bar. Ainsi, si on régénère le Norit après sa saturation en CO₂ par simple chauffage, on récupérera peu ou pas de CO₂. La quantité récupérée dépendra de la vitesse de chauffage. Ainsi un chauffage lent, laissera au CO₂ qui quitte le solide le temps de s'équilibrer avec la surface de l'adsorbant. En effet, la pression partielle de l'adsorbat augmentera dans la phase gaz entraînant une augmentation de la capacité d'adsorption du Norit. Le CO₂ n'aura alors pas le temps de quitter la colonne. Il se fixera de nouveau sur la surface de l'adsorbant. Dans le cas d'un chauffage instantané, la capacité du charbon baisse rapidement entraînant une désorption rapide du CO₂ qui, avant d'avoir le temps de s'équilibrer de nouveau avec l'adsorbant à une température plus élevée, quitte la colonne. La quantité de CO₂ récupérée dans ce cas reste cependant assez faible comparée à celle récupérée dans le cas des zéolites.

IV.2. Les adsorbants sélectionnés

Les différentes études faites dans le cadre de ce travail ont montré que les zéolites sont des adsorbants très intéressants pour la capture du dioxyde carbone dans les fumées en post-combustion. Elles possèdent des capacités d'adsorption élevées à basses pressions partielles de CO₂. De plus, elles ont des masses volumiques plus élevées que la plupart des autres adsorbants et en particulier les charbons actifs. Leurs capacités d'adsorption reportées au volume du lit d'adsorbant sont nettement supérieures à celles des autres adsorbants. Ainsi

l'utilisation des zéolites permet de réduire considérablement la taille du procédé pour une même efficacité. Elles présentent cependant certains inconvénients dont le plus important est la chaleur de désorption qui est plus élevée que celle du charbon actif. Pour régénérer complètement la zéolite, il faut chauffer à des températures largement supérieures à celles nécessaires à la régénération d'un lit de charbon actif.

Le procédé que nous testerons est un procédé en 2 étapes. La première étape est une étape de simple chauffage par effet Joule. Cette dernière sera complétée par une étape de purge sous azote ou de réduction de la pression dans la colonne par tirage sous vide. Ainsi la majeure partie de CO_2 fixée au cours de l'étape d'adsorption sera récupérée. Dans ce cas, la zéolite 5A devient de loin la plus intéressante. Avec un même volume de lit que pour la 13 X, on est capable de traiter entre 3 et 5 fois plus de fumée chargée en dioxyde de carbone. De plus, avec une régénération en 2 étapes, on pourrait récupérer la majeure partie de CO_2 adsorbé.

L'autre critère de sélection de l'adsorption est basé sur la chaleur isostérique. Là aussi, la zéolite 5A est la plus intéressante, comparée aux deux autres zéolites 13X. En effet, c'est elle qui possède la chaleur isostérique d'adsorption la plus faible (cf. III.2.2.c).

Ainsi, c'est la zéolite 5A qui sera testée en colonne avec différentes méthodes de chauffage. En plus de la zéolite, on testera le matériau composite PDMS-Norit synthétisé au laboratoire.

Références bibliographiques

- [1] Al-Duri B., A Review in Equilibrium in Single and Multicomponent Liquid Adsorption Systems, *Reviews in Chemical Engineering*, 1995, 11, 101-143
- [2] Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N., *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966
- [3] Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 309
- [4] Brunauer S., Deming L. S., Deming W. E., Teller E. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, 62, 1723
- [5] Cen P., Yang R.T., Separation of a Five-Component Gas Mixture by Pressure Swing Adsorption, *Separation Science and Technology*, 1985, 20, 725-747
- [6] Chue K.T., Kim J. N., Yoo Y. J., Cho S. H. and Yang R. T., Comparaison of Activated Carbon and Zeoliteb13 X for CO₂ Recovery from Flue Gas by Pressure Swing Adsorption, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, 34, 591-598
- [7] Coombs D.S., Albert A., Armbruster T., Artioli G., Colella C., Galli E., Grice J. D., Liebau F., Mandarino J. A., Minato H., Nickel E. H., Passaglia E., Peacor D. R., Quartieri S., Rinaldi R., Ross M., Shappard R. A., Tillmanns E., Vezzalini G., Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the international mineralogical association, commission on new minerals and mineral names, *The Canadian Mineralogist*, 1997, 35, 1571-1606
- [8] Ding Y., Alpay E., Equilibria and kinetics of CO₂ adsorption on hydrotalcite adsorbent, *Chemical Engineering Science*, 2000, 55, 3461-3474
- [9] Do D.D., *Adsorption Analysis : Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press, London, 1998
- [10]Doong S.J., Yang R.T., A Simple Potential Theory Model for Predicting Mixed Gas Adsorption, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1988, 27, 630-635
- [11]Dubinin M.M., The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces, *Chemical Reviews*, 1960, 60, 235-241
- [12] Everett D. H., *Trans Faraday Soc.*, 1950, 46, 453-942
- [13] Friday D.K., Levan M.D., Solute Condensation in Adsorption Beds During Thermal Regeneration, *AIChE Journal*, 1982, 28, 86-91
- [14]Gibbs J.W., *Collected Works*, Yale University Press, New Haven, 1928
- [15] Hill T. L., *J. Chem. Phys.*, 1949, 17, 507-520
- [16] Hill T. L., Statistical Mechanics of Adsorption, V. Thermodynamic and Heat of Adsorption, *Aiche J.*, 1991, 37, 1027-1034
- [17]Hiyoshi N., Yogo K. and Yashima T., Adsorption characteristics of carbon dioxide on organically functionalized SBA-15, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 84, 357-365
- [18]IUPAC, Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Référence to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure & Appl. Chem.*, 1985, 57, 603-619

- [19]Iwai Y., Mori Y. and Arai Y., Monte Carlo simulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in supercritical carbon dioxide Lennard-Jones potentials for supercritical carbon dioxide + polycyclic aromatic hydrocarbon systems from benzene to graphite, *Fluid Phase Equilibria*, 2000, 167, 33-40
- [20]Ji Y., Koot V., Van der Eerden A.M.J, Weckhuysen B.M., Koningsberger D. C. , Ramaker D. E., A three-site Langmuir adsorption model to elucidate the temperature, pressure, and support dependence of the hydrogen coverage on supported Pt particles, *Journal of Catalysis*, 2007, 245, 415-427
- [21]Jury S. H., An Improved Version of the Rate Equation for Molecular Diffusion in a Dispersed Phase, *A.I.Ch.E J.*, 1962, 13, 1124-1126
- [22]Kaul B.K., *Gas Solid Equilibrium Data*, 1987, 26, 928-933
- [23]Krishna R., Problems and pitfalls in the use of the fick formulation for intraparticle diffusion, *Chemical Engineering Science*, 1993, 48, 845-861
- [24]Kuro-Oka M., Suzuki T., Nitta T., Katayama T., Adsorption isotherms of hydrocarbons and carbon dioxide on activated fiber carbon, *Journal of chemical engineering of Japan*, 1984, 17, 588-592
- [25]Langmuir I., *J. Chem. Soc.*, 1918, 40, 1361
- [26]Lee J.S., Kim J. H., Kim J. T., Suh J. K., Lee J. M. and Lee C. H., Adsorption Equilibria of CO₂ on Zeolite 13X and Zeolite X/Activated Carbon Composite, *J. Chem. Eng. Data*, 2002, 47, 1237-1242
- [27]Malek A., Farooq S., Comparison of Isotherm Models for Hydrocarbon Adsorption on Activated Carbon, *AIChE Journal*, 1996, 42, 3191-3201
- [28]Meredith J.M., Plank C.A., Adsorption of carbon dioxide and nitrogen on charcoal at 30 to 50 °C. *J. Chem. Eng. Data*. 12 2 (1967), pp. 259–261
- [29]Myers A.L., Prausnitz J.M., Thermodynamics of Mixed-Gas Adsorption, *AIChE Journal*, 1965, 11, 121-127
- [30]Myers A.L., Adsorption of Pure Gases and Their Mixtures on Heterogeneous Surfaces, *Fundamentals of Adsorption - Proceedings of the Engineering Foundation Conference*, Myers, A.L., Belfort, G., Schloss Elmau, May 6-11, 1983, 365-381
- [31]Perry R. H., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, Seventh Edition, McGraw-Hill International Editions, New York, 1997
- [32]Polányi M., Über die Adsorption vom Standpunkt des dritten Wärmesatzes, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.*, 1914, 16, 1012-1016
- [33]Polányi M., Adsorption von Gasen (Dämpfen) durch ein festes nichtflüchtiges Adsorbents, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.*, 1916, 18, 55-80
- [34]Poniec, V., Knor, Z., Cerný, S., *Adsorption on Solids*, Butterworths Group, London, 1974
- [35]Ritter J. A., Yang R. T., Equilibrium adsorption of multicomponent gas mixtures at elevated pressures, *Industrial & engineering chemistry research*, 1987, 26, 1679-1686
- [36]Robert, L., *Opérations Unitaires – Adsorption*, Techniques de l'Ingénieur - Opération Unitaires, J 2 730
- [37]Rudisill E.N., HacsKaylo J.J., Le Van M.D., Coadsorption of hydrocarbons and water on BLP activated carbon, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1992, 31, 1122-1130

- [38] Ruthven D.M, *Principles of Adsorption & Adsorption Processes*, John Wiley & Sons, New York, 1984
- [39] Satyapal S., Filburn T., Trela J. and Strange J., Performance and Properties of a Solid Amine Sorbent for Carbon Dioxide Removal in Space Life Support Applications, *Energy & Fuels*, 2001, 15, 250-255
- [40] Scacchi G., Bouchy M., Foucaut J. F., Zahraa O., *Cinétique et catalyse*, Technique & documentation, Paris (France), 1996
- [41] Shen S. C., Chen X., and Kawi S., CO₂ Adsorption over Si-MCM-41 Materials Having Basic Sites Created by Postmodification with La₂O₃, *Langmuir*, 2004, 20, 9130-9137
- [42] Sievers W., Mersmann A., Single and Multicomponent Adsorption Equilibria of Carbon Dioxide, Nitrogen, Carbon Monoxide and Methane in Hydrogen Purification Processes, *Chem. Eng. Technol.*, 1994, 17, 325-337
- [43] Stoeckli F., Jakubov T., Lavanchy A., Water Adsorption in Active Carbons described by the Dubinin-Astakhov Equation, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1994, 90, 783-786
- [44] Suzuki M., *Adsorption Engineering*, Elsevier, Amsterdam, 1990
- [45] Toth J., Some Consequences of Application of Incorrect Gas/Solid Adsorption Isotherm equations, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 185, 228-235
- [46] Tóth J., Thermodynamical model and prediction of gas/solid adsorption isotherms, *Journal of colloid and Interface Science*, 2004, 275, 2-8
- [47] Valenzuela D. P., Myers A. L., *Adsorption equilibrium data handbook*, Prentice Hall, 1989
- [48] Yang R. T., *Gas Separation by Adsorption Processes*, Butterworths Publishers, Stoneham, 1986
- [49] Yang R.T., *Adsorbents Fundamentals and Applications*, John Wiley & sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2003
- [50] Young D. M. and CROWELL A. D., *Adsorption Physique des gaz*, Imprimerie Louis-Jean, Hautes-Alpes (France), 1967
- [51] Xu X., Song T. Ch., Miller B. G., Scaroni A. W., Adsorption separation of carbon dioxide from flue gas of natural gas-fired boiler by a novel nanoporous molecular basket adsorbent, *Fuel Processing Technology*

TABLEAUX

Tableau 1 : Pouvoir de Réchauffement Global des principaux gaz à effet de serre [18]	17
Tableau 2 : Evolution de la concentration de certains GES depuis la révolution industrielle [18]	18
Tableau 3 : Les plus grandes sources mondiales fixes émettrices de dioxyde de carbone [18]	18
Tableau 4 : Les plus grandes sources émettrices de CO ₂ en France en 2004 [18]	19
Tableau 5 : Evolution des émissions de CO ₂ hors puits en France selon les secteurs entre 1990 et 2004 [18]	20
Tableau 6 : Données sur la centrale de Blénod-les-Pont-à-Mousson (M&M)	20
Tableau 7 : Conséquences observées de l'effet de serre [18]	22
Tableau 8 : Conséquences envisageables de l'effet de serre [18]	23
Tableau 9 : Répartition des émissions de dioxyde de carbone selon le protocole de Kyoto	24

FIGURES

Figure 1 : Effet de serre	15
Figure 2 : Schéma de principe simplifié d'un procédé d'absorption/désorption de CO ₂ par des solutions d'alcanolamines.	26
Figure 3 : Schéma de principe simplifié d'un procédé membranaire pour la capture du dioxyde de carbone.	28
Figure 4 : Schéma d'un contacteur membranaire	29
Figure 5 : Diagramme de phase du dioxyde de carbone	29
Figure 6 : Schéma d'un concentrateur à roue	32
Figure 7 : Différentes méthodes de désorption illustrées dans le plan des isothermes	34
Figure 8 : Les 3 principales étapes de l'adsorption d'une molécule sur un adsorbant	75
Figure 9 : Les différents types de diffusion dans un milieu poreux d'après Krishna [23]	76
Figure 10 : Montage expérimental pour la mesure des équilibres d'adsorption	79
Figure 11 : Front de CO ₂ en sortie de la colonne d'adsorption	81
Figure 12 : Isothermes de CO ₂ et N ₂ sur des charbons actifs à 40 °C	83
Figure 13 : Comparaison de la capacité d'adsorption de différents adsorbants à 40 °C	84
Figure 14 : Exemple d'isothermes d'adsorption de CO ₂ sur zéolite 13 X [26]	84
Figure 15 : Isothermes d'adsorption à 25 °C de CO ₂ , N ₂ et O ₂ sur le matériau du LIMSAG (SAMMS-EN-SBA-15)	85
Figure 16 : Isothermes d'adsorption du CO ₂ sur du matériau composite (PDMS-Norit) à 25 °C (% massique en Norit ; 100 % = Norit pur)	87
Figure 17 : Capacité d'adsorption du matériau composite (PDMS-NORIT R2030) à 25 °C rapportée à la masse de charbon actif contenue dans le matériau	87
Figure 18 : Tiges métalliques recouvertes de PDMS chargé en Norit	89
Figure 19 : Capacité d'adsorption du matériau composite (PDMS-NORIT R2030) à 25 °C avant et après traitement à la vapeur d'eau	89
Figure 20 : Comparaison des capacités d'adsorption du Norit et du CMS 5A à 25 °C	90
Figure 21 : Isothermes d'adsorption de CO ₂ sur du Norit R2030	91
Figure 22 : Isothermes d'adsorption du CO ₂ sur la zéolite 5A	91
Figure 23 : Isothermes d'adsorption du CO ₂ sur la zéolite 13 X sous en grains	92
Figure 24 : Isothermes d'adsorption du CO ₂ sur la zéolite 13 X en pellets	92
Figure 25 : Isothermes d'adsorption de CO ₂ sur Norit R2030	94
Figure 26 : Isothermes d'adsorption de CO ₂ sur Norit R2030	95
Figure 27 : Isothermes d'adsorption de CO ₂ sur la zéolite 5A	96
Figure 28 : Isothermes d'adsorption de CO ₂ sur la zéolite 13X en grains	97
Figure 29 : Isothermes d'adsorption de CO ₂ sur la zéolite 13X en pellets	97
Figure 30 : Isothermes d'adsorption de CO ₂ sur la zéolite 5A	98
Figure 31 : Isothermes d'adsorption de CO ₂ sur la zéolite 13X en pellets	99
Figure 32 : Isothermes d'adsorption de CO ₂ sur la zéolite 13X en grains	99
Figure 33 : Chaleur isostérique d'adsorption à 298 K obtenue à partir de l'équation de Van't Hoff	100
Figure 34 : Isothermes d'adsorption de CO ₂ sur les différents adsorbants à 25 °C	101
Figure 35 : Isothermes d'adsorption de CO ₂ sur les différents adsorbants à 100 °C	102
Figure 36 : Effet du débit de purge sur la pureté du CO ₂ récupéré à 150 °C	151
Figure 37 : Variations de la pureté instantanée avec le taux de récupération à différentes températures	152

Figure 38 : Variations de la pureté globale avec le taux de récupération à différentes températures	152
Figure 39 : Variations de la pureté instantanée avec le taux de récupération à différents débits de purge	152
Figure 40 : Variations de la pureté globale avec le taux de récupération à différents débits de purge	153
Figure 41: Evolution du débit de gaz au cours de la phase de régénération sous vide à débit de gaz régulé	154
Figure 42: Pureté instantanée du CO ₂ récupéré sous vide	154
Figure 43: Evolution de la pureté globale du CO ₂ récupéré par la deuxième méthode de régénération	155
Figure 44: Concordance entre la désorption et la baisse de la température de l'adsorbant	156
Figure 45: Variations de la température et du débit avec le protocole 1	157
Figure 46: Variations de la température et du débit avec le protocole 2	157
Figure 47: Isotherme d'adsorption de CO ₂ sur la zéolite 5A à 25 °C	158
Figure 48: Profils de température et de concentration en CO ₂ au cours du cycle 1	160
Figure 49: Profils de température et de concentration en CO ₂ au cours du cycle 2	161
Figure 50: Variations de la température et du débit de gaz au cours du cycle 3	162

Chapitre 3

Résultats expérimentaux

Dans cette partie, nous étudions, d'une part, différents types d'adsorbants, de géométries différentes, et d'autre part, deux types de méthodes de désorption, thermique, avec ou sans purge et sous vide.

Ceci a conduit à réaliser 4 types différents de cellules d'adsorption. Pour chacune de ces cellules, on mesure d'abord des fronts d'adsorption, puis on étudie la désorption.

I. Montage expérimental

Le montage expérimental (Figure 1) comprend principalement :

- De l'azote de type U et du CO₂ 5.5 ayant une teneur en CO inférieure à 0,5 vpm. L'expérience consiste à faire passer un mélange CO₂/N₂ dans la cellule d'adsorption.
- Des régulateurs de débit massique de type BROOKS 8550S préalablement étalonnés. Ils permettent de réguler les débits de CO₂ et de N₂ dans l'alimentation.
- Un échangeur de chaleur EC1. Il s'agit d'un serpentin en inox de 4 cm de diamètre et 18 cm de longueur. Il comprend 36 spires collées de 0,5 cm de largeur chacune. Le serpentin est placé à l'intérieur d'une enveloppe cylindrique de 5 cm de diamètre.

Cet échangeur de chaleur permet de réguler la température du mélange gazeux avant son introduction dans la colonne d'adsorption. En effet, le serpentin qui est en inox a une grande surface d'échange. Il est en contact avec un fluide caloporteur, ici de l'eau, dont la température est régulée grâce à un bain thermostaté. Cet échangeur de chaleur sert à la fois de régulateur de température et de mélangeur.

- Une cellule d'adsorption contenant l'un des adsorbants retenus précédemment pour cette étude. Plusieurs cellules ont été fabriquées dans l'atelier du LSGC. Elles ont été adaptées aux différents adsorbants. Les différentes cellules testées seront présentées plus loin dans ce chapitre.
- Une pompe à vide XDS5-C (BOC EDWARDS) qui a deux rôles. Le premier consiste à régénérer complètement l'adsorbant avant chaque cycle d'adsorption. Il s'agit d'une phase de conditionnement de l'adsorbant. Son deuxième rôle est lié à l'étape de régénération et sera décrit plus loin dans ce chapitre.
- Un échangeur de chaleur EC2 identique à l'échangeur EC1 est placé en sortie de la cellule d'adsorption. Son rôle est de stabiliser la température du gaz qui quitte la cellule et la maintenir égale à la température de l'alimentation. L'utilisation de ce deuxième échangeur est justifiée principalement par le caractère non isotherme de l'adsorption et de la régénération. En effet, le débit dépend énormément de la température du mélange gazeux. Le gaz qui quitte la cellule d'adsorption a une température différente de la température de l'alimentation. Cet échangeur, qui fonctionne dans les mêmes conditions que l'échangeur EC1, permet, lors de l'établissement des différents bilans de matière, de s'affranchir de l'effet de la température en la maintenant constante.
- Un débitmètre volumique CHROMPACK préalablement étalonné permettant de mesurer le débit de gaz en sortie de l'échangeur EC2. Une courbe d'étalonnage permet de déduire le débit réel du mélange gazeux à partir du débit affiché par le débitmètre et

de la composition du mélange et ce à température constante. C'est là qu'apparaît la grande utilité de l'échangeur de chaleur EC2.

- Un spectromètre Infrarouge COSMA-CRISTAL 300
- Un chromatographe gaz VARIAN CP-3800 avec vanne d'échantillonnage de 250 μL et une colonne remplie de 125 cm de longueur. La pression de la colonne est de 28 psi et sa température de 80 °C. L'hélium est utilisé comme gaz de purge. Le chromatographe utilise un détecteur TCD dont la température est de 150 °C.
- Une alimentation de courant continu connectée à un système de chauffage adapté à chaque cellule d'adsorption.
- Des capteurs de température de type K sont placés dans la cellule d'adsorption et à l'entrée du débitmètre CHROMPACK. Un capteur de pression ASG NW16 Active Strain Gauge 2000 mbar (Edwards High Vacuum) est placé à l'entrée de la cellule d'adsorption.

L'ensemble des capteurs et des analyseurs ainsi que le débitmètre CHROMPACK sont connectés à un module d'acquisition « Testpoint » fabriqué par le service d'électronique du LSGC. L'ensemble des données est directement enregistré dans un fichier texte (.txt) dont l'exploitation est facile.

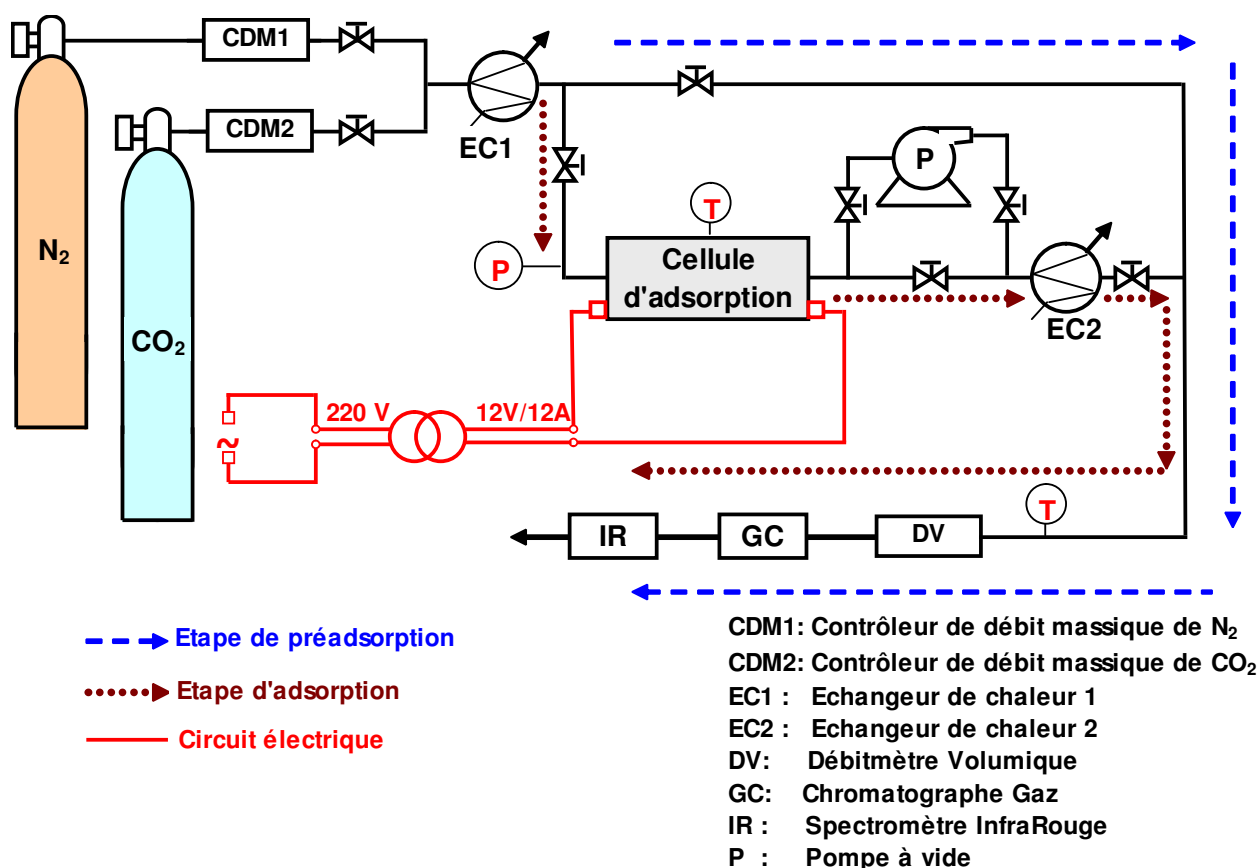


Figure 1: Schéma du montage expérimental



Figure 2 : *Photo du montage expérimental*

Il est important de noter que l'utilisation de deux analyseurs différents est justifiée. Le spectromètre infrarouge est dédié au CO_2 et possède plusieurs avantages, mais il présente aussi certains inconvénients. Parmi ses avantages il y a le fait qu'il assure une analyse en continu du mélange gazeux. Le signal qu'il affiche correspond à l'évolution au cours du temps du pourcentage volumique du dioxyde de carbone. Ces résultats sont directement affichés sur l'écran de l'appareil. Ils sont également enregistrés sur un fichier texte (.txt) sur un ordinateur connecté à l'IR. Par contre, l'utilisation de cet appareil est limitée à un domaine restreint de concentration et de débit. Ainsi, pour avoir une mesure fiable, il faut que le pourcentage volumique de CO_2 dans le mélange à analyser ne dépasse pas 40%. Le débit de gaz, quant à lui, doit être compris entre 500 et 800 mL/min. Or au cours de l'étape de régénération, ce pourcentage de 40 % en volume est largement dépassé. L'utilisation de l'infrarouge se limite ainsi à l'étape d'adsorption. Pour compléter ces analyses, l'utilisation du chromatographe gaz devient indispensable. Cet appareil d'analyse permet de mesurer avec précision la composition de mélanges gazeux quelle que soit leur teneur en gaz carbonique. Cette teneur peut varier entre quelques ppm et 100% de CO_2 . L'utilisation d'un tel appareil présente cependant quelques inconvénients. Le premier inconvénient est la discontinuité des échantillonnages et donc des mesures. En effet, pour les mélanges CO_2/N_2 étudiés, un temps d'attente d'au moins 2 minutes est nécessaire entre deux injections consécutives.

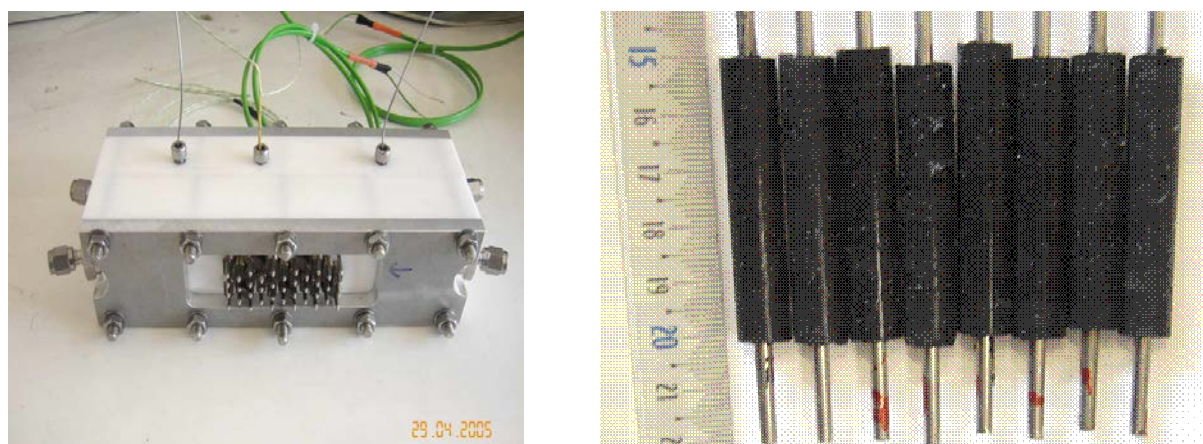
Le deuxième inconvénient lié à l'utilisation du chromatographe est l'exploitation des résultats. Contrairement à l'infrarouge qui fournit directement l'évolution au cours du temps du pourcentage volumique de CO₂ dans le mélange analysé, le chromatographe fournit des chromatogrammes qui ne sont autres que des successions de pics qu'il faut traiter pour remonter à la composition volumique du mélange gazeux.

II. Cellule multi-tiges à écoulement perpendiculaire (N°1)

II.1. Description de la cellule

La configuration de cette cellule d'adsorption est tout à fait originale. En effet, il s'agit d'un module en téflon de forme parallélépipédique (Figure 3-a) contenant 39 tiges métalliques recouvertes du matériau composite PDMS-Norit ayant un taux de charge massique en Norit de 50 %. La hauteur du matériau adsorbant sur chacune des 39 tiges est de 5 cm (Figure 3-b). De part et d'autre de l'adsorbant, il y a 0,5 cm de tige en inox qui servent à la connexion électrique. Les tiges ont un diamètre de 2 mm. L'ensemble {tige+adsorbant} a un diamètre externe de 6 mm.

La longueur, la largeur et la hauteur externes de la cellule valent respectivement 20 cm ; 5,5 cm et 6 cm. Les valeurs de la cavité interne sont : 12,4 cm, 2,4 cm et 5 cm.



(a) Photo de la cellule d'adsorption (b) Tiges en inox recouvertes de matériau composite

Figure 3: Cellule d'adsorption multi-tiges à écoulement perpendiculaire

Le matériau utilisé pour fabriquer les tiges n'a subi aucun traitement. Seuls quelques millilitres de Chloroforme ont été additionnés au mélange réactionnel avant la réaction de polymérisation.

Pour fabriquer les tiges, un mélange Norit-Oligomères-Chloroforme a été introduit dans des pipettes pasteur contenant chacune une tige en inox placée en son centre. Ensuite, cinq tiges sont connectées électriquement en série et branchées à une alimentation de courant continu. Ce nombre de 5 tiges est arbitraire. Un courant continu de 15 A est appliqué à travers ces tiges. Ainsi leur température augmente pour atteindre 200 °C en quelques secondes

entraînant la réaction de polymérisation. De cette façon, plusieurs tiges sont fabriquées en même temps.

Les tiges sont placées dans la cellule d'adsorption dans la direction perpendiculaire à celle d'écoulement du gaz. Deux volumes vides identiques de 3,1 cm de longueur; 2,4 cm de largeur et 5 cm de hauteur se trouvent respectivement avant et après les tiges (Figure 4).

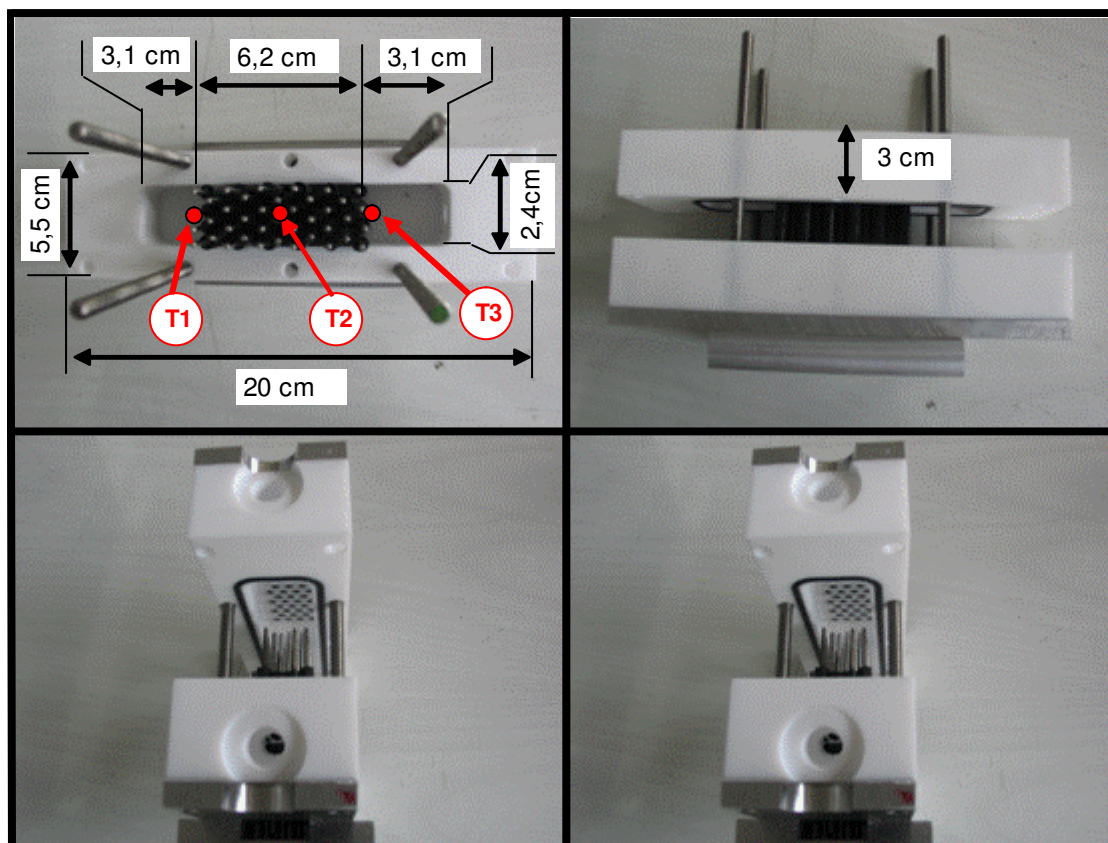


Figure 4 : *Configuration de la cellule d'adsorption N°1*

Comme le montre la Figure 4, la cellule d'adsorption est munie de trois capteurs de température de type K (T1, T2 et T3). La cellule admet également deux entrées et deux sorties pour le gaz.

Pour augmenter la résistance électrique et donc les pertes thermiques par effet Joule, les tiges sont branchées en série.

II.2. Étape d'adsorption

II.2.1 Expériences réalisées

Le but de cette partie est de montrer que la cellule fabriquée peut fixer le dioxyde de carbone contenu dans l'alimentation, qu'il est possible de chauffer l'adsorbant par effet Joule et que le gaz adsorbé peut être récupéré au cours de l'étape de régénération. Il s'agissait également de tester le montage expérimental et de lui apporter, si nécessaire, certaines améliorations. Plusieurs expériences d'adsorption ont été effectuées avec la cellule N°1 afin de vérifier la reproductibilité des résultats, car il s'agit d'une cellule d'adsorption non-classique (par rapport à un habituel lit de grains).

Toutes les expériences d'adsorption ont été réalisées dans des conditions similaires, avec un mélange d'alimentation CO_2/N_2 contenant environ 10% de CO_2 (Tableau 1)

	Unités	Valeurs
Masse du matériau composite	g	32
Charge massique en Norit	% massique	50
Masse de Norit	g	16
Débit total de l'alimentation	mL/min	50
Température de l'adsorption	°C	20
Fraction volumique de CO_2 dans l'alimentation	% Vol	~ 10

Tableau 1: Conditions de l'étape d'adsorption

La pression totale du gaz dans la cellule d'adsorption est égale à la pression atmosphérique (aux pertes de charges, extrêmement faibles, prêt). Ceci n'empêche pas de légères différences de température ou de pression entre les différents tests. Ces différences ne sont néanmoins pas significatives.

II.2.2 Résultats et discussion

La Figure 5 montre les résultats d'une expérience représentative d'adsorption. Le taux de charge de dioxyde de carbone dans l'alimentation, pour cette expérience, est de 9,4 %.

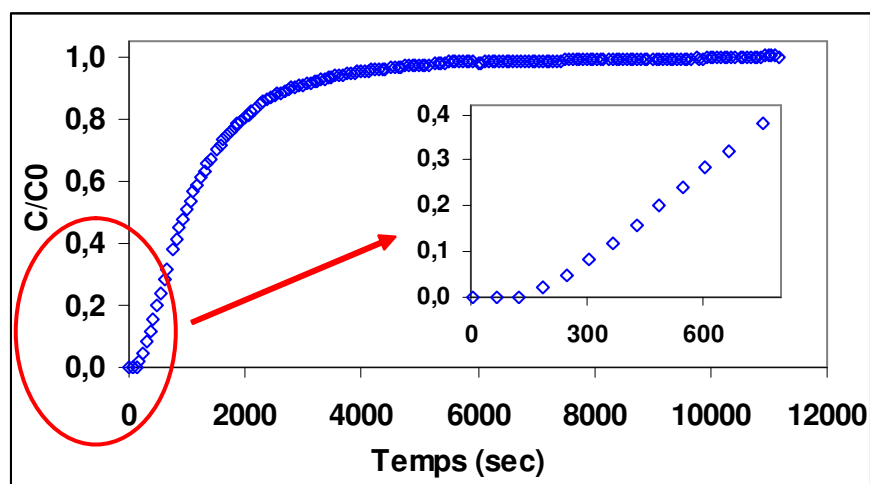


Figure 5: Front de CO_2 en sortie de la cellule N°1

On observe bien un front d'adsorption avec deux caractéristiques :

- Le perçage est précoce
- Le front est très étalé

a) Perçage précoce

Plus précisément, pendant 3 minutes, la totalité du dioxyde de carbone contenu dans l'alimentation est fixée par l'adsorbant. L'azote n'est pas adsorbé.

Le faible temps de perçage est principalement dû à la faible longueur et à la faible capacité d'adsorption du lit d'adsorbant.

Au cours de l'adsorption, la variation de la température de l'adsorbant n'est pas significative ($< 1\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ceci est dû à la fois à la faible capacité de l'adsorbant et la faible chaleur d'adsorption.

b) Etalement du front d'adsorption

Le temps stœchiométrique t_s calculé est de 1360 secondes, soit environ 23 minutes. Ce temps est 7,5 fois plus grand que le temps de perçage. La Figure 6 montre le front de percée en fonction du temps normé t/t_s .

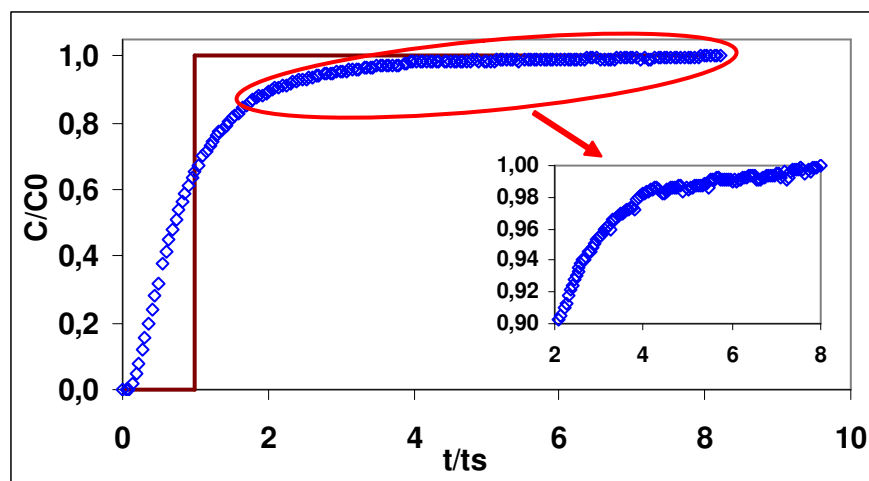


Figure 6: *Front normé en sortie de la cellule N°1*

Sur la Figure 6, on voit qu'il faut environ 3 heures ($8 \times t_s$) pour saturer complètement l'adsorbant. Ce grand étalement du front de percée après le point stœchiométrique est caractéristique d'une résistance interne au transfert de matière. En effet, le matériau utilisé pour fabriquer la cellule N°1, n'ayant subi aucun traitement, a une surface lisse et une structure avec peu ou pas de pores ce qui est défavorable à la diffusion interne.

c) Cohérence avec l'isotherme

A partir de la valeur du temps stœchiométrique, la capacité d'adsorption du matériau composite, dans les conditions de l'expérience, a été évaluée et comparée à la capacité obtenue à partir de l'isotherme d'adsorption. Les données d'adsorption sont reportées sur la Figure 7. On voit que la capacité mesurée par le front est très voisine de celle de l'isotherme.

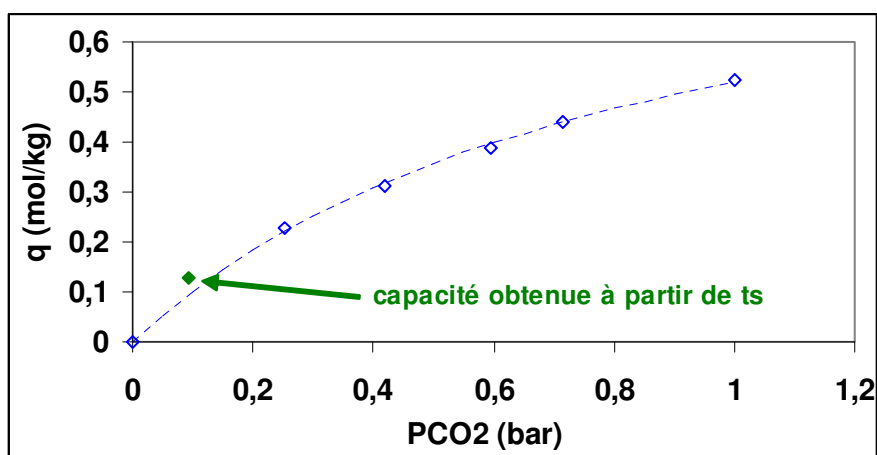


Figure 7 : Isotherme d'adsorption de CO_2 sur le matériau composite à 25 °C

II.3. Étape de régénération

II.3.1 Description de la régénération

Une étape de régénération suit l'étape d'adsorption décrite précédemment, c'est à dire qu'à l'état initial l'adsorbant est en équilibre avec le mélange gazeux et le volume vide de la cellule est rempli de mélange gazeux.

La régénération se caractérise par deux points :

- elle est thermique, par chauffage des tiges métalliques par effet Joule jusqu'à $T=170^\circ\text{C}$, puis la température est réglée manuellement à cette valeur à partir de la température affichée par le thermocouple T2 placé au centre de la cellule (Figure 4)
- un gaz de purge (N_2) est introduit simultanément

Le paramètre qui a été étudié est le débit de gaz de purge.

L'expérience commence par l'application d'un courant électrique de **15 A** à travers les tiges. Six expériences ont été réalisées à des débits de N_2 de 15 à 70 mL/min. Le gaz de purge n'est pas préchauffé avant son introduction dans la cellule.

II.3.2 Résultats et discussion

La Figure 8 montre un exemple type de résultats de la régénération (170 °C ; débit de purge de 20 mL/min, soit une vitesse en fût vide de 1,7 cm/min). Elle comprend :

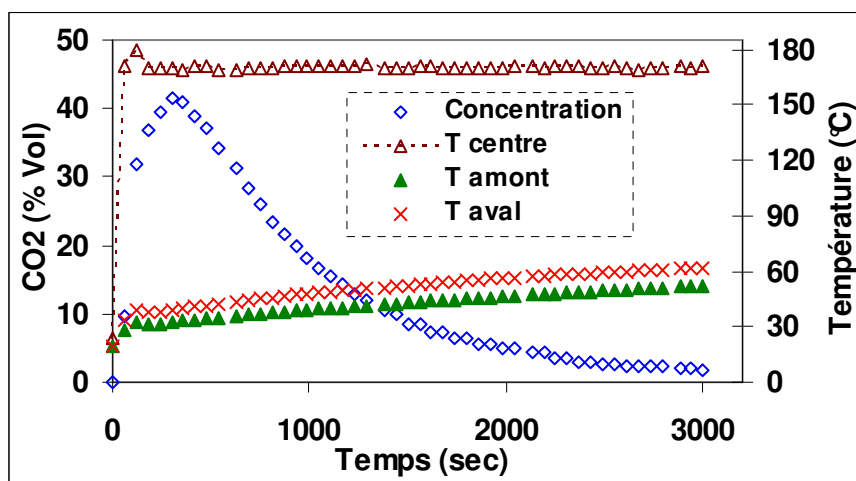


Figure 8 : Exemple des variations de concentration en CO_2 et de température au cours d'une régénération

- Les variations de la température dans la cellule
- Les variations de la teneur en CO_2 du gaz qui quitte la cellule

a) Variations de la température

Dès que le courant électrique est appliqué aux tiges métalliques, la température dans la cellule d'adsorption augmente. La température T_{centre} , mesurée au centre de la cellule, en contact direct avec l'adsorbant, augmente rapidement pour atteindre 170°C en moins de 2 minutes. Ceci met en évidence l'efficacité du chauffage par effet Joule lors de la régénération. La température T_{centre} est ensuite maintenue constante tout au long de la régénération. Les températures T_{amont} et T_{aval} mesurées respectivement grâce aux capteurs T1 et T3 (Figure 4) correspondent aux volumes vides amont et aval. Elles sont mesurées au voisinage de la surface de l'adsorbant, dans la phase gaz. Ces deux températures augmentent plus lentement et ne dépassent pas 60°C à la fin de la régénération. Ainsi, la température de la phase gaz est beaucoup plus faible que celle de l'adsorbant.

b) Concentration en dioxyde de carbone

En même temps que l'augmentation de la température, la fraction volumique de dioxyde de carbone dans le gaz qui quitte la cellule augmente rapidement pour atteindre une valeur maximale puis décroît assez lentement. La décroissance est interprétée comme un front dispersif, au sens de la théorie de l'équilibre, même si les effets hydrodynamiques et de résistance au transfert de matière contribue à une certaine dispersion.

c) Effet du débit de purge

La Figure 9 montre les résultats de 6 expériences réalisées avec différents débits de purge.

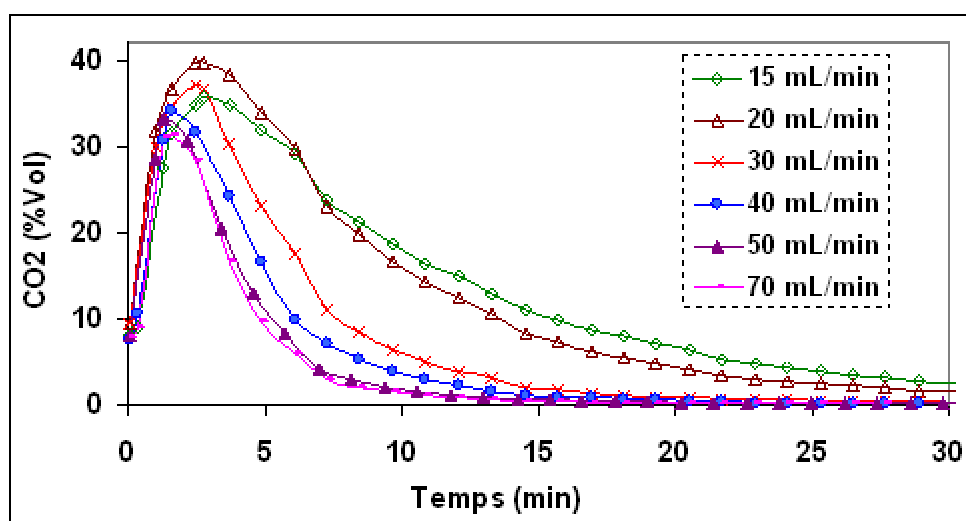


Figure 9: *Effet du débit de purge sur les fronts de régénération*

On note principalement deux points intéressants :

- La dépendance entre la teneur en CO₂ et le débit de purge
- La dépendance entre l'étalement des fronts et le débit de purge

- Effet du débit de purge sur la teneur en dioxyde de carbone

Les teneurs maximales en CO₂ obtenues avec les différents débits de N₂ sont reportées sur la Figure 10.

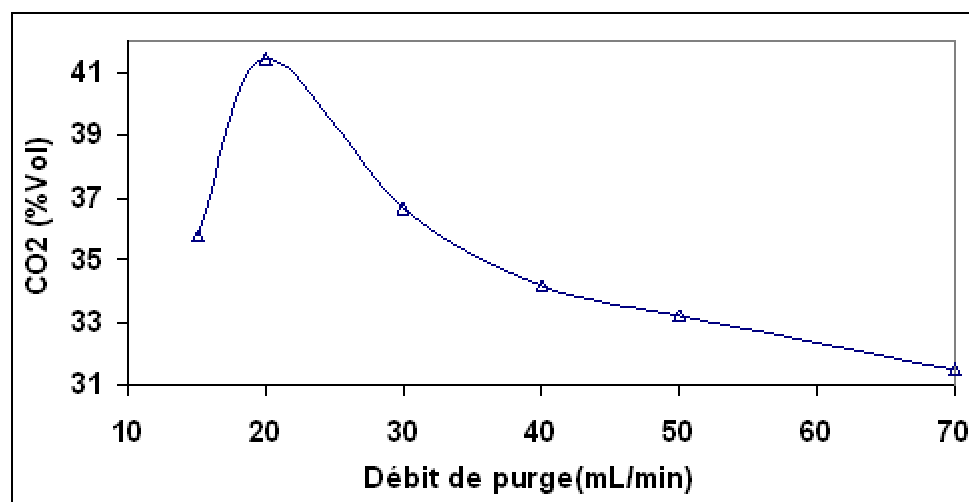


Figure 10: *Variation de la pureté du CO₂ récupéré en fonction du débit de gaz de purge*

La Figure 10 admet deux parties : une partie croissante entre 15 et 20 mL/min et une partie décroissante pour les débits supérieurs à 20 mL/min. Ainsi, d'après ce résultat, il y aurait un débit optimal de purge pour lequel la concentration de CO₂ dans le gaz récupéré au cours de la régénération est maximale. Cependant, cette concentration ne dépasse pas 42 % de CO₂ en volume. Il est important de noter qu'il s'agit d'une pureté instantanée. En d'autres termes, au cours de l'étape de régénération, il y aura un instant unique où la pureté du CO₂ récupéré passerait par sa valeur maximale avant de baisser de nouveau.

- Effet du débit de purge sur l'étalement de fronts de concentration

Sur la Figure 9, la baisse de concentration en CO₂ est d'autant plus rapide que le débit de purge est élevé. Il est également intéressant de noter le grand étalement des fronts de concentration. Ainsi, bien que la majeure partie du CO₂ récupéré, plus de 90%, l'est pendant les 10 premières minutes, la durée de la régénération dépasse 30 minutes pour certains débits de purge.

II.4. Conclusions

Les expériences sur cette cellule d'adsorption ont montré que le dioxyde de carbone contenu dans l'alimentation peut être entièrement adsorbé au cours de plusieurs minutes. La quantité de CO₂ adsorbée est en cohérence avec l'isotherme. Toutefois les fronts d'adsorption sont très étalés, et, comme la capacité de la cellule est faible, le perçage est précoce. L'étalement est principalement dû à la résistance de transfert interne au matériau composite. En vue d'une application, il conviendrait d'augmenter la longueur de la cellule et le nombre de tiges ainsi que la porosité du matériau.

Un deuxième point positif a été la rapidité du chauffage par effet Joule bien que la cellule d'adsorption ne soit pas bien isolée thermiquement.

Il a également été possible de prouver qu'il était possible de récupérer le dioxyde de carbone fixé au cours de l'étape d'adsorption même si la pureté de ce dernier reste assez faible. Par contre, la quantité récupérée au cours de l'étape de régénération n'a pas été estimée faute de débitmètre fournissant le débit de gaz en sortie de la cellule.

Les résultats pratiques de la régénération, en termes de pureté de CO₂ récupéré, ne sont pas suffisants. C'est pourquoi on ne s'est pas beaucoup attardé sur cette étude. Néanmoins, on notera l'originalité de cette cellule d'adsorption à la fois par sa géométrie (les tiges) et par le matériau utilisé (matériau composite). Elle mériterait certainement une étude plus détaillée.

III. Cellule mono-tige à écoulement parallèle (N°2)

III.1. Description de la cellule

Il s'agit d'une colonne en téflon de diamètre interne 6,5 mm et de longueur 150 mm. Une tige en acier inoxydable recouverte de matériau composite PDMS-Norit est placée au centre de la colonne (Figure 11).

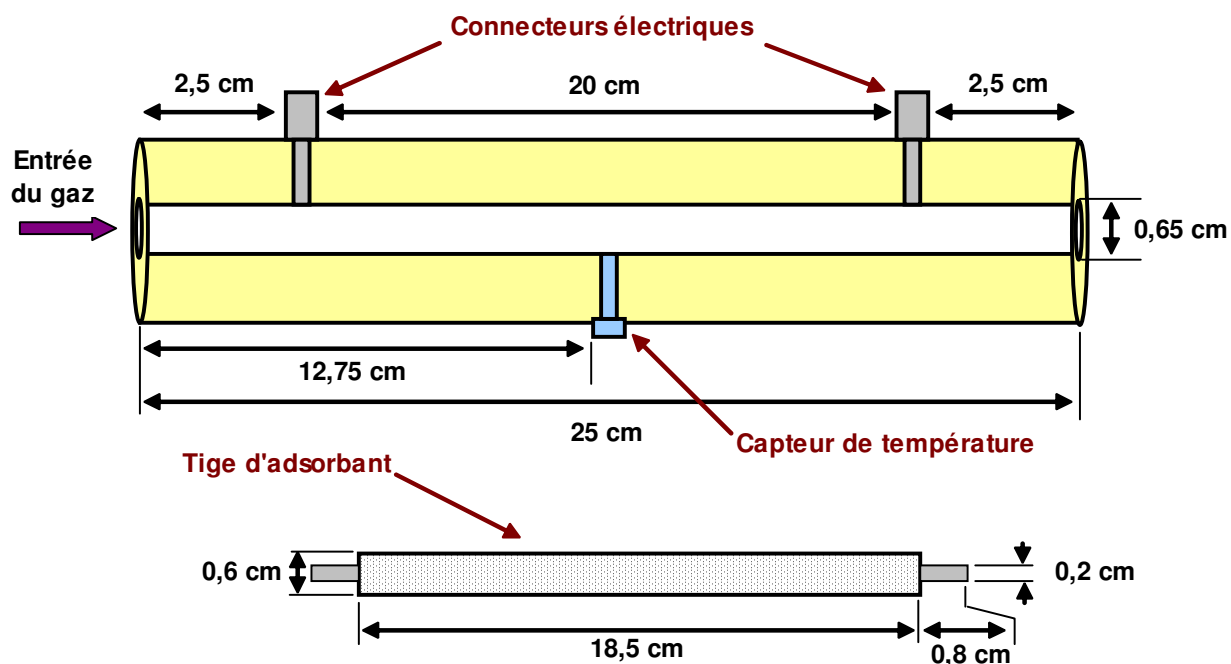


Figure 11: Schéma de la cellule mono-tige à écoulement parallèle

La tige est reliée à deux connecteurs électriques eux-mêmes reliés à une alimentation de courant continu. La cellule d'adsorption est munie d'un capteur de température qui est placé en contact avec l'adsorbant comme il est montré sur la Figure 11.

Trois tiges contenant respectivement 50, 60 et 70 % de Norit en masse ont été synthétisées. Elles seront appelées T50, T60 et T70. Le matériau synthétisé n'a subi aucun traitement. Ainsi, le Norit n'a pas été chargé en vapeur d'eau avant son introduction dans le mélange réactionnel. Par conséquent la capacité intrinsèque du charbon actif n'a pas été récupérée. Par contre, pour réduire la viscosité du mélange Norit-Oligomères et pour avoir un matériau poreux, quelques millilitres de Chloroforme ont été ajoutés au mélange réactionnel. Avec la cellule N°2, le montage expérimental décrit précédemment a été complété par le débitmètre CHROMPCK et un régulateur de température.

III.2. Étape d'adsorption

III.2.1 Expériences réalisées

Les conditions de l'étape d'adsorption sont regroupées dans le Tableau 2

	Unités	Tige 50	Tige 60	Tige 70
Masse du matériau composite	g	4,0	3,3	2,4
Charge massique en Norit	% massique	50	60	70
Masse de Norit	g	2,0	2,0	1,7
Débit total de l'alimentation	mL/min	36 ,5	36,0	36,5
Température de l'adsorption	°C	25	25	25
Fraction volumique de CO ₂ dans l'alimentation	% Vol	12,5	12,9	13,1

Tableau 2: Conditions de l'étape d'adsorption avec la cellule N° 2

III.2.2 Résultats et discussion

Le seul paramètre qui ait été étudié est l'influence du taux de charge en Norit sur l'étape d'adsorption. Les résultats de l'étape d'adsorption sont reportés sur les Figures 12 et 13 (fronts normés).

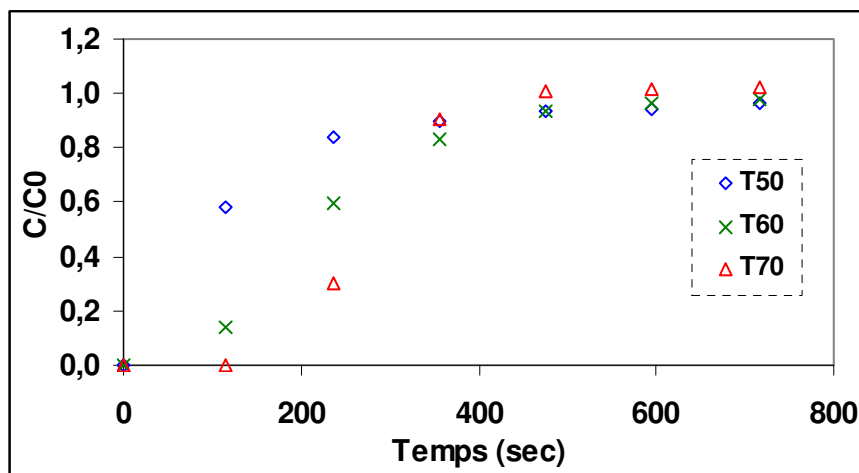


Figure 12: Fronts de percée de CO₂ avec la cellule N°2

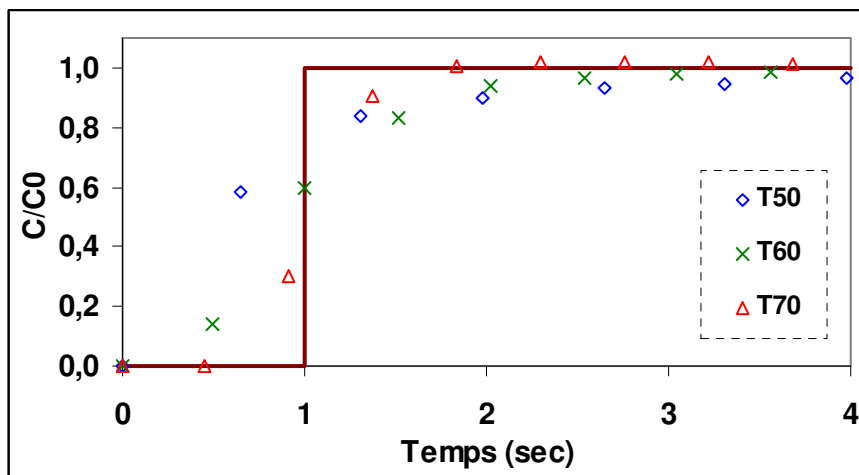


Figure 13: Fronts de percée normés obtenus avec la cellule N°2

Les points les plus intéressants sur les Figures 12 et 13 qui seront discutés sont :

- Le temps de perçage
- Le temps stœchiométrique
- L'étalement des fronts

a) Temps de perçage

Sur la Figure 12, on note que, bien que les temps de perçage soient faibles pour les trois tiges, pendant cette durée la totalité du dioxyde de carbone contenu dans l'alimentation est fixée par l'adsorbant. De plus, les temps de perçage obtenus sont distincts et ils augmentent avec le taux de charge en Norit. Ceci est dû à l'augmentation de la quantité d'adsorbant dans la cellule et par conséquent à la capacité d'adsorption disponible.

b) Temps stœchiométrique

Les temps stœchiométriques calculés à partir des fronts de percée sont regroupés dans le Tableau 3. Les capacités d'adsorption sont calculées à partir du temps stœchiométrique. Elles sont cohérentes avec les isothermes d'adsorption du CO₂. D'ailleurs, on voit que les temps stœchiométriques sont sensiblement linéaires en fonction du % de charbon.

	Unités	T50	T60	T70
Temps Stœchiométrique	secondes	180	235	260
Quantité adsorbée en colonne	Moles de CO ₂ /kg de Norit	0,30	0,39	0,51
Quantité adsorbée en colonne	Moles de CO ₂ /kg d'adsorbant	0,14	0,23	0,35

Tableau 3: Temps stœchiométriques et capacités obtenus à partir des fronts de percée

c) Etalement des fronts d'adsorption

Les fronts normés de la Figure 13 sont très étalés. Leur étalement diminue avec le taux de charge en Norit. On a dit précédemment que l'étalement des fronts dépend principalement du transfert de matière interne qui lui-même dépend étroitement de la structure du matériau composite et de son état de surface. Or ces dernières changent avec la teneur massique en charbon.

La Figure 14 montre les photos des surfaces des trois tiges obtenues avec le microscope électronique à balayage (MEB). Ces photos montrent que la porosité du matériau augmente avec le pourcentage de charbon. Ceci rend le charbon contenu dans la matrice polymère plus accessible au dioxyde de carbone.

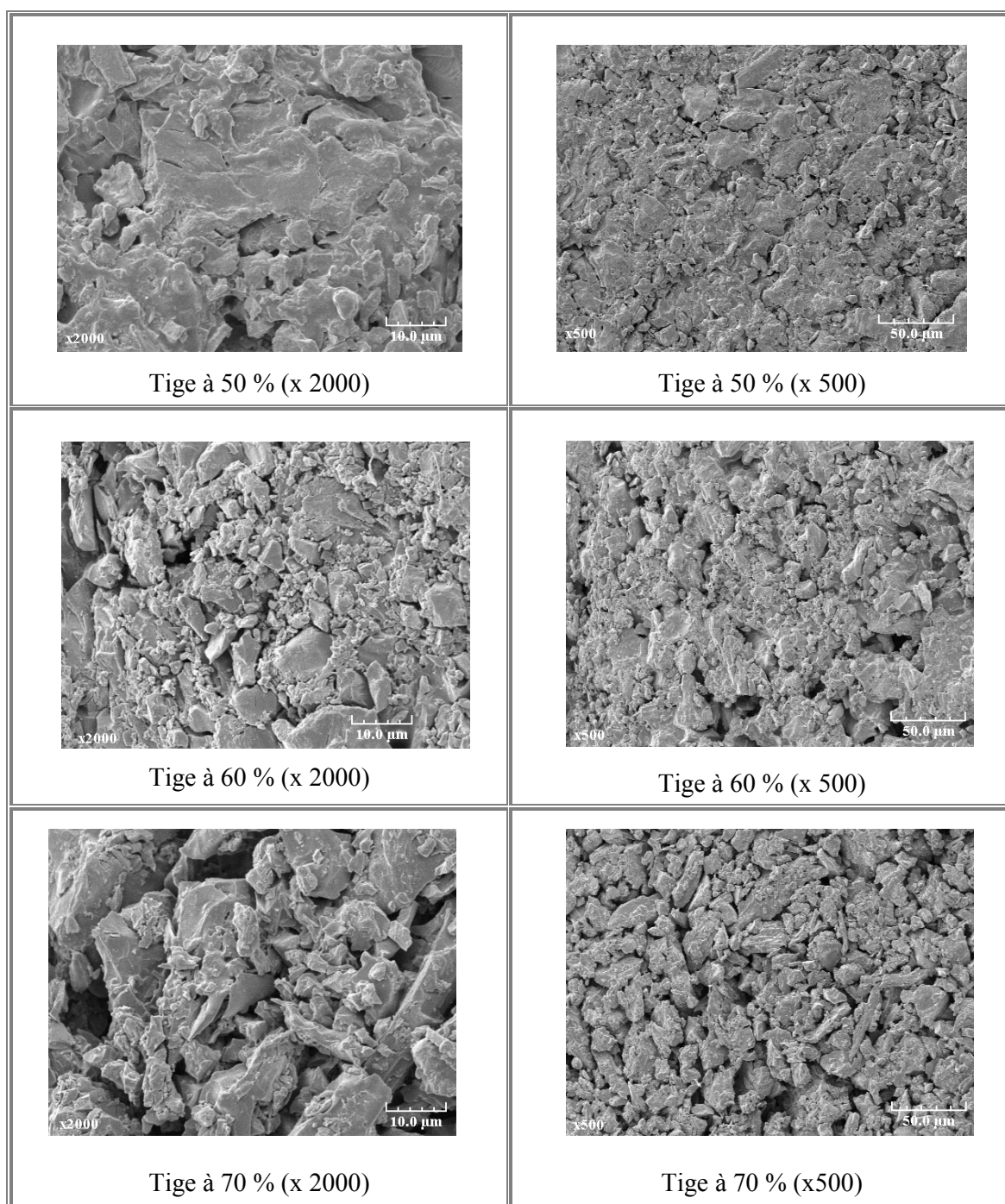


Figure 14: *Photos au microscope électronique à balayage des surfaces des trois tiges d'adsorption*

III.3. Étape de régénération

III.3.1 Description de la régénération

Quand la saturation de l'adsorbant est atteinte, un courant de 7 A est appliqué à la tige métallique. La température est régulée au moyen d'un régulateur PID connecté au capteur de température qui est placé au centre de la colonne. Ainsi la température de régénération est

maintenue constante tout au long de l'étape de régénération. Pour toutes les expériences réalisées la température de régénération est égale à 130 °C.

Deux séries d'expériences ont été réalisées. La première consiste à fermer l'entrée de la cellule pendant le chauffage. Par conséquent, le gaz quitte la colonne par simple expansion. Pendant la deuxième série, en plus du chauffage, un faible débit de gaz de purge (N_2), 15 mL/min, est introduit dans la colonne. Le gaz de purge ne subit aucun préchauffage avant son introduction dans la cellule d'adsorption.

III.3.2 Résultats et discussion

a) Première série d'expériences

Dès l'application du courant électrique à travers la tige, la température augmente pour atteindre la température de régénération en moins d'une minute. Bien que le débitmètre volumique placé en sortie de la cellule d'adsorption affiche une variation du débit, nette mais de faible amplitude, les analyseurs ne détectent aucune variation de la composition. En effet, la quantité de gaz est tellement faible qu'elle n'atteint pas les analyseurs. C'est pour cela qu'un gaz de purge a été utilisé.

b) Deuxième série d'expériences

La Figure 15 montre les variations de débit de gaz et de sa teneur en dioxyde de carbone en sortie de la cellule.

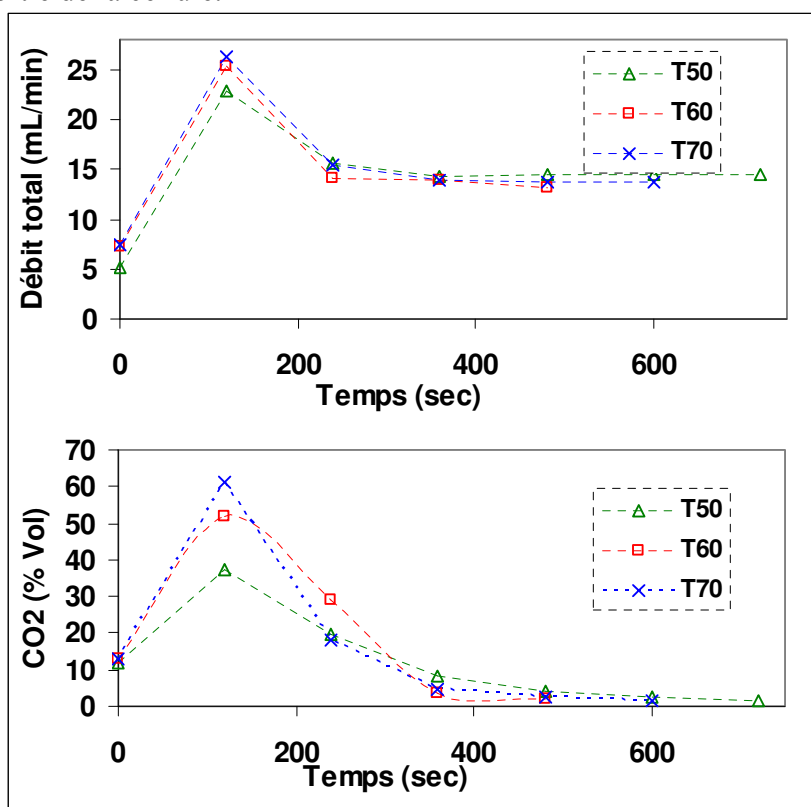


Figure 15: Débit et concentration en CO_2 au cours de la régénération

A partir de la Figure 15, les principales observations sont en rapport avec :

- La forme des courbes
- La pureté du CO₂ récupéré
- L'étalement des fronts de concentration

- Forme des courbes

Les courbes de débit et de concentration admettent des maxima dont les valeurs augmentent avec le taux de charge en Norit. Pour chacune des 3 tiges, on note une très bonne concordance entre les variations du débit de gaz en sortie de la cellule d'adsorption et celles de sa teneur en CO₂.

Après une croissance qui dure moins de 2 minutes, le débit total retourne vers le débit d'azote et la concentration va à zéro.

- Pureté du dioxyde de carbone récupéré

Le dioxyde de carbone récupéré a une pureté plus élevée que celle obtenue avec la cellule N°1. Elle atteint 61% en volume avec la tige T70.

L'augmentation de la pureté de CO₂ avec le taux de charge en Norit est due à deux facteurs. Le premier est celui de l'augmentation de la quantité d'adsorbant dans la cellule et par conséquent de la capacité d'adsorption disponible. Le deuxième facteur est lié à la structure du matériau. Comme pour l'adsorption, le transfert de matière, au cours de la régénération, dépend de la « perméabilité » de l'adsorbant. Or, avec l'augmentation de la charge en charbon, le matériau devient moins rigide et plus poreux, d'où un meilleur transfert de matière.

- Etalement des fronts de concentration

L'étalement des fronts diminue avec le taux de charge en charbon actif. Comme la pureté maximale atteinte, cet étalement dépend de la cinétique de transfert de matière. En effet, au début la régénération (300 premières secondes) la quantité de CO₂ récupéré augmente avec le pourcentage massique en Norit. Ainsi, plus le matériau est chargé en charbon plus vite il est appauvri en CO₂ ce qui réduit la durée de sa régénération.

III.4. Conclusions

L'idée de synthétiser un matériau composite chargé en adsorbant avait comme principal objectif de créer une matrice solide en contact direct avec la résistance chauffante pour améliorer le transfert de chaleur au cours de l'étape de chauffage par effet Joule.

Les mesures en colonne servaient uniquement à prouver que le matériau adsorbe du CO₂ et que ce CO₂ fixé peut être récupéré au cours de l'étape de régénération. Cet objectif a été atteint. Bien que la quantité d'adsorbant contenue dans la cellule d'adsorption soit très faible, elle permet de fixer 100 % du CO₂ de l'alimentation pendant plusieurs minutes. Ce matériau présente néanmoins un grand inconvénient, celui de l'étalement du front

d'adsorption. La part de la capacité totale de l'adsorbant occupée avant la sortie du front de CO₂ ne dépasse pas 30 % dans le cas de la tige chargée à 70 % en charbon actif. Cette part augmente avec le taux de charge en Norit. Les écarts entre les temps de percée et les temps de la saturation complète de l'adsorbant ainsi que la part de la capacité des adsorbants utilisée avec la sortie des fronts d'adsorption sont regroupés dans le Tableau 4.

	Unités	T50	T60	T70
Temps de saturation – Temps de percée	sec	980	800	440
Temps de saturation/Temps de percée	---	15	9	3
Temps stœchiométrique – Temps de percée	sec	165	200	130
Pourcentage de la capacité utilisé avant le perçage du front	%	7	11	30

Tableau 4: *Récapitulatif de l'adsorption sur les 3 tiges chargées en Norit*

Il eut été intéressant de pouvoir tester des tiges plus longues ainsi que des assemblages de plusieurs tiges en parallèle. En effet, un assemblage de nombreuses tiges en parallèle se rapproche d'un lit fixe de grains (analogie avec les modèles tubulaires d'écoulement dans les milieux poreux pour calculer les pertes de charges).

IV. Colonne à lit fixe avec axe chauffant (N°3)

IV.1. Description de la cellule

C'est une colonne en téflon remplie de billes de zéolite 5A de diamètre moyen 2 mm dont les dimensions sont montrées sur la Figure 16. Une résistance chauffante est placée au centre de la colonne. Elle est connectée à un régulateur de température à une alimentation de courant continu. Les expériences de régénération ont été réalisées avec trois résistances chauffantes différentes R1, R2 et R3.

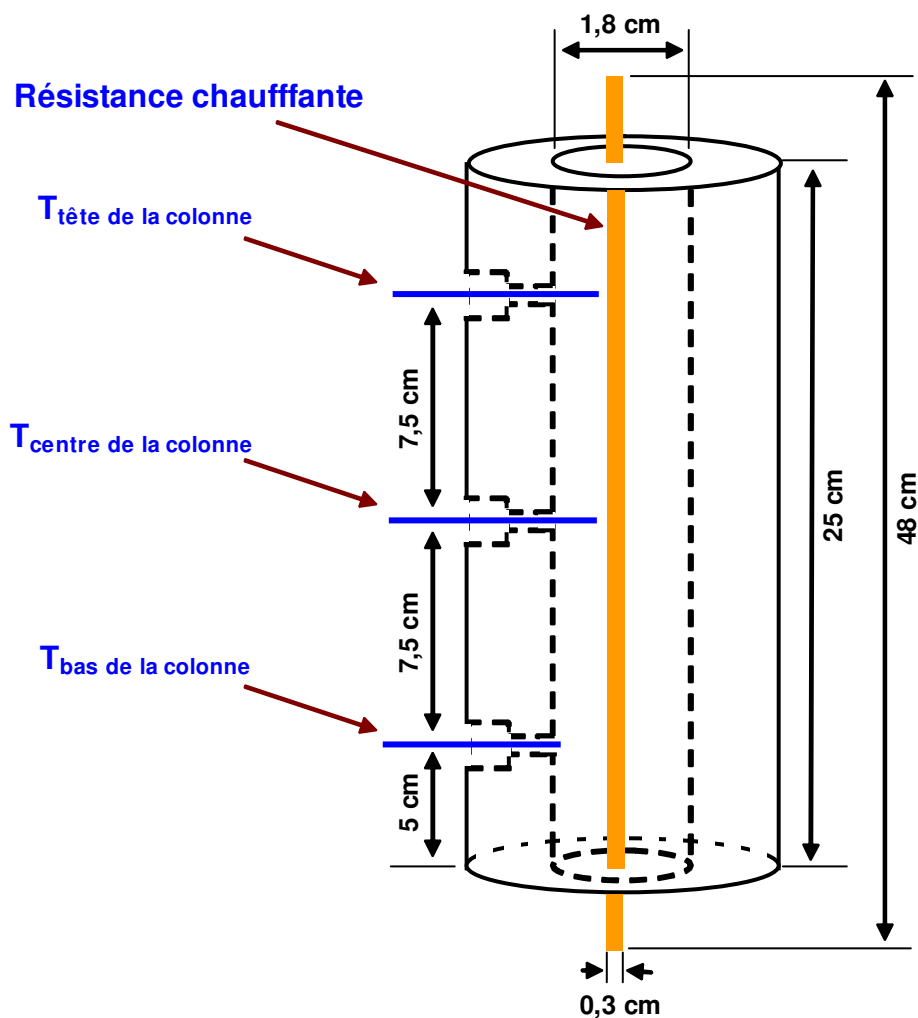


Figure 16 : Schéma de cellule d'adsorption N°3 avec la tige centrale R1

La première résistance **R1** n'est autre qu'une tige en inox de 48 cm de longueur et 0,3 cm de diamètre (Figure 16). Le lit d'adsorbant est alors en fait annulaire de diamètre 1,8 cm avec un cœur central métallique de 0,3 cm de diamètre.

La deuxième résistance **R2** est une tige identique à la première à laquelle ont été soudées des ailettes en inox de 0,5 cm et ce pour améliorer le transfert de chaleur de la tige centrale vers les parois de la colonne et compenser ainsi les pertes thermiques à la paroi.

La troisième résistance **R3** est sous forme de spirale avec un pas de 0,5 cm. Elle a été fabriquée à partir d'une tige en inox de 0,3 cm de diamètre et 1 m de longueur. Cette spirale sert à la fois de résistance chauffante et d'obstacle permettant de modifier l'écoulement du gaz à l'intérieur de la colonne. En effet, les grains de zéolite s'insèrent facilement entre les spires de la résistance. De plus, le sens d'écoulement du gaz n'est plus tangent à la paroi de la colonne.

La colonne est munie de trois capteurs de température : un en bas, un au centre et un troisième en tête.

La Figure 17 montre une photo de la cellule N°3.

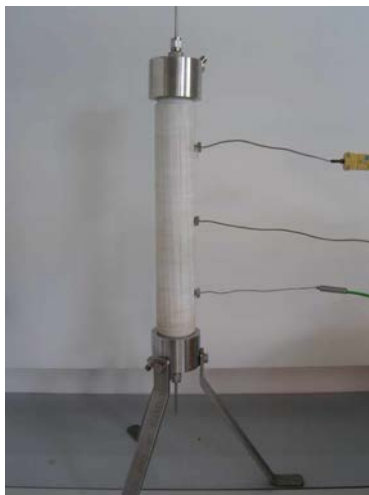


Figure 17: Photo de la troisième cellule d'adsorption

IV.2. Étape d'adsorption

IV.2.1 Expériences réalisées

Comme pour les autres cellules d'adsorption présentées précédemment, un mélange CO_2/N_2 est introduit par le bas de la colonne d'adsorption. Le débit en sortie est mesuré au moyen du débitmètre CHROMPACK. Ensuite le gaz est analysé au moyen du chromatographe et du spectromètre infrarouge.

Les différents tests d'adsorption effectués à l'aide de cette colonne ont eu lieu à 25 °C et à la pression atmosphérique. Les conditions de l'étape d'adsorption sont regroupées dans le Tableau 5.

	Unités	Valeurs
Masse de zéolite	g	42,0
Débit total de l'alimentation	mL/min	115
Température de l'adsorption	°C	25
Fraction volumique de CO_2 dans l'alimentation	% Vol	12,5

Tableau 5: Conditions de l'étape d'adsorption avec la cellule d'adsorption N° 3

IV.2.2 Résultats et discussion

La Figure 18 montre un exemple de fronts de concentration et de température obtenus avec la cellule N°3. Elle comprend le front de concentration en sortie de la colonne, les variations de la température au centre et en tête de la colonne ainsi que celles de la température du gaz après sa sortie de la cellule d'adsorption

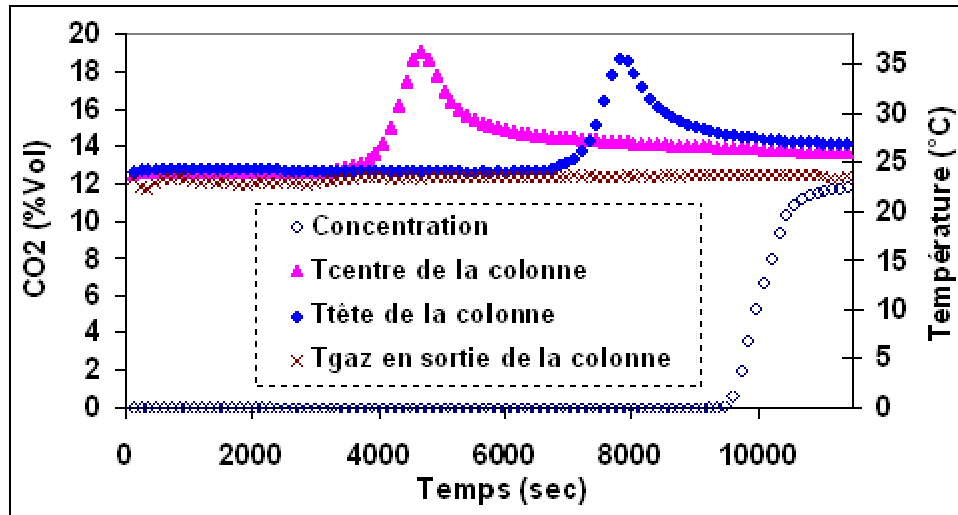


Figure 18: Fronts de concentration et de température dans le cas de 3^{ème} cellule d'adsorption

Les principaux points intéressants sont :

- Le temps de perçage
- Le temps stœchiométrique
- L'étalement du front d'adsorption
- Les variations de la température

a) Temps de perçage

Pendant plus de 9000 secondes (2 heures et demi), la totalité du CO₂ contenu dans l'alimentation est fixée par la zéolite. Seul l'azote pur quitte la colonne.

b) Temps stœchiométrique

Le temps stœchiométrique a été déterminé expérimentalement et à partir du bilan de matière théorique calculé avec l'isotherme. Les paramètres qui ont servi à son calcul sont regroupés dans le Tableau 6.

	Unités	Valeurs
Débit de gaz	mL/min	115
Section effective de la colonne	m ²	2,5 x 10 ⁻⁴
Vitesse en fût vide	m/sec	7,7 x 10 ⁻³
Pression partielle de CO ₂	bar	0,125
Capacité d'adsorption en colonne	mole/kg	2,31
Capacité mesurée avec la méthode gravimétrique	mole/kg	2,25
Hauteur de la colonne	m	0,25
Porosité du lit	----	0,4
Temps stœchiométrique en colonne	sec	10086
Temps stœchiométrique calculé avec l'isotherme	sec	9708

Tableau 6: *Calcul du temps stœchiométrique dans le cas de la cellule N°3*

L'erreur relative entre le temps stœchiométrique déduit de l'isotherme et celui obtenu à partir des résultats expérimentaux est de 3,9 %.

c) Etalement des fronts d'adsorption

Le front d'adsorption normé est reporté sur la Figure 19.

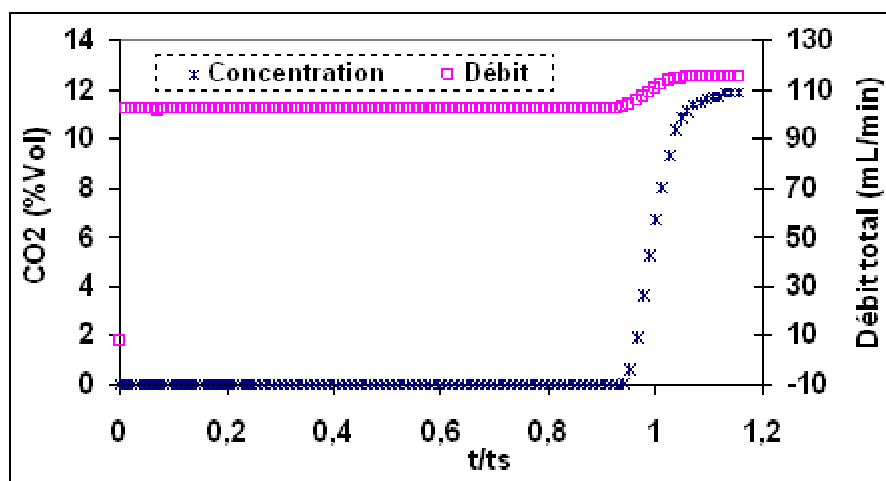


Figure 19: *Variations de la composition et du débit de gaz au cours de l'adsorption*

Contrairement aux fronts de CO₂ obtenus avec les deux premières cellules d'adsorption qui contiennent le matériau composite PDMS-Norit et qui étaient très étalés, le front obtenu avec la zéolite 5A est plus proche d'un front de type choc. Ceci renseigne sur la cinétique de transfert de matière qui est beaucoup plus rapide dans la zéolite et aussi sur l'écoulement qui se rapproche plus d'un écoulement de type piston.

En plus de la cinétique de transfert, la traînée qui caractérise le front de percée est due en partie à des effets thermiques liés au caractère exothermique de l'adsorption. Ceci n'était pas le cas des cellules N°1 et N°2 pour lesquelles la température varie de moins d'un degré.

c) Variations de la température au centre de la cellule

Sous l'effet de l'adsorption, la température dans la colonne augmente. La variation de la température due à l'adsorption est de plus de 12 °C. Ainsi, en même temps que le front de concentration avance dans la colonne, la température du lit de zéolite augmente. La température étant affichée en continu, ceci constitue un très bon indicateur sur la position du front dans la colonne.

IV.3. Étape de régénération

IV.3.1 Description de la régénération

L'étape de régénération comprend deux phases.

- Phase 1 : la résistance placée au centre de la cellule est chauffée par effet Joule pendant que l'entrée de la cellule est maintenue fermée. Ainsi le gaz quitte la colonne par simple expansion. La température est régulée tout au long de cette phase.
- Phase 2 : la température continue d'être régulée, mais un faible débit de gaz de purge (azote), 15mL/min, est introduit à l'entrée de la colonne.

L'étape de régénération est arrêtée quand le pourcentage volumique de dioxyde de carbone dans le gaz qui quitte la colonne s'annule.

IV.3.2 Résultats et discussion

Les premières expériences de régénération ont été réalisées avec la résistance R1 (tige simple). Les capteurs de température ont été placés à différents éloignements par rapport à l'axe de la colonne. Un premier capteur a été placé en contact direct avec la tige, un deuxième a été placé à la paroi interne de la colonne et le troisième à mi-distance entre la surface de la tige en inox et la paroi de la colonne.

Au cours de l'étape de chauffage, les températures affichées par les trois thermocouples étaient différentes. Ainsi il y avait un gradient de température entre le centre de la colonne et sa paroi interne. Ce gradient s'explique en particulier par la très mauvaise isolation thermique de la colonne.

Dans un deuxième temps, la résistance R1 a été remplacée par la résistance R2. Les résultats sont restés très insuffisants. En effet, au moment de l'application du courant à la tige centrale, la température augmente énormément au niveau des points de soudures en comparaison avec le reste de la résistance chauffante. Étant donnée la petite section de la tige, il était très délicat de souder parfaitement les ailettes sur toute la longueur de la tige. Par conséquent, le transfert de chaleur vers la paroi de la colonne n'était pas uniforme.

Tous les résultats qui seront présentés dans la suite ont été obtenus avec la résistance R3. La température de régénération est égale à 200 °C.

a) Phase 1

La Figure 20 regroupe la température au centre et en tête de la colonne. Elle comprend également la température du gaz qui quitte la colonne après son refroidissement au moyen de l'échangeur EC2 (Figure 1).

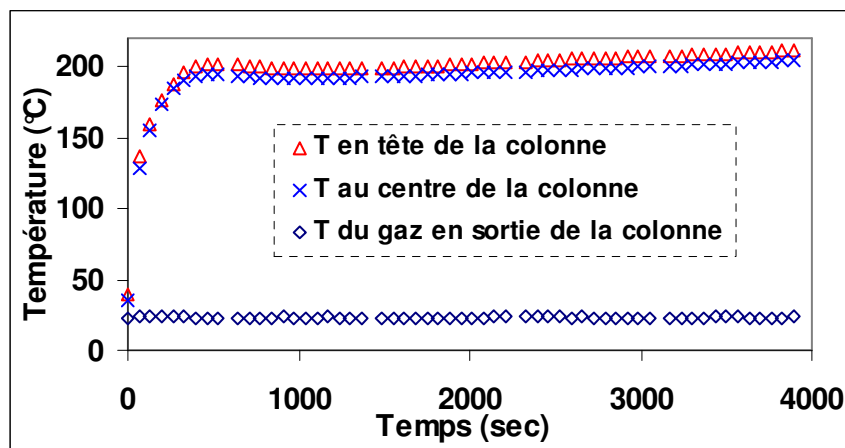


Figure 20: *Température au cours de la phase 1*

On voit que l'augmentation de la température à l'intérieur de la colonne est rapide (quelques minutes). De plus la température du gaz en sortie, après son passage dans l'échangeur de chaleur, est bien constante.

Un deuxième résultat de la phase 1 est celui montré sur la Figure 21.

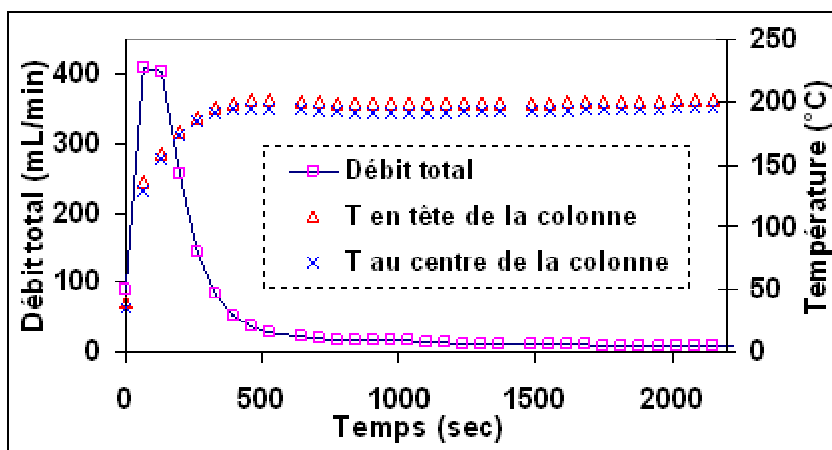


Figure 21: *Concordance entre la variation de la température dans la colonne et celle du débit de gaz au cours de la phase 1*

Sur la Figure 21, la variation de la température dans la colonne est accompagnée de l'augmentation du débit de gaz en sortie de la cellule d'adsorption. Ce débit atteint une valeur maximale avant de baisser.

La Figure 22 montre le débit total et la teneur du gaz en CO₂.

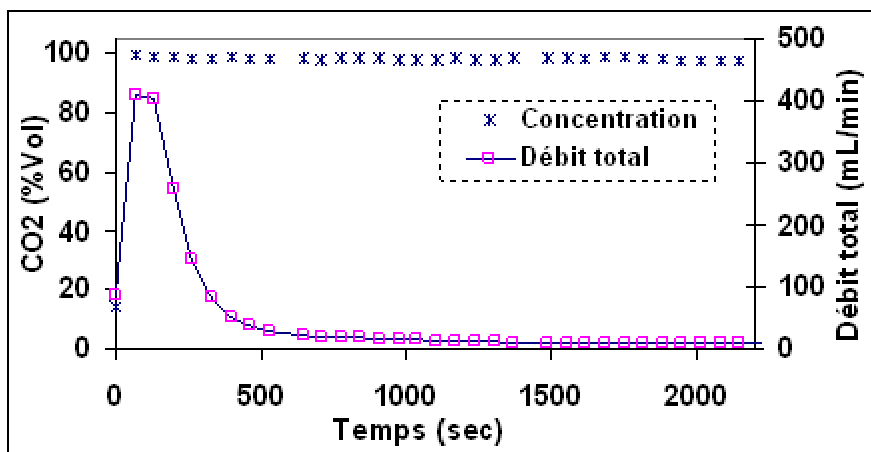


Figure 22: *Composition et débit total au cours de la phase 1 de la régénération*

Simultanément à la variation du débit, le pourcentage volumique de dioxyde de carbone augmente pour atteindre en moins d'une minute 99 %. Ainsi le CO₂ récupéré est quasiment pur. Sa fraction volumique reste inchangée tout au long de cette première phase, c'est-à-dire pendant plus de 2000 secondes.

Ces résultats prouvent qu'au cours de la première phase de la régénération, le dioxyde de carbone est récupéré pur. Ceci est dû au fait que seul le CO₂ a été fixé par la zéolite au cours de l'adsorption (en outre, le N₂ résiduel dans le volume mort à la fin de l'étape d'adsorption est très faible).

On note également que la majeure partie du gaz adsorbé est récupérée au cours des 500 premières secondes. Ensuite le débit de gaz en sortie de la colonne baisse et finit par s'annuler quand la pression dans la colonne devient égale à la pression atmosphérique.

Ainsi à la fin de la première phase de régénération, le CO₂ se trouvant encore à la surface de l'adsorbant est en équilibre avec celui qui est dans la phase gaz à la pression de 1 bar et à la température de la régénération. Cette première phase de simple chauffage permet de récupérer près de 80 % du CO₂ fixé au cours de l'étape d'adsorption. Pour récupérer le reste du gaz adsorbé, il faut soit augmenter davantage la température soit baisser la pression partielle du gaz carbonique dans la colonne. C'est pourquoi nous avons retenu une seconde phase.

b) Phase 2

Elle consiste à faire passer un faible débit de N₂ dans la colonne en maintenant la régulation de la température. Ses résultats sont montrés sur la Figure 23, à la suite de la phase 1. Ils sont également repris sur la Figure 24.

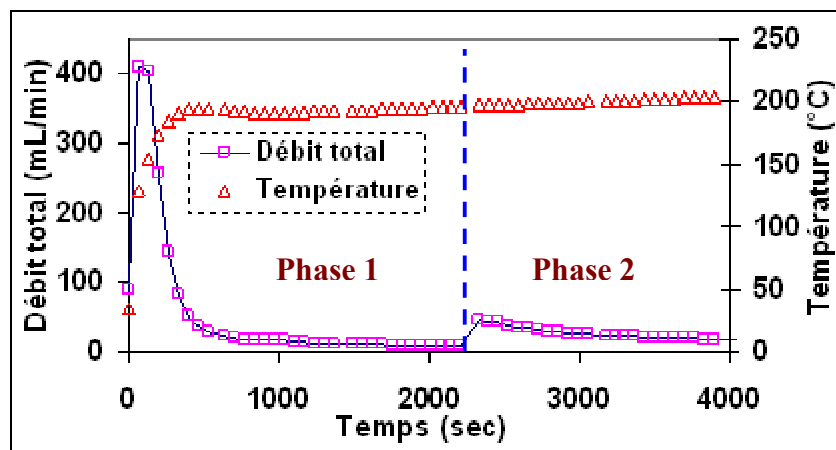


Figure 23: Les deux phases de l'étape de régénération

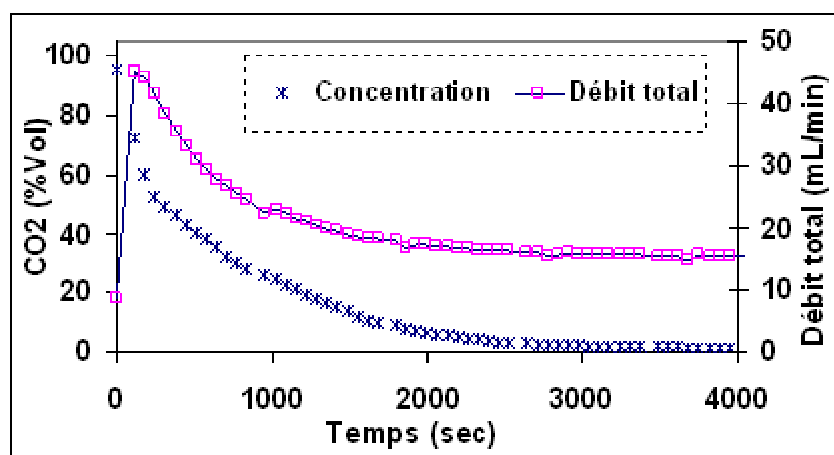


Figure 24: Deuxième phase de la régénération

L'azote a une faible capacité calorifique. Bien qu'il ne soit pas préchauffé avant son introduction dans la colonne pendant la purge, il n'affecte pas la température de l'adsorbant.

Dès l'introduction du gaz de purge, le pourcentage volumique de CO_2 baisse. Bien qu'il ne reste plus que 20 % de CO_2 adsorbé, la deuxième phase de la régénération dure deux fois plus que la première phase.

La courbe de la concentration sur la Figure 24 est caractérisée par une longue traînée. Cette traînée est due à la fois à la cinétique de transfert de matière qui baisse avec la diminution du gradient de concentration entre la phase gaz et la phase adsorbée, force motrice du transfert de matière, et à la non linéarité de l'isotherme d'adsorption à 200 °C.

c) Pureté du dioxyde de carbone récupéré

Il est important de distinguer deux types de pureté : la pureté instantanée et la pureté globale. L'importance de ces deux puretés dépend de l'usage qui sera fait du gaz récupéré.

La pureté instantanée est la concentration du dioxyde de carbone dans le gaz qui quitte la cellule d'adsorption à chaque instant. Elle est intéressante dans le cas où le CO₂ récupéré est transporté vers ses sites de stockage par canalisations ou pipelines.

La deuxième pureté, pureté globale, est la teneur du gaz en CO₂ dans le cas où l'ensemble du gaz qui quitte la cellule est introduit dans une enceinte où il est mélangé. Cette grandeur est plus intéressante dans le cas du transport du gaz par trains, camions ou navires.

L'évolution, au cours du temps, des puretés instantanée et globale est montrée sur la Figure 25.

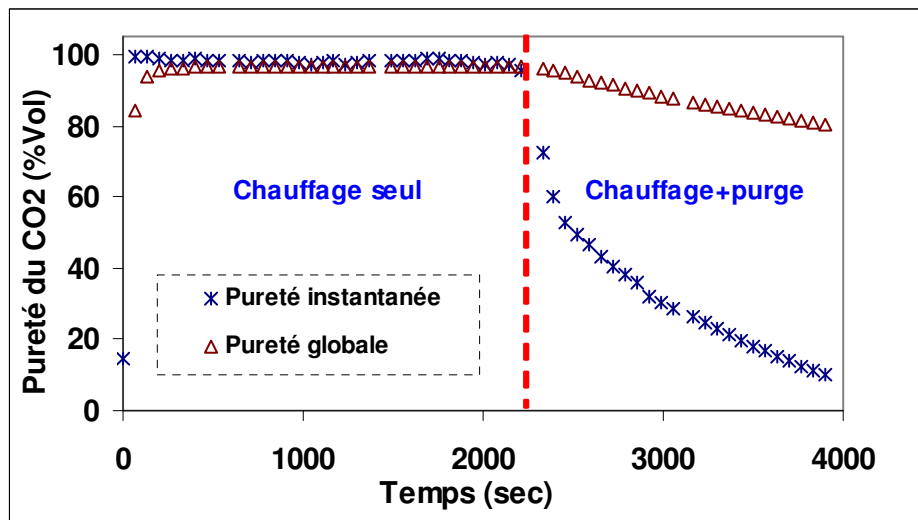


Figure 25 : Évolution des puretés instantanée et globale au cours du temps

Au cours de la première phase de la régénération, phase de simple chauffage, les concentrations instantanée et globale sont quasiment identiques. La différence entre les deux apparaît au cours de la deuxième phase de la régénération.

Au cours de la phase de purge, la pureté instantanée du CO₂ baisse beaucoup plus vite que la pureté globale. En effet, à la fin de la phase de chauffe il reste moins de 20 % du CO₂ initialement adsorbé à la surface de l'adsorbant.

Dans le cas de la pureté instantanée, la fraction de ces 20 % qui est récupérée à chaque instant est fortement diluée par le débit de purge. D'où la baisse rapide de la pureté. Ceci n'est pas le cas de la pureté globale. Cette dernière correspond au mélangeage de cette même fraction avec près de 80 % du CO₂ récupéré avec une haute pureté pendant la première phase de la régénération.

d) Couplage taux de récupération-pureté globale

Pour compléter l'étude de l'étape de régénération, la pureté du CO₂ récupéré peut être couplée avec son taux de récupération.

Soient P₀ le pourcentage total de CO₂ adsorbé qui est récupéré au cours de l'étape de régénération et P_x celui qui est récupéré avec une pureté globale supérieure ou égale X % en volume.

P₀ et P_x sont calculés à partir des relations ci-dessous :

$$P_0 = \frac{(\text{Volume total de CO}_2 \text{ récupéré au cours de la régénération}) * 100}{\text{Volume total de CO}_2 \text{ adsorbé}}$$

$$P_x = \frac{(\text{Volume total de CO}_2 \text{ récupéré avec une pureté} \geq x\%) * 100}{\text{Volume total de CO}_2 \text{ adsorbé}}$$

Le Tableau 7 regroupe les valeurs de ces paramètres.

Température de régénération (°C)	Débit de Purge (mL/min)	Gaz de purge	P ₀ (%)	P ₉₅ (%)	P ₉₀ (%)	P ₈₀ (%)
220	15	N ₂	97,9	29,2	72,1	94,6

Tableau 7: Pourcentages calculés à partir de la pureté globale de CO₂

L'étape de régénération permet de récupérer près de 98 % de l'ensemble du CO₂ fixé par la zéolite au cours de l'étape d'adsorption. Plus de 70 % est récupérée avec une pureté supérieure à 90 %.

La Figure 26 montre ces résultats étendus à toutes les valeurs de x.

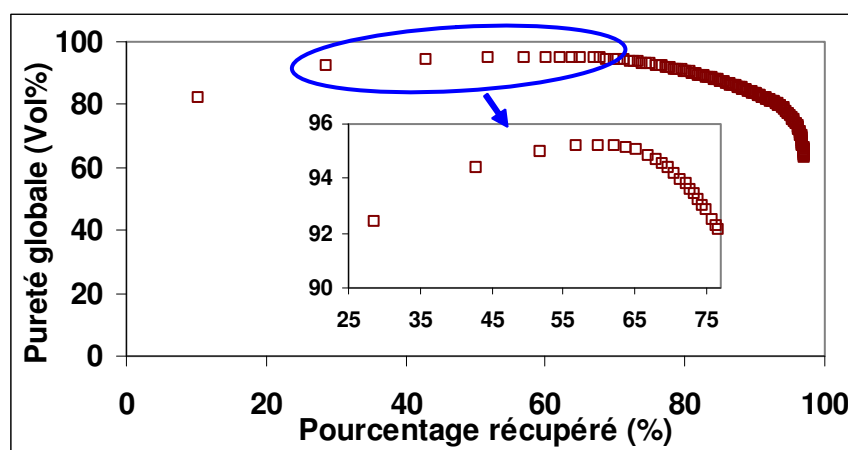


Figure 26: Variations de la pureté globale du CO₂ en fonction de son taux de récupération

La pureté globale augmente pour atteindre une valeur maximale pour un taux de récupération de près de 65 % avant de baisser. En effet, au début de la régénération, le CO₂ est mélangé à l'azote se trouvant encore dans le volume poreux de la colonne et dans le

volume mort. Pour les taux de récupération supérieurs à 65%, la baisse de la pureté globale est due à la purge avec le N_2 .

A partir de la courbe de la Figure 26, il est possible de définir un critère d'arrêt de l'étape de régénération en fixant soit le taux de récupération du CO_2 adsorbé et en déduisant la pureté globale du gaz récupéré soit la pureté souhaitée pour le taux de récupération le plus élevé.

IV.4. Conclusions

Contrairement aux deux premières cellules d'adsorption qui contiennent le matériau composite PDMS-Norit, la troisième cellule permet de capturer la totalité du CO_2 contenu dans l'alimentation et ce pendant plus de deux heures et demi. Le front d'adsorption est très peu étalé. Ainsi c'est quasiment la totalité de la capacité d'adsorption de la zéolite qui est utilisée avant la percée du front. Le CO_2 récupéré au cours de la première phase de l'étape de régénération, phase de simple chauffage, est récupéré avec une haute pureté. Son pourcentage volumique dans le mélange de gaz qui quitte la cellule d'adsorption avoisine 99%.

L'usage de cette troisième cellule d'adsorption présente cependant certains inconvénients. Le premier de ces inconvénients est la difficulté d'isoler thermiquement la colonne. L'utilisation de la résistance chauffante en spirale a certes permis d'améliorer le chauffage et de mieux homogénéiser la température dans la cellule mais la température en contact de la paroi interne de la cellule est légèrement différente (quelques degrés) de celle au centre ou en contact avec la résistance chauffante. Un deuxième inconvénient est celui de la nécessité d'utiliser un gaz de purge pour récupérer le reste de gaz carbonique se trouvant encore à la surface de l'adsorbant à la fin de la première phase de la régénération. L'emploi de cette méthode fait baisser la pureté du gaz carbonique récupéré.

Pour éviter la dilution du CO_2 par le gaz de purge, une autre solution aurait pu être de baisser la pression totale dans la cellule au moyen d'une pompe vide (procédé VSA). Certains essais ont été réalisés, mais il n'a pas été possible d'assurer une parfaite étanchéité de la cellule d'adsorption au cours de la phase sous vide, à cause de problèmes d'étanchéité au niveau des capteurs de température.

V. Colonne à lit fixe avec chauffage à la paroi (N°4)

V.1. Description de la cellule

C'est une colonne en inox dont les dimensions sont indiquées sur la Figure 27. Elle contient 70 g de grains de zéolite 5A identique à celle contenue dans la cellule N°3. Les grains d'adsorbant ont un diamètre moyen de 2mm.

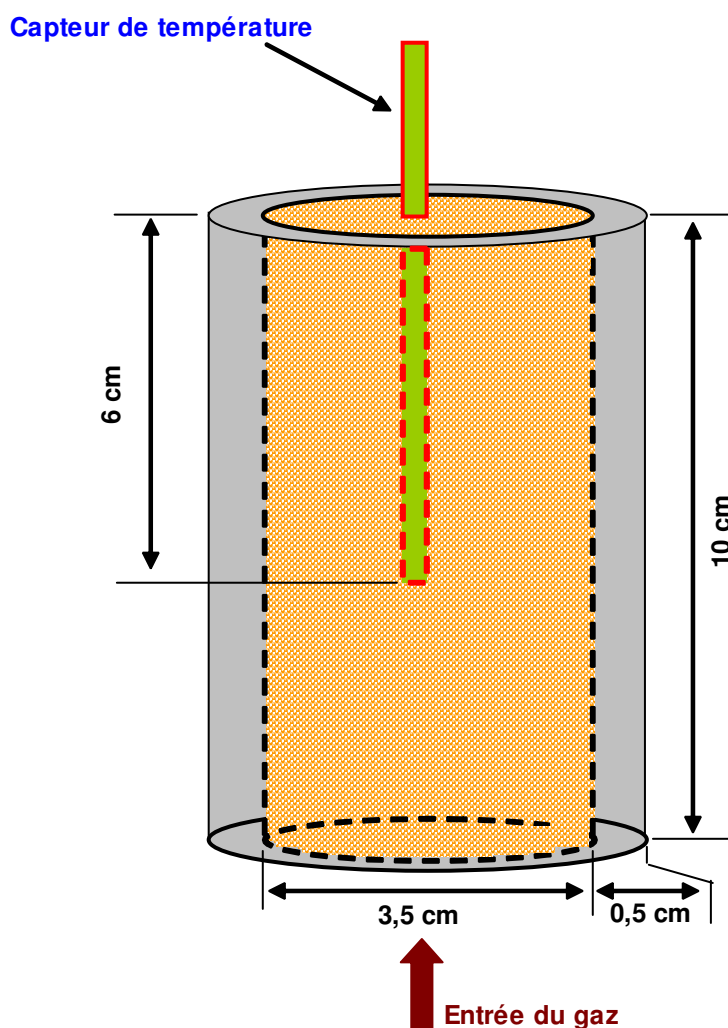


Figure 27 : Schéma de la cellule d'adsorption N°4

Contrairement aux trois premières cellules d'adsorption, la cellule N°4 ne comprend aucune ouverture à sa paroi latérale. Un ruban chauffant est enroulé sur toute sa surface externe et isolé thermiquement de l'extérieur. Le ruban chauffant est relié à un régulateur de température. Une sonde de température est placée entre le ruban et la paroi externe de la colonne. Elle est reliée au régulateur de température. Ceci permet de maintenir la température constante à la surface de la colonne tout au long de l'étape de régénération. Le transfert de chaleur se fait ainsi de la paroi vers le centre de la colonne. En régime permanent la température sera uniforme dans toute la colonne. Les pertes thermiques à la surface externe du

ruban ne sont certes pas négligeables mais cette configuration permet de se rapprocher le plus d'une colonne adiabatique. Cette hypothèse sera d'une grande importance dans la prochaine partie, la partie modélisation. Il est à noter que les colonnes industrielles, de grande taille, sont souvent considérées comme thermiquement isolées ou adiabatiques. Les pertes thermiques à leur surface sont généralement faibles.

Un capteur de température est placé au centre de la colonne, point le plus éloigné de la résistance chauffante. La variation de la température au centre de la colonne constituera une très bonne information sur le transfert de chaleur dans le lit de zéolite.

Une pompe à vide est ajoutée au montage expérimental. Elle permettra de régénérer complètement l'adsorbant avant chaque test d'adsorption. Elle sera également utilisée pour étudier la régénération sous vide ou VSA.

La Figure 28 montre deux photos de la cellule d'adsorption N°4.

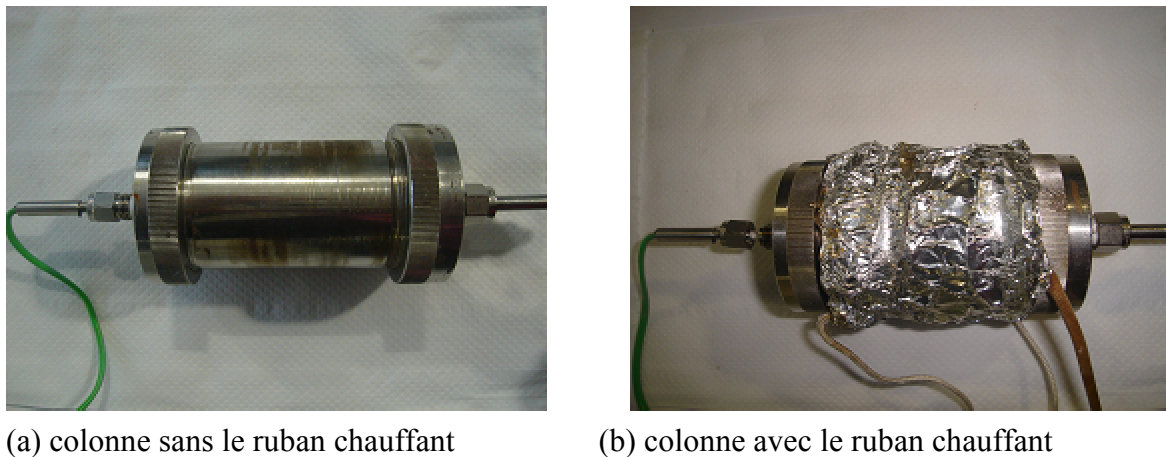


Figure 28 : *Cellule d'adsorption N°4*

V.2. Étape d'adsorption

V.2.1 Expériences réalisées

L'étape d'adsorption est identique à celles réalisées avec les trois cellules d'adsorption présentées précédemment. La seule différence est la composition des mélanges testés, beaucoup plus complets que ceux avec les autres cellules.

Des mélanges CO_2/N_2 ayant différentes compositions sont préparés et introduits dans la colonne. Les variations de la température au centre de la colonne ainsi que celles de la composition du gaz et de son débit en sortie de la colonne d'adsorption sont enregistrées. Le Tableau 8 regroupe les conditions de l'étape d'adsorption pour les principales expériences réalisées.

		Expérience N°			
	Unités	1	2	3	4
Débit de gaz	mL/min	215	210	250	270
Vitesse en fût vide	m/sec	$3,85.10^{-3}$	$3,95.10^{-3}$	$4,59.10^{-3}$	$4,96.10^{-3}$
Fraction de CO ₂ dans l'alimentation	% Vol	12,5	22,0	29,3	36,0
Pression partielle de CO ₂	mbar	145	245	330	430
Température de l'adsorption	°C	25	25	25	25

Tableau 8: Conditions des expériences d'adsorption réalisées avec la cellule N°4

Chacune des quatre expériences a été répétée plusieurs fois pour vérifier la reproductibilité des résultats. De légères différences de température mais non significatives ont été notées entre les différents essais réalisés. Les résultats sont donc reproductibles.

V.2.2 Résultats et discussion

La Figure 29 illustre un résultat typique, à 12,5 % de CO₂ en volume. Ce pourcentage volumique de CO₂ est de même ordre de grandeur que celui dans une fumée en post-combustion.

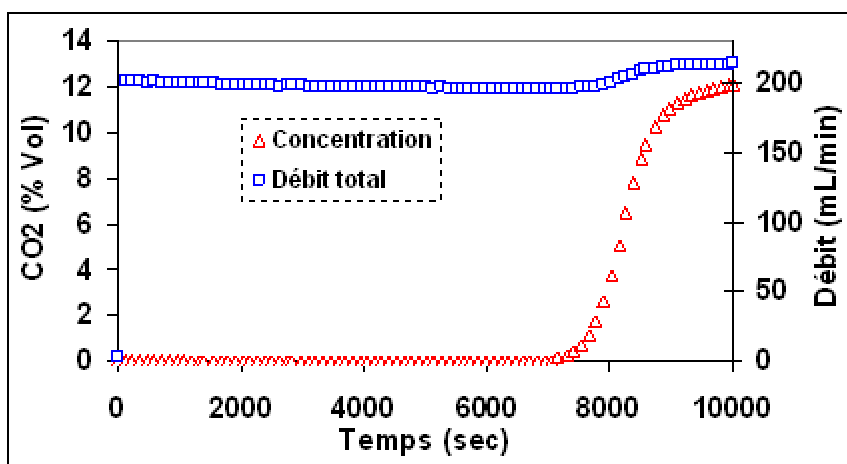


Figure 29: Variations du débit et de la composition en sortie de la cellule N°4 (expérience N°1)

Les principaux résultats retenus et qui seront discutés sont:

- Le temps de perçage
- Le temps stœchiométrique
- L'étalement des fronts d'adsorption
- Les variations de la température

a) Temps de perçage

Pendant près de deux heures (7000 secondes), le dioxyde de carbone contenu dans l'alimentation est entièrement adsorbé. De plus, le N_2 n'étant pas adsorbé, il y a une parfaite concordance entre les variations du débit total et celles de la concentration volumique en gaz carbonique. Ce résultat est vérifié pour les quatre différentes expériences.

b) Temps stœchiométrique

Le temps stœchiométrique a été calculé à partir des fronts d'adsorption et des isothermes. Les capacités d'adsorption de la zéolite, dans les conditions de l'adsorption, ont également été estimées à partir des isothermes d'adsorption et des temps stœchiométriques, obtenus à partir des fronts de CO_2 .

Les valeurs des temps stœchiométriques et des capacités d'adsorption sont regroupées dans le Tableau 9

		Expérience N°			
	Unités	1	2	3	4
Capacité d'adsorption en colonne	mol/kg	2,37	2,67	2,71	2,83
Capacité mesurée à la balance	mol/kg	2,33	2,61	2,73	2,82
t_s en colonne	sec	7858	5242	3182	2685
t_s calculé avec l'isotherme	sec	7775	5320	3170	2694

Tableau 9 : Temps stœchiométriques et capacités d'adsorption obtenus avec la cellule N°4

On observe une bonne concordance entre les valeurs obtenues à partir de l'isotherme d'adsorption et celles calculées à partir des fronts d'adsorption.

c) Etalement des fronts d'adsorption

Un autre résultat intéressant est celui obtenu en comparant les fronts d'adsorption relatifs aux quatre différentes compositions et normés en fonction du temps t/t_s , t_s étant calculé à partir de chaque front (Figure 30). La ligne en trait continu correspond à un front théorique de type choc.

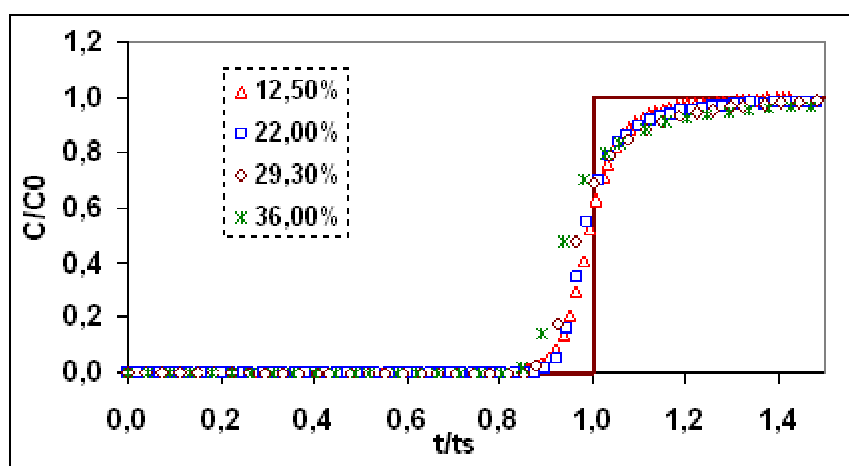


Figure 30 : *Comparaison des fronts de CO₂ normés*

Bien que les fronts d'adsorption soient peu étalés par rapport au front théorique, leur étalement augmente avec la charge de l'alimentation en gaz carbonique. Ceci est probablement dû à des effets thermiques : le relativement lent transfert de chaleur induit un front de température étalé et donc un front de matière, qui lui est couplé, étalé. Cet effet s'amplifie avec la quantité de chaleur à transférer, donc aussi avec la charge en CO₂.

d) Variations de la température de l'adsorbant

Les variations de la température enregistrées au cours des 4 expériences sont reportées sur la Figure 31. On observera:

- Les valeurs maximales atteintes par la température
- La forme des fronts de température

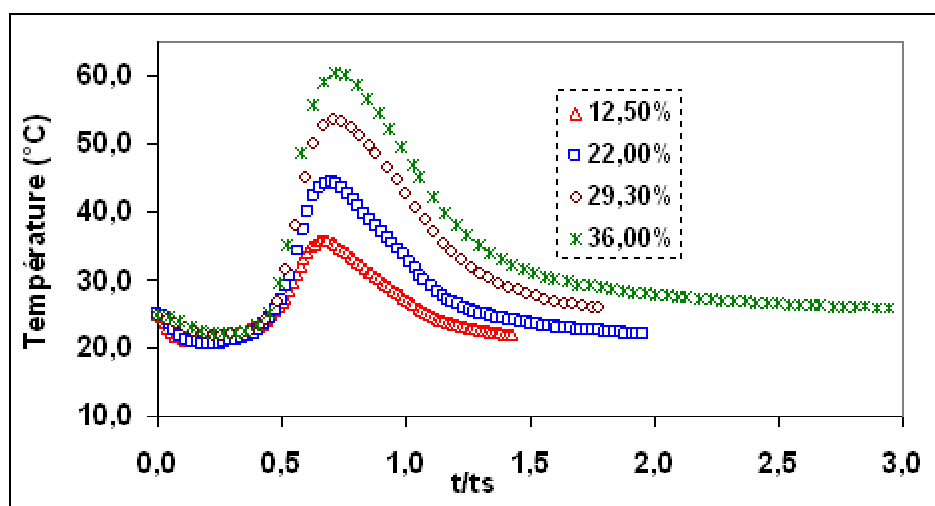


Figure 31: *Variations de la température au centre de la colonne au cours de l'étape d'adsorption*

- Ecart maximum de la température

Les variations maximales de la température sont regroupées dans le Tableau 10. La variation est évidemment d'autant plus importante que la teneur en CO₂ du mélange est élevée.

Expérience N°	$\Delta T_{\max}$ (°C)
1	10,8
2	19,4
3	28,6
4	35,4

Tableau 10: Valeurs de certaines grandeurs caractéristiques de l'étape d'adsorption

On notera que, bien que la colonne ne soit pas bien isolée thermiquement, le fait que le capteur de température soit placé au centre de la colonne, loin des parois, réduit l'incertitude sur les valeurs maximales atteintes par la température.

- Forme des fronts de température

Les fronts de la figure 31 passent par un maximum avant de décroître. Dans le cas d'une colonne adiabatique, les fronts thermiques admettent trois parties : une partie croissante, un palier et une partie décroissante. La forme des fronts obtenus au cours des 4 expériences s'explique par la mauvaise isolation thermique de la cellule d'adsorption.

V.3. Étape de régénération

V.3.1 Description de la régénération

Avec la cellule N°4, à la différence des trois précédentes cellules d'adsorption, ce sont trois méthodes de régénération qui ont été testées :

➤ **Méthode 1 : chauffage et purge**

Elle comprend deux phases.

- Phase N°1 : elle consiste à chauffer l'adsorbant par effet Joule au moyen du ruban chauffant. Au cours de cette phase, l'entrée de la colonne est maintenue fermée. Le gaz désorbé quitte la colonne par simple expansion. Cette phase se termine quand le débit de gaz en sortie de la colonne est nul. La pression partielle de dioxyde de carbone à l'intérieur de la cellule d'adsorption est alors égale à la pression atmosphérique.

- Phase N°2 : le chauffage est maintenu. Un débit de N₂ est introduit dans la colonne. Il entraîne avec lui le reste de CO₂ se trouvant encore dans la colonne. Des expériences seront réalisées pour étudier l'effet de la température, sur la régénération, à débit de purge constant ainsi que celui du débit de purge à température constante.

➤ **Méthode 2 : chauffage et vide**

C'est également une régénération en deux phases.

- Phase N°1 : elle est identique à la première phase de la méthode précédente.
- Phase N°2 : c'est une régénération sous vide. La pompe à vide installée en sortie de la cellule d'adsorption est activée. Le gaz refoulé en sortie de la pompe est analysé au moyen des deux analyseurs présentés précédemment. Son débit est mesuré au moyen du débitmètre CHROMPACK.

Une vanne est installée entre la sortie de la colonne et l'entrée de la pompe. Son ouverture est réglée de sorte que le débit de gaz soit maintenu constant tant qu'il y a encore du CO₂ adsorbé. Ensuite, le débit de gaz chute et s'annule rapidement.

La pression dans la cellule d'adsorption, à la fin de cette phase est de 10 mbar.

➤ **Méthode 3 : régénération sous vide**

Cette troisième méthode de régénération ne comporte qu'une seule étape. Il s'agit d'un véritable procédé VSA. L'adsorbant n'est pas chauffé. L'entrée de la colonne est fermée et la pression totale à l'intérieur est baissée grâce à la pompe à vide. Une vanne installée entre la sortie de la cellule d'adsorption et l'entrée de la pompe a permis de procéder selon deux protocoles différents :

- Protocole 1 : La vanne est complètement ouverte. Ceci entraîne une augmentation rapide et instantanée du débit avant qu'il ne chute puis s'annule.
- Protocole 2 : L'ouverture de la vanne est réglée de sorte que le débit de gaz soit maintenu constant à 100 mL/min tant qu'il y a encore du CO₂ adsorbé.

La pression résiduelle est d'environ 6 mbar.

V.3.2 Résultats et discussion

a) Méthode de régénération 1 : chauffage et purge

- Phase N°1 : chauffage par effet Joule

Les Figures 32 et 33 montrent les résultats de 3 expériences qui diffèrent uniquement par la température de chauffe : 130, 170 et 210 °C (une autre expérience à 150 °C n'est pas figurée). Pour l'ensemble de ces expériences, l'adsorbant a été saturé avec un mélange CO₂/N₂ avec 13 % de CO₂ en volume.

On va discuter la température, le débit, la concentration et le taux de récupération du dioxyde de carbone.

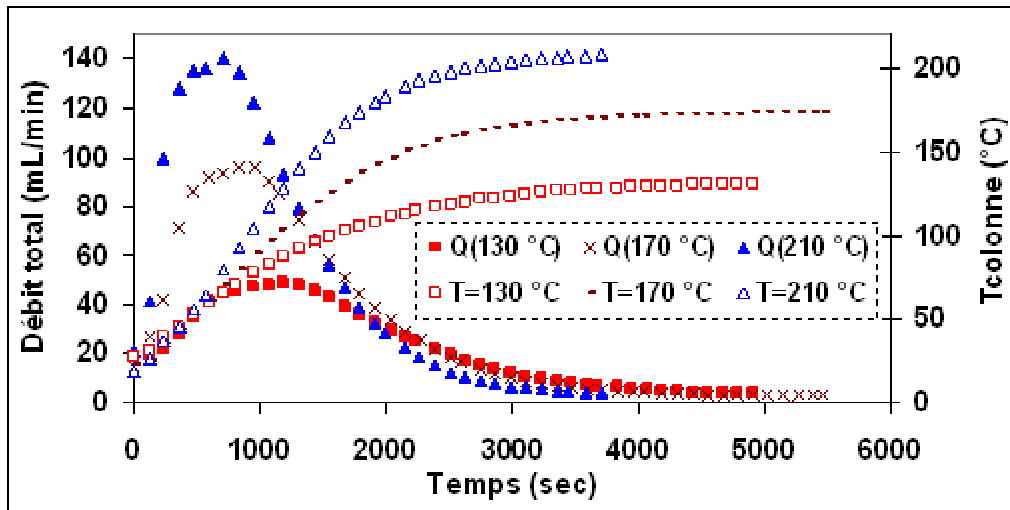


Figure 32: Variations du débit et de la température au cours de la phase 1 de la régénération

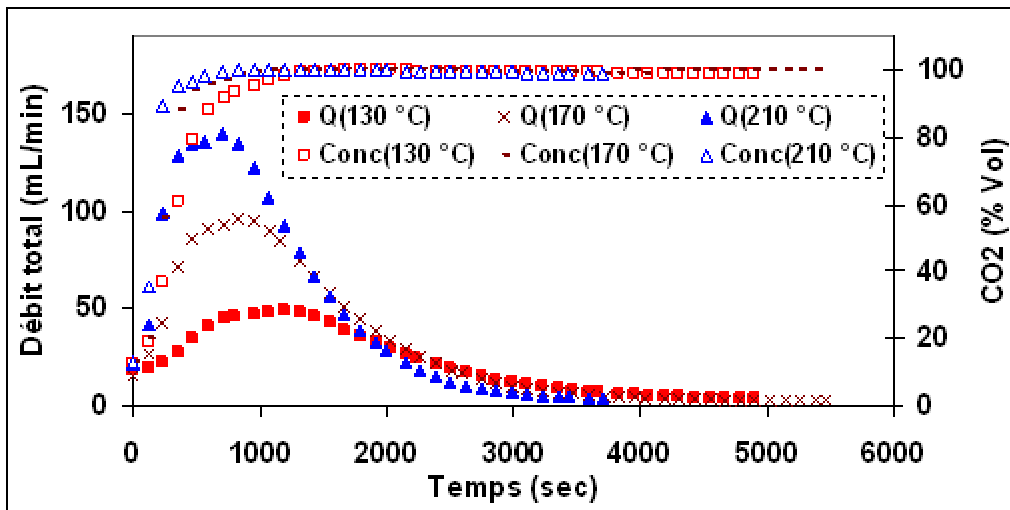


Figure 33: Augmentation du débit de gaz et de sa teneur en CO_2 au cours de la phase 1 de la régénération

- Variations de la température

Bien que l'augmentation de la température du ruban chauffant soit très rapide (quelques minutes), celle de la température au centre de la colonne est beaucoup plus lente. En effet, la température de régénération est atteinte au bout de plus de 2000 secondes (plus d'une demi-heure). La différence entre l'évolution de la température au centre de la cellule d'adsorption et celle à sa paroi est due à la lenteur du transfert de chaleur à travers le lit de zéolite.

- Débit de gaz

Le débit de gaz en sortie de la cellule d'adsorption commence à augmenter dès que le courant électrique est appliqué au ruban chauffant. La colonne étant en inox, très bon conducteur de chaleur, l'adsorbant le plus proche de la paroi voit en premier sa température augmenter. Par conséquent, la régénération a lieu de la paroi de la colonne vers son centre. Le débit atteint un maximum dont la valeur augmente avec la température de régénération. Les courbes de débit sont caractérisées par des trainées qui sont d'autant plus longues que la température de régénération est faible.

- Concentration du CO₂ récupéré

En même temps que l'augmentation du débit du gaz qui sort de la colonne, le pourcentage volumique de CO₂ dans ce dernier augmente rapidement pour dépasser 99% puis reste constant jusqu'à la fin de cette phase de la régénération. Ceci est dû au fait que seul le CO₂ a été fixé par la zéolite au cours de l'étape d'adsorption.

- Taux de récupération du dioxyde de carbone

Les taux de récupération de dioxyde de carbone ont été estimés et comparés aux taux théoriques. Le dioxyde de carbone qui quitte la colonne d'adsorption par simple expansion est quasiment pur et son débit s'annule quand la pression dans la colonne devient égale à la pression atmosphérique. Ainsi, si on considère que l'adsorption a lieu à 25 °C et à la pression partielle de dioxyde de carbone correspondant à un pourcentage volumique de CO₂ de 13 %, et que le point de fin de régénération correspond à une pression partielle de 1 bar à la température de régénération, il est possible d'évaluer le pourcentage de gaz carbonique récupéré pur et ce en partant des isothermes d'adsorption à 25 °C et 130, 150, 170 ou 210 °C. Les résultats de ces calculs sont reportés sur la Figure 34.

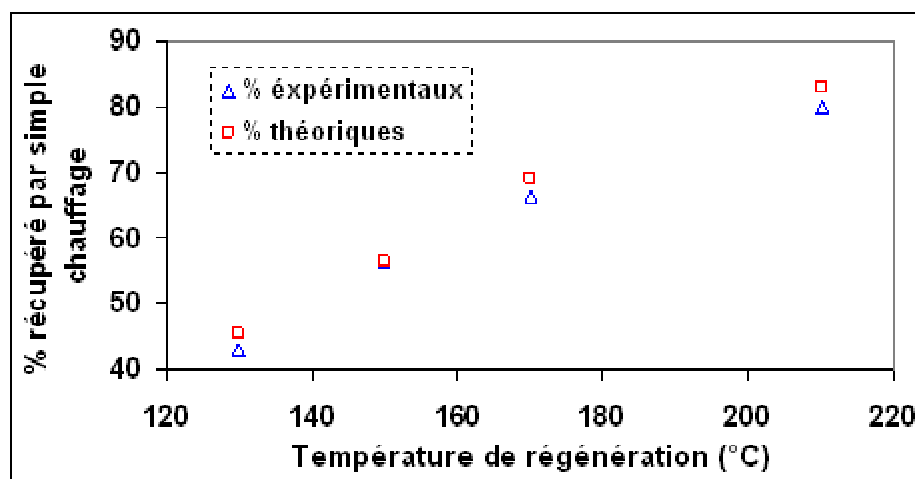


Figure 34: Comparaison des taux théoriques et expérimentaux de récupération du CO₂ au cours de la phase 1 de la régénération

Sur la Figure 34, il y a une bonne concordance entre les estimations théoriques et les résultats expérimentaux. Par contre, il est clair qu'il est impossible de récupérer la totalité du dioxyde de carbone adsorbé et ce quelque soit la température de la régénération. Ceci est dû à la pression partielle du CO_2 à la fin de cette phase de régénération qui est obligatoirement égale à la pression atmosphérique. Au cours des différents essais réalisés, le taux de récupération le plus élevé atteint est de 80 %. Pour le compléter, il est nécessaire de baisser la pression partielle de CO_2 . Ceci est possible soit par diminution de la pression totale dans colonne au moyen d'une pompe à vide, soit par diminution uniquement de la pression partielle de l'adsorbat en introduisant un gaz de purge.

- Phase N°2 : chauffage et purge

- Effet de la température

Quatre expériences ont été réalisées à différentes températures de régénération (130, 150, 170 et 210 °C) pour un débit de purge égal à 25 mL/min. Les résultats de ces expériences sont reportés sur la Figure 35.

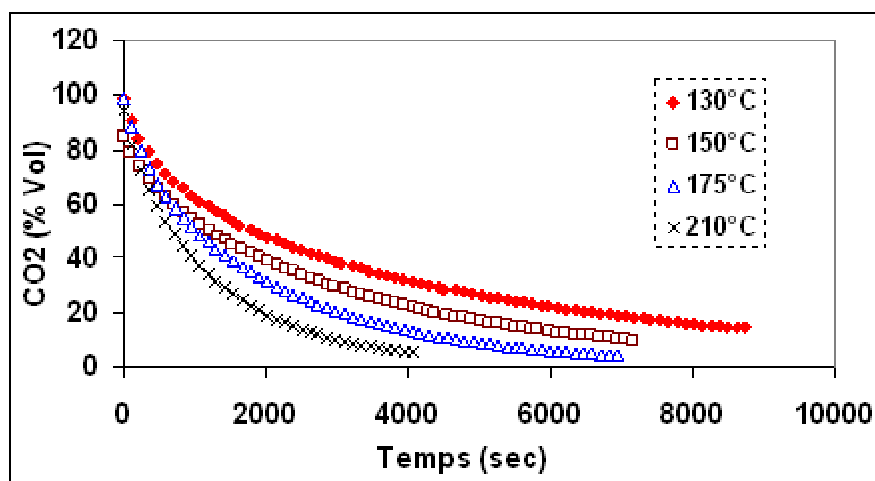


Figure 35: Variation de la concentration de CO_2 au cours de la purge avec 25 mL/min de N_2

Le pourcentage volumique de CO_2 en sortie de la colonne baisse dès l'introduction du gaz de purge. Cette baisse est d'autant plus rapide que la température de régénération est élevée. En effet, dans ce cas, il reste moins de CO_2 à désorber.

Les courbes sont très étalées ce qui est principalement dû à la nature dispersive du front. Il est intéressant de noter que, à l'exception de la régénération à 210 °C, la phase de purge est deux fois plus longue que l'étape de simple chauffage (pour le débit de N_2 considéré).

- Effet du débit de purge

Trois expériences ont été réalisées à différents débits de purge (25, 50 et 100 mL/min) et à la même température, 150 °C (Figure 36).

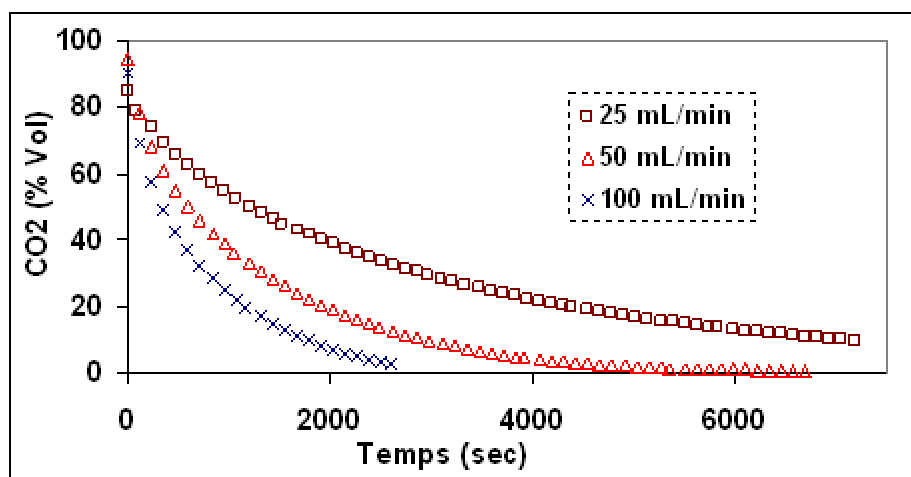


Figure 36: Effet du débit de purge sur la pureté du CO_2 récupéré à $150\text{ }^\circ\text{C}$

Le pourcentage volumique de dioxyde de carbone en sortie de la cellule d'adsorption diminue d'autant plus rapidement que le débit de purge est élevé. Le front dispersif est plus court.

- Taux de récupération

Ils ont été évalués pour les différentes températures et pour un débit de purge de 25 mL/min (Tableau 11).

Température de régénération ($^\circ\text{C}$)	130	150	170	210
Taux de récupération de la phase 2 (%)	51,4	40,7	31,1	19,2
Taux total de récupération des phases 1+2 (%)	96,2	95,8	96,1	98,4

Tableau 11: Taux de récupération du CO_2

On voit que la phase 2 est essentielle pour récupérer le CO_2 restant à l'issue de la phase 1. Le pourcentage récupéré est très élevé et semble assez indépendant de la température.

- Pureté du dioxyde de carbone récupéré :

Les variations de la pureté instantanée et globale du dioxyde de carbone en fonction de son taux de récupération ont également été étudiées et ce en fonction de :

- La température pour un débit de purge de 25 mL/min (Figures 37 et 38)

- Du débit de purge pour une température de régénération égale à 150 °C (Figures 39 et 40)

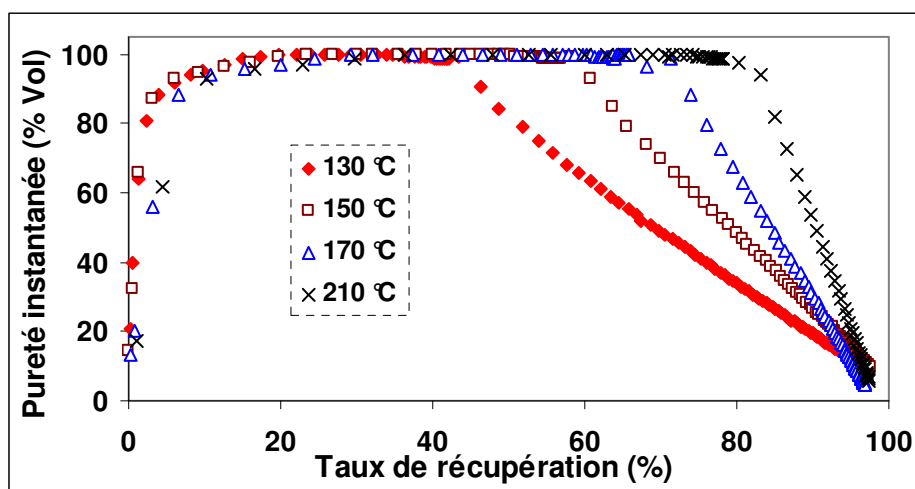


Figure 37 : Variations de la pureté instantanée avec le taux de récupération à différentes températures

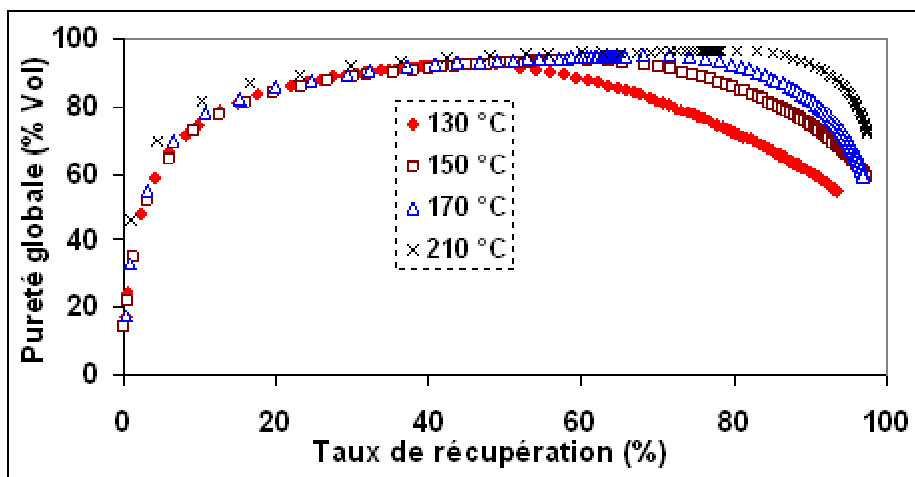


Figure 38 : Variations de la pureté globale avec le taux de récupération à différentes températures

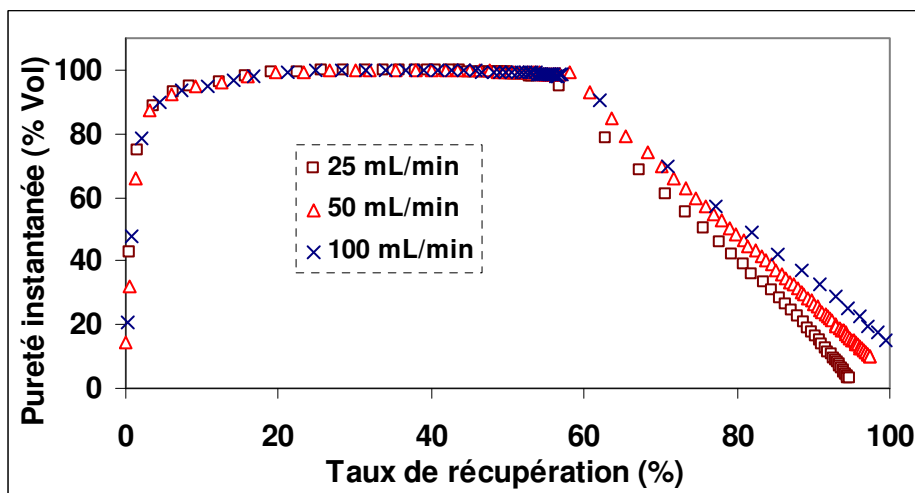


Figure 39 : Variations de la pureté instantanée avec le taux de récupération à différents débits de purge

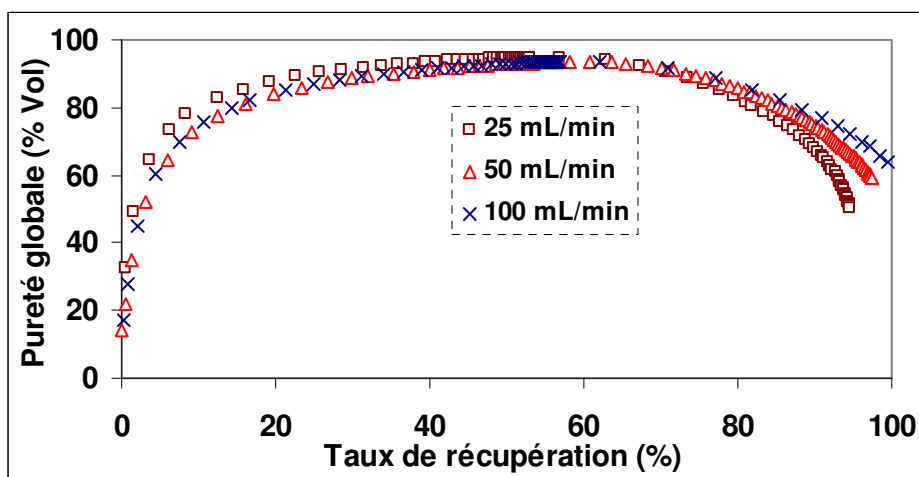


Figure 40 : *Variations de la pureté globale avec le taux de récupération à différents débits de purge*

Les Figures 37 et 39 montrent que la pureté instantanée ne dépend que de la température de régénération. Pour récupérer davantage de dioxyde de carbone avec une meilleure pureté, il faut augmenter la température de régénération. La pureté globale dépend elle aussi étroitement de la température de régénération (Figure 38). Par contre, elle est assez peu sensible au débit de purge (Figure 40). Au final, les puretés instantanée et globale sont quasiment indépendantes du débit de purge. Elles ne semblent dépendre que de la température de régénération.

- Conclusion

La méthode 1 de régénération présente à la fois des avantages et des inconvénients. Son principal avantage est la possibilité de récupérer la quasi-totalité du dioxyde de carbone fixé par la zéolite au cours de l'étape d'adsorption. L'inconvénient est la dilution du CO_2 par le gaz de purge. L'indépendance des puretés globales et instantanées vis-à-vis du débit de purge peut être très intéressante dans le cas d'un procédé industriel. En effet, le gaz non adsorbé au cours de l'étape d'adsorption, essentiellement de l'azote, peut être utilisé pour purger une colonne en parallèle. Éventuellement, on pourrait arrêter le chauffage en cours de purge, avec en pénalité une moins bonne régénération, mais en prime un refroidissement de la colonne qui est de toute façon nécessaire avant la prochaine adsorption.

b) Méthode de régénération 2 : chauffage et vide

- Phase N°1 : chauffage par effet Joule

Elle est identique à la première phase de la méthode 1.

- Phase N°2 : régénération sous un vide de 10 mbar

On va discuter le débit de gaz, les puretés instantanée et globale, le taux de récupération, la durée du vide et enfin la température de l'adsorbant.

- Débit de gaz :

Pour les 4 expériences réalisées (130, 150, 170 et 210 °C), le débit de la pompe a été réglé à 70 mL/min.

Les variations du débit sont reportées sur la Figure 41.

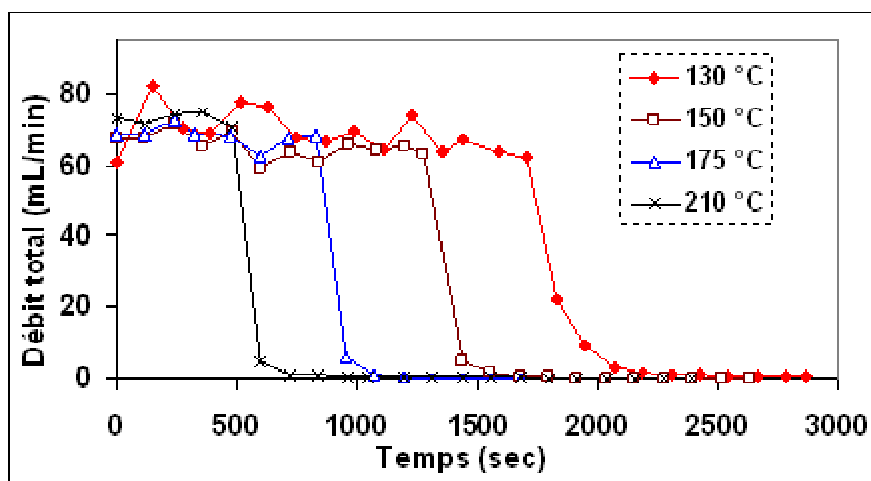


Figure 41: Evolution du débit de gaz au cours de la phase de régénération sous vide à débit de gaz réglé

Le débit reste constant tant qu'il y a encore du CO₂ adsorbé. Ensuite, il diminue rapidement et fini par s'annuler.

- Pureté du dioxyde de carbone récupéré

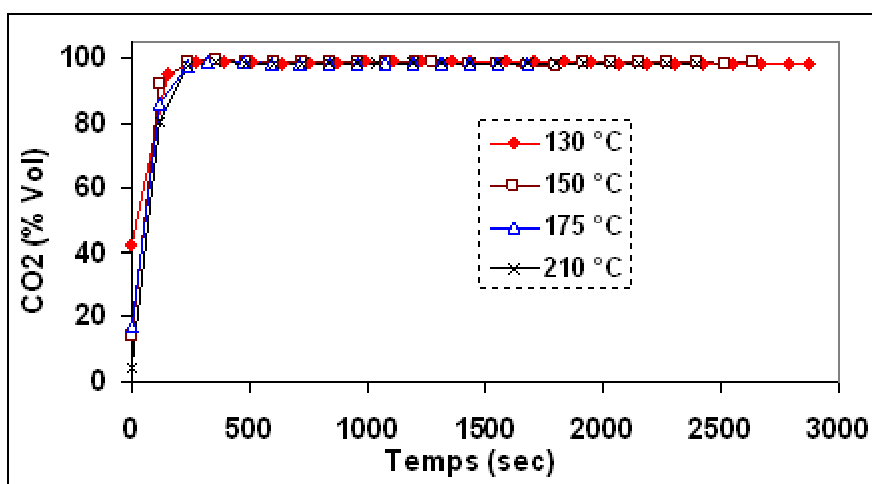


Figure 42: Pureté instantanée du CO₂ récupéré sous vide

La Figure 42 montre que le pourcentage volumique de CO₂ augmente rapidement pour dépasser 98 %. Ensuite, il reste constant jusqu'à la fin de la phase. Ainsi, il est clair que la régénération sous vide permet de récupérer le dioxyde de carbone adsorbé pur ou quasiment pur. Pour la pureté globale (Figure 43), il en découle que, contrairement à la

méthode 1, la méthode 2 permet d'avoir une haute pureté du gaz même à taux de récupération élevé.

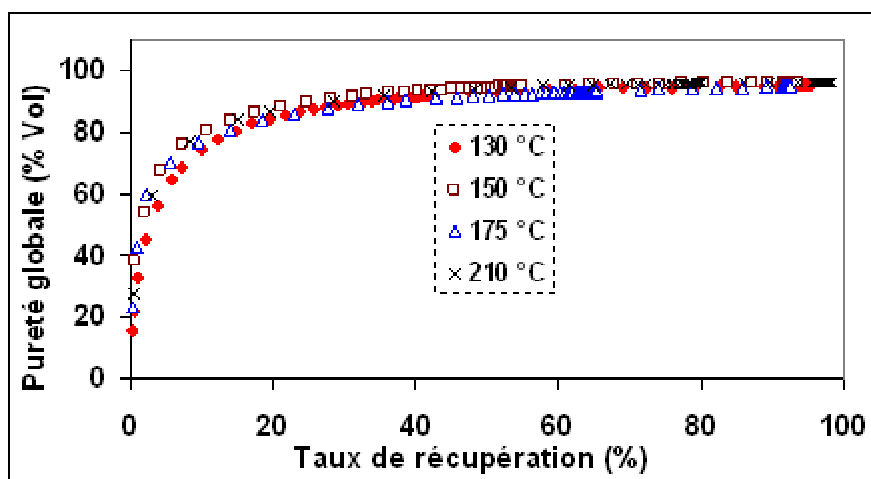


Figure 43: Evolution de la pureté globale du CO_2 récupéré par la deuxième méthode de régénération

- Taux de récupération

Les taux de récupération relatifs aux différentes températures de régénération sont regroupés dans le Tableau 12.

Grandeur	unités	Valeurs			
Température de la régénération	°C	130	150	170	210
Taux de récupération de la phase 1	%	42,9	56,3	66,3	80,0
Taux de récupération de la phase 2	%	55,1	38,4	28,6	17,6
Taux total de récupération (%)	%	98,0	94,7	94,9	97,6

Tableau 12: Taux de récupération du CO_2 par la deuxième méthode de régénération

Les taux de récupération sont sensiblement les mêmes que dans la méthode précédente. Avec la méthode 2, il est possible de récupérer plus de 95 % du dioxyde de carbone adsorbé avec une pureté globale supérieure à 96 %. En outre, contrairement à la purge avec du N_2 , la régénération sous vide est de courte durée. Sa durée est plus faible que celle de la phase de chauffage.

- Durée de la régénération sous vide

Le débit étant régulé, il est possible d'estimer au préalable la durée de la phase 2 connaissant la quantité de CO_2 à désorber et le débit molaire imposé (Tableau 13).

Grandeur	unités	Valeurs			
Température de la régénération	°C	130	150	170	210
Durée théorique de la 2 ^{ème} phase	sec	1832	1374	952	545
Durée expérimentale	sec	1707	1283	835	480

Tableau 13: Calcul de la durée de la phase de régénération sous vide à débit régulé

- Température de l'adsorbant

Bien que la cellule d'adsorption ne soit pas bien isolée thermiquement de l'extérieur, il a été possible de bien mesurer les variations de la température dues à la désorption et ce grâce à la position du capteur de température. En effet, ce dernier est placé au centre de la cellule, là où les pertes thermiques sont les moins importantes. Du moins, elles sont plus lentes qu'au voisinage de la paroi de la colonne.

Les variations de la température de l'adsorbant, couplées avec le débit de CO₂, sont reportées sur la Figure 44. On voit très nettement que la température baisse pendant la désorption du dioxyde de carbone, bien que le chauffage soit maintenu, puis remonte quand le débit chute. La variation de température est ainsi étroitement corrélée à la désorption, ce à quoi on pouvait s'attendre mais peut-être pas de façon aussi nette.

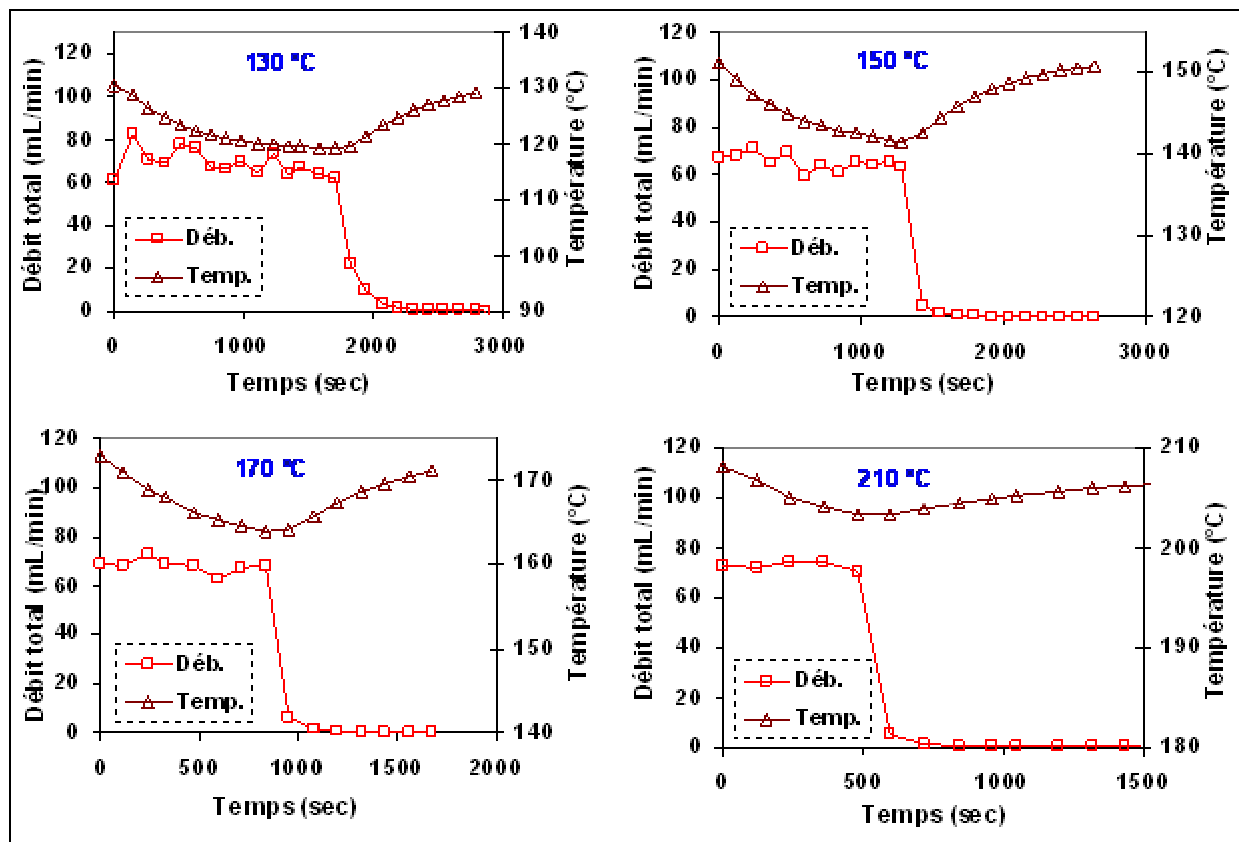


Figure 44: *Concordance entre la désorption et la baisse de la température de l'adsorbant*

Compte-tenu de l'efficacité de la régénération sous vide, une régénération en une seule étape a été expérimentée.

c) Méthode 3 de régénération : vide de 6 mbar

- Protocole N°1 : débit non régulé

Les résultats de cette expérience sont reportés sur la Figure 45.

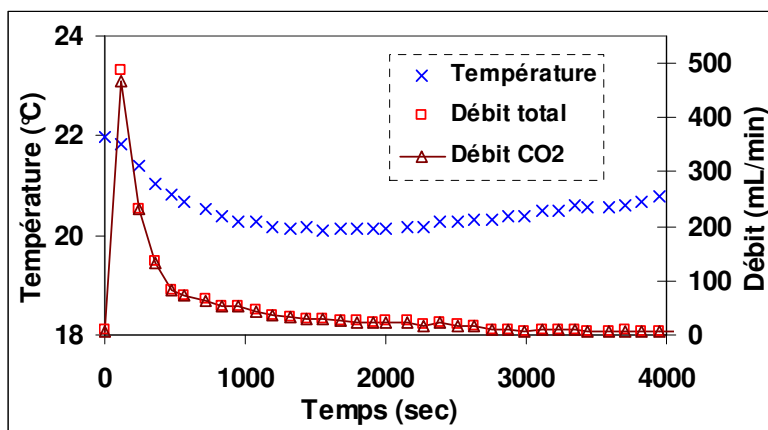


Figure 45: Variations de la température et du débit avec le protocole 1

Le débit de gaz augmente rapidement avant d'atteindre une valeur maximale élevée, vers 500 mL/min, et de chuter de nouveau. Les courbes de débit sont caractérisées par une longue traînée qui dépend de la plus ou moins forte non-linéarité de l'isotherme d'adsorption. Comme le montre la Figure 45, le débit total de gaz en sortie de la cellule est quasiment égal à celui de CO₂. En effet, pourcentage volumique de CO₂ en sortie de la colonne augmente pour dépasser 98 % avant de se stabiliser. Le dioxyde de carbone récupéré est quasiment pur. En même temps que l'augmentation du débit la température de l'adsorbant baisse, résultat déjà observé avec la méthode 2. La corrélation avec la désorption est moins prononcée car la désorption est rapide.

- Protocole N°2 : débit régulé

Les résultats obtenus avec le deuxième protocole sont reportés sur la Figure 46.

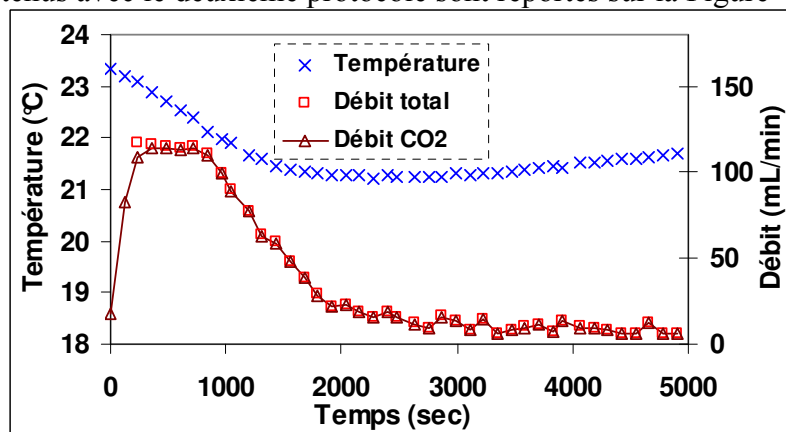


Figure 46: Variations de la température et du débit avec le protocole 2

La pureté du dioxyde de carbone récupéré est comparable à celle obtenue avec le protocole 1. La seule différence entre les deux protocoles réside au niveau de la durée de la régénération. En effet la régénération est beaucoup plus longue quand le débit est pas régulé. La baisse de la température est bien corrélée à la désorption.

- Taux de récupération

Le taux de récupération dépend de la pression résiduelle de la pompe. La pression atteinte au cours des expériences réalisées est d'environ 6 mbar. Les taux de récupération obtenus avec les deux protocoles sont donnés dans le Tableau 14.

	Unités	Valeurs
Taux de récupération avec le protocole 1	%	84,90
Taux de récupération avec le protocole 2	%	82,45

Tableau 14: Taux de récupération obtenus avec la méthode 3

Les taux de récupération obtenus avec les deux méthodes sont assez comparables. Ils sont cependant inférieurs à ceux obtenus avec la méthode 2, c'est-à-dire avec chauffage préalable. Ce résultat se justifie aisément. Pour cela, il suffit de considérer l'isotherme d'adsorption du CO₂ sur la zéolite 5A (Figure 47) à 25°C. Au début de la régénération, la colonne est au point d'équilibre à 25 °C et 145 mbar.

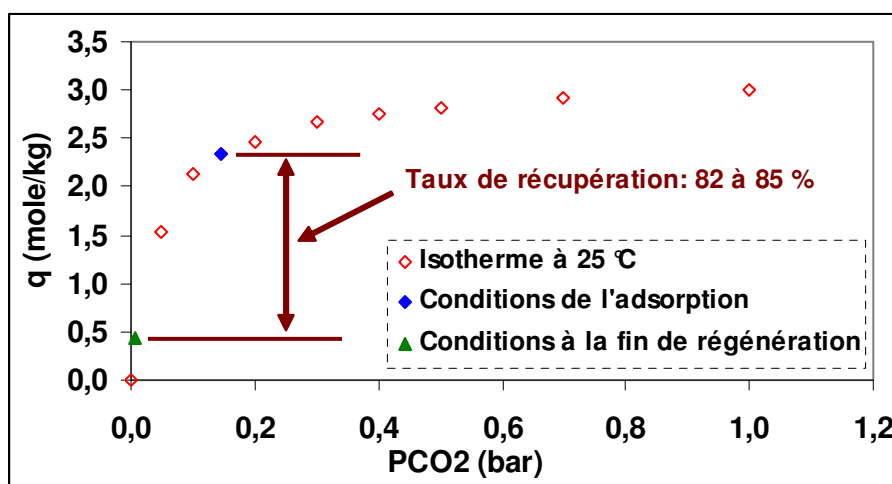


Figure 47: Isotherme d'adsorption de CO₂ sur la zéolite 5A à 25 °C

A la fin de la régénération, la pression minimale atteinte avec la pompe utilisée est d'environ 6 millibars. Le point d'équilibre est marqué par un triangle. A cette pression, la capacité d'adsorption de la zéolite est entre 15 et 20 % celle des conditions de l'adsorption. Ces pourcentages élevés sont dus à la forme de l'isotherme à 25°C qui est très raide au voisinage des faibles pressions de CO₂. C'est pourquoi on ne peut pas récupérer tout le CO₂. Par contre,

si on élève la température comme dans la méthode 2, le point marqué d'un triangle est sur une isotherme plus basse, donc avec une concentration q sur l'adsorbant plus basse. C'est pourquoi on atteint des taux de récupération supérieurs à 95 % avec la méthode 2.

Pour récapituler, cette méthode de régénération permet de récupérer plus de 80 % du dioxyde de carbone adsorbé et ce avec une haute pureté. En outre, la température de l'adsorbant à la fin de la régénération est peu différente de celle à son début d'où la possibilité de commencer immédiatement une nouvelle étape d'adsorption (elle est même un peu plus basse ce qui favorise l'adsorption au moins au début). C'est pour cela que dans la suite ce seront des cycles d'adsorption et de régénération qui seront étudiés.

V.4. Cycles d'adsorption-régénération

V.4.1 Expériences réalisées

On appelle cycle un enchaînement d'étape adsorption-régénération. Trois cycles ont été réalisés.

➤ Cycle 1 :

- Etape d'adsorption : mélange CO_2/N_2 contenant 13% en volume de CO_2 à 215 mL/min jusqu'à saturation complète.
- Etape de régénération : le lit est ensuite chauffé à 150 °C en maintenant l'entrée de la colonne fermée. Quand le débit de gaz en sortie de cette dernière s'annule, le chauffage est arrêté.
- Etape d'adsorption : comme la première.

➤ Cycle 2 :

- Etape d'adsorption : mélange CO_2/N_2 contenant 13% en volume de CO_2 à 215 mL/min jusqu'à saturation complète.
- Etape de régénération : le lit est ensuite chauffé à 150 °C en maintenant l'entrée de la colonne fermée. Quand le débit de gaz en sortie de colonne s'annule, le chauffage est arrêté et une purge avec N_2 (débit 187 mL/min, soit égale à son débit dans l'alimentation d'adsorption), non-préchauffé, est commencée. En même temps que l'azote permet de désorber le CO_2 , il refroidit également la colonne. Quand la température de l'adsorbant atteint environ 36 °C, on démarre une nouvelle étape d'adsorption
- Etape d'adsorption : comme la première.
- Etape de régénération : comme la première.

Remarque : Le choix de la température de 36°C n'est pas arbitraire. En effet, il a été démontré précédemment que la température de l'adsorbant peut augmenter de plusieurs dizaines de degrés sous l'effet de l'adsorption. Pour un mélange à 13% en dioxyde de

carbone, l'augmentation de la température est d'environ 11 °C. Par conséquent, la température de l'adsorbant peut dépasser les 36 °C simplement à cause de l'adsorption. Cette température ne semble poser aucun problème pour le bon déroulement de l'étape d'adsorption et ce d'autant plus que la chaleur dégagée va continuer à être entraînée par l'alimentation.

➤ Cycle 3 :

- Etape d'adsorption : mélange CO₂/N₂ contenant 13% en volume de CO₂ à 215 mL/min jusqu'à saturation complète.
- Etape de régénération : sous vide, à débit non-régulé, sans chauffage (Méthode3-Protocole 1). Quand le débit de gaz en sortie de colonne s'annule, on démarre une nouvelle étape d'adsorption
- Etape d'adsorption : comme la première.
- Etape de régénération : comme la première mais avec débit régulé (Méthode3-Protocole 2).

V.4.1 Résultats et commentaires

a) Cycle 1

Les résultats du cycle 1 sont reportés sur la Figure 48.

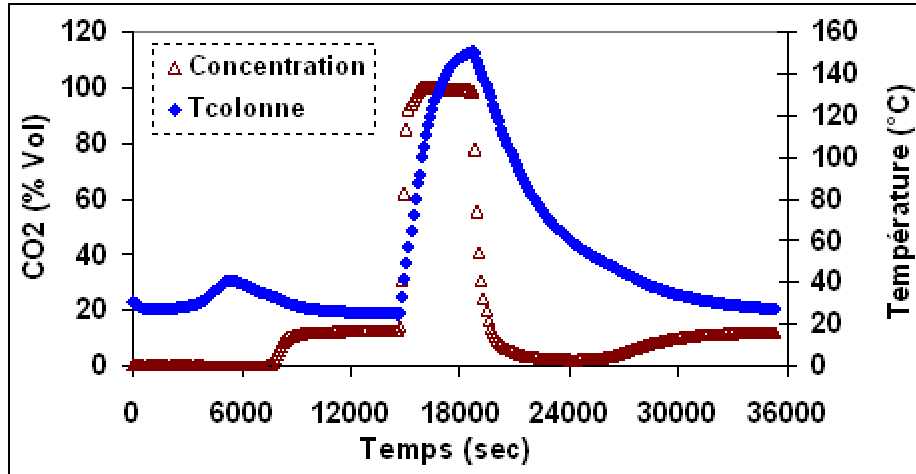


Figure 48: *Profils de température et de concentration en CO₂ au cours du cycle 1*

La première partie de la Figure 48 est en conformité avec les résultats obtenus précédemment. La particularité du cycle 1 se trouve au niveau de la deuxième partie de la courbe ($t > 18000$ secondes).

Dès que le chauffage est arrêté, la température de l'adsorbant commence à baisser. Sa courbe est caractérisée par une longue trainée qui est due au faible transfert de chaleur vers la paroi de la colonne et à la faible capacité calorifique du gaz de purge. De plus, avec la baisse

de la température de l'adsorbant, sa capacité d'adsorption augmente et donc une nouvelle adsorption a lieu. Ceci ralenti le refroidissement de l'adsorbant.

De même que le front de température, le front de concentration de la deuxième adsorption est très étalé. Il est à noter que le pourcentage volumique de CO_2 dans le gaz qui quitte la colonne ne s'annule pas complètement. En effet, il continue à baisser très lentement jusqu'à atteindre 2,5 % avant d'augmenter de nouveau. Comme pour sa baisse, l'augmentation de la charge en CO_2 est très lente. Par conséquent, le front de CO_2 est très étalé. Ceci est dû aux effets thermiques.

Pour remédier à ce problème, l'idée serait de refroidir la colonne avec de l'azote pur avant de commencer une deuxième adsorption. Pour cela, un deuxième cycle d'adsorption a été testé.

b) Cycle 2

Les résultats de ce cycle sont reportés sur la Figure 49.

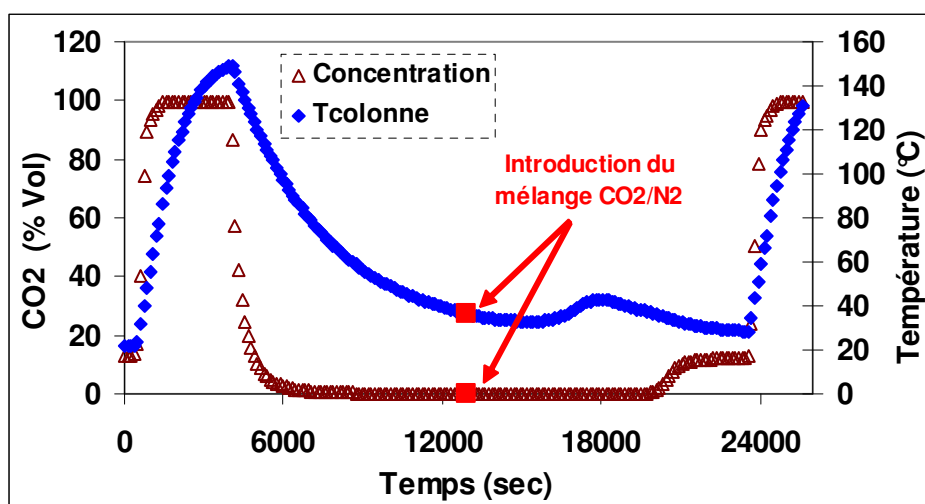


Figure 49: *Profils de température et de concentration en CO_2 au cours du cycle 2*

La température commence à baisser dès que le chauffage est arrêté et que le débit de purge est introduit. Bien que la baisse de la température soit plus rapide que celle obtenue avec le cycle 1, elle reste caractérisée par une longue trainée.

Contrairement au cycle 1, le pourcentage volumique de dioxyde de carbone dans le gaz qui quitte la cellule d'adsorption continue à baisser jusqu'à s'annuler complètement. Par conséquent, à la fin de la régénération, la majeure partie du CO_2 adsorbé est récupérée et la température de l'adsorbant est assez faible pour qu'une nouvelle adsorption puisse commencer.

La deuxième adsorption est réalisée dans des conditions similaires à celles de la première. Sa durée est quasiment identique à celle de la première adsorption. De plus le front de CO_2 n'est pas très étalé.

c) Cycle 3

Au cours du cycle 3 c'est le procédé VSA qui utilisé pour la régénération. Les résultats de ce cycle sont reportés sur la Figure 50.

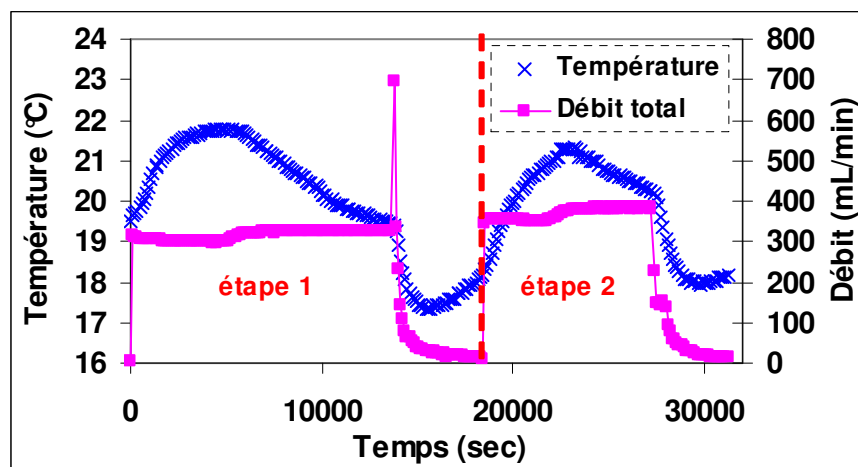


Figure 50: Variations de la température et du débit de gaz au cours du cycle 3

La première observation est en rapport avec la durée des deux adsorptions : la deuxième adsorption est plus courte que la première.

La différence entre les durées des deux adsorptions est justifiée par la capacité d'adsorption effective de la zéolite qui n'est pas la même au début de chacune des deux adsorptions. Pour la première adsorption, la zéolite a été complètement régénérée au préalable. Par contre, la deuxième adsorption a lieu avec une zéolite qui n'est pas complètement régénérée.

Les taux de récupération de CO₂ avec les deux régénérations ont été calculés. Leurs valeurs sont données dans le Tableau 15.

Grandeur	Unités	Valeurs
Capacité effective de la zéolite au début de la première adsorption	mole/kg	2,3
Taux de récupération par la première régénération	%	88,6
Capacité effective de la zéolite au début de la deuxième adsorption	mole/kg	2,1
Taux de récupération par la deuxième régénération	%	82,2

Tableau 15: Conditions des deux adsorptions et taux de récupération au cours du troisième cycle d'adsorption

Il est à noter que le taux de récupération du dioxyde de carbone par la deuxième régénération est calculé à partir de la capacité maximale de la zéolite, autrement dit, celle à 25 °C et à 13 % de CO₂ en volume.

Bien que la totalité du dioxyde de carbone fixé par la zéolite lors de l'adsorption ne puisse pas être récupérée, ce qui est intéressant avec ce troisième cycle d'adsorption est la possibilité de commencer une nouvelle adsorption dès que la régénération est terminée, sans attendre le

refroidissement de l'adsorbant. En outre, grâce au caractère endothermique de la régénération, la température de l'adsorbant est plus faible que celle de l'alimentation, même si l'écart n'est pas très élevé.

V.5. Conclusions

L'étude de la régénération avec la quatrième cellule d'adsorption a permis de prouver que le simple chauffage permet de récupérer une certaine fraction du CO_2 adsorbé. Cette fraction de dioxyde de carbone récupéré très pur augmente avec l'augmentation de la température. Pour compléter la phase de simple chauffage, la meilleure solution semble être la régénération sous vide. Cette dernière, permet de récupérer la majeure partie du gaz carbonique encore adsorbé et ce avec une très haute pureté.

La régénération avec un gaz de purge permet certes de baisser la pression partielle de CO_2 dans la colonne et de récupérer le reste de gaz qui n'a pas pu être désorbé par simple chauffage, mais cette méthode présente principalement deux inconvénients. Le premier est la dilution du CO_2 par le gaz de purge. Le deuxième inconvénient est la faible capacité calorifique du gaz de purge. Ainsi pour accélérer le refroidissement de l'adsorbant, il faut utiliser de grands débits de gaz, d'où davantage de dilution du CO_2 .

La régénération sous vide ou VSA permet d'éviter tous les problèmes de chauffage de l'adsorbant ou de dilution du CO_2 . Le taux de récupération ne dépend que de la pression dans la colonne à la fin de la régénération. Or pour un procédé de taille industrielle, il est très délicat de baisser énormément la pression pour atteindre quelques dizaines de millibars voire quelques millibars. A ces pressions, la capacité d'adsorption de la zéolite 5 A n'est pas négligeable. Elle peut atteindre 20 ou 30 % de la capacité dans les conditions de l'adsorption. Un autre très grand avantage de la régénération sous vide, est sa courte durée comparée à une régénération électrothermique.

TABLEAUX

Tableau 1 : Pouvoir de Réchauffement Global des principaux gaz à effet de serre [18]	17
Tableau 2 : Evolution de la concentration de certains GES depuis la révolution industrielle [18]	18
Tableau 3 : Les plus grandes sources mondiales fixes émettrices de dioxyde de carbone [18]	18
Tableau 4 : Les plus grandes sources émettrices de CO ₂ en France en 2004 [18]	19
Tableau 5 : Evolution des émissions de CO ₂ hors puits en France selon les secteurs entre 1990 et 2004 [18]	20
Tableau 6 : Données sur la centrale de Blénod-les-Pont-à-Mousson (M&M)	20
Tableau 7 : Conséquences observées de l'effet de serre [18]	22
Tableau 8 : Conséquences envisageables de l'effet de serre [18]	23
Tableau 9 : Répartition des émissions de dioxyde de carbone selon le protocole de Kyoto	24

FIGURES

Figure 1 : Effet de serre	15
Figure 2 : Schéma de principe simplifié d'un procédé d'absorption/désorption de CO ₂ par des solutions d'alcanolamines.	26
Figure 3 : Schéma de principe simplifié d'un procédé membranaire pour la capture du dioxyde de carbone.	28
Figure 4 : Schéma d'un contacteur membranaire	29
Figure 5 : Diagramme de phase du dioxyde de carbone	29
Figure 6 : Schéma d'un concentrateur à roue	32
Figure 7 : Différentes méthodes de désorption illustrées dans le plan des isothermes	34
Figure 8 : Les 3 principales étapes de l'adsorption d'une molécule sur un adsorbant	75
Figure 9 : Les différents types de diffusion dans un milieu poreux d'après Krishna [23]	76
Figure 10 : Montage expérimental pour la mesure des équilibres d'adsorption	79
Figure 11 : Front de CO ₂ en sortie de la colonne d'adsorption	81
Figure 12 : Isothermes de CO ₂ et N ₂ sur des charbons actifs à 40 °C	83
Figure 13 : Comparaison de la capacité d'adsorption de différents adsorbants à 40 °C	84
Figure 14 : Exemple d'isothermes d'adsorption de CO ₂ sur zéolite 13 X [26]	84
Figure 15 : Isothermes d'adsorption à 25 °C de CO ₂ , N ₂ et O ₂ sur le matériau du LIMSAG (SAMMS-EN-SBA-15)	85
Figure 16 : Isothermes d'adsorption du CO ₂ sur du matériau composite (PDMS-Norit) à 25 °C (% massique en Norit ; 100 % = Norit pur)	87
Figure 17 : Capacité d'adsorption du matériau composite (PDMS-NORIT R2030) à 25 °C rapportée à la masse de charbon actif contenue dans le matériau	87
Figure 18 : Tiges métalliques recouvertes de PDMS chargé en Norit	89
Figure 19 : Capacité d'adsorption du matériau composite (PDMS-NORIT R2030) à 25 °C avant et après traitement à la vapeur d'eau	89
Figure 20 : Comparaison des capacités d'adsorption du Norit et du CMS 5A à 25 °C	90
Figure 21 : Isothermes d'adsorption de CO ₂ sur du Norit R2030	91
Figure 22 : Isothermes d'adsorption du CO ₂ sur la zéolite 5A	91
Figure 23 : Isothermes d'adsorption du CO ₂ sur la zéolite 13 X sous en grains	92
Figure 24 : Isothermes d'adsorption du CO ₂ sur la zéolite 13 X en pellets	92
Figure 25 : Isothermes d'adsorption de CO ₂ sur Norit R2030	94
Figure 26 : Isothermes d'adsorption de CO ₂ sur Norit R2030	95
Figure 27 : Isothermes d'adsorption de CO ₂ sur la zéolite 5A	96
Figure 28 : Isothermes d'adsorption de CO ₂ sur la zéolite 13X en grains	97
Figure 29 : Isothermes d'adsorption de CO ₂ sur la zéolite 13X en pellets	97
Figure 30 : Isothermes d'adsorption de CO ₂ sur la zéolite 5A	98
Figure 31 : Isothermes d'adsorption de CO ₂ sur la zéolite 13X en pellets	99
Figure 32 : Isothermes d'adsorption de CO ₂ sur la zéolite 13X en grains	99
Figure 33 : Chaleur isostérique d'adsorption à 298 K obtenue à partir de l'équation de Van't Hoff	100
Figure 34 : Isothermes d'adsorption de CO ₂ sur les différents adsorbants à 25 °C	101
Figure 35 : Isothermes d'adsorption de CO ₂ sur les différents adsorbants à 100 °C	102
Figure 36 : Effet du débit de purge sur la pureté du CO ₂ récupéré à 150 °C	151
Figure 37 : Variations de la pureté instantanée avec le taux de récupération à différentes températures	152
Figure 38 : Variations de la pureté globale avec le taux de récupération à différentes températures	152

Figure 39 : Variations de la pureté instantanée avec le taux de récupération à différents débits de purge	152
Figure 40 : Variations de la pureté globale avec le taux de récupération à différents débits de purge	153
Figure 41: Evolution du débit de gaz au cours de la phase de régénération sous vide à débit de gaz régulé	154
Figure 42: Pureté instantanée du CO ₂ récupéré sous vide	154
Figure 43: Evolution de la pureté globale du CO ₂ récupéré par la deuxième méthode de régénération	155
Figure 44: Concordance entre la désorption et la baisse de la température de l'adsorbant	156
Figure 45: Variations de la température et du débit avec le protocole 1	157
Figure 46: Variations de la température et du débit avec le protocole 2	157
Figure 47: Isotherme d'adsorption de CO ₂ sur la zéolite 5A à 25 °C	158
Figure 48: Profils de température et de concentration en CO ₂ au cours du cycle 1	160
Figure 49: Profils de température et de concentration en CO ₂ au cours du cycle 2	161
Figure 50: Variations de la température et du débit de gaz au cours du cycle 3	162

Chapitre 4

Modélisation

I. Introduction

Dans cette partie, l'objectif est de réaliser un modèle mathématique, avec résolution au moyen de COMSOL Multiphysics, qui permet de :

- 1- décrire les résultats expérimentaux obtenus au laboratoire
- 2- prédire le comportement d'un procédé d'adsorption pour la capture du dioxyde de carbone dans des conditions variables

Pour réaliser ce modèle, il a fallu procéder en plusieurs étapes.

- Modélisation de l'étape d'adsorption
- Modélisation de l'étape de régénération par simple chauffage

La partie modélisation ne concernera que la quatrième cellule d'adsorption, colonne en inox remplie de grains de zéolite 5 A de diamètre moyen 2 mm. Une présentation du logiciel COMSOL Multiphysics est fournie en annexe 2.

II. Modèle

II.1. Hypothèses du modèle

Les hypothèses retenues pour cette étude sont les suivantes :

- Les gaz se comportent comme des gaz parfaits
- La perte de charge est négligée
- Seul le dioxyde de carbone est adsorbé
- Le transfert de matière est de type interne et est représenté par une loi LDF
- L'adsorbant est considéré comme une phase homogène de porosité de lit 0,4
- La phase gaz est en équilibre thermodynamique avec l'adsorbant
- Au cours de l'étape d'adsorption, la température est uniforme dans la direction radiale
- Au cours de l'étape de régénération, la température ne varie que dans la direction radiale

Pour mettre en évidence l'effet du caractère exothermique de l'adsorption sur l'étalement des fronts de CO₂, l'étape d'adsorption est d'abord supposée isotherme. Ensuite, une adsorption non isotherme est modélisée.

II.2. Mise en équation

a) Bilan de matière

Le bilan de matière sur le dioxyde de carbone est le même pour les étapes d'adsorption et de régénération.

Pour écrire ce bilan de matière, on considère une section différentielle de la colonne, perpendiculaire au sens d'écoulement du gaz, comprise en z et $z+dz$, au temps t pendant une durée dt :

Soit J la densité de flux molaire.

Entrée :

$$\text{Entrée : } \mathcal{E}S \left[uc - D \frac{\partial c}{\partial z} \right]_z dt$$

$$\text{Sortie : } \varepsilon S \left[uc - D \frac{\partial c}{\partial z} \right]_{z+dz} dt$$

$$\text{Accumulation dans la phase gaz : } \varepsilon S dz \frac{\partial c(z)}{\partial t} dt$$

$$\text{Accumulation dans la phase solide : } (1 - \varepsilon) S dz \frac{\partial q}{\partial t} dt$$

Ainsi, on obtient le bilan de matière sur le CO₂ :

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial(uc)}{\partial z} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (1)$$

Ce bilan s'écrit également :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \phi \frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial(vc)}{\partial z} = D_e \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (2)$$

où $\phi = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon}$, $v = \frac{u}{\varepsilon}$ la vitesse interstitielle et $D_e = \frac{D}{\varepsilon}$ le coefficient de dispersion axiale effective.

Le bilan de matière sur le dioxyde de carbone est complété par deux autres équations. La première, est celle de la cinétique de transfert de matière interne (LDF). Cette équation est la suivante :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k(q^* - q) \quad (3)$$

où k est la constante de cinétique de transfert (s⁻¹) et q* la concentration dans la phase adsorbée en équilibre avec la concentration c (mol.m⁻³).

La deuxième équation est l'isotherme d'adsorption, obtenue à partir des données expérimentales de l'adsorption du CO₂. Dans le cas de la zéolite 5A, elle est de type Langmuir.

$$q^* = q_0 \frac{Kc}{1 + Kc} \quad (4)$$

q₀ et K sont fonction de la température. Leurs expressions en fonction de la température sont les suivantes :

$$q_0 = -19,041T + 9928,4 \quad (5)$$

$$K = 0,0057 \exp\left(\frac{1323,3}{T}\right) \quad (6)$$

b) Bilans de chaleur

Contrairement au bilan de matière, le bilan de chaleur relatif à l'étape d'adsorption est différent de celui de la régénération. En effet, au cours de l'adsorption, le dégagement de la

chaleur est dû uniquement au caractère exothermique de l'adsorption. Par contre, au cours de la régénération, c'est le chauffage de la colonne par sa paroi qui est à l'origine de l'augmentation de la température de l'adsorbant.

➤ Bilan de chaleur de l'adsorption

Comme le bilan de matière, le bilan de chaleur est fait entre t et $t+dt$ sur une section différentielle de la colonne, perpendiculaire au sens d'écoulement du gaz, comprise en z et $z+dz$.

$$\text{Entrée : } \left(uch_g - \lambda_g \frac{\partial T}{\partial z} \right)_z \epsilon S + \left(-\lambda_s \frac{\partial T}{\partial z} \right)_z (1-\epsilon)S$$

$$\text{Sortie : } \left(uch_g - \lambda_g \frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z+dz} \epsilon S + \left(-\lambda_s \frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z+dz} (1-\epsilon)S$$

$$\text{Accumulation : } \epsilon \frac{\partial cu_g}{\partial t} Sdz + (1-\epsilon) \frac{\partial \rho_s u_s}{\partial t} Sdz$$

$$\text{Génération : } -(1-\epsilon) \sum_{i=1}^{ncp} (-\Delta H_i) \frac{\partial q_i}{\partial t} Sdz$$

$$\text{Transfert vers les parois (sortie) : } a_c k_c (T - T_c) Sdz$$

On rappelle que :

$$\begin{cases} u_g = h_g - RT & (7) \\ h_g = Cp_g (T - T_{ref}) & (8) \\ u_g = Cp_g (T - T_{ref}) - RT & (9) \end{cases}$$

$$u_s = \left(Cp_s + \frac{1}{\rho_s} Cp_g q \right) (T - T_{ref}) \quad (10)$$

Après simplification, le bilan de chaleur devient :

$$A \frac{\partial T}{\partial t} - G \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \left[-B \frac{\partial q}{\partial t} - C \frac{\partial Cp_g}{\partial t} - D \frac{\partial c}{\partial t} - E \frac{\partial u}{\partial z} - F - I \frac{\partial c}{\partial z} - J \frac{\partial Cp_g}{\partial z} \right] - H \frac{\partial T}{\partial z} \quad (11)$$

où :

$$A = [(1-\epsilon)(\rho_s Cp_s + Cp_g q) + \epsilon c (Cp_g - R)]$$

$$B = (1 - \varepsilon) \left[(T - T_{ref}) C p_g - \Delta H \right]$$

$$C = (T - T_{ref}) \left[(1 - \varepsilon) q + \varepsilon c \right]$$

$$D = \varepsilon (T - T_{ref}) C p_g - \varepsilon R T$$

$$E = \varepsilon c C p_g (T - T_{ref})$$

$$F = a_c k_c (T - T_c)$$

$$G = (1 - \varepsilon) \lambda_s + \varepsilon \lambda_g$$

$$H = \varepsilon u c C p_g$$

$$I = \varepsilon u C p_g (T - T_{ref})$$

$$J = \varepsilon u c (T - T_{ref})$$

➤ Bilan de chaleur de la régénération

La colonne étant chauffée au niveau de sa paroi latérale, le bilan de chaleur est effectué sur un élément compris entre y et $y+dy$ comme le montre la figure 1. Dans ce bilan, les pertes de chaleur à la surface externe de la résistance chauffante ne sont pas prises en compte.

On pose J la densité du flux de chaleur qui traverse la surface latérale S dans la direction radiale.

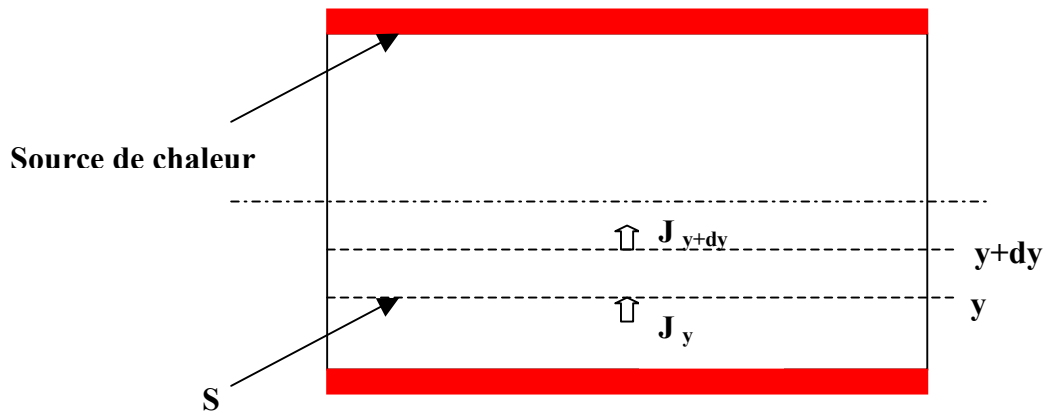


Figure 1 : *Bilan de chaleur sur un élément de la colonne*

$$\text{Entrée : } \left(-\lambda_g \frac{\partial T}{\partial y} \right)_y \varepsilon S + \left(-\lambda_s \frac{\partial T}{\partial y} \right)_y (1 - \varepsilon) S$$

$$\text{Sortie : } \left(-\lambda_g \frac{\partial T}{\partial y} \right)_{y+dy} \varepsilon S + \left(-\lambda_s \frac{\partial T}{\partial y} \right)_{y+dy} (1-\varepsilon)S$$

$$\text{Accumulation : } \varepsilon \frac{\partial c u_g}{\partial t} S dy + (1-\varepsilon) \frac{\partial \rho_s u_s}{\partial t} S dy$$

$$\text{Génération : } (1-\varepsilon) \sum_{i=1}^{ncp} (-\Delta H_i) \frac{\partial q_i}{\partial t} S dy$$

Dans le cas où seul le dioxyde de carbone est adsorbé, le bilan de chaleur s'écrit :

$$\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial \rho_s u_s}{\partial t} + \frac{\partial c u_g}{\partial t} = \left(\lambda_g + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \lambda_s \right) \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \Delta H \frac{\partial q}{\partial t} \quad (12)$$

u_g et u_s sont respectivement obtenues à partir des équations (7) et (10).

Après développement et simplification, on obtient l'équation (13) :

$$\left[\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} (\rho_s C p_s + C p_g q) + c (C p_g - R) \right] \frac{\partial T}{\partial t} - \left(\lambda_g + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \lambda_s \right) \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} [(T - T_{ref}) C p_g + \Delta H] \frac{\partial q}{\partial t} - (T - T_{ref}) \left(\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} q + c \right) \frac{\partial C p_g}{\partial t} - [(T - T_{ref}) C p_g - R T] \frac{\partial c}{\partial t}$$

c) Conditions initiales et aux limites

➤ Etape d'adsorption

$$- \quad t = 0, c = 0, q = 0, T = 298 \, K$$

$$- \quad t > 0,$$

$$\left\{ \begin{array}{l} z = 0 \\ \\ c = c_{a \lim} \end{array} \right.$$

$$\vec{n} \cdot (-D \vec{\nabla} q) = 0$$

$$T = T_{a \lim} = 298 \, K$$

$$\left\{ \begin{array}{l} z = L \\ \\ \vec{n} \cdot (-D \vec{\nabla} c) = 0 : \text{flux convectif} \end{array} \right.$$

$$\vec{n} \cdot (-D \vec{\nabla} q) = 0$$

$$\vec{n} \cdot (-k \vec{\nabla} T) = 0 : \text{flux convectif}$$

➤ Etape de régénération

$$\begin{aligned}
 - \quad t = 0, c = c_{\text{fin d'adsorption}}, q = q_{\text{fin d'adsorption}} = q_{\text{équilibre}}, T = 298 \text{ K} \\
 - \quad t > 0, \quad \left\{ \begin{array}{l} z = 0 \\ \vec{n} \cdot (-D \vec{\nabla} c + c \vec{u}) = 0 \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} z = L \\ \vec{n} \cdot (-D \vec{\nabla} c + c \vec{u}) = 0 \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} r = R \text{ (paroi)} \\ T = T_{\text{résistance chauffante}} \end{array} \right. \\
 \vec{n} \cdot (-D \vec{\nabla} q) = 0 \quad \vec{n} \cdot (-D \vec{\nabla} q) = 0 \\
 \vec{n} \cdot (-k \vec{\nabla} T) = 0 \quad \vec{n} \cdot (-k \vec{\nabla} T) = 0
 \end{aligned}$$

Ici, D est le coefficient de diffusion, k la conductivité thermique, $\vec{u}$ le vecteur vitesse et $\vec{n}$ le vecteur normal à la section de la colonne.

d) Valeurs des constantes du modèle

Les valeurs des constantes du modèle sont regroupées dans le tableau 1.

Les seuls paramètres dont les valeurs ne sont pas fixées d'avance sont le coefficient de dispersion axiale D et celui de la cinétique de transfert de matière (LDF), k. Ces deux paramètres seront ajustés à partir des fronts de percée expérimentaux.

Paramètre	Unité	Valeur
ε	-----	0,4
ρ_s	Kg m ⁻³	1346
$Cp_s^{[1]}$	J kg ⁻¹ K ⁻¹	1046
R	J mol ⁻¹ K ⁻¹	8,314
$\lambda_s^{[1]}$	W m ⁻¹ K ⁻¹	4,18.10 ⁻¹
$\lambda_g^{[1]}$	W m ⁻¹ K ⁻¹	1,27.10 ⁻²
T_{ref}	K	301
$\Delta H^{[3]}$	J mol ⁻¹	24860
a_c	m ⁻¹	267
$k_c^{[2]}$	W m ⁻² K ⁻¹	9
T_c	K	301

Tableau 1 : Valeurs des constantes du modèle

La capacité calorifique du gaz est donnée par la relation [4] :

$$C_{p_g} (J mol^{-1} K^{-1}) = 29,26801 - 2,236208e^{-2}T + 2,652535e^{-4}T^2 - 4,153087e^{-7}T^3 + 2,005667e^{-10}T^4$$

e) Estimation de la vitesse du gaz

Pour résoudre un système d'équations, il faut avoir autant d'équations que de variables indépendantes. Or ici, on a 6 équations (2, 3, 4, 5, 6 et 11 ou 13) et seulement 5 variables. Pour compléter le système, il faut trouver une 6^{ème} variable. Cette dernière n'est autre que la vitesse du gaz. Son expression est différente selon qu'on est en adsorption ou en régénération.

➤ Expression de la vitesse en adsorption

Soit u la vitesse d'écoulement du mélange gazeux dans la colonne, vitesse en fût vide. Cette vitesse s'écrit comme la somme des vitesses relatives à chacun des gaz formant le mélange.

$$u = u_1 + u_2 \quad (14)$$

u_1 étant la vitesse d'écoulement du composé adsorbé et u_2 celle du composé inerte (ou non adsorbé).

A l'entrée de la colonne, on définit un débit d'alimentation Q_0 qui correspond à une vitesse constante d'écoulement u_0 .

$$u_0 = u_{10} + u_{20} \quad (15)$$

Soit $FracCO_2$ la fraction volumique de dioxyde de carbone dans l'alimentation.

La vitesse relative au composé adsorbable est $u_{10} = FracCO_2 u_0$ (16)

Celle du composé inerte est $u_{20} = (1 - FracCO_2) u_0$ (17)

Une fois la composition du gaz fixée, la vitesse u_{20} ne dépend plus que de la température.

La vitesse d'écoulement du composé (1) (composé adsorbable) dépend de sa quantité non adsorbée et par conséquent de sa concentration. Ainsi, la vitesse u_{10} correspond à la quantité maximale du composé (1) dans l'alimentation, qu'on notera C_0 .

On peut alors écrire $u_1 = x_1 u_{10}$ (18)

$$\text{où } x_1 = \frac{c_1}{C_0} \quad (19)$$

Pour $c_1 = C_0$ on a bien $u_1 = u_{10}$.

En combinant les équations (16), (18) et (19), on obtient :

$$u_1 = \frac{c_1}{C_e} FracCO_2 u_0 \quad (20)$$

En additionnant les équations (17) et (20) et en prenant en compte l'effet de la température sur la vitesse du gaz, l'équation, on obtient :

$$u = u_0 \left[1 - FracCO_2 \left(1 - \frac{c_1}{C_e} \right) \right] \frac{T}{T_0} \quad (21) \quad \text{où } T_0 = 298 \text{ K}$$

Une autre expression de la vitesse peut être obtenue à partir de la résolution analytique du bilan de matière, dans le cas d'une adsorption isotherme. Cette expression est donnée en annexe 3.

➤ Expression de la vitesse en régénération

L'expression de la vitesse est obtenue à partir d'un bilan de matière sur un élément dz de la colonne comme le montre la figure 2.

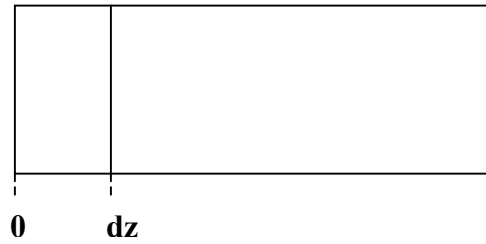


Figure 2 : *Bilan de matière sur un élément de la colonne*

Au cours du chauffage, l'écoulement du gaz est dû à la désorption du dioxyde de carbone qui a été fixé au cours de l'adsorption en plus de la dilatation de ce dernier sous l'effet du chauffage.

Soit $dN(t)$ le nombre de moles de CO_2 présentes dans l'élément de volume dV compris entre 0 et dz à l'instant t .

$$dN(t) = dN_b(t) + dN_g(t) \quad (22)$$

dN_b étant le nombre de moles de CO_2 dans la phase solide (« bed ») et dN_g celui dans la phase gaz. Ils sont donnés par les relations :

$$dN_b(t) = (1 - \varepsilon)q_z dV \quad (23)$$

$$dN_g(t) = \varepsilon c_z dV \quad (24)$$

Ainsi l'équation (eq 102) devient :

$$dN(t) = [\varepsilon c_z + (1 - \varepsilon)q_z] dV \quad (25)$$

En coordonnées cylindriques, l'élément de volume dV s'écrit :

$$dV = r dr dz d\theta \quad (26)$$

En remplaçant dV par son expression, l'équation (25) devient :

$$dN(t) = [\varepsilon c_z + (1 - \varepsilon)q_z] r dr dz d\theta \quad (26)$$

Pour obtenir le nombre de moles de CO₂ présentes entre 0 et z, il suffit d'intégrer dN(t) sur le volume de la colonne compris entre 0 et z. D'où l'expression suivante :

$$N_z(t) = \int_0^z \int_0^{2\pi R} [\varepsilon c_z + (1 - \varepsilon)q_z] r dr dz d\theta \quad (27)$$

La distribution de c et q est uniforme suivant θ . Ensuite, en remplaçant r par D/2 où D est le diamètre de la colonne, l'intégrale précédente devient :

$$N_z(t) = 2\pi \int_0^z \int_0^{D/2} [\varepsilon c_z + (1 - \varepsilon)q_z] \frac{D}{4} dD dz = \frac{\pi}{2} \int_0^z \int_0^{D/2} [\varepsilon c_z + (1 - \varepsilon)q_z] D dD dz \quad (28)$$

Le débit molaire $F_z(t)$ traversant la section de la colonne située à l'abscisse z correspond à la variation, au cours du temps, du nombre de moles $N_z(t)$. Il est donné par la relation :

$$F_z(t) = \frac{\partial N_z(t)}{\partial t} \quad (29)$$

Ensuite, pour obtenir le débit volumique traversant la section S située en z, on multiplie le flux molaire par le volume molaire à la température T, $V_m(T)$. Ainsi, on obtient l'équation :

$$Q_z(t) = F_z(t)V_m = \frac{\partial N_z(t)}{\partial t} V_m(T) \quad (30)$$

En supposant que le gaz dans la colonne se comporte comme un gaz parfait, on a :

$$V_m(T) = V_m(T_0) \cdot \frac{T}{T_0} \quad (31)$$

où $T_0 = 298 \text{ K}$ est la température de référence.

Ici, on prendra $V_m(T_0) = 24,8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

La vitesse d'écoulement du gaz dans la colonne est obtenue en divisant le débit volumique par la section de la colonne:

$$u_z(t) = \frac{Q_z(t)}{S} \quad (32)$$

A la fin, on obtient l'expression suivante de la vitesse en fût vide :

$$u_z(t) = \frac{\partial N_z(t)}{\partial t} \frac{T}{T_0} \frac{V_m(T_0)}{S} \quad (33)$$

III. Modélisation de l'étape d'adsorption

Dans la partie expérimentale décrite dans le chapitre précédent, 4 expériences d'adsorption ont été réalisées avec 4 différentes compositions de l'alimentation. Les modules de calcul réalisés avec COMSOL correspondent à ces 4 expériences dont les conditions sont regroupées dans le tableau 2.

	Unités	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4
% de CO ₂ dans l'alimentation	% Vol	13,0	22,0	29,3	36,3
Température de l'alimentation	°C	25	25	25	25
Vitesse en fût vide	m/sec	4×10^{-3}	$4,17 \times 10^{-3}$	$5,31 \times 10^{-3}$	$5,62 \times 10^{-3}$

Tableau 2 : Conditions de l'adsorption pour les 4 modules

III.1. Préparation du module de calcul

Les étapes de la préparation du module de calcul avec COMSOL Multiphysics sont détaillées en annexe 4.

III.2. Résultats et discussion

Dans un premier temps, on a ajusté les paramètres k et D à partir des fronts expérimentaux. Ensuite, on s'est intéressé à l'étude des effets de la température et de la cinétique de transfert de matière sur l'étalement des fronts de percée.

a) Fronts de percée

La figure 3 comprend les fronts de percée de dioxyde de carbone ainsi que les variations du débit de gaz en sortie de la colonne d'adsorption pour les 4 cas étudiés. Ces résultats ont été obtenus avec $D = 2,2 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ et $k = 0,08 \text{ s}^{-1}$.

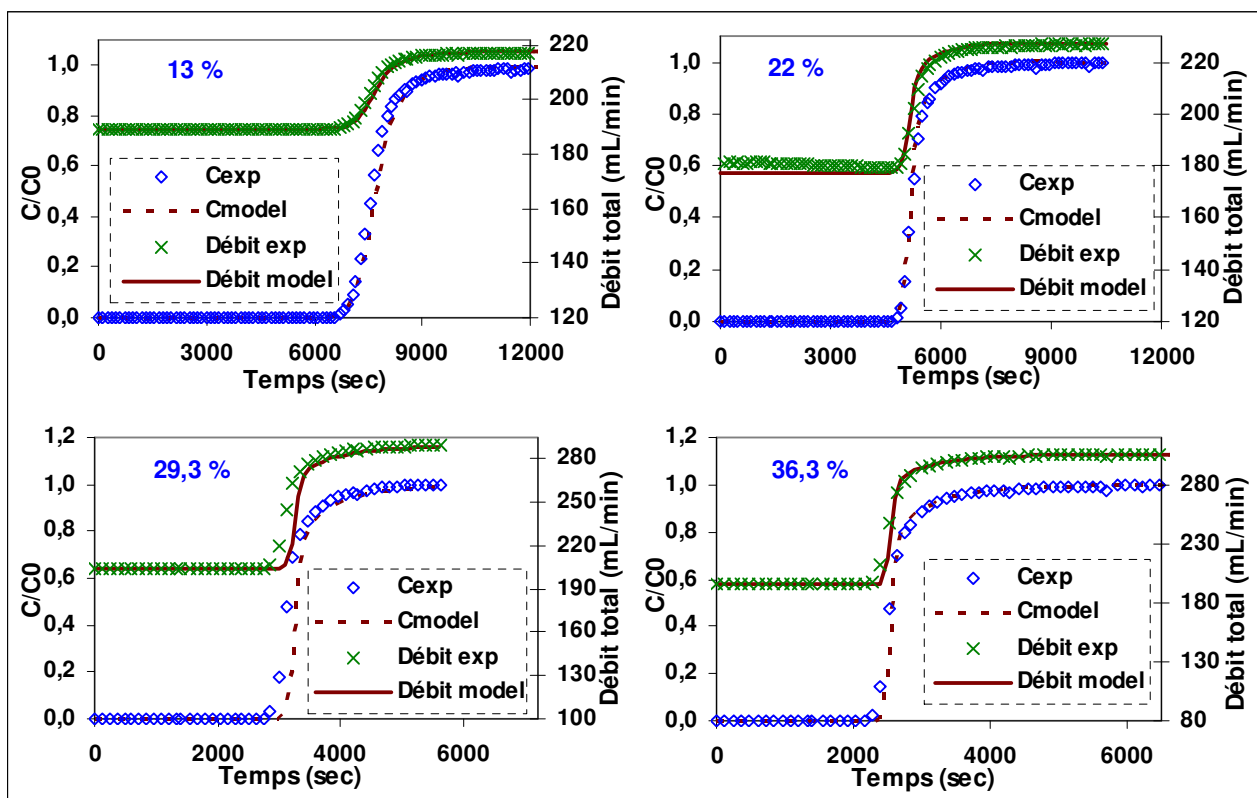


Figure 3 : *Comparaison des résultats de la modélisation aux résultats expérimentaux*

Les variations du débit de gaz et de la concentration normée, obtenues avec COMSOL, décrivent bien les résultats expérimentaux. De plus, l'étalement des fronts de percée, qui correspond à la fois à des effets de cinétique de transfert de matière et à des effets thermiques, est également bien représenté par les calculs théoriques.

b) Fronts thermiques

La figure 4 montre les fronts thermiques et de concentration en sortie de la colonne. Pour pouvoir comparer la forme des fronts, l'échelle de temps est adimensionnelle.

On voit que les fronts de concentration, une fois normés, sont sensiblement identiques. Le front de température précède légèrement le front de concentration. L'élévation de la température de l'adsorbant est d'autant plus importante que le pourcentage volumique de CO_2 dans l'alimentation est élevé, ce qui est normal puisqu'il y a plus de chaleur dégagée. De plus, l'étalement des fronts de température augmente également avec ce pourcentage. La variation de température se présente sous forme de pic alors que la théorie de l'équilibre prévoit un palier entre le front de montée en température et le front de descente. En fait, le palier est « rogné » par l'étalement des fronts.

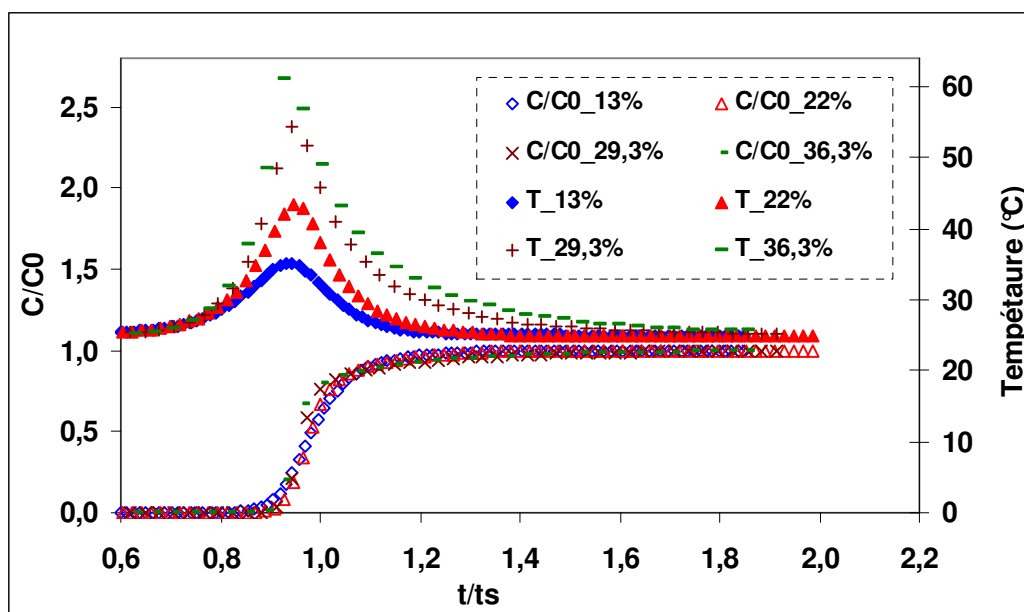


Figure 4 :Fronts de concentration et de température en sortie de colonne

c) Effet de la température sur l'étalement des fronts de percée

Pour mettre en évidence l'effet de la température sur l'étalement des fronts de CO_2 , on a réalisé des simulations en considérant la température constante. Les valeurs de tous les autres paramètres sont celles du tableau 1.

Les fronts normés de CO_2 dans le cas isotherme et celui non isotherme sont regroupés sur la figure 5.

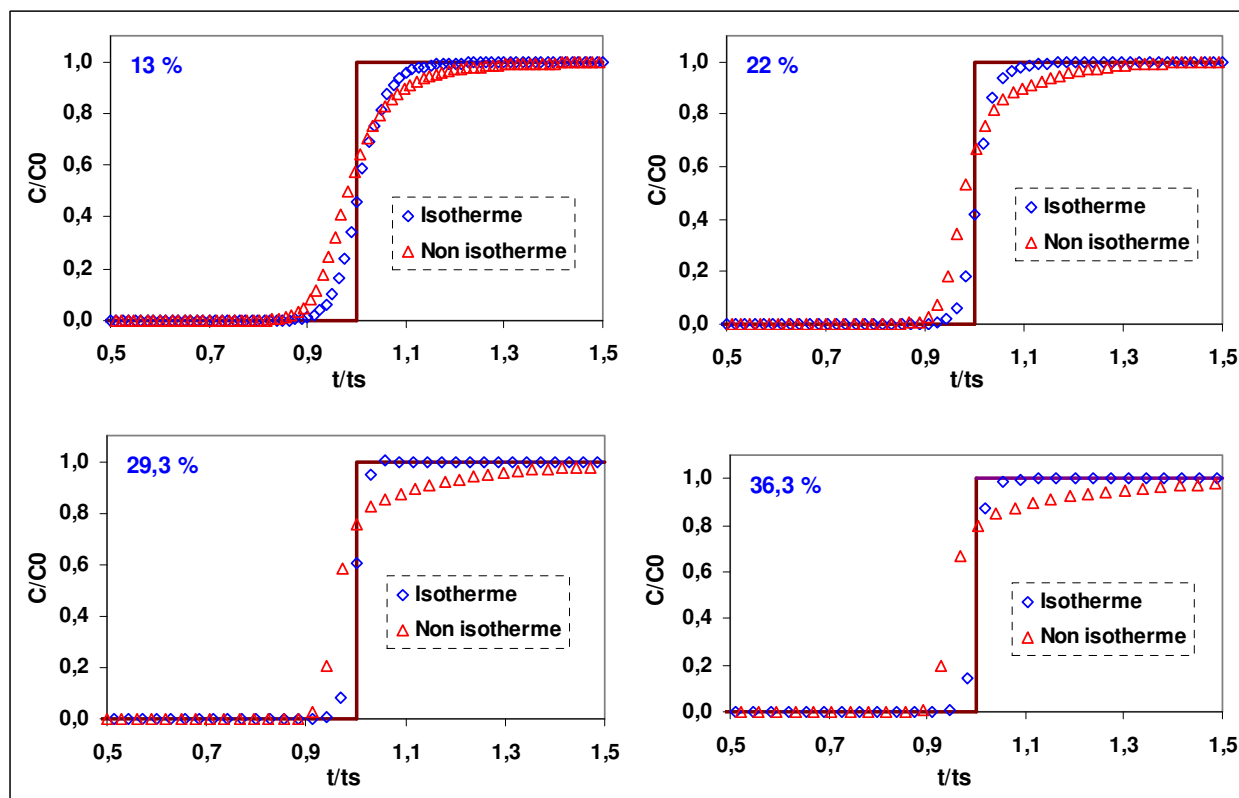


Figure 5 : Effet de la température sur l'étalement des fronts de CO_2

La première observation est liée au faible étalement des fronts dans le cas isotherme. On note aussi que l'écart entre le front isotherme et le front non isotherme augmente avec le pourcentage volumique de CO_2 dans l'alimentation. En effet, la chaleur dégagée est d'autant plus importante que le pourcentage de CO_2 est élevé. La seconde observation est que les fronts non isothermes sont plus asymétriques, avec notamment un retour lent vers la concentration C_0 .

d) Effets de la cinétique de transfert de matière sur l'étalement des fronts de percée

La Figure 6 montre les fronts calculés à différentes valeurs du coefficient de transfert de matière k .

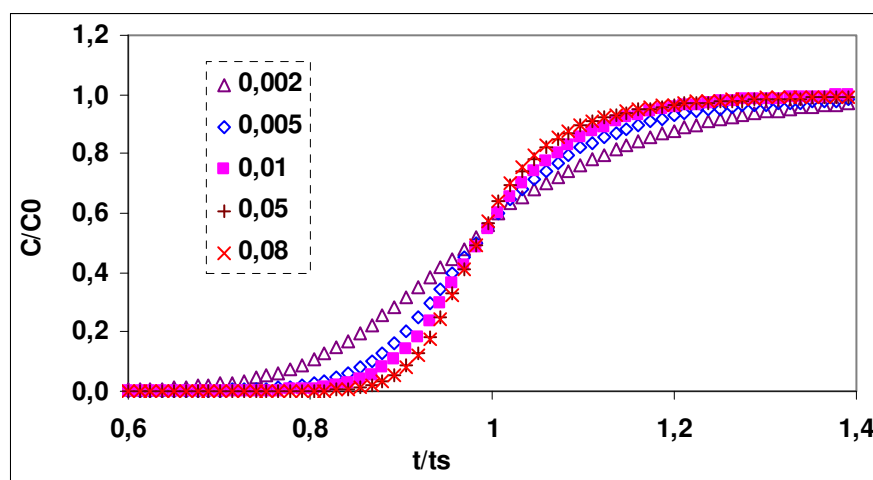


Figure 6 : Fronts de percée à différentes valeurs du paramètre k

En augmentant la valeur du coefficient de transfert de matière, on réduit l'étalement du front de CO₂. Cependant, on note qu'à partir de $k = 0,05 \text{ s}^{-1}$, l'augmentation de la cinétique de transfert n'a aucune incidence sur l'étalement du front.

IV. Modélisation de la régénération

C'est l'étape de régénération par simple chauffage qui est modélisée.

Trois expériences de régénération ont été modélisées avec COMSOL Multiphysics à 3 températures (130, 170 et 210 °C). Pour réaliser ces calculs, tous les paramètres du modèle ont été fixés à l'exception des paramètres de dispersion axiale D et de cinétique de transfert de matière k . Ces deux paramètres ont été ajustés.

IV.1. Préparation du module de calcul

Les étapes de la préparation du module de calcul sont détaillées en annexe 4.

La plupart des expressions scalaires du modèle sont simples à définir. La seule qui mériterait d'être soulignée est l'expression de la vitesse en fût vide. Cette dernière est calculée à partir de l'intégrale de la quantité de dioxyde de carbone présente dans la colonne. Le calcul d'une intégrale globale sur toute la colonne correspondrait à un cas où la vitesse est supposée uniforme en tout point de la colonne. Ceci n'est bien évidemment pas le cas. Pour résoudre ce problème, il existe deux possibilités. La solution la plus simple, celle qui a été retenue ici, consiste à découper la colonne en petits éléments de volumes comme le montre la figure 7. Dans notre cas, nous avons découpé la colonne en 10 éléments.

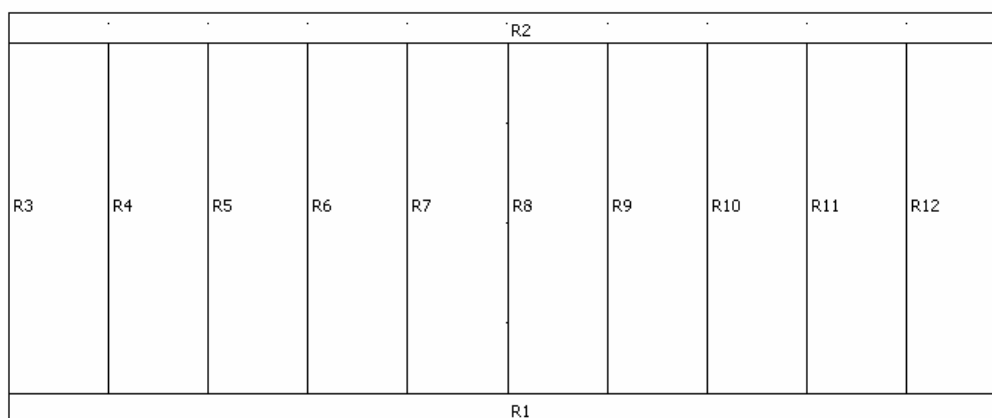


Figure 7 : *Découpage de la colonne d'adsorption en plusieurs éléments*

Sur chacun des 10 éléments de la colonne, la vitesse du gaz est supposée uniforme. Soient $u_1, u_2, \dots, u_{10}$ les vitesses respectives dans les éléments R3, R4, ..., R12. La vitesse u_1 , en sortie de R3, est calculée à partir de l'intégrale sur l'élément R3. Celle en sortie de R4, vitesse u_2 , est calculée à partir de l'intégrale sur l'ensemble des deux éléments R3 et R4. La vitesse u_3 est obtenue à partir de l'intégrale sur l'ensemble {R3, R4, R5}. La vitesse u_{10} est

calculée à partir de l'intégrale globale sur l'ensemble de la colonne. L'équation ci-dessous donne un exemple de calcul de l'une de ces vitesses, celle dans l'élément R8, notée u_6 .

$$u_6 = u_{x=0,06} = \frac{\partial N_{x=0,06}(t)}{\partial t} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{V_m(T_0)}{S}$$

Cette équation équivaut à :

$$u_6 = \frac{T}{T_0} \cdot \frac{V_m(T_0)}{S} \cdot \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left(\int_0^{x=0,06} \int_0^{\frac{D}{2}} [\epsilon \cdot c_x + (1 - \epsilon) \cdot q_x] D \cdot dD \cdot dx \right)$$

Sur COMSOL, pour calculer une intégrale, il faut passer par l'instruction « Variables de Couplage D'intégration » dans le menu « Options » et sélectionner « Variables sur Sous Domaine ». Ensuite, il suffit d'introduire l'expression de l'intégrale. Cette étape est montrée sur la figure 8.

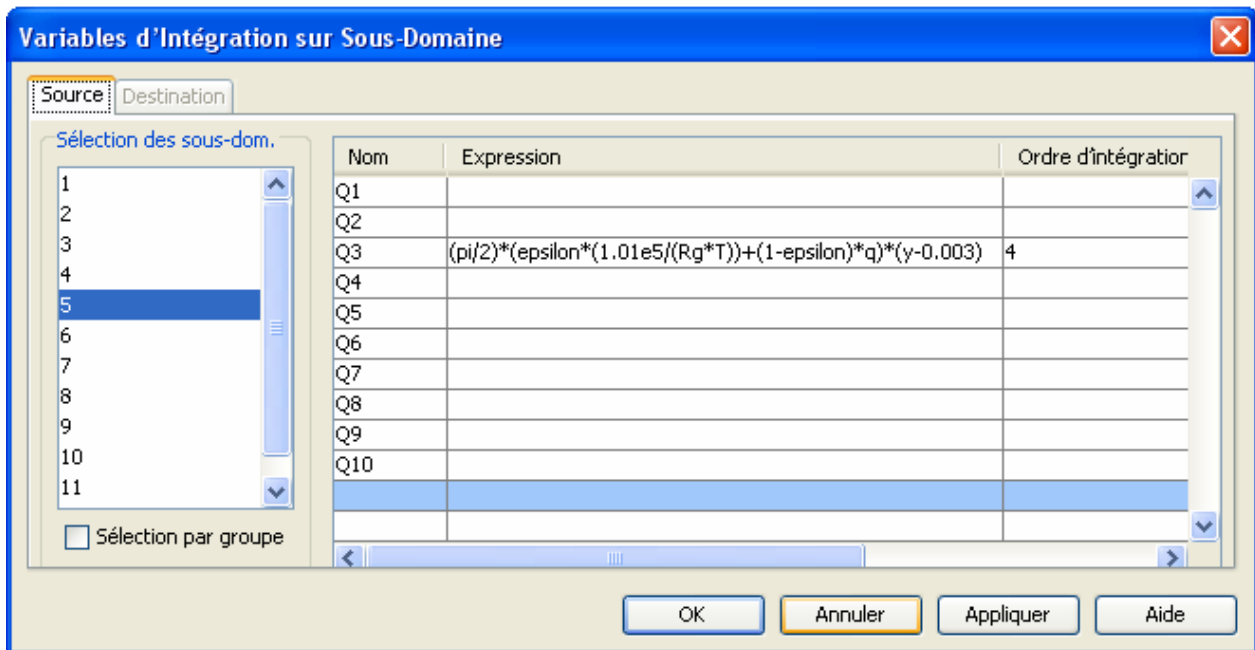


Figure 8 : Calcul des différentes intégrales

La deuxième solution revient à discrétiser l'intégrale sans avoir à modifier la géométrie. Pour cela, il suffit de multiplier l'intégrale à calculer par les bornes du domaine dans lequel on veut la calculer. Supposons qu'on cherche à calculer la quantité Q de CO_2 présente dans la phase gaz entre $x = 0$ et $x = 0,01$. Dans ce cas, l'intégrale à calculer est :

$$Q = \frac{\pi}{2} \int_0^{x=0,01} \int_0^{\frac{D}{2}} \epsilon \cdot c_x \cdot D \cdot dD \cdot dx$$

où D est le diamètre de la colonne.

Sur COMSOL, pour calculer cette intégrale, il faut partir de l'intégrale sur tout le domaine et la compléter par la condition (($x \geq 0$) et ($x \leq 0,01$)). Ceci s'écrit :

$$Q = \left(\int_{\text{domaine}} \varepsilon \cdot c_x \right) \cdot (x \geq 0) \cdot (x \leq 0,01) .$$

En effet, imposer une condition sur COMSOL revient à faire une multiplication par cette dernière.

Cette deuxième méthode pour calculer la vitesse du gaz est plus complexe et nécessite plus de mémoire et de temps de calcul. C'est pour cela qu'elle n'a pas été retenue.

A la fin, il faut introduire les paramètres du maillage et ceux du solveur et lancer la résolution.

Sur la figure 7, les éléments R1 et R2 correspondent à la résistance chauffante. Ils sont chauffés par effet Joule.

IV.2. Résultats et discussion

Les résultats de la modélisation sont reportés sur les figures 9, 10 et 11. Les symboles sont les résultats expérimentaux et les lignes les simulations. La température est celle au centre de la colonne.

a) Température au centre de la colonne

On voit que le modèle permet de bien décrire la montée de la température au centre de la colonne. On rappelle que la colonne étant chauffée à sa paroi, elle a été supposée adiabatique. Ainsi les seules pertes de chaleur existent à la paroi externe de la résistance chauffante et toute la chaleur reçue par l'adsorbant est emmagasinée à l'intérieur de la colonne.

Une deuxième hypothèse a été prise en compte pour réaliser la modèle. Elle consiste à considérer les variations de la température uniquement dans la direction radiale. Ainsi, un front thermique se déplace de la paroi de la colonne vers son centre. Cette hypothèse devrait être vérifiée dans le cas d'une grande colonne où une partie de la chaleur est entraînée par le gaz qui quitte la colonne.

b) Débit de gaz

Les résultats des figures 9, 10 et 11 ont été obtenus avec les paramètres D et k regroupés dans le tableau 3.

Paramètre	Unités	130 °C	170 °C	210 °C
D	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$1,2 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-6}$
k	s^{-1}	$1,2 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-3}$	$2,7 \times 10^{-3}$

Tableau 3 : Valeurs des paramètres k et D pour les différentes expériences de régénération

Dans l'ensemble, la forme des courbes de débit obtenues avec le modèle est la même que celle des résultats expérimentaux. On note toutefois, que, à la fin de la régénération, les débits expérimentaux sont moins étalés. Ce décalage est probablement dû à l'hypothèse faite sur la

vitesse et qui consiste à considérer cette dernière uniforme sur chacun des éléments de la colonne R3 à R12 (figure 7).

L'erreur relative a été évaluée. Elle est inférieure à 3 %. Ainsi, la représentation des résultats expérimentaux par notre modèle est satisfaisante.

On notera également l'augmentation du paramètre de transfert de matière avec la température alors que la dispersion axiale semble indépendante de la température dans la régénération.

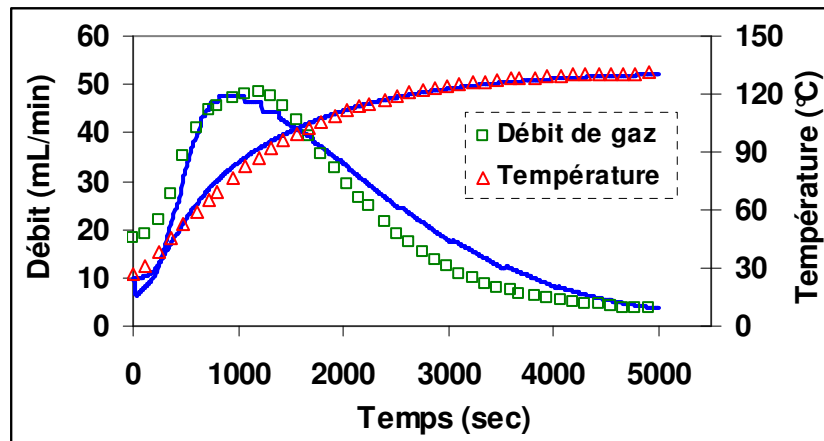


Figure 9 : Résultats de la régénération à 130 °C

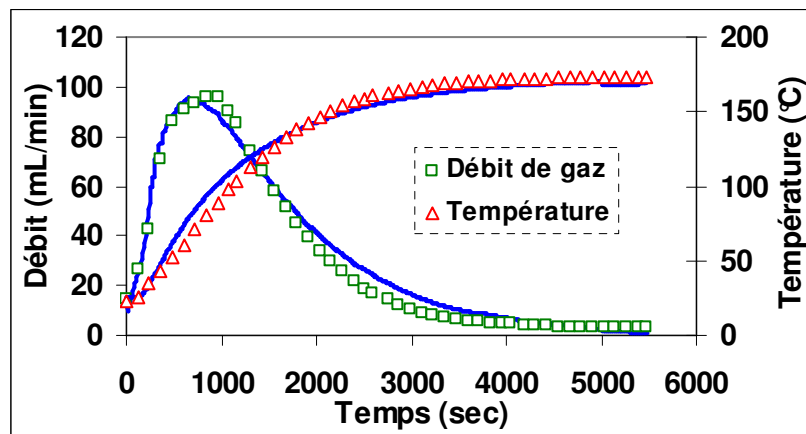


Figure 10 : Résultats de la régénération à 170 °C

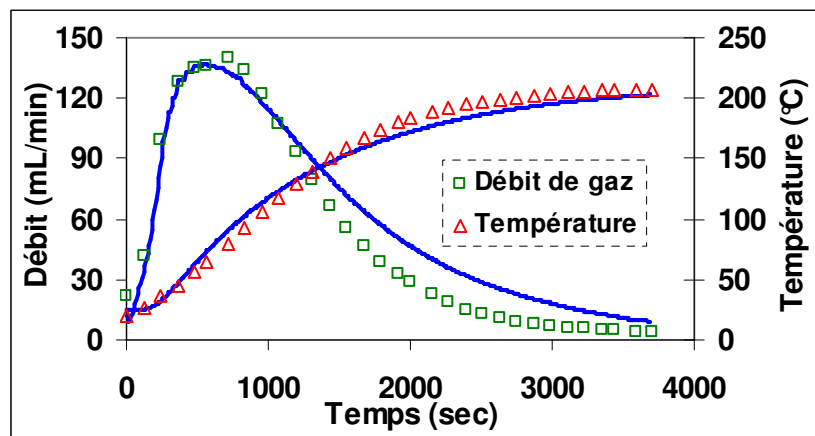


Figure 11 : Résultats de la régénération à 210 °C

V. Conclusion

Un modèle mathématique simple a été développé pour étudier l'adsorption du dioxyde de carbone sur un lit de zéolite 5A. Il a permis de simuler les résultats expérimentaux et de mettre en évidence les effets de la température et de la cinétique de transfert de matière sur l'étalement des fronts de concentration.

Le modèle représente bien à la fois les fronts d'adsorption et les fronts de désorption. En particulier, il montre bien les trainées qui caractérisent les fronts de concentration et de température au cours de l'étape d'adsorption et ceux qui caractérisent le débit de gaz au cours de la régénération.

Bien que le modèle réalisé au moyen de COMSOL Multiphysics permette de bien décrire les résultats expérimentaux, il reste relativement simple. En particulier, la cinétique de transfert de chaleur entre la phase gaz et l'adsorbant n'est pas prise en compte. Ainsi, une étude de cette dernière permettrait de compléter ce module.

Nomenclature

a_c : surface spécifique (m^{-1})

a_s : surface spécifique (m^{-1})

C_{pg} : capacité calorifique du gaz ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)

C_{ps} : capacité calorifique de l'adsorbant ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)

k_c : coefficient de transfert de chaleur à la paroi de la colonne ($W.m^{-2}.K^{-1}$)

k_s : coefficient de transfert de chaleur entre l'adsorbant et le gaz ($W.m^{-2}.K^{-1}$)

ΔH : chaleur d'adsorption ($J.mol^{-1}$)

R : constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)

λ_g : conductivité thermique du gaz ($W.m^{-1}.K^{-1}$)

λ_s : conductivité thermique de l'adsorbant ($W.m^{-1}.K^{-1}$)

ρ_s : masse volumique de l'adsorbant ($kg.m^{-3}$)

ε : porosité du lit

Références bibliographiques

- [1] GRANDE C.A., CAVENATI S., Barcia P., HAMMER J., Fritz H.G., RODRIGUES A.E., Adsorption of propane and propylene in zeolite 4A honeycomb monolith, *Chemical Engineering Science*, 2006, **61**, 3053-3067
- [2] SILVA J.A.C., RODRIGUES A.E., Separation of n/iso-paraffins mixtures by pressure swing adsorption, *Separation and Purification Technology*, 1998, **13**, 195-208
- [3] WALTON K.S., LE VAN M. DOUGLAS, A Novel Adsorption Cycle for CO₂ Recovery: Experimental and Theoretical Investigations of a Temperature Swing Compression Process, *Separation Science and Technology*, 2006, **41**, 485-500
- [4] <http://infosys.korea.ac.kr/kdb/>

TABLEAUX

Tableau 1 : Pouvoir de Réchauffement Global des principaux gaz à effet de serre [18]	17
Tableau 2 : Evolution de la concentration de certains GES depuis la révolution industrielle [18]	18
Tableau 3 : Les plus grandes sources mondiales fixes émettrices de dioxyde de carbone [18]	18
Tableau 4 : Les plus grandes sources émettrices de CO ₂ en France en 2004 [18]	19
Tableau 5 : Evolution des émissions de CO ₂ hors puits en France selon les secteurs entre 1990 et 2004 [18]	20
Tableau 6 : Données sur la centrale de Blénod-les-Pont-à-Mousson (M&M)	20
Tableau 7 : Conséquences observées de l'effet de serre [18]	22
Tableau 8 : Conséquences envisageables de l'effet de serre [18]	23
Tableau 9 : Répartition des émissions de dioxyde de carbone selon le protocole de Kyoto	24
Tableau 1 : Pouvoir de Réchauffement Global des principaux gaz à effet de serre [18]	17
Tableau 2 : Evolution de la concentration de certains GES depuis la révolution industrielle [18]	18
Tableau 3 : Les plus grandes sources mondiales fixes émettrices de dioxyde de carbone [18]	18
Tableau 4 : Les plus grandes sources émettrices de CO ₂ en France en 2004 [18]	19
Tableau 5 : Evolution des émissions de CO ₂ hors puits en France selon les secteurs entre 1990 et 2004 [18]	20
Tableau 6 : Données sur la centrale de Blénod-les-Pont-à-Mousson (M&M)	20
Tableau 7 : Conséquences observées de l'effet de serre [18]	22
Tableau 8 : Conséquences envisageables de l'effet de serre [18]	23
Tableau 9 : Répartition des émissions de dioxyde de carbone selon le protocole de Kyoto	24

FIGURES

Figure 1 : Effet de serre	15
Figure 2 : Schéma de principe simplifié d'un procédé d'absorption/désorption de CO ₂ par des solutions d'alcanolamines.	26
Figure 3 : Schéma de principe simplifié d'un procédé membranaire pour la capture du dioxyde de carbone.	28
Figure 4 : Schéma d'un contacteur membranaire	29
Figure 5 : Diagramme de phase du dioxyde de carbone	29
Figure 6 : Schéma d'un concentrateur à roue	32
Figure 7 : Différentes méthodes de désorption illustrées dans le plan des isothermes	34
Figure 8 : Les 3 principales étapes de l'adsorption d'une molécule sur un adsorbant	75
Figure 9 : Les différents types de diffusion dans un milieu poreux d'après Krishna [23]	76
Figure 10 : Montage expérimental pour la mesure des équilibres d'adsorption	79
Figure 11 : Front de CO ₂ en sortie de la colonne d'adsorption	81
Figure 12 : Isothermes de CO ₂ et N ₂ sur des charbons actifs à 40 °C	83
Figure 13 : Comparaison de la capacité d'adsorption de différents adsorbants à 40 °C	84
Figure 14 : Exemple d'isothermes d'adsorption de CO ₂ sur zéolite 13 X [26]	84
Figure 15 : Isothermes d'adsorption à 25 °C de CO ₂ , N ₂ et O ₂ sur le matériau du LIMSAG (SAMMS-EN-SBA-15)	85
Figure 16 : Isothermes d'adsorption du CO ₂ sur du matériau composite (PDMS-Norit) à 25 °C (% massique en Norit ; 100 % = Norit pur)	87
Figure 17 : Capacité d'adsorption du matériau composite (PDMS-NORIT R2030) à 25 °C rapportée à la masse de charbon actif contenue dans le matériau	87
Figure 18 : Tiges métalliques recouvertes de PDMS chargé en Norit	89
Figure 19 : Capacité d'adsorption du matériau composite (PDMS-NORIT R2030) à 25 °C avant et après traitement à la vapeur d'eau	89
Figure 20 : Comparaison des capacités d'adsorption du Norit et du CMS 5A à 25 °C	90
Figure 21 : Isothermes d'adsorption de CO ₂ sur du Norit R2030	91
Figure 22 : Isothermes d'adsorption du CO ₂ sur la zéolite 5A	91
Figure 23 : Isothermes d'adsorption du CO ₂ sur la zéolite 13 X sous en grains	92
Figure 24 : Isothermes d'adsorption du CO ₂ sur la zéolite 13 X en pellets	92
Figure 25 : Isothermes d'adsorption de CO ₂ sur Norit R2030	94
Figure 26 : Isothermes d'adsorption de CO ₂ sur Norit R2030	95

Figure 27 : Isothermes d'adsorption de CO ₂ sur la zéolite 5A	96
Figure 28 : Isothermes d'adsorption de CO ₂ sur la zéolite 13X en grains	97
Figure 29 : Isothermes d'adsorption de CO ₂ sur la zéolite 13X en pellets	97
Figure 30 : Isothermes d'adsorption de CO ₂ sur la zéolite 5A	98
Figure 31 : Isothermes d'adsorption de CO ₂ sur la zéolite 13X en pellets	99
Figure 32 : Isothermes d'adsorption de CO ₂ sur la zéolite 13X en grains	99
Figure 33 : Chaleur isostérique d'adsorption à 298 K obtenue à partir de l'équation de Van't Hoff	100
Figure 34 : Isothermes d'adsorption de CO ₂ sur les différents adsorbants à 25 °C	101
Figure 35 : Isothermes d'adsorption de CO ₂ sur les différents adsorbants à 100 °C	102
Figure 36: Effet du débit de purge sur la pureté du CO ₂ récupéré à 150 °C	151
Figure 37 : Variations de la pureté instantanée avec le taux de récupération à différentes températures	152
Figure 38 : Variations de la pureté globale avec le taux de récupération à différentes températures	152
Figure 39 : Variations de la pureté instantanée avec le taux de récupération à différents débits de purge	152
Figure 40 : Variations de la pureté globale avec le taux de récupération à différents débits de purge	153
Figure 41: Evolution du débit de gaz au cours de la phase de régénération sous vide à débit de gaz régulé	154
Figure 42: Pureté instantanée du CO ₂ récupéré sous vide	154
Figure 43: Evolution de la pureté globale du CO ₂ récupéré par la deuxième méthode de régénération	155
Figure 44: Concordance entre la désorption et la baisse de la température de l'adsorbant	156
Figure 45: Variations de la température et du débit avec le protocole 1	157
Figure 46: Variations de la température et du débit avec le protocole 2	157
Figure 47: Isotherme d'adsorption de CO ₂ sur la zéolite 5A à 25 °C	158
Figure 48: Profils de température et de concentration en CO ₂ au cours du cycle 1	160
Figure 49: Profils de température et de concentration en CO ₂ au cours du cycle 2	161
Figure 50: Variations de la température et du débit de gaz au cours du cycle 3	162

CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans ce mémoire s'inscrit dans le contexte de la réduction des émissions du dioxyde de carbone en post-combustion.

La technique étudiée doit permettre de traiter de grands débits de gaz à faibles teneurs en dioxyde de carbone, de capturer le CO_2 qu'ils contiennent et ensuite de le restituer avec une haute pureté. Elle consiste en une étape d'adsorption en lit fixe sur un lit de zéolite suivie d'une étape de régénération par chauffage indirect par effet Joule.

La première partie de cette étude a été consacrée à la sélection d'un adsorbant performant bien adapté à la capture du dioxyde de carbone. Pour cela une recherche de données d'adsorption dans la littérature a été réalisée et complétée par des mesures d'équilibres d'adsorption au laboratoire. L'adsorbant a été choisi principalement en raison de sa capacité d'adsorption.

Dans le cadre de la recherche de l'adsorbant, on a également fabriqué un matériau tout à fait original en intégrant du charbon actif dans un polymère. La méthode de synthèse de ce matériau est telle que la totalité de la capacité intrinsèque du charbon est conservée après son intégration dans la matrice polymère.

La modélisation des équilibres d'adsorption a également été réalisée à partir des données expérimentales d'adsorption. Elle a permis de démontrer que l'équation de Langmuir fournit la meilleure représentation des équilibres d'adsorption du dioxyde de carbone sur les adsorbants étudiés et ce dans un large domaine de température et pour des pressions de CO_2 inférieures ou égales à la pression atmosphérique.

La deuxième partie de l'étude consistait à réaliser des expériences en colonne avec les adsorbants retenus (zéolite 5A et matériau composite PDMS-Norit). Pour cela, on a réalisé quatre cellules d'adsorption différentes les unes des autres soit par la nature de l'adsorbant qu'elles contiennent ou par la méthode de chauffage utilisée.

Les deux premières cellules d'adsorption contiennent des tiges en inox recouvertes de PDMS chargé en Norit. Elles diffèrent par la méthode de mise en contact entre le gaz à traiter et l'adsorbant. En effet, alors que la première est à écoulement perpendiculaire à la surface de l'adsorbant, la deuxième cellule, comportant une seule tige d'adsorbant, est à écoulement tangent à la surface externe du matériau adsorbant.

Bien que ces deux cellules soient très originales, elles ont été vite abandonnées car elles ne permettaient pas d'atteindre de hautes puretés de dioxyde de carbone. Leur étude mériterait d'être approfondie.

Les deux autres cellules d'adsorption sont plus classiques. Il s'agit de colonnes remplies de grains de zéolite 5A. Alors que la première colonne est chauffée en son centre, la deuxième est chauffée au niveau de sa paroi externe. Grâce à ces deux colonnes et notamment

la dernière, celle chauffée par sa paroi, on a pu étudier à la fois l'étape d'adsorption et celle de régénération.

Avec la zéolite 5A, il est possible de capturer de façon sélective le dioxyde de carbone pendant une longue durée. On a réussi à étudier les fronts d'adsorption à différents taux de charge de CO₂ dans l'alimentation. On a également pu vérifier la reproductibilité des résultats expérimentaux et leur concordance avec la théorie.

Plusieurs méthodes de régénération ont été expérimentées : simple chauffage par effet Joule, chauffage par effet Joule complété par une purge avec de l'azote, chauffage complété par une régénération sous vide et enfin régénération sous vide.

On a réussi à prouver que le chauffage par effet Joule permet une augmentation rapide de la température de l'adsorbant, mais qu'il est insuffisant pour récupérer la totalité du CO₂ adsorbé. Le fait de compléter la phase de chauffage par une phase de purge permet de récupérer la majeure partie de CO₂ fixe, mais avec une pureté réduite à cause de la dilution avec l'azote.

Compléter le chauffage par une régénération sous vide semble une option très intéressante. En effet, la récupération du CO₂ est rapide. De plus le gaz carbonique récupéré est quasiment pur.

La dernière méthode de régénération expérimentée, celle de régénération sous vide, semble très prometteuse. En effet, le CO₂ est récupéré pur. De plus, étant donné que le chauffage de l'adsorbant n'est pas nécessaire, une nouvelle étape d'adsorption peut être entamée immédiatement après la régénération, ce qui n'est pas le cas des procédés à régénération thermique où il faut attendre le refroidissement de l'adsorbant.

Le principal inconvénient de la régénération sous vide est, peut-être, la difficulté de sa mise en place à l'échelle industrielle. De plus, le taux de récupération du CO₂ adsorbé ne dépend que de la pression résiduelle de la pompe utilisée. Or pour un procédé industriel il est délicat d'atteindre de faibles pressions.

PERSPECTIVES

I. Tiges recouvertes de matériau composite

Les tiges mises au point ici sont des objets d'études de laboratoire. Deux points sont à considérer pour les perspectives :

- 1- L'incorporation de charbon dans le polymère n'a été réalisée, comme on l'a dit auparavant, que pour préparer la venue de nouveaux matériaux adsorbants (LIMSAG). En effet, un charbon actif seul peut être régénéré électrothermiquement puisqu'il est conducteur électrique. Il suffit de faire un lit de grains, un peu compressé, et d'y faire passer un courant électrique. Ceci a été montré pour la désorption de composés organiques volatils, sur des carbones activés de diverses morphologies : grains, tissus, monolithes. Mais la capacité d'un charbon actif est, comme on l'a vu, bien inférieure à celle d'une zéolite pour le CO₂ vers 0,1 bar et les zéolites ne sont pas conducteur électrique. La première perspective serait donc d'incorporer une zéolite au polymère. Des essais ont été réalisés mais la zéolite perdait son activité au sein du polymère. Il faut donc rechercher d'autres voies de synthèse.
- 2- Pour des réalisations à plus grande échelle, il convient de faire des améliorations technologiques.

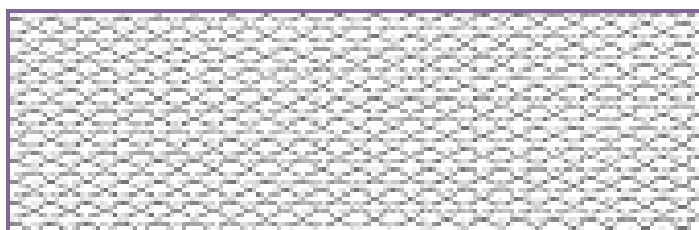
Pour ce deuxième point, il faut considérer trois idées :

- a) Avoir un support métallique conducteur d'électricité afin de générer de la chaleur par effet Joule.
- b) Enrober le support avec un composite chargé en adsorbant de façon à ce qu'il reçoive la chaleur dégagée. L'épaisseur du composite ne doit pas être trop grande pour ne pas induire des cinétiques de transfert de matière trop lente. Si l'on se réfère aux matériaux adsorbants granulaires actuels dont la taille de grains est de 2-3 mm, on peut envisager une épaisseur de cet ordre.
- c) Disposer ces assemblages dans une colonne (une géométrie parallélépipédique semble plus adaptée qu'une cylindrique) de façon à maximiser la quantité d'adsorbant par unité de volume et avoir une perte de charge raisonnable.

Le support métallique doit être conçu suivant deux critères : sa résistance électrique et sa tenue mécanique. On peut ainsi envisager des structures de type « grille » ou de type « fils ».

La grille nécessite la mise au point de la polymérisation. En effet, pour satisfaire le point 3, il faut une petite maille pour augmenter la quantité d'adsorbant par unité de volume, mais il ne faut pas que le polymère obstrue l'espace inter-maille. Par analogie avec la technique mise au point sur les tiges, on pourrait plonger la grille dans le mélange liquide de polymères, de chauffer la grille par effet Joule et de la retirer à temps pour que l'espace inter-maille reste

non polymérisé. Toutefois, on risque d'obtenir des « stalactites » sur la face inférieure de la grille. Un autre problème (peut-être) de la grille est la distribution de résistivité. En effet, pour obtenir un chauffage homogène par effet Joule, il est nécessaire que la résistivité soit identique en tout point situé en série du circuit électrique. Un point de haute résistivité engendrerait un point chaud. Tout dépend ici de la conception de la grille et surtout des points de jonctions entre les barres. Une structure en métal déployé, c'est-à-dire sans soudure serait adaptée. D'ailleurs certaines applications actuelles du métal déployé sont très proches de ce que nous recherchons : collecteurs de courant, cages de Faraday et surtout parabole de réception « transparentes », car celles-ci sont revêtues d'un thermoplastique.



Imaginons de telles grilles, par exemple de 1m x 1m, on peut en placer verticalement côte à côte un grand nombre dans une structure parallélépipédique pour obtenir un adsorbeur. En conclusion, la grille en métal déployé est attractive, mais une polymérisation de bonne qualité n'est peut-être pas simple à réaliser.

Les fils sont plus pratiques pour la polymérisation puisque c'est tout à fait similaire à ce que nous avons réalisé. Par contre faire des assemblages de très nombreux fils, parallèles, très proches est peut-être plus difficile : par exemple, cela fait 250 fils au mètre linéaire pour des fils revêtus de 3mm de diamètre espacés de 1 mm. Il faudrait probablement les monter sur des cadres, puis empiler les cadres. Les contacts probables entre fils ne devraient pas être un problème car la résistance serait importante et en parallèle des résistances des fils.

En conclusion, il y a des perspectives intéressantes au travail réalisé sur les tiges composites, en particulier vers un métal déployé revêtu de composite polymère-zéolite.

II. Contacteur à roue

L'une des difficultés qui limiterait l'utilisation d'un procédé d'adsorption pour capturer le dioxyde de carbone en post-combustion est la faible teneur des fumées à traiter en CO₂. Or la capacité de l'adsorbant augmente avec la pression partielle de CO₂ dans l'effluent à traiter. Ainsi pour traiter une fumée en sortie d'une centrale thermique telle que celle de Blénod, il faut plusieurs milliers de tonnes d'adsorbant. En lit fixe, la taille du procédé devient très importante, d'où des coûts additionnels d'installation, de fonctionnement et d'entretien. Ce problème de la faible pression du gaz carbonique concerne également les procédés d'absorption.

Pour remédier à ce problème, il serait intéressant de concentrer le gaz carbonique en amont. On pourrait alors envisager l'installation d'un concentrateur à roue couplé avec un procédé d'adsorption ou d'absorption.

En régénérant l'adsorbant du concentrateur par effet Joule tout en maintenant un faible débit de purge, on peut concentrer le CO₂ d'au moins un facteur 4 ou 5. Cela se traduit par une réduction de la taille d'installation et des coûts d'investissement : compresseurs de plus petites tailles moins gourmands en énergie, moins de solution d'amine ou d'adsorbant pour traiter la fumée, meilleure performance du procédé.

III. Lit mobile simulé

L'un des inconvénients d'un procédé d'adsorption en lit fixe comparé à un procédé d'absorption est sa taille. En effet, alors que le procédé d'absorption s'apparente à un « lit mobile » où le solvant est régénéré en continu, dans le cas d'un lit fixe d'adsorbant, il faut attendre que le lit soit complètement saturé pour commencer sa régénération. De plus, pour un procédé à régénération thermique, il faut attendre le refroidissement de l'adsorbant avant de commencer un nouveau cycle d'adsorption. C'est cette discontinuité du fonctionnement du procédé d'adsorption qui réduit sa compétitivité.

Pour rendre le procédé d'adsorption plus compétitif, on pourrait envisager d'utiliser un procédé d'adsorption en lit mobile pour capturer le gaz carbonique. Cependant, un tel procédé semble difficile à maîtriser. En effet, les quantités d'adsorbant à déplacer sont très grandes. De plus, en déplaçant l'adsorbant, on accélère sa dégradation, d'où une réduction de sa durée de vie et donc des frais additionnels.

Pour se rapprocher du fonctionnement d'un lit mobile, une solution serait d'utiliser un lit mobile simulé (SMB) ou un procédé qui s'apparente un SMB. L'idée serait de remplacer une grande colonne par plusieurs petites colonnes à fonctionnement alterné. On peut partir d'un cas simple pour prouver l'intérêt d'un tel procédé.

Considérons d'une part une colonne de 2 m de hauteur remplie de la zéolite 5A que nous avons utilisée pour cette étude et d'autre part 2 colonnes de 0,5 m de hauteur remplie avec la même zéolite. On suppose que ces colonnes ont la même section, soit 1 m². On utilisera ces colonnes pour traiter un gaz contenant 13 % en volume de CO₂ et ayant une vitesse en fût vide de 0,3 m/sec).

Les deux colonnes de 0,5 m sont installées en série. La fumée à traiter est introduite dans la première colonne. Le gaz en sortie de cette dernière passe dans la deuxième colonne. Quand la première colonne est complètement saturée, l'effluent à traiter est directement introduit dans la deuxième colonne. En même temps, la première colonne passe en mode régénération.

On fait deux hypothèses. La première hypothèse consiste à supposer le front de CO₂ de type Choc. On suppose également que la régénération est réalisée sous vide (VSA) avec un débit de pompe régulé à 10 m³/min.

Les calculs effectués pour les deux types de colonnes sont regroupées dans le tableau 1.

	<u>Grande colonne</u>	<u>Petites colonnes</u>
Temps stœchiométrique (min)	36,4	9,1
Volume de gaz adsorbé (m ³)	94,9	23,7
Durée de la régénération (min)	9,5	2,4

Tableau 1 : *Incidence de la taille des colonnes sur les durées des cycles d'adsorption*

Ainsi pour réaliser un cycle d'adsorption complet (adsorption + régénération) avec la grande colonne il faut attendre 45,9 min. Pendant cette durée, il est possible de saturer 5 fois la colonne de 0,5 m de hauteur, d'où un gain de l'équivalent de 0,5 m de lit d'adsorbant. Bien que la configuration présentée ici ne soit pas tout à fait celle d'un lit mobile simulé, il paraît clair que le remplacement des grandes colonnes d'adsorption par de petites colonnes qui fonctionnent avec des cycles courts permet d'assurer un fonctionnement continu du procédé tout en réduisant sa taille. Ceci paraît encore plus intéressant dans le cas d'un procédé à régénération thermique. En effet, ce mode de fonctionnement du procédé réduira considérablement les durées des cycles d'adsorption et de régénération ainsi que la durée de refroidissement de l'adsorbant, d'où un gain certain en temps et en taille de procédé. Il serait alors très intéressant d'étudier un vrai lit mobile simulé pour la capture du CO₂.

ANNEXE 1

Plus grands secteurs et sous secteurs responsables des émissions de CO₂ en France en 2004

Secteur	% des émissions globales
Résidentiel	18,0 %
Sylviculture	15,0 %
Poids lourds diesel	6,5 %
Tertiaire, commercial et institutionnel	6,0 %
Production d'électricité	5,6 %
Minéraux non métalliques, matériaux de construction	5,3 %
Voitures particulières essence catalysées	4,7 %
Voitures particulières diesel catalysées	4,6 %
Métallurgie des métaux ferreux	4,0 %
Raffinage de pétrole	3,3 %
Chimie	3,0 %
Voitures particulières diesel non catalysées	2,6 %
Autres sources anthropiques	2,5 %
Agro-alimentaire	2,4 %
Véhicules utilitaires diesel catalysés	1,8 %
Véhicules utilitaires diesel non catalysés	1,8 %
Papier, carton	1,7 %
Autres sources de l'agriculture	1,5 %
Voitures particulières essence non catalysées	1,4 %
Autres secteurs de la transformation d'énergie	1,4 %
Autres secteurs de l'industrie manufacturière	1,2 %
Chauffage urbain	1,2 %

Source : Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC), Bilan 2001 des changements climatiques : Les éléments scientifiques

ANNEXE 2

Présentation du logiciel de modélisation COMSOL Multiphysics

COMSOL Multiphysics est le nouveau nom du logiciel de modélisation et de simulation FEMLAB. Il permet de modéliser tout processus physique décrit par des équations aux dérivées partielles (EDP). Le logiciel a été créé en 1986 à Stockholm en suède et n'a cessé de grandir depuis. Aujourd'hui, il compte plusieurs bureaux dans différents pays dont la France, l'Allemagne, le Danemark, la Finlande, la Norvège, le Royaume-Uni et les Etats-Unis. A l'origine, le nom FEMLAB signifiait Finite Elements Modeling Laboratory.

Travaillant à partir d'une interface graphique conviviale ou à partir d'une fenêtre de ligne de commandes, l'utilisateur choisit de décrire de plusieurs façons ses problèmes en 1D, 2D ou 3D. Un des principaux avantages de COMSOL Multiphysics est sa capacité de coupler et de résoudre arbitrairement des équations dans des domaines aussi variés que la mécanique des structures, l'électromagnétisme, la dynamique des fluides et la chimie, tout ceci dans le même modèle et simultanément. Ces processus sont décrits par des équations et des modèles prédéfinis.

Le logiciel utilise des solveurs capables de traiter des problèmes de taille très importante avec des temps de résolution souvent réduits. Parmi ces solveurs, celui qui est souvent proposé par défaut est le solveur UMFPACK. Il s'agit d'un solveur direct qui utilise la méthode LU pour résoudre un système linéaire de type $A.X=B$. Cette méthode consiste à trouver une matrice triangulaire inférieure L à diagonale unité et une matrice triangulaire supérieure U telles que $A = LU$. Cette forme rend le système plus facile à résoudre.

Le deuxième solveur qui est également très utilisé est le solveur GMRES. Ce dernier utilise une méthode itérative pour la résolution des systèmes linéaires.

Pour certains modèles complexes (en 2D et 3D), le solveur UMFPACK emploie beaucoup de mémoire. La résolution du système demande souvent beaucoup de temps. Parfois elle est même impossible. Dans ces cas, il est plus intéressant d'utiliser le solveur GMRES qui emploie moins de mémoire.

ANNEXE 3

Résolution analytique des bilans de matière pour l'obtention de l'expression de la vitesse en fût vide

On définit V_c la vitesse de propagation de la concentration du dioxyde de carbone dans la colonne. Elle est donnée par l'équation :

$$-\frac{\left(\frac{\partial c_1}{\partial t}\right)_z}{\left(\frac{\partial c_1}{\partial z}\right)_t} = \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_c = V_c$$

L'objectif sera d'établir deux expressions différentes de V_c . Leur égalité permettra d'obtenir une équation différentielle dont la variable est la vitesse en fût vide.

1- Première expression de V_c :

On attribue l'indice 1 au dioxyde de carbone et l'indice 2 à l'azote.

En négligeant la dispersion axiale, le bilan de matière sur le CO_2 s'écrit :

$$\varepsilon \cdot \frac{\partial c_1}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial uc_1}{\partial z} = 0 \quad (1)$$

De même le bilan sur l'azote, composé non adsorbé, est donné par l'équation ci-dessous :

$$\varepsilon \frac{\partial c_2}{\partial t} + \frac{\partial uc_2}{\partial z} = 0 \quad (2)$$

Soit c_T la concentration totale dans la phase gaz. Elle est donnée par l'équation :

$$c_T = c_1 + c_2$$

En remplaçant c_2 par $c_T - c_1$ dans l'équation (2) et en développant, on obtient :

$$\varepsilon \frac{\partial c_T}{\partial t} - \varepsilon \frac{\partial c_1}{\partial t} + \frac{\partial uc_T}{\partial z} - \frac{\partial uc_1}{\partial z} = 0 \quad (3)$$

La température étant constante, la pression dans la colonne l'est aussi. Par conséquent, la concentration totale dans la phase gaz est constante. Sa dérivée par rapport au temps est nulle

$$\frac{\partial c_T}{\partial t} = 0$$

L'équation (3) se réduit alors à :

$$-\varepsilon \frac{\partial c_1}{\partial t} + \frac{\partial uc_T}{\partial z} - \frac{\partial uc_1}{\partial z} = 0 \quad (4)$$

En additionnant les équations (1) et (4) et en simplifiant, on obtient :

$$\frac{\partial u}{\partial z} = -\frac{(1-\varepsilon)}{c_T} \frac{\partial q}{\partial t} \quad (5)$$

Ensuite, en développant l'équation (1), on obtient :

$$\varepsilon \frac{\partial c_1}{\partial t} + (1-\varepsilon) \frac{\partial q}{\partial t} + u \frac{\partial c_1}{\partial z} + c_1 \frac{\partial u}{\partial z} = 0 \quad (6)$$

En combinant les équations (5) et (6) et en simplifiant, on arrive à écrire l'équation :

$$\varepsilon \frac{\partial c_1}{\partial t} + u \frac{\partial c_1}{\partial z} + (1-\varepsilon) \left(1 - \frac{c_1}{c_T}\right) \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (7)$$

$$\text{Or } \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{dq}{dc_1} \frac{\partial c_1}{\partial t} \quad (8)$$

En remplaçant, $\frac{\partial q}{\partial t}$ par son expression dans l'équation (8) et en simplifiant, on obtient :

$$\frac{\left(\varepsilon + (1-\varepsilon) \left(1 - \frac{c_1}{c_T}\right) \frac{dq}{dc_1}\right)}{u} \cdot \left(-\frac{\partial c_1}{\partial t} \cdot \frac{\partial z}{\partial c_1}\right) = 1 \quad (9)$$

$$\text{Or } \left(\frac{\partial c_1}{\partial t}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial t}{\partial z}\right)_c \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial c_1}\right)_t = -1 \quad (10)$$

d'où l'expression de V_c :

$$V_c = \frac{u}{\varepsilon + (1-\varepsilon) \left(1 - \frac{c_1}{c_T}\right) \frac{dq}{dc_1}} \quad (11)$$

2- Deuxième expression de V_c :

En remplaçant $\frac{\partial q}{\partial t}$ par $\frac{dq}{dc_1} \frac{\partial c_1}{\partial t}$ dans l'équation (1), on obtient :

$$\frac{\partial u c_1}{\partial z} + \left(\varepsilon + (1-\varepsilon) \frac{dq}{dc_1}\right) \frac{\partial c_1}{\partial t} = 0 \quad (12)$$

$$\text{Or } \frac{\partial u c_1}{\partial t} = c_1 \frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial c_1}{\partial t} = u \frac{\partial c_1}{\partial t} + c_1 \frac{\partial u}{\partial c_1} \frac{\partial c_1}{\partial t} = \frac{\partial c_1}{\partial t} \left(u + c_1 \frac{\partial u}{\partial c_1}\right) \quad (13)$$

$$\text{On en déduit : } \frac{\partial c_1}{\partial t} = \frac{1}{u + c_1 \frac{\partial u}{\partial c_1}} \frac{\partial u c_1}{\partial t} \quad (14)$$

En combinant les équations (12) et (14), on obtient :

$$\frac{\partial u c_1}{\partial z} + \frac{\varepsilon + (1 - \varepsilon) \frac{dq}{dc_1}}{u + c_1 \frac{\partial u}{\partial c_1}} \frac{\partial u c_1}{\partial t} = 0 \quad (15)$$

A partir de cette équation, il est possible d'obtenir une expression de la vitesse V_c sous la forme

$$V_c = \frac{\partial z}{\partial t} = \frac{u + c_1 \frac{\partial u}{\partial c_1}}{\varepsilon + (1 - \varepsilon) \frac{dq}{dc_1}} \quad (16)$$

3- Expression de la vitesse en fût vide :

L'égalité entre les équations (11) et (16) permet d'écrire :

$$\frac{du}{u} = \frac{(1 - \varepsilon) \frac{dq}{dc_1}}{\varepsilon c_T + (1 - \varepsilon)(c_T - c_1) \frac{dq}{dc_1}} dc_1 \quad (17)$$

Pour résoudre cette équation, il faut disposer de l'isotherme d'adsorption qui fournit les variations de la concentration de CO₂ dans la phase adsorbée en fonction de celle dans la phase gaz. Deux exemples d'isothermes sont donnés ci-dessous.

a) Cas d'une isotherme linéaire

A température constante, l'isotherme d'adsorption est donnée par l'équation :

$$q = K c_1 \quad (18)$$

Cette équation équivaut à $\frac{dq}{dc_1} = K \quad (19)$

Ainsi, l'équation (17) devient :

$$\frac{du}{u} = \frac{K(1 - \varepsilon)}{\varepsilon c_T + (1 - \varepsilon)K(c_T - c_1)} dc_1 \quad (20)$$

En intégrant l'équation (20), on peut écrire :

$$\ln\left(\frac{u}{u_0}\right) = \ln\left(\frac{\varepsilon c_T + (1 - \varepsilon)K(c_T - c_0)}{\varepsilon c_T + (1 - \varepsilon)K(c_T - c_1)}\right) \quad (21)$$

L'expression de la vitesse en fût vide est obtenue après réarrangement de l'équation (21).

$$u = u_0 \left(\frac{\varepsilon c_T + (1 - \varepsilon)K(c_T - c_0)}{\varepsilon c_T + (1 - \varepsilon)K(c_T - c_1)} \right) \quad (22)$$

b) Cas d'une isotherme de type Langmuir

L'intégration de l'équation (17) est un peu plus complexe dans le cas d'une isotherme de Langmuir. Cette isotherme est exprimée par la relation :

$$q = \frac{q_0 \cdot K \cdot c_1}{1 + K \cdot c_1} \quad (23)$$

En remplaçant $\frac{dq}{dc_1}$ par son expression, dans l'équation (17), on obtient :

$$\frac{du}{u} = \frac{dc_1}{\frac{\varepsilon \cdot K \cdot c_T}{q_0 \cdot (1 - \varepsilon)} \cdot c_1^2 + \left(\frac{2 \cdot \varepsilon \cdot c_T}{q_0 \cdot (1 - \varepsilon)} - 1 \right) \cdot c_1 + c_T \cdot \left(1 + \frac{\varepsilon}{(1 - \varepsilon) \cdot K \cdot q_0} \right)} \quad (24)$$

$$\text{Soient } \begin{cases} \alpha = \frac{\varepsilon \cdot K \cdot c_T}{q_0 \cdot (1 - \varepsilon)} \end{cases} \quad (25)$$

$$\begin{cases} \beta = \frac{2 \cdot \varepsilon \cdot c_T}{q_0 \cdot (1 - \varepsilon)} - 1 \end{cases} \quad (26)$$

$$\begin{cases} \gamma = c_T \cdot \left(1 + \frac{\varepsilon}{(1 - \varepsilon) \cdot K \cdot q_0} \right) \end{cases} \quad (27)$$

Ainsi l'équation (24) devient :

$$\frac{du}{u} = \frac{dc_1}{\alpha \cdot c_1^2 + \beta \cdot c_1 + \gamma} \quad (28)$$

L'intégration de l'équation (28) après décomposition en éléments simple permet fournir l'expression suivante de la vitesse en fût vide :

$$u = u_0 \cdot \left(\frac{c_1 - X_1}{c_1 - X_2} \cdot \frac{c_0 - X_2}{c_0 - X_1} \right)^{\frac{1}{\alpha \cdot (X_1 - X_2)}}$$

$$\text{avec } X_1 = \frac{-\beta - \sqrt{\Delta}}{2 \cdot \alpha}, X_2 = \frac{-\beta + \sqrt{\Delta}}{2 \cdot \alpha}, \quad \Delta = \frac{q_0 \cdot (1 - \varepsilon) - 4 \cdot \varepsilon \cdot c_T \cdot (1 - K \cdot c_T)}{(1 - \varepsilon) \cdot q_0}, \quad c_0 \quad (\text{mol/m}^3) \quad \text{la}$$

concentration molaire en CO₂ dans l'alimentation et u₀ (m/s) la vitesse d'écoulement du mélange gazeux à l'entrée de la colonne.

ANNEXE 4

Préparation des modules de calcul avec COMSOL Multiphysics

La première étape dans la préparation de n'importe quel module de calcul avec COMSOL consiste à préciser la géométrie du modèle. Ensuite il faut sélectionner les équations du modèle. La géométrie et les équations sont définies à partir du Navigateur de Modèles montré sur la figure 1.

Dans notre cas, nous avons une géométrie 1D et trois modèles. Le premier modèle, de Convection et Diffusion dont la variable est la concentration de CO_2 dans la phase gaz, permet de décrire le bilan de matière sur le composé adsorbable. Le deuxième modèle, de Diffusion dont la variable est la concentration dans la phase solide q , permet de décrire la cinétique de transfert de matière interne (LDF). Le dernier modèle de transfert de chaleur par Convection et Conduction permet de décrire le transfert de chaleur dans la colonne.

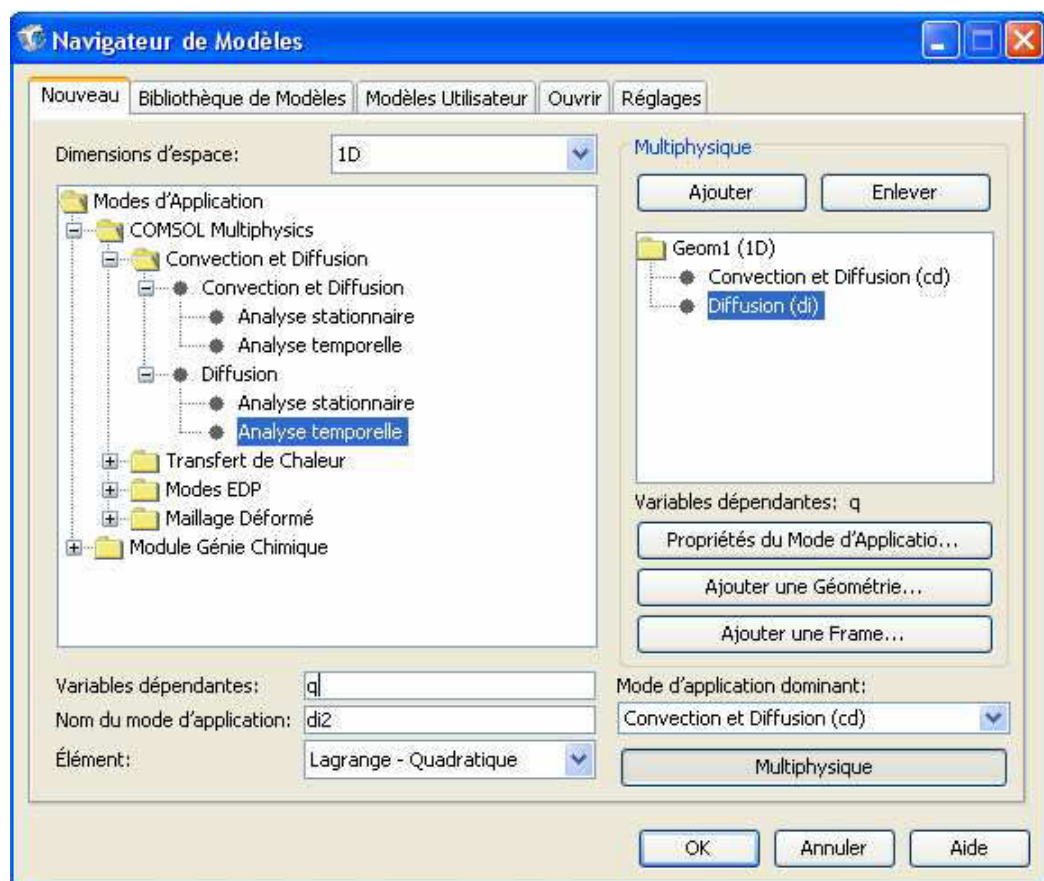


Figure 1: Définition de la géométrie et des équations du modèle

Ensuite, il faut dessiner la colonne. Dans un modèle 1D, il s'agit d'une ligne dont il faut préciser la longueur. Cette étape est représentée par la figure 2.

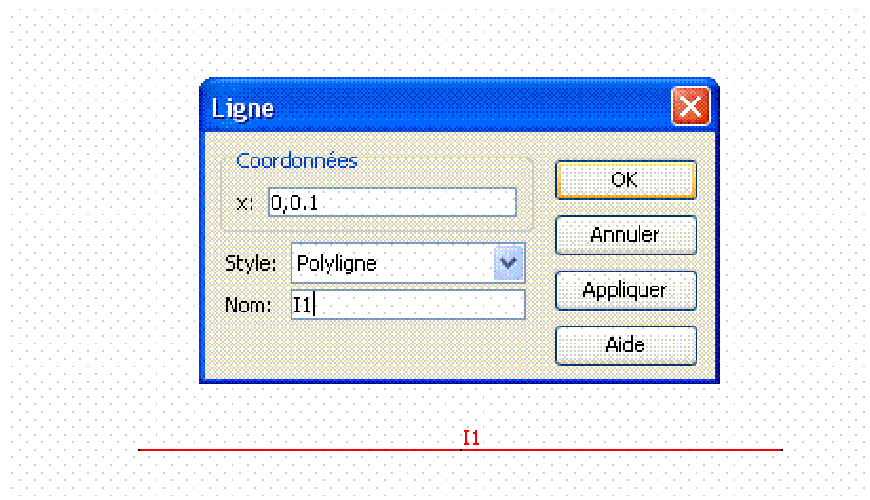


Figure 2 : *Etape de dessin de la colonne*

L'étape suivante consiste à introduire les paramètres des différents modèles, les conditions initiales et les conditions aux limites à partir du menu « Physique ».

Ensuite, il faut introduire les valeurs des constantes du modèle et les expressions scalaires à partir du menu « Options ». Les paramètres des modèles étant introduits, l'étape suivante consiste à introduire les paramètres du solveur. Cette étape est montrée sur la figure 3.

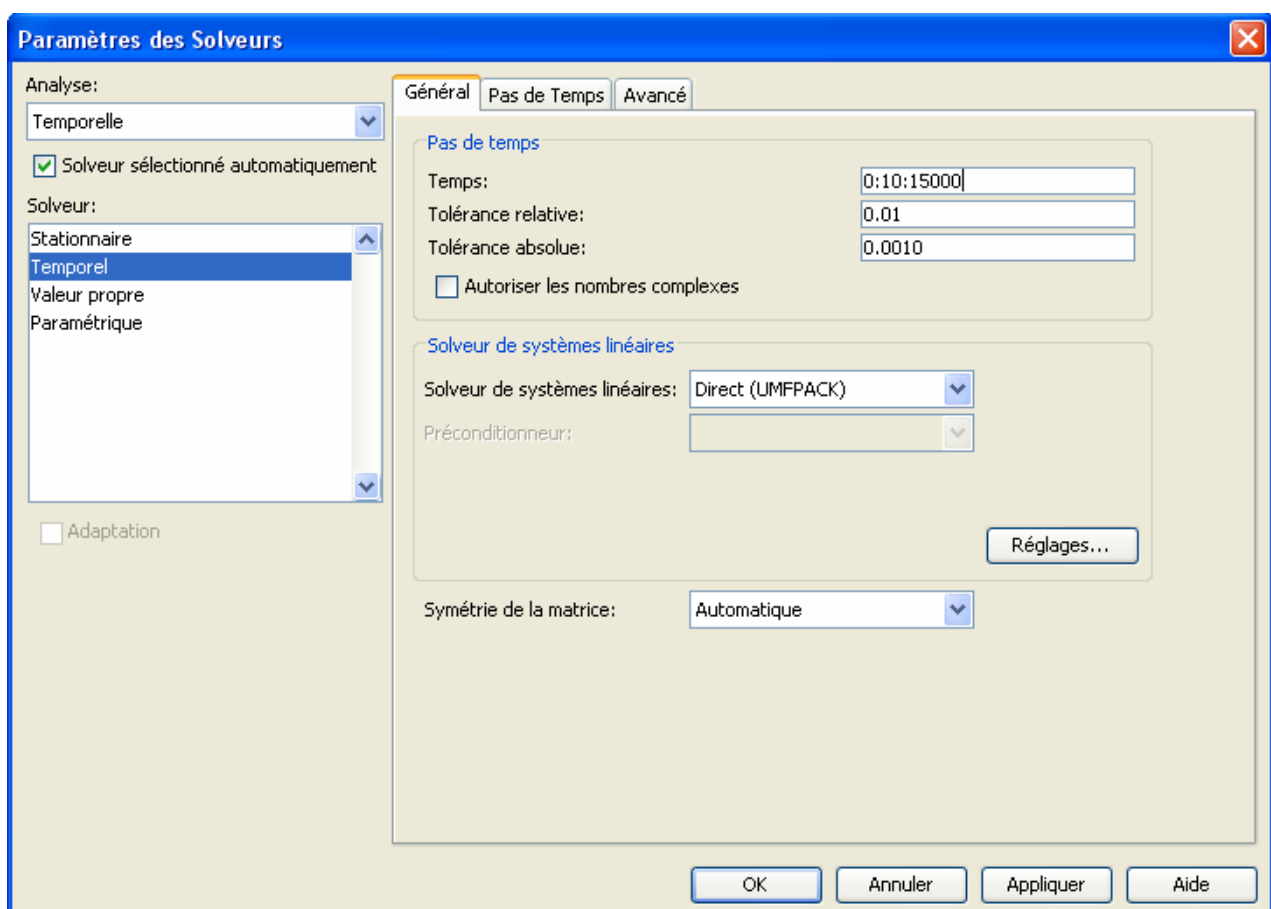


Figure 3 : *Introduction des paramètres du solveur*

Dans les paramètres du solveur, il y a le type de ce dernier, le temps total du calcul, le pas de temps ainsi que la tolérance relative et absolue. Ici, c'est le solveur Direct UMFPACK, solveur par défaut, qui sera utilisé.

Avant de commencer la résolution, il est important de préciser le maillage. La durée du calcul ainsi que sa précision dépendent énormément de ce paramètre. Il est ajusté à partir du menu « Maillage » montré sur la figure 4.

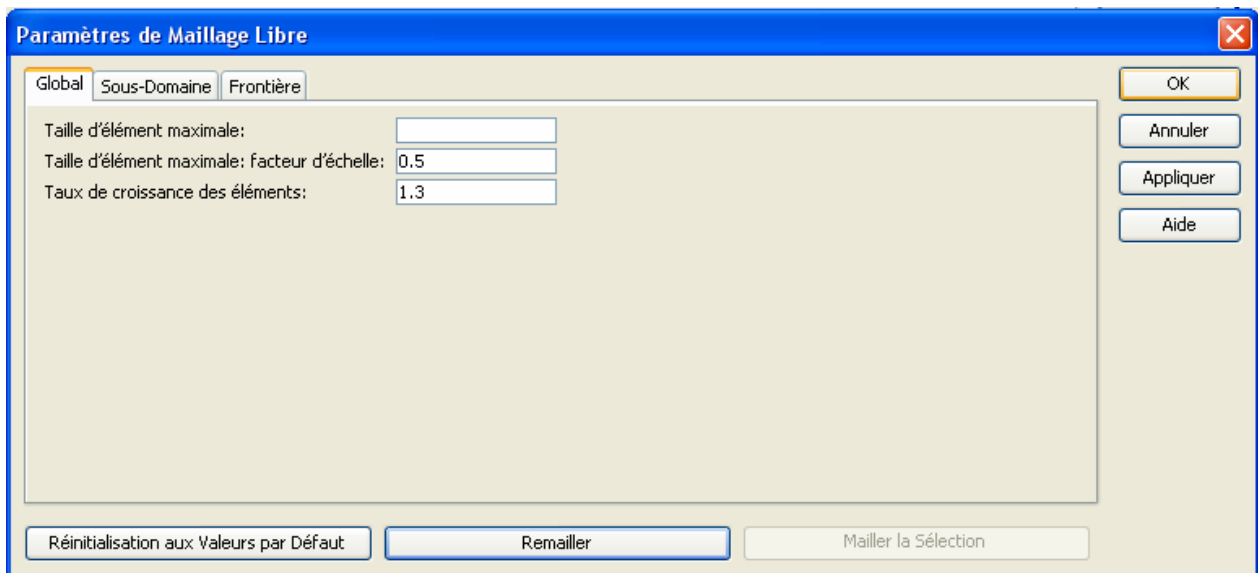


Figure 4 : Paramètres du maillage

Au début du calcul, il n'est pas nécessaire de trop affiner le maillage. En effet, le temps de calcul dépend étroitement de la finesse de ce dernier. Ainsi, il est préférable de partir d'un maillage grossier et de lancer un premier calcul. Ensuite, le maillage est affiné et une nouvelle résolution du système d'équations est effectuée. Les résultats du nouveau calcul sont comparés à ceux du calcul précédent. Si les résultats sont identiques, alors il n'est plus nécessaire d'affiner davantage le maillage. Autrement, il faut recommencer la même opération jusqu'à ce que les résultats du calcul ne changent plus. Si le temps de calcul devient très grand, le fait de changer le type de solveur peut le réduire. Dans ce cas, le solveur conseillé est le solveur GMRES. Il est moins rigoureux que le solveur UMFPACK mais dans beaucoup de cas, il permet de réduire énormément le temps de calcul.

A la fin de l'étape de résolution, les résultats sont récupérés. Pour cela, c'est le menu « Post-Traitement » qui est utilisé. Avec ce menu, il est possible d'afficher le profil de concentration, de pression, de vitesse ou de température dans la colonne à n'importe quel

instant. COMSOL permet également de visualiser l'évolution de l'un des paramètres du modèle au cours du temps sous forme de vidéo (figure 5).

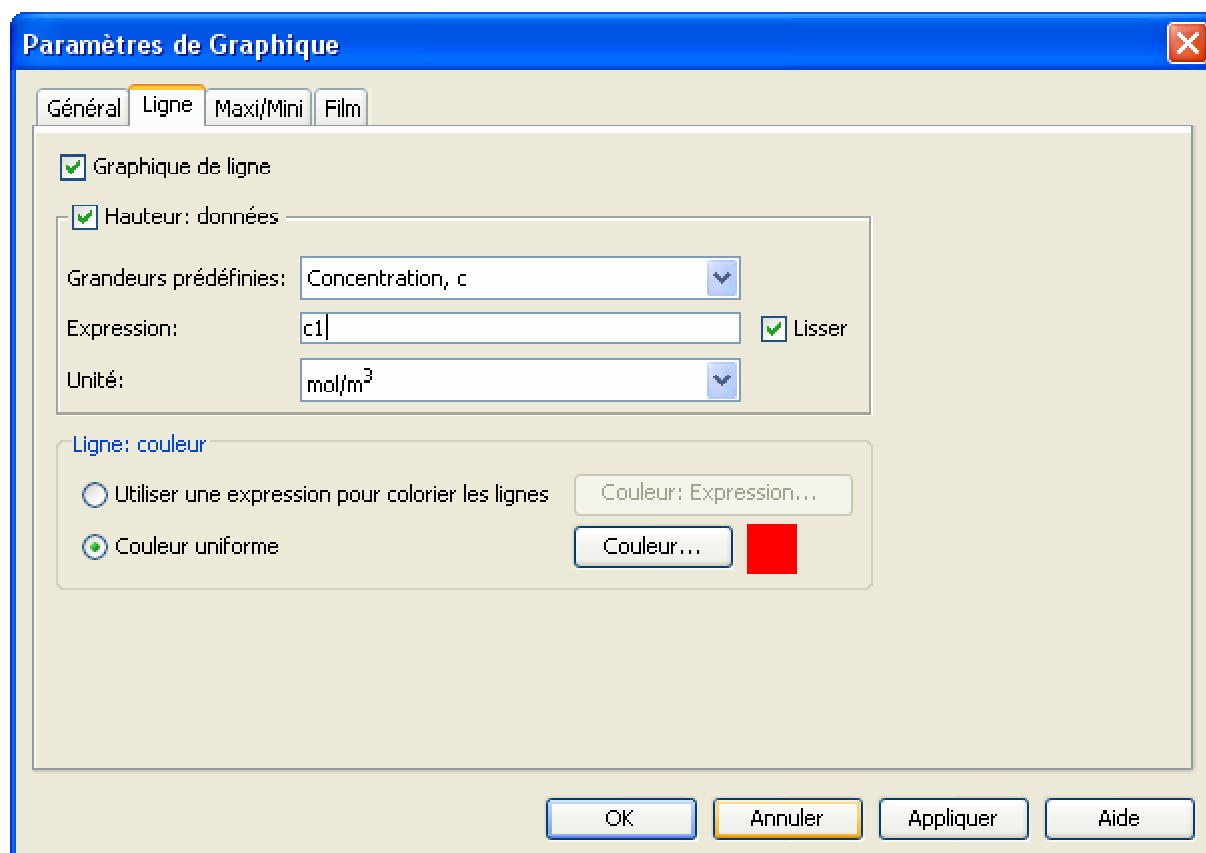


Figure 5 : Affichage du profil de concentration de la phase gaz dans la colonne

Pour obtenir le front de percée ou les variations du débit de gaz en sortie de la colonne, il suffit de choisir l'option « Paramètres de Section » dans le menu « Post-Traitement ». Cette option permet d'afficher les variations, au cours du temps, de n'importe quelle variable du modèle en un point donné de la colonne. L'interface proposée par COMSOL pour assurer cette fonction est donnée par la figure 6. Sur cette interface, les seuls paramètres à préciser sont la grandeur dont on veut afficher les variations et les coordonnées du point où on veut les afficher. La grandeur à afficher peut être choisie dans une liste proposée par le solveur. Il est également possible de taper directement le nom d'une variable déjà définie dans les expressions scalaires ou de rentrer une formule. Par exemple, pour afficher la pression du CO_2 en sortie de la colonne, grandeur dont les variations ne sont pas directement données par COMSOL, il est possible de taper directement son expression soit $c_1 RT$. Les variations sont affichées sous forme de graphique qu'il est possible d'exporter pour l'utiliser pour d'autres applications. Il est également possible d'enregistrer les données ayant permis de tracer ce graphique sous la forme d'un fichier texte (.txt).

Paramètres de Section ✕

Général **Point**

Données pour l'axe des y

Grandeurs prédéfinies: Concentration, c ▾

Expression: c1

Unité: mol/m³ ▾

Coordonnées

x: 0.1

Données pour l'axe des x

☒ Auto

☐ Expression...

Ligne: Réglages...

OK Annuler Appliquer Aide

Figure 6 : *Affichage du front de percée de dioxyde de carbone*

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Chakib BOUALLOU, Professeur, CENERG, Ecole des Mines de Paris, Paris

Monsieur Francis MEUNIER, Professeur, CNAM, Paris

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur E'TTLILI Nabil

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde
de carbone en post-combustion"**

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Génie des procédés et des produits** »

Fait à Vandœuvre, le 31 mars 2008

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT

