

Etude du captage post-combustion du co2 grâce à un procédé vsa (vacuum swing adsorption) avec de nouveaux adsorbants

François Guilhamassé

▶ To cite this version:

François Guilhamassé. Etude du captage post-combustion du co2 grâce à un procédé vsa (vacuum swing adsorption) avec de nouveaux adsorbants. Sciences agricoles. Conservatoire national des arts et metiers - CNAM, 2013. Français. NNT: 2013CNAM0893. tel-00978530

HAL Id: tel-00978530 https://theses.hal.science/tel-00978530

Submitted on 14 Apr 2014

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.



ÉCOLE DOCTORALE ED ABBE GREGOIRE

Laboratoire de Génie des Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé

THÈSE présentée par :

François GUILHAMASSE

soutenue le : 09 juillet 2013

pour obtenir le grade de : Docteur du Conservatoire National des Arts et Métiers

Discipline/ Spécialité : Génie des Procédés

ETUDE DU CAPTAGE POST-COMBUSTION DU CO₂ GRACE A UN PROCEDE VSA (Vacuum Swing Adsorption) AVEC DE NOUVEAUX ADSORBANTS

THÈSE dirigée par :

Monsieur MEUNIER Francis Professeur, Cnam

RAPPORTEURS:

Monsieur FAVRE Eric Professeur, Université de Lorraine

Monsieur LE CLOIREC Pierre Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de

Rennes

JURY:

Monsieur CLAUSSE Marc Monsieur PIRNGRUBER Gerhard Madame MABILLE Isabelle Professeur, ESIEE (co-encadrant) Ingénieur, IFP Energies Nouvelles

Maître de Conférences (HDR), Université Pierre et Marie

Curie

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Génie des Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé du Conservatoire National des Arts et Métiers, sous la direction du Professeur Francis Meunier. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire et de m'avoir permis de travailler dans d'excellentes conditions. Ses conseils et son appui m'ont été d'une grande utilité pour mener ces travaux de recherche.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Marc Clausse, Professeur à l'ESIEE, pour avoir co-encadré ce travail. Je lui adresse ma plus vive reconnaissance pour ses conseils très avisés, ses critiques pertinentes, pour la qualité et la rigueur de son encadrement scientifique. Sa disponibilité, son intérêt constant pour cette étude mais aussi son soutien et ses encouragements m'ont permis de mener ce travail au mieux.

Mes remerciements d'adressent aussi à Monsieur Eric Favre, Professeur à l'ENSIC et à l'université de Lorraine et Monsieur Pierre Le Cloirec, Professeur et Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail en qualité de rapporteurs.

Je remercie aussi Monsieur Gerhard Pringruber, ingénieur à IFP Energies Nouvelles, pour avoir accepté d'examiner ce travail et pour m'avoir suivi dans le cadre du projet ACACIA 31.

Je tiens à remercier aussi Madame Isabelle Mabille, Maître de Conférences à l'Université Pierre et Marie Curie pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mes collègues et anciens collègues du laboratoire : Brice, Cyril, Marie-France, Mehdi, Gabriel, Pierrick, Karina, Hossein, Christophe, Magali, Innocent, Fatma, Patrick et Pierre. Ces remerciements s'adressent plus particulièrement à Julien et Louis qui m'ont beaucoup aidé lors de la conception du pilote.

Je tiens à remercier également ma famille et en particulier Isabelle ma sœur pour son soutien sans faille. Mes remerciements s'adressent aussi à mes amis en particulier mes colocataires et anciens colocataires qui ont dû me supporter : Bruno, Tangi et Clément.

RESUME

Pour faire face à l'augmentation des émissions de CO₂ dans l'atmosphère à cause de la production électrique dans des centrales à charbon, le captage en post-combustion au moyen d'un procédé VSA est une solution envisageable. Les adsorbants utilisés dans notre étude sont la TEPA imprégnée sur SiO₂, les oxydes de terre rare et le MOF (Metal Organic Frameworks) SIM-1. Pour chaque adsorbant, une étude du perçage puis de la régénération a été effectuée à partir d'une alimentation composée de 15% vol de CO₂ et de N₂. De ces essais, les conditions opératoires des cycles VSA ont été établies (durées des phases courtes, pas de circulation de purge). En cycle, les performances sont comparées à celle du procédé d'absorption avec la monoéthénolamine. La pureté du désorbat varie de 89,2% vol à 97,2% vol selon les adsorbants et les conditions opératoires. Elle est inférieure à celle du procédé d'absorption (99% vol) mais est correcte pour le transport et le stockage. Le taux de captage évolue de 87,2% à 94,9% (absorption : 98%). La consommation énergétique est inférieure à celle du procédé avec la MEA (de 1,53 à 3,45 MJ.kg_{CO2}⁻¹ pour notre procédé et 3,7 MJ.kg_{CO2}¹ pour l'absorption) Enfin la productivité est du même ordre de grandeur que celle d'autres procédés VSA de la littérature. Avec le modèle numérique, une étude locale de l'adsorbeur a été menée. Puis grâce à une étude paramétrique, des conditions optimales en cycle ont été déterminées. Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence des performances comparables avec les autres procédés VSA de la littérature. De plus, notre procédé est beaucoup moins énergivore que le procédé d'absorption mais la pureté du désorbat et le taux de captage en CO2 restent inférieurs.

<u>Mots-clés</u>: captage de CO₂, post-combustion, adsorption, VSA, amines imprégnées, MOFs, oxydes de terre rare, étude expérimentale, étude numérique

RESUME EN ANGLAIS

To deal with the CO₂ emissions increase in the atmosphere due to electricity production, CO₂ post-combustion capture by VSA process is a promising solution. The adsorbents used in this study are impregnated TEPA on SiO₂, lanthanide oxides and the MOF (Metal Organic Frameworks) SIM-1. For each adsorbent, a study of breakthrough and regeneration was carried out from a feed composed of 15%_{vol} CO₂ and N₂. From these experiments, the cyclic operating conditions of VSA have been established (short duration phases, no purge). Cyclic performances are compared to that of the absorption process with monoethenolamine. The desorbate purity varies from 89.2% to 97.2%_{vol} according to adsorbent and operating conditions. It is less than that obtained with absorption process (99% vol) but it is correct for transport and storage. The recovery varies from 87.2% to 94.2% (absorption: 98%). The energy consumption is less than that the process with the MEA (from 1.53 to 3.45 MJ.kg_{CO2} for our process and 3.7 MJ.kg_{CO2}⁻¹ for absorption). Finally, the productivity is of the same order of magnitude as that of other VSA processes from literature. With the numerical model, a local study of the adsorber was carried out. Afterwards, through a parametric study, cycle optimal conditions were determined. The cycle results highlighted comparable performances with the other VSA processes from literature. Moreover, our process needs less energy than absorption process but the desorbate purity and CO₂ recovery remain lower.

<u>Keywords</u>: CO₂ capture, post-combustion, adsorption, VSA, impregnated amines, MOFs, lanthanide oxides, experimental study, numerical study

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction		15
1. Capt	age, transport et stockage du CO ₂	17
	ansport du CO ₂	
	ockage du CO ₂	
1.2.1	-	
1.2.2		
	ptage du CO ₂	
	Schémas de captage	
	Procédés de captage	
	monstrateurs de captage et stockage de CO ₂	
2. Proc	édé d'adsorption	29
	sorption modulée en température	
2.1.1	Principe du procédé TSA à contact direct	30
2.1.2	Etat de l'art sur le captage de CO ₂ par le procédé TSA	32
2.2 Ad	sorption modulée en pression	34
2.2.1	Principe du procédé PSA/VSA	34
2.2.2	Etat de l'art sur le captage du CO ₂ par adsorption VSA	35
3. Adso	orbants	48
3.1 Ad	sorbants physiques	49
3.1.1	Charbon actif	
3.1.2	Tamis moléculaires carbonés	50
3.1.3	Zéolites	50
3.1.4	Metal Organic Frameworks (MOFs)	
3.1.5	Adsorbants à base de nanotubes	54
3.2 Ad	sorbants chimiques	
3.2.1	Carbonates de métaux alcalins	
3.2.2	Amines immobilisées sur un support	55
3.2.3	Oxydes basiques	59
Conclusion	•	60

ETUDE EXPERIMENTALE

Introduction		65
1. :	Installation expérimentale	65
1.1	Adsorbeur	
1.2	Circuits fluidiques	
1.3	Systèmes d'analyse de mesure	
1.4	Automatisation du procédé	
1.5	Présentation des différentes étapes des cycles VSA	
2.	Adsorbants utilisés	71
2.1	TEPA imprégnée sur silice	
2.2	Oxydes de terre rare	74
2.3	SIM-1	76
3.	Etude en opération unitaire	78
3.1	Etude de l'adsorption	
3.2	Etude de la désorption	83
4.	Etude en cycle	87
4.1	Etude avec la TEPA imprégnée sur SiO ₂	
4.2	Etude avec les oxydes de terre rare	92
4.3	Etude avec le SIM-1	955
5.	Comparaison des performances	99
5.1	Comparaison avec un solide de référence : la zéolite 5A	
5.2	Synthèse des trois solides développés	
5.3	Comparatif avec les procédés concurrents	
Concl	usion	109

ETUDE NUMERIQUE

Int	roduction	113
1.	Présentation du modèle	113
2.	Validation du modèle	116
	2.1 Validation du modèle pour l'adsorption	
	2.1.1 Influence de la cinétique de transfert de masse	116
	2.1.2 Influence du coefficient de dispersion axiale	
2	2.2 Validation du modèle pour la désorption	121
	2.2.1 Influence de la cinétique de transfert de masse	121
	2.2.2 Influence du coefficient de dispersion axiale	125
2	Validation du modèle en cycle	125
3.	Etude locale du comportement de l'adsorbeur	127
3	3.1 Comportement local d'un adsorbeur adiabatique	
3	3.2 Analyse locale du comportement de l'adsorbeur pour un cycle VSA av	
et in	nfluence de la température	129
4.	Analyse paramétrique	137
	Influence de la température de fonctionnement	
4	1.2 Influence de la concentration en alimentation	
4	1.3 Influence du débit de purge	141
5.	Comparaison des performances avec les procédés concurrents	
Coi	nclusion	145

NOMENCLATURE

Notations latines

A	aire d'adsorbant occupée	m^2
b	constante d'affinité	Pa ⁻¹
C	concentration en phase gazeuse	mol.m ⁻³
c_p	capacité thermique massique à pression constante	J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
\overline{c}_p	capacité thermique molaire à pression constante	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
d	diamètre	m
D_{ax}	coefficient de dispersion axiale	$m^2.s^{-1}$
E	énergie	J
h	coefficient d'échange thermique convectif	W.m ⁻² .K ⁻¹
k	coefficient de cinétique	s ⁻¹
m	masse	kg
\overline{M}	masse molaire	g.mol ⁻¹
n	quantité de CO ₂ en phase adsorbée	g.kg _{ads} -1
P	pression	Pa
q	quantité de CO ₂ en phase adsorbée	g.kg _{ads} -1
Q	énergie d'activation	J
R	constante des gaz parfait (8,314)	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
T	température	K
t	paramètre isotherme de Toth	(-)
t	temps	S
u	vitesse	m.s ⁻¹
V	volume	m^3
\dot{V}	débit volumique	$m^{3} \cdot s^{-1}$

z coordonnée spatiale

m

Notations grecques

α	paramètre isothermes de Toth	(-)
γ	rapport Cp/Cv	(-)
$\Delta \overline{H}$	chaleur d'adsorption/désorption molaire	$J.mol^{-1}$
ε	porosité	(-)
λ	conductivité thermique	$W.m^{-1}.K^{-1}$
μ	potentiel chimique	J.mol ⁻¹
π	pression d'étalement	$J.m^2$
ρ	masse volumique	kg.m ⁻³
τ	taux de captage	(%)
χ	paramètre isothermes de Toth	(-)

Indices et exposants

ads adsorbant

atm atmosphérique

i, j composé i, j

lit lit

mur paroi

p particule

prod productivité

ref état de référence

sat état de saturation

vol volumique

INTRODUCTION GENERALE

Depuis la révolution industrielle, la concentration de CO₂ dans l'atmosphère est passée de 280 à 370 ppm et la température moyenne sur notre planète a augmenté de 0,6°C. Ce réchauffement rapide est dû à l'accélération de l'effet de serre qui régule la température sur terre. Les spécialistes du climat affirment que ce phénomène est lié aux activités humaines provoquant d'importantes émissions de CO₂. Si rien n'est mis en œuvre pour endiguer cela, la concentration en CO₂ pourrait dépasser 1000 ppm d'ici la fin du 21^{ème} siècle d'après le GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat). Cela entrainerait une augmentation de la température pouvant aller jusqu'à 6°C.

Les besoins mondiaux sont en constante augmentation du fait de la croissance de la population mondiale et du développement économique rapide de pays émergents peuplés comme la Chine ou l'Inde. La mise en place de règles internationales sur les rejets de gaz à effet de serre semble donc très compliquée tant la dépendance aux énergies fossiles est considérable. En effet, 85% de la consommation d'énergie dépend des combustibles fossiles actuellement. Cela provoque actuellement le rejet de 29 milliards de tonnes de CO₂. En 2050, ces émissions pourraient dépasser 50 milliards de tonnes si le développement économique et démographique poursuit le rythme actuel. Lors de conférences internationales, les spécialistes du climat ont essayé de mettre au point des règles pour limiter les émissions de CO₂. On peut retenir la première conférence en 1992 (convention des Nations Unies sur le changement climatique) et surtout la conférence de Kyoto en 1997 qui vise à réduire de 5% les émissions de gaz à effet de serre en 2010 par rapport à 1990. Actuellement pratiquement tous les pays ont ratifié le protocole de Kyoto à l'exception des Etats-Unis et du Canada.

La provenance des émissions de CO_2 anthropique est multiple. La première cause de rejet est la conception d'énergie via des centrales (30%). Ensuite, 21% proviennent des processus industriels divers puis 14% sont dues au transport. Le secteur du tertiaire est responsable de 13% des émissions. Enfin, 9% ont pour origine l'exploitation des terres agricoles et 8% concernent l'extraction et la distribution des énergies fossiles. Plusieurs stratégies peuvent être mises en place pour limiter ou réduire les émissions :

- Diminuer la consommation énergétique
- Améliorer l'efficacité énergétique
- Promouvoir les énergies non émettrices de CO₂ (énergies renouvelables et nucléaire)
- Recycler et transformer le CO₂
- Capter et stocker le CO₂

L'augmentation incessante des besoins énergétiques mondiaux laisse penser que les émissions de CO₂ continueront d'augmenter pendant encore quelques années. La diminution de la consommation énergétique semble donc être presque impossible à réaliser. Le développement des énergies renouvelables est encore très lent et l'énergie nucléaire pose d'autres problèmes environnementaux (gestion des déchets). L'idée du captage et stockage du CO₂ paraît donc intéressante dans la mesure où la dépendance aux énergies fossiles est encore importante. Ce moyen permettrait donc de limiter les rejets tout en continuant les études sur les autres stratégies (développement des énergies renouvelables, amélioration des rendements énergétiques, bonne utilisation de l'énergie, etc.). De plus, le développement du captage et stockage du CO₂ peut permettre de continuer à utiliser les réserves de pétrole, gaz et charbon.

Les techniques et procédés de captage de CO₂ doivent d'adapter à sa provenance. Les moyens de captage ne sont pas les mêmes si le CO₂ vient d'une centrale à charbon ou d'une usine sidérurgique. La production d'électricité avec des centrales à charbon étant la première cause d'émission, c'est au CO₂ de ces fumées que nous nous intéressons. De nombreux

procédés ont déjà été mis au point : absorption (procédé de référence), technologies membranaires, cryogénie et adsorption. C'est au dernier que ce travail est consacré.

L'adsorption est un procédé utilisant un solide appelé adsorbant comme solvant. De nombreux adsorbants existent pour le captage de CO₂ issu des fumées de centrales. Les plus utilisés actuellement sont les zéolites et les charbons actifs. L'inconvénient majeur est qu'ils nécessitent une forte consommation énergétique pour la régénération. Des adsorbants différents ont donc été conçus dans le cadre du projet de recherche ACACIA 31 piloté par IFP Energies Nouvelles. Ce projet portait de 2008 à 2012 sur le développement d'un nouveau procédé de captage de CO₂ par adsorption par voie solide. Des adsorbants différents des solides classiques ont donc été conçus par les différents partenaires : les amines imprégnées sur silice conçus par IFP Energies Nouvelles, les oxydes de terre rare développés par Solvay et les Metal Organic Frameworks fabriqués par Ircelyon. Ces trois solides ont été ensuite testés à l'échelle pilote dans le cadre de cette thèse.

Notre procédé de captage est une adsorption modulée au vide (adsorption VSA). Les performances des trois adsorbants sont évaluées et comparées avec le procédé d'absorption, le procédé d'adsorption modulé en température et d'autres procédés d'adsorption modulé en pression. Des objectifs de performance ont été mis en place : une pureté de désorbat de 95% vol, un taux de captage de 90% et une consommation énergétique inférieure à 1 MJ.kgco2 récupéré.

Le chapitre 1 de ce mémoire concerne une étude bibliographique. Nous présentons dans un premier temps le contexte du captage et stockage du CO₂, les techniques et procédés existants et les démonstrateurs industriels existants. Ensuite, l'accent est mis sur l'adsorption. Les procédés de captage existant sont présentés. Enfin une revue détaillée des adsorbants pour le captage de CO₂ est réalisée.

Le deuxième chapitre s'intéresse aux tests expérimentaux réalisés sur notre pilote avec les trois adsorbants. Le dispositif expérimental est présenté, puis les résultats d'expérience en opération unitaire et en cycle. Enfin les résultats sont comparés aux performances des autres procédés.

Dans le chapitre 3, une étude numérique est réalisée. L'objectif est double : étudier le comportement local de l'adsorbeur en phase d'adsorption et de désorption et déterminer des meilleures conditions de fonctionnement pour avoir les des performances optimales. Les résultats numériques sont aussi comparés aux performances d'autres procédés de captage de CO₂.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction		15
1. Capt	age, transport et stockage du CO ₂	17
	ansport du CO ₂	
	ockage du CO ₂	
1.2.1	-	
1.2.2		
	ptage du CO ₂	
	Schémas de captage	
	Procédés de captage	
	monstrateurs de captage et stockage de CO ₂	
2. Proc	édé d'adsorption	29
	sorption modulée en température	
2.1.1	Principe du procédé TSA à contact direct	30
2.1.2	Etat de l'art sur le captage de CO ₂ par le procédé TSA	32
2.2 Ad	sorption modulée en pression	34
2.2.1	Principe du procédé PSA/VSA	34
2.2.2	Etat de l'art sur le captage du CO ₂ par adsorption VSA	35
3. Adso	orbants	48
3.1 Ad	sorbants physiques	49
3.1.1	Charbon actif	
3.1.2	Tamis moléculaires carbonés	50
3.1.3	Zéolites	50
3.1.4	Metal Organic Frameworks (MOFs)	
3.1.5	Adsorbants à base de nanotubes	54
3.2 Ad	sorbants chimiques	
3.2.1	Carbonates de métaux alcalins	
3.2.2	Amines immobilisées sur un support	55
3.2.3	Oxydes basiques	59
Conclusion	•	60

Introduction

Ce premier chapitre est composé de trois parties. Dans la première partie, une présentation générale du contexte et des éléments du captage et du stockage de CO₂ est réalisée. L'accent est mis sur les procédés et les démonstrateurs existant dans le monde.

La deuxième partie concerne le procédé d'adsorption comme procédé de captage de CO₂. Les deux procédés TSA et VSA sont d'abord présentés. Puis un état des lieux des procédés VSA et TSA pour le captage du CO₂ est réalisé, l'accent étant mis sur le procédé VSA.

Enfin, la troisième partie traite des adsorbants existants pour le captage du CO₂. Dans un premier temps, nous nous intéressons aux adsorbants physiques puis aux adsorbants chimiques.

1. Captage, transport et stockage du CO₂

Le captage et le stockage géologique de CO₂ (CO₂ Capture and Storage – CCS) pourraient permettre de maitriser les émissions de CO₂ provenant de certaines installations industrielles. Ces installations peuvent être par exemple des raffineries, des cimenteries, des installations de sidérurgie, mais ce sont les centrales thermiques opérant au charbon qui constituent le principal enjeu à l'échelle mondiale. Les rejets de CO₂ provenant des fumées de ces centrales représentent environ 40% des émissions mondiales liées à la consommation d'énergie, soit 12 Gt.an⁻¹ sur 29 Gt.an⁻¹ (AIE, 2010).

Deux problèmes majeurs empêchent le développement industriel d'une chaîne de captage transport et stockage de CO_2 . Le premier frein est le coût de la tonne de CO_2 évité (50 à $100 \in t^1_{CO2}$). Étant donné qu'une centrale conventionnelle au charbon émet environ une tonne de CO_2 par MWh, cela revient pratiquement à doubler le coût de la production d'électricité. Il faut donc réduire le prix de la chaîne de captage-transport-stockage et en premier lieu le captage qui représente 60 à 80% du coût. Il faut aussi réussir à réduire la consommation énergétique associée à l'unité de CCS car elle pénalise fortement le rendement de la centrale. Une autre contrainte concerne le stockage du CO_2 : le site doit en garantir la sécurité et la pérennité. (GIEC, 2005).

Généralement le captage du CO₂ s'effectue directement en sortie de la cheminée d'une centrale ou d'un complexe industriel (figure 1.1). Une fois séparé des autres constituants des fumées, il est acheminé vers le lieu de stockage avec des gazoducs. Plusieurs étages de compression sont généralement nécessaires pour faire face aux pertes de charge. Le lieu de stockage peut être un aquifère salin, un puits de pétrole ou de gaz naturel épuisé ou un gisement houiller non exploitable. L'injection du CO₂ dans les océans est aussi envisagée.

La première partie de ce chapitre présente d'abord succinctement les moyens de transport et de stockage du CO₂. Puis les schémas de procédés de captage sont évoqués excepté l'adsorption qui constitue l'intégralité de la deuxième partie. Enfin, cette partie se termine par une présentation de quelques exemples de pilotes industriels de captage et stockage de CO₂.

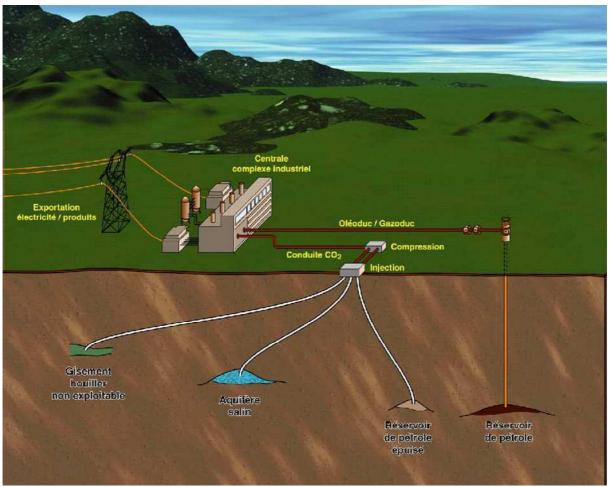


Figure 1.1 : Synoptique du captage et stockage du CO₂ (GIEC, 2005)

1.1 Transport du CO₂

Le transport du CO₂ du lieu de captage vers le lieu de stockage est une technique maitrisée puisqu'elle est semblable à celle appliquée au transport des autres gaz. Il peut être transporté selon la distance par gazoducs (des carboducs), bateau ou camion.

Dans les gazoducs, il se trouve sous forme gazeuse à une pression supérieure à 80 bar afin d'éviter un écoulement diphasique et d'accroitre sa densité, ce qui facilite son transport et réduit les coûts. (GIEC, 2005). Les gazoducs sont considérés comme la méthode la plus rentable et la plus fiable pour le transport de grands volumes de CO₂ (Haugen *et al.*, 2009). En effet, des millions de tonnes de CO₂ sont déjà transportées par ce moyen dans le monde principalement dans le cadre du procédé EOR (Enhanced Oil Recovery – Récupération Assistée de Pétrole). Aux Etats-Unis, 40 millions de tonnes de CO₂ par an sont transportées sur plus de 2500 km de gazoducs. Des compresseurs en amont et le long du gazoduc permettent d'assurer la circulation et de faire face aux pertes de charge. Mais le gaz doit être séché avant le transport afin d'éviter toute corrosion des carboducs. (GIEC, 2005)

Le transport par voie maritime devient intéressant quand la distance entre le lieu de captage et le lieu de stockage est importante. Il est analogue au transport commercial du GPL par navire, c'est à dire sous forme liquide à 0,7 MPa. (GIEC, 2005). Ce mode de transport n'est pas très développé car la demande est faible actuellement.

Le transport par camion ou wagon citerne est encore moins commun même s'il est possible techniquement de transporter du CO_2 à $-20^{\circ}C$ et 2 MPa. Ce mode de transport est peu économique par rapport aux autres modes et semble être uniquement une solution de dépannage (GIEC, 2005).

D'un point de vue sécurité et environnement, des normes doivent être respectées pour le transport du CO₂ visant le CCS. Les carboducs actuels sont adaptés au procédé EOR et ne sont pas toujours soumis aux mêmes aux normes que pour le CCS. Par exemple, il faut une basse teneur en azote pour le procédé EOR, cet aspect est moins important pour le CCS. Il faut quand même une concentration minimale en CO₂ de 90%_{vol}. Actuellement, les carboducs traversent des régions avec une densité de population faible. Le développement du captage et stockage du CO₂ provoqueraient le développement de gazoducs dans des zones plus peuplées. Dans ce cas, il faudra réduire la composition de composés soufrés. De plus, il faut aussi penser à palier le risque de fuite même si cela est très rare actuellement dans des gazoducs. Enfin, le matériau des carboducs ou des cuves de stockage des navires doit résister à la corrosion due au CO₂ chargée d'humidité. Bien sûr, ces matériaux sont bien plus chers que les aciers classiques carbone-manganèse. L'autre solution est de sécher le CO₂ (GIEC, 2005).

Enfin, économiquement parlant, le coût du transport du CO₂ dépend fortement de la distance, du relief, et de la quantité à transporter. Il faut aussi rajouter les stations de recompression intermédiaires le long de la conduite. Le transport étant la phase du CCS la plus facile à mettre en place à partir de techniques actuelles, cela reste la partie la moins coûteuse.

1.2 Stockage du CO₂

Le stockage du CO₂ dans les formations géologiques profondes sous terre ou sous la mer est la principale solution envisagée. Une autre solution consisterait à minéraliser le CO₂ avec des oxydes métalliques

1.2.1 Stockage géologique

Lors du programme australien CO₂CRC, il a été démontré que le stockage de CO₂ dans les formations géologiques, qui fait appel à de nombreuses techniques mises au point par les industries de pétrole et de gaz, est économiquement réalisable dans des conditions précises. Les formations géologiques en question sont les puits de pétrole et de gaz naturel épuisés, les aquifères salins et les couches de houille inexploitables (GIEC, 2005).

1.2.1.1 Stockage dans des anciens puits de pétrole ou gaz naturel

L'injection de CO_2 dans des réservoirs de pétrole est un procédé déjà utilisé dans l'industrie pétrolière. Il aide à la récupération du pétrole et améliore la productivité des champs d'exploitation. C'est le procédé EOR (Enhanced Oil Recovery – Récupération Assistée de Pétrole). Il est donc envisageable, une fois les champs de pétrole ou de gaz naturel épuisés, de stocker du CO_2 à l'intérieur. Il présente plusieurs avantages :

- Le coût d'exploration est faible car la géologie est connue
- Il existe la preuve que les réservoirs ont piégé des gaz et des liquides pendant des millions d'années
- Les équipements déjà en place pourraient servir pour l'injection du CO₂
- Les réglementations existent déjà.

Par contre, de nombreux inconvénients sont à préciser. Les capacités de stockage sont limitées : 1000 milliards de tonnes de CO₂ d'après le GIEC (2005), ce qui équivaut à stocker le CO₂ émis pendant une trentaine d'années en considérant que les rejets n'augmentent pas. De plus, leur répartition mondiale est très inégale. Il faut aussi contrôler les puits existants afin d'éviter une remontée éventuelle du CO₂ à la surface. En effet, le CO₂ est stocké sous forme liquide à plus de 800 m de la surface. Sa densité se situe entre 50% et 80% de celle de l'eau ce qui crée des forces qui ont tendance à le faire remonter. La roche au-dessus du réservoir doit donc être parfaitement étanche (GIEC, 2005). Un rejet de CO₂ à la surface peut être très dangereux pour les personnes se trouvant au-dessus du site de stockage : une concentration au-dessus de 7%_{vol} en CO₂ dans l'air met en péril la vie d'un individu. Il y aussi des risques de pollution des nappes phréatiques qui se trouvent dans l'environnement du site. Pour diminuer tous ces risques, les sites de stockage doivent être surveillés de façon permanente.

1.2.1.2 Stockage dans les aquifères salins profonds

Les aquifères salins sont des couches géologiques dont l'espace poreux contient de l'eau d'une salinité supérieure à l'eau de mer. Ils abritent quelques fois des gisements de pétrole ou de gaz naturel quand l'eau de l'espace intergranulaire de la roche est remplacée par des hydrocarbures. Ils peuvent aussi contenir du CO₂ pur naturel. D'où l'idée de stocker du CO₂ dans les pores des roches pour imiter ce stockage naturel.

Ce moyen de stockage offre les capacités les plus importantes, dix fois supérieures à celles des réservoirs de pétrole ou de gaz naturel (10000 milliards de tonnes de CO₂ pour 29 milliards de tonnes émises par an !). De plus, la répartition géographique est étendue ce qui favorise le rapprochement des sources de CO₂ et des sites de stockage. Pour ces raisons, le stockage de CO₂ en aquifère salin profond est l'option la plus étudiée.

Les risques pour l'environnement et les êtres humains sont les mêmes que pour le stockage dans les anciens puits de pétrole et de gaz naturel.

1.2.1.3 Stockage dans les veines de charbon inexploitables

L'affinité du CO_2 avec le charbon permettrait de produire le gaz naturel (méthane) piégé dans les veines de charbon. Il s'agit de la récupération assistée de méthane (ECBM – Enhanced Coal Bed Methane)

Le potentiel du stockage de CO_2 dans le charbon tourne seulement aux alentours de 40 milliard de tonnes de CO_2 . En effet, seules les formations jamais exploitées sont concernées car la présence de nombreuses galeries dans les mines de charbon provoquerait des fuites importantes de CO_2 à la surface.

1.2.2 Minéralisation

Il est possible de fixer le CO₂ avec des oxydes d'alcalins ou d'alcalino-terreux (par exemple les oxydes de magnésium ou de calcium) qui se trouvent à l'état naturel dans des roches silicatées (comme la serpentine ou l'olivine). La réaction chimique donne du carbonate de magnésium ou du carbonate de calcium. Les quantités d'oxydes métalliques présents dans la croûte terrestre sont supérieures aux quantités nécessaires pour fixer tout le CO₂ anthropique. Ce procédé offre la possibilité de stocker le CO₂ quasi définitivement et en sécurité. (Allen et Brent, 2010). Mais il s'agit d'un processus très lent qui doit être accéléré pour qu'il soit considéré comme une méthode de stockage de CO₂ (GIEC, 2005).

Qu'importe le site ou le moyen de stockage, le gaz doit être fortement concentré en CO₂. Une pureté supérieure à 90%_{vol} est préconisée. En général, le CO₂ présent dans les fumées de centrale est dilué parmi les autres gaz (de 4%_{vol} à 15%_{vol}). Le procédé de captage doit donc permettre de concentrer fortement le CO₂ afin qu'il puisse être stocké dans de bonnes conditions. La partie suivante traite des schémas et procédés de captage qui permettent de purifier le CO₂ présent dans des fumées de centrale.

1.3 Captage du CO₂

1.3.1 Schémas de captage

Il existe trois modes de captage de CO₂ représentés sur la figure 1.2 : le captage en postcombustion, en pré-combustion et en oxycombustion.

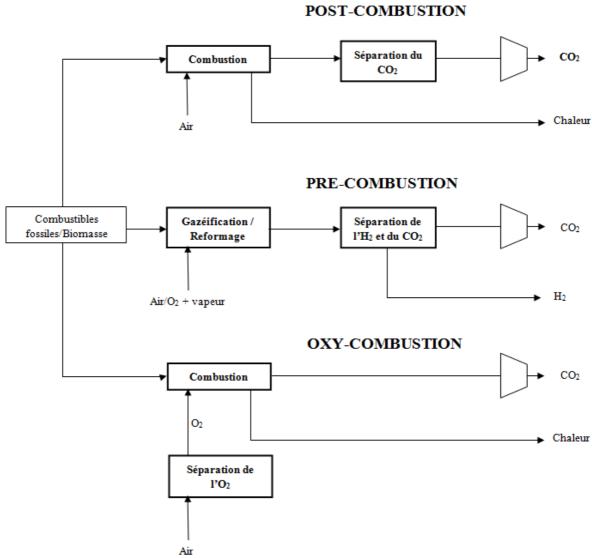


Figure 1.2: Les différents schémas de captage de CO₂

En post-combustion, le CO₂ est capté directement dans les fumées issues de la combustion du combustible primaire dans l'air. Le CO₂ à récupérer est dilué entre 4%_{vol} et 14%_{vol} selon que les fumées proviennent d'une centrale à cycles combinés au gaz naturel (Natural Gas

Combined Cycle - NGCC) ou d'une centrale à charbon pulvérisé (Amman *et al.*, 2007). Le principal avantage de cette solution est qu'elle s'adapte aux centrales existantes. Cependant, elle est coûteuse et très consommatrice d'énergie. En effet, le CO₂ est dilué dans de grandes quantités d'effluent, il faut donc beaucoup d'énergie pour atteindre les puretés supérieures à celles requises pour le transport et le stockage (>90%_{vol}). Le procédé le plus développé actuellement pour le captage du CO₂ en post-combustion est l'absorption par des amines.

Le captage en pré-combustion consiste à séparer le CO₂ après l'étape de gazéification/reformage et avant la réaction de combustion. Pour cela, le combustible primaire est traité avec de la vapeur d'eau et de l'air pour produire un mélange constitué de CO et H₂ (gaz de synthèse). La réaction du CO avec la vapeur dans un deuxième réacteur donne davantage de H₂ et du CO₂. Ces deux composés sont ensuite facilement séparés en un flux de H₂ qui peut être utilisé comme vecteur d'énergie (pile à combustible) et un flux de CO₂ facilement séparable grâce aux concentrations élevées de CO₂ (35 à 40%_{vol}) et de la forte pression (supérieure à 20 bar). La pré-combustion est adaptée aux centrales à cycle combiné avec gazéification intégrée (IGCC). (Amman *et al.*, 2007)

En oxy-combustion, l'O₂ est utilisé à la place de l'air afin de faire la combustion du combustible primaire. L'effluent gazeux issu de cette réaction est constitué de vapeur d'eau et de CO₂. Par rapport à une combustion classique avec de l'air, la non présence de N₂ permet d'obtenir une concentration élevée en CO₂ supérieure à 80%_{vol} (Pires *et al.*, 2011). De plus, aucun NO_x ne se forme durant la combustion (Kather et Scheffknecht, 2009). Cependant, la séparation de l'O₂ de l'air qui se fait par distillation cryogénique est un procédé très coûteux qui nécessite beaucoup d'énergie (Burdyny et Struchtrup, 2010; Zhu *et al.*, 2010).

1.3.2 Procédés de captage

Les procédés de captage de CO₂ les plus communs sont l'absorption, la distillation cryogénique, la séparation membranaire et l'adsorption. Les trois premiers procédés sont décrits dans ce paragraphe. L'adsorption sera plus développée dans la deuxième partie de ce chapitre.

1.3.2.1 Absorption

L'absorption est un procédé de dissolution ou de réaction chimique pendant lequel des molécules de gaz sont dissoutes dans un solvant. L'absorption de gaz acides en faible concentration ($\rm CO_2$, $\rm NO_x$, $\rm H_2S$) avec des amines comme la monoéthanolamine (MEA) ou la diéthanolamine (DEA) est un procédé connu depuis longtemps dans l'industrie chimique (Majchrowicz *et al.*, 2009). L'adapter au captage du $\rm CO_2$ issu des effluents de cheminée de centrale thermique est donc une solution envisageable puisque la concentration en $\rm CO_2$ est faible. En effet, elle varie de $\rm 4\%_{vol}$ à $\rm 15\%_{vol}$ selon le type de centrale. Le solvant le plus utilisé pour cela de nos jours reste la MEA.

Le procédé est représenté sur la figure 1.3. Il est constitué de deux colonnes, une pour l'absorption du CO₂ (l'absorbeur) et l'autre pour la régénération de la MEA (régénérateur ou colonne de stripping). La séparation du solvant et du CO₂ dans la colonne de régénération s'effectue grâce à une distillation obtenue par chauffage. Le solvant propre est ensuite recyclé dans la colonne d'absorption.

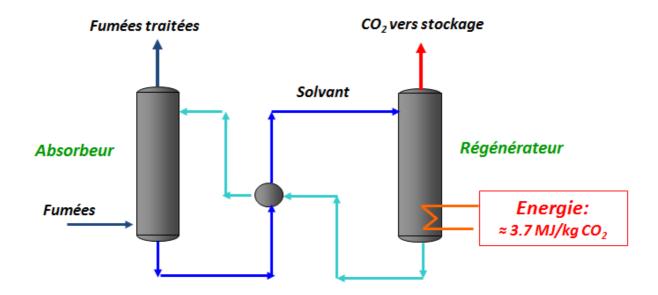


Figure 1.3 : Procédé de captage de CO₂ par absorption avec des amines.

Avec ce procédé, il est possible de récupérer 98% du CO2 avec une pureté supérieure à 99%_{vol} (GIEC, 2005). Mais ce procédé est source de nombreux inconvénients. La régénération du solvant nécessite une forte demande énergétique (3,7 MJ.kg_{CO2}⁻¹, Knudsen et al., 2011). Il y a des risques de perte de solvant (1 g_{amine}.kg⁻¹, GIEC, 2005) qui entrainent des risques de pollution environnementale. De plus, la MEA est un solvant corrosif et sa capacité d'adsorption diminue avec le temps (Knudsen et al., 2009). Malgré tout, le procédé d'absorption du CO₂ issu des fumées par la MEA est celui qui pourrait être disponible en premier dans les prochaines années (Kittel et al., 2009). Plusieurs projets semi-industriels ont été ou sont en cours de réalisation. Par exemple, lors du projet européen CASTOR (2004-2008), un pilote d'absorption permettant de capter 1 t.h⁻¹ de CO₂ en post-combustion issu de fumées de centrale a été mis en place au Danemark. Pendant 4000 h, l'efficacité énergétique de la MEA et de solvants constitués de 30% de MEA et d'autres amines a été évaluée. Les résultats ont montré que l'énergie nécessaire à la régénération du solvant valait 3,7 MJ.kg_{CO2}⁻¹ et que la consommation de MEA était de 1,4 kg.t_{CO2}⁻¹. Ces essais ont souligné aussi le problème de corrosion dû à la MEA par rapport aux amines secondaires et tertiaires (Pires et al., 2011).

D'autres études ont porté sur l'utilisation de mélanges d'amines primaires, secondaires et tertiaires. Lee *et al.* (2008) ont utilisé une unité d'absorption pour capter 2 t.j⁻¹ de CO₂ à l'aide de la MEA et de mélanges d'amines. Ils ont montré que la MEA était la plus efficace pour le captage de CO₂: le taux de récupération est de 98% alors qu'il évolue de 84% à 93,5% avec les mélanges d'amines. Freeman *et al.* (2010) ont étudié l'absorption de CO₂ des fumées en utilisant de la pipérazine aqueuse. Ils ont remarqué que la dégradation du solvant en captant le CO₂ était négligeable en-dessous de 150°C.

Des études avec des solvants différents des amines ont aussi été menées. La société Alstom a construit aux Etats-Unis un pilote permettant de capter 35 t.j⁻¹ de CO₂ en utilisant une solution d'ammoniaque comme solvant. Il s'agit du procédé CAP (Chilled Ammonia Process) (Kozak *et al.*, 2009). L'ammoniaque réagit avec le CO₂ par une réaction acido-basique. Les résultats de ces essais ont montré que l'énergie nécessaire à la régénération était moindre que

celle qu'il faut avec la MEA. Des équipes danoises et allemandes (Darde *et al.*, 2010, 2011 et 2012 ; Linnenberg *et al.*, 2012) ont expliqué que l'absorption avec le procédé CAP a lieu à basse température (2-10°C) et la régénération entre 100°C et 200°C. Ils ont aussi montré que la consommation énergétique pour la régénération de l'ammoniaque ne dépassait pas 2 MJ.kg_{CO2}⁻¹ (Darde *et al.*, 2010).

Des solvants physiques peuvent être aussi utilisés. Par exemple, le Purisol (N-méthylpyrrodione), le Rectisol (méthanol) et le Sélexol (dimethylether de polyéthylène glycol) sont adaptés pour des fumées ayant une pression partielle en CO₂ élevée (>500 kPa). Ce procédé est donc adapté pour le captage de CO₂ présent dans les fumées d'une centrale IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle) contenant 35 à 40% vol de CO₂ (Aaron et Tsouris, 2005).

Malgré une consommation énergétique qui reste élevée, l'absorption chimique par la monoéthanolamine est le procédé de référence pour le captage de CO_2 car il permet d'obtenir un excellent compromis entre taux de captage (98%) et pureté du CO_2 récupéré (99% $_{vol}$). Même si beaucoup d'industriels pensent que ce procédé est le seul qui pourra être développé à grande échelle, d'autres techniques de séparation restent envisageables. L'utilisation de membranes, la distillation cryogénique et l'adsorption sont des procédés déjà connus pour la séparation de composés gazeux.

1.3.2.2 Distillation cryogénique

Avec plusieurs étapes de condensation et refroidissement, le CO₂ est séparé du gaz sous forme liquide ce qui est intéressant pour le transport. Les températures cryogéniques sont obtenues avec un cycle frigorifique de Joule-Thomson (Pfaff et Kather, 2009).

Cette technologie est utilisée dans l'industrie quand la concentration du CO_2 dans le gaz initial est supérieure à $90\%_{vol}$, dans le domaine de la production d'ammoniac par exemple. La séparation cryogénique présente deux inconvénients majeurs : elle nécessite beaucoup d'énergie pour les étapes de refroidissement du gaz et certains composés comme les NO_x , les SO_x et l'eau doivent être enlevés.

Tuinier *et al.* (2010) ont développé un procédé de captage de CO₂ cryogénique utilisant des lits à garnissages. L'eau et le CO₂ sont séparés quand le point de rosée de l'eau puis le point de sublimation du CO₂ sont atteints. Ce procédé n'a besoin ni de solvant ni de forte pression. Mais il faut que la teneur en humidité dans le gaz d'alimentation soit réduite à cause du risque de formation de glace. Le coût de la réfrigération est le point le plus pénalisant pour ce procédé.

1.3.2.3 Séparation membranaire

La séparation par des membranes est un procédé utilisé dans l'industrie dans de nombreux domaines. Elles présentent de nombreux avantages de par leur coût mais aussi par leur forte efficacité de séparation et par le peu de place nécessaire à leur installation. Ce procédé est déjà utilisé pour la séparation des composés de l'air, pour la séparation de l'hydrogène et du CO₂ issu du gaz de synthèse obtenu après gazéification et reformage du gaz naturel (Bounaceur *et al.*, 2006). Cette technologie pourrait donc s'adapter à un captage en précombustion. Naturellement, il a aussi été évoqué d'utiliser des membranes pour le captage de CO₂ venant des fumées de centrales en post-combustion. Pour cet usage, une membrane doit posséder plusieurs propriétés. Il faut qu'elle ait une bonne perméabilité au CO₂ et une sélectivité CO₂/N₂ importante. La membrane doit aussi résister au vieillissement, aux effets

thermiques et à la pression du gaz (Brunetti *et al.*, 2010). Malheureusement, les débits importants mis en jeu nécessitent l'installation de membranes ayant des surfaces très importantes. Cela fait augmenter considérablement le coût du process (Pires *et al.*, 2011). Généralement, la pression en aval de la membrane est 10% de celle de l'alimentation. Le CO₂ diffuse à travers la membrane grâce à un tirage au vide. Les autres gaz sont retenus en amont. En général, les impuretés (SO_x, NO_x, H₂O) sont séparées avant d'atteindre la membrane. Les performances de cette dernière se basent donc sur la sélectivité CO₂/N₂. Il existe plusieurs types de membranes qui peuvent être adaptées pour la récupération du CO₂ venant des centrales.

Il y a d'abord les membranes polymères où la séparation des gaz est basée sur la capacité d'interaction entre la membrane et la molécule à retenir. Ces membranes sont peu coûteuses, leur capacité à séparer est importante, elles sont faciles à concevoir et elles sont stables (Pires et al, 2011). Pour la séparation du CO₂ contenu dans les effluents de centrale, il faut que le gaz soit refroidi pour ne pas altérer la membrane. Elles sont intéressantes pour la séparation CO₂/H₂ que l'on retrouve dans les schémas de pré-combustion. Leur utilisation pour le captage de CO₂ dans une centrale IGCC est évoquée par Merkel et al. (2012). Brunetti et al. (2010) présentent un listing des matériaux polymères pouvant être utilisés pour le captage de CO₂ en post-combustion. Ils ont montré qu'avec des membranes commerciales ayant une sélectivité CO₂/N₂ inférieure à 50, il était compliqué d'obtenir en même temps un taux de captage et une pureté corrects. Les simulations effectuées par l'équipe italienne ont montré que la sélectivité CO₂/N₂ minimale pour atteindre une bonne pureté et un bon taux de captage était de 100 à condition que le rapport entre la pression en amont de la membrane et celle en aval soit d'au moins 50. Favre et al. (2009a, 2009b) ont travaillé sur la séparation de CO₂ présent dans des fumées venant d'une oxy-combustion. Avec une membrane, ils obtiennent une pureté et un taux de captage supérieurs à 90%.

Il existe aussi des hybrides combinant les caractéristiques des membranes et de l'absorption. Ce sont des membranes qui sont imprégnées sur une des faces avec un solvant. Le CO₂ va diffuser à travers la membrane puis être absorbé par le solvant. La présence de ce solvant rend la sélectivité de la membrane peu importante pour le captage de CO₂. Le principal enjeu de ce système est de réduire la taille de l'unité d'absorption. En effet, une membrane prend moins de place qu'une unité d'absorption avec deux colonnes. L'application de ces membranes au captage de CO₂ et la comparaison avec l'absorption font l'objet de nombreuses études notamment au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés de Nancy (Favre et Svendsen, 2012 ; Bounaceur *et al.*, 2012 ; Chabanon *et al.*, 2013).

Les procédés membranaires pour le captage de CO_2 ne sont pas encore opérationnels. Un travail important de recherche doit être encore mené pour améliorer les performances et en particulier la sélectivité CO_2/N_2 .

1.3.2.4 Autres procédés

D'autres voies ont été étudiées pour le captage de CO₂. Par exemple, il est possible de faire réagir du CO₂ avec des solutions de sels d'acides aminés. Un précipité solide se forme au contact du CO₂. Ce dernier est récupéré par chauffage et avec l'aide d'un gaz de purge, généralement de l'azote. (Aronu *et al.*, 2010). Ce solvant présente l'avantage d'être stable en comparaison avec la MEA et d'avoir la même capacité de captage en CO₂. Mais l'énergie nécessaire à la régénération reste élevée (Majchrowicz *et al.*, 2009).

Il est possible aussi de capter du CO₂ avec des cycles de carbonation-calcination. Ce procédé est constitué de deux lits fluidisés appelés absorbeur et régénérateur fonctionnant à la pression atmosphérique. Dans l'absorbeur rempli de CaO, une réaction de carbonation avec le CO₂ donne du CaCO₃ à 600-700°C (Abanades *et al.*, 2011). Le CaCO₃ est ensuite calciné par chauffage à 900°C, c'est l'étape de régénération. Les deux lits fonctionnent de façon simultanée : quand l'un est en phase d'absorption, l'autre est en phase de régénération. D'après Lu *et al.* (2008), il est possible d'atteindre une efficacité de captage de 90%.

En conclusion, l'absorption reste le procédé le plus envisageable pour le captage de CO₂ malgré ses inconvénients. Les procédés membranaires sont encore loin d'atteindre des sélectivités suffisantes et la cryogénie nécessite une forte demande énergétique à cause du refroidissement. Les autres procédés restent des suggestions qui doivent être approfondies.

Le dernier procédé de captage de CO₂, l'adsorption est abordée en détail dans le paragraphe 2. Les scientifiques s'y intéressent depuis le milieu des années 1990 dans le cadre du CCS.

1.4 <u>Démonstrateurs de captage et stockage de CO₂</u>

Le captage et le stockage de CO₂ sont expérimentés industriellement depuis le milieu des années 90. Plus de la moitié des projets ont en priorité l'objectif de stocker du CO₂. D'autres sont destinés à la récupération assistée de pétrole ou à la production de méthane dans les veines à charbon, mais ils contribuent aussi à la réduction des émissions de CO₂.

En 1996 sur le site de la société norvégienne Statoil de Sleipner en mer du Nord, un million de tonnes de CO₂ par an sont stockées dans un aquifère à 1000 mètres sous le fond de la mer. Du gaz naturel contenant 4 à 10%_{vol} de CO₂ est exploité sur ce site, une unité d'absorption avec de la MEA permet de séparer ce CO₂ qui est ensuite injecté dans l'aquifère. Le système de CCS de Sleipner est représenté sur la figure 1.4.

En 2001, un programme de recherche international a été mis en place pour étudier comment une opération de récupération assistée de pétrole par injection de CO₂ peut être mise à profit pour stocker à long terme une quantité importante de CO₂. Un pipeline de 330 km achemine le CO₂ provenant d'une unité de gazéification du charbon situé dans le Dakota du Nord aux Etats-Unis jusqu'au site de récupération de pétrole de Weyburn au Canada. L'injection de 1,8 millions de tonnes de CO₂ par an pendant 15 ans (2001 à 2016) permettrait de stocker 20 millions de tonnes de CO₂ en produisant 130 millions de barils de pétrole supplémentaires.

A In Salah en Algérie, un projet industriel développé par BP, Sonatrach et Statoil consiste à récupérer du CO₂ issu d'une unité de gaz naturel avec le procédé d'absorption avec des amines. Le CO₂ est ensuite envoyé dans un aquifère ayant une capacité de stockage de 17 millions de tonnes. Depuis 2004, un million de tonnes par an ont pu être stockées. Il s'agit du premier projet qui n'est motivé ni par des considérations économiques, ni par la récupération améliorée d'hydrocarbures mais uniquement dans un but de recherche et d'amélioration de la technique du CCS.

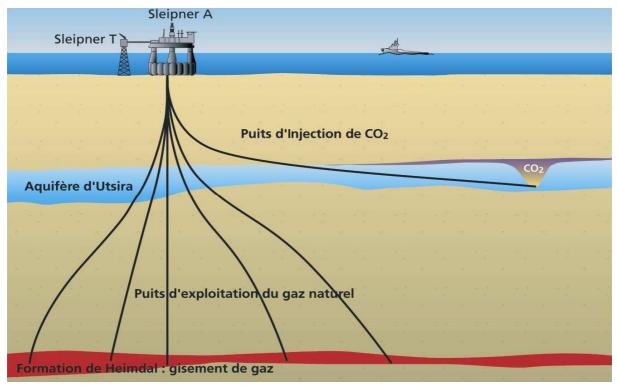


Figure 1.4 : Schéma de captage et stockage du CO₂ sur le site de Sleipner (Statoil, 2008)

A Hammerfest en Norvège, le CO₂ présent dans le gaz naturel liquéfié issu du champ de Snøhvit est récupéré par Statoil. La séparation a lieu sur les côtes à 160 km du champ de gaz. Il est ensuite transporté par pipelines jusqu'à une formation géologique proche de la plateforme de Snøhvit. 700000 tonnes de CO₂ sont stockées par an.

En mer du Nord près de côtes hollandaises, le gisement de gaz naturel K12B est presque épuisé. Les dernières tonnes de CO₂ extraites de ce gisement sont réinjectées afin d'étudier les capacités de stockage de ce réservoir qui pourrait accueillir d'autre CO₂ extrait d'autres plateformes. Le potentiel d'injection du gisement est de 480000 tonnes de CO₂ par an pour un coût de 8 euros la tonne.

Les projets cités ci-dessus ont été menés par des compagnies pétrolières ou gazières qui ont déjà un savoir-faire en matière de gestion et d'exploitation des sous-sols ainsi qu'en technique de séparation de CO_2 . Depuis le milieu des années 2000, les industries émettrices de grandes quantités de CO_2 comme les compagnies de production d'électricité s'intéressent aux technologies de captage et de stockage de CO_2 . Plusieurs projets sont en cours de développement en particulier pour capter le CO_2 issu des centrales thermiques à charbon.

En Allemagne, le groupe suédois Vattenfall a construit de 2006 à 2008 une centrale thermique pilote de 30 MW qui n'émet pas de CO₂. Une unité de captage du CO₂ par oxycombustion a été incorporée. Le CO₂ récupéré est ensuite liquéfié et stocké sous terre.

En janvier 2010, une unité pilote de captage de CO₂ par oxycombustion et de stockage a été démarrée dans le bassin de Lacq par la société Total. Une unité cryogénique permet de récupérer l'O₂ pur contenu dans l'air. Le CO₂ pur est ensuite acheminé par gazoduc jusqu'à un ancien puits de gaz naturel à 4500 m de profondeur où il est stocké. Un schéma de ce pilote est décrit figure 1.5.

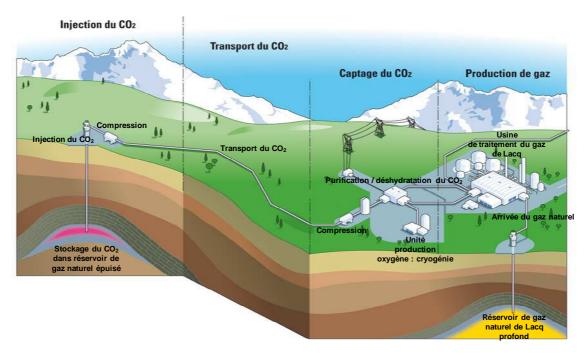


Figure 1.5 : Schéma du pilote de captage de stockage de CO₂ de Total à Lacq (Total, 2008)

Outre la production d'énergie, la mise en place de solutions de captage et stockage du CO₂ intéresse d'autres industries car cela leur permet de concilier développement et maîtrise des émissions. Cela concerne la sidérurgie, la production de ciments et le traitement des déchets.

Dans le secteur de la sidérurgie, le projet européen ULCOS (Ultra Low CO₂ Steelmaking) engage les industriels à réduire leurs émissions de CO₂ de 30 à 70%. En effet, ce secteur est un gros émetteur : la production d'une tonne d'acier engendre le rejet de 1,8 tonne de CO₂. Pour atteindre l'objectif ambitieux, de nouveaux concepts sont à l'étude. D'abord, si les gaz en sortie des hauts fourneaux étaient séparés et les composants utiles réinjectés, ceux-ci serviraient d'agents de réduction et la quantité de coke nécessaire serait réduite. C'est le recyclage des gaz de gueulard. Ensuite, HIsarna est un procédé fondé sur le principe du bain de fusion. Il combine trois technologies: le préchauffage du charbon et la pyrolyse partielle dans un réacteur, la fusion du minerai par le biais d'un cyclone de fusion, et, finalement, la réduction du minerai et la production de fer dans une cuve de fusion. Ce procédé de fusion requiert beaucoup moins de charbon, ce qui réduit les émissions de CO₂. De plus, le charbon peut être remplacé par la biomasse le gaz naturel ou l'hydrogène. Un autre procédé appelé ULCORED suggère l'utilisation de fours à arc électrique à la place des hauts fourneaux pour la réduction du minerai. L'agent de réduction est produit à partir d'un dérivé du gaz naturel. Les enjeux actuels concernent la diminution du coût de fonctionnement des fours à arc électrique ainsi que de la quantité de gaz naturel nécessaire à la fabrication de l'agent de réduction. Enfin, le denier axe de recherche dans ULCOS concerne l'électrolyse du minerai de fer. Elle permet sa transformation en métal et O₂ à l'aide de l'énergie électrique. Cela permettrait de supprimer les fours à coke et les hauts fourneaux (ULCOS, 2004).

Les émissions de CO₂ dues à la production de ciment représentent 7 à 8% des rejets anthropiques mondiaux (IPCC, 2005). Le groupe Lafarge (leader mondial des matériaux de construction) s'était engagé à réduire de 20% ses émissions entre 1990 et 2010. Les rejets ont été réduits de 18,4% entre 1990 et 2008. Pour arriver à ses fins, Lafarge utilise quatre leviers :

la réduction de la consommation énergétique grâce à la modernisation des usines et procédés, l'utilisation de matières premières de substitution pour la production de ciment, l'utilisation de combustibles à base de biomasse et l'utilisation d'ajouts au clinker (résultat après cuisson de 75% de calcaire et 25% de silice) comme des cendres ou des pouzzolanes lors de la fabrication du ciment. Le captage et stockage du CO₂ est à l'étude pour continuer à réduire ces émissions.

Il est possible aussi de capter et stocker du CO₂ émis lors du traitement des déchets. La société Veolia Environnement envisage de construire un pilote pour récupérer 200000 tonnes issues de l'usine de fabrication de biogaz de Claye-Souilly en région parisienne. Il doit être injecté dans un aquifère à 1500 m de profondeur.

Le captage et le stockage du CO_2 est un moyen qui peut participer à la réduction des émissions de gaz à effet de serre. Ce n'est pas la solution idéale mais cela peut être un levier complémentaire au développement des énergies renouvelables. De nombreuses techniques et procédés sont connus pour le captage et stockage. Mais le problème principal réside dans le coût de l'ensemble du CCS, le captage étant la partie qui reste la plus chère (environ 70% du prix). Cela s'explique par les consommations énergétiques des procédés qui sont importantes (3,7 MJ.kg $_{CO_2}^{-1}$ pour le procédé d'absorption avec la MEA). L'objectif principal lors des études sur les procédés de captage du CO_2 est de trouver un process permettant de récupérer presque tout le CO_2 avec une pureté proche de 100% (comme c'est le cas actuellement avec l'absorption) et ayant une consommation énergétique beaucoup plus faible (moins de 1 MJ.kg $_{CO_2}^{-1}$ serait intéressant).

Le procédé d'adsorption a longtemps été considéré comme peu compétitif par rapport à l'absorption (IPCC, 2005) pour le captage de CO₂. C'est depuis une vingtaine d'années que ce procédé est à l'étude pour notre application. Cette technique est détaillée dans la deuxième partie de ce chapitre.

2. Procédé d'adsorption

L'adsorption est un procédé qui se base sur l'attraction entre un gaz et la surface de solides appelés adsorbants. Il existe deux technologies de base pour les procédés d'adsorption :

- L'adsorption modulée en température (Temperature Swing Adsorption TSA) où l'adsorption se fait à la pression atmosphérique et à basse température et la désorption en augmentant la température;
- L'adsorption modulée en pression (Pressure Swing Adsorption PSA) et sa variante l'adsorption modulée au vide (Vacuum Swing Adsorption VSA) : l'adsorption a lieu à haute pression (ou à la pression atmosphérique en VSA) et à faible température. La pression est réduite pendant la régénération (pression atmosphérique en PSA, pression inférieure à la pression atmosphérique en VSA).

Dans ce paragraphe, les deux procédés d'adsorption sont décrits. Des études très détaillées sont présentées dans les ouvrages de Ruthven (1984), Ruthven *et al.* (1994), Yang (1997) et Do (1998). Pour chaque procédé, un état de l'art des études liées avec le captage du CO₂ est présenté.

Quatre critères de comparaison sont considérés pour caractériser les performances d'un procédé d'adsorption en cycle : la pureté en CO_2 dans le gaz récupéré après la désorption, le taux de captage, la productivité volumique et la consommation énergétique.

2.1 Adsorption modulée en température

2.1.1 Principe du procédé TSA à contact direct

L'adsorption modulée en température (Temperature Swing Adsorption – TSA) se divise en deux phases principales : l'adsorption et la désorption par chauffage. En général, une phase de pré-refroidissement permet de refroidir l'adsorbeur jusqu'à une température proche de la celle en phase d'adsorption. La figure 1.6 représente les trois étapes du procédé TSA.

Durant la phase d'adsorption, le soluté (ou adsorbat) est capté par l'adsorbant et le ou les inertes se retrouvent en sortie de colonne à pureté élevée. Pendant la désorption, l'adsorbant est régénéré à contre-courant par chauffage direct ou indirect afin de libérer l'adsorbat préalablement piégé. La désorption se passe généralement à contre-courant de l'adsorption pour garantir une désorption parfaite de l'entrée (qui est la sortie lors de la phase d'adsorption). Lors d'un chauffage direct, le lit peut être chauffé avec un gaz neutre chaud appelé gaz de purge ou à l'aide d'une vapeur d'eau surchauffée. Le débit de gaz doit être important pour que la désorption soit rapide mais il y a un risque de dilution du désorbat. Dans le cas où la vapeur d'eau surchauffée est utilisée, le débit de purge sera plus faible car la vapeur a une capacité calorifique importante. Mais les produits récupérés ne doivent pas être miscibles avec l'eau sinon leur éventuelle récupération sera complexe et coûteuse. L'adsorbeur devra être aussi séché avant la phase d'adsorption pour éviter une adsorption compétitive entre l'eau résiduelle et les produits à traiter. Ces problèmes peuvent être évités si le fluide caloporteur n'est pas en contact direct avec l'adsorbant, c'est le chauffage indirect. L'échange de chaleur se fait à l'aide d'un échangeur. De la vapeur surchauffée ou un autre gaz chaud peuvent être utilisés. Un gaz de purge peut toutefois être ajouté pour aider à la régénération malgré le risque de dilution du gaz récupéré.

Un des enjeux d'un procédé d'adsorption TSA est d'avoir des longueurs de lit inutilisé (LUB, Length of Unused Bed) faibles pour que la capacité d'adsorption soit maximale. Pour cela, le procédé TSA est généralement constitué de trois lits. Le premier est en phase d'adsorption, le troisième en régénération et le deuxième sert de lit de garde entre les deux autres. Quand la concentration à la sortie est proche de celle en entrée, les lits sont permutés : le lit de garde devient l'adsorbeur principal, le lit où la régénération a lieu devient lit de garde et l'adsorbeur principal devient lit de désorption. Le LUB est ainsi toujours contenu dans le lit de garde et l'adsorbeur principal est toujours saturé à 100% de sa capacité lorsque la régénération débute, permettant une meilleure utilisation de l'énergie de désorption. Cependant, l'ajout d'un troisième lit engendre un coût supplémentaire pour son fonctionnement.

Le procédé TSA permet de désorber plus facilement des composés fortement adsorbés (COV sur charbon actif, etc.) que le procédé PSA/VSA. Une variation de température sera plus efficace qu'une variation de pression pour changer l'état d'équilibre thermodynamique. De plus, les procédés TSA peuvent utiliser la chaleur résiduaire pour la régénération ce qui est prometteur pour la valorisation de la source chaude et de ce fait réduit les coûts de fonctionnement.

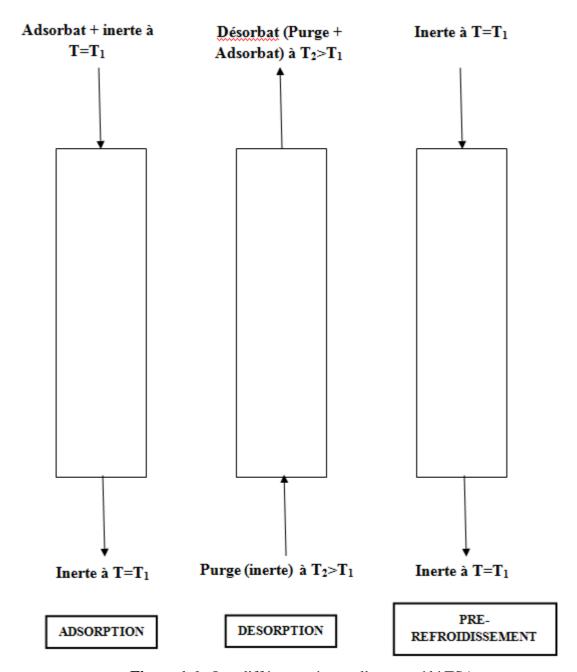


Figure 1.6: Les différentes étapes d'un procédé TSA

Cependant, les temps pour chauffer et refroidir l'adsorbeur sont importants ce qui empêche un fonctionnement en cycle rapide. Cela entraine une moins bonne utilisation de la capacité de l'adsorbant. De plus, les adsorbeurs sont de taille importante ce qui augmente le coût de construction. Les pertes thermiques doivent aussi être limitées afin d'utiliser efficacement l'énergie. A cause de la durée importante pour le chauffage, la régénération est l'étape limitante.

2.1.2 Etat de l'art sur le captage de CO₂ par le procédé TSA

Les premières études en TSA ont eu pour objectif principal de réduire les durées de régénération et de dissiper la chaleur dégagée lors de la séparation par adsorption. Des systèmes de chauffage indirect ont été développés pour la séparation des composés organiques volatils (Le Cloirec, 1998) ou de l'isopropanol (Salden *et al*, 1998). L'application du procédé TSA au captage du CO₂ s'effectue à partir du milieu des années 2000. La plupart des études sont réalisées avec un chauffage indirect soit via l'électricité, soit avec un fluide caloporteur dans un échangeur.

Ettlili *et al.* (2006) ont utilisé la régénération TSA par effet Joule. Un système de chauffage électrique axial réalisé par des conducteurs électriques métalliques permet de chauffer le lit. Il s'agit d'un procédé ETSA (Electrical Thermal Swing Adsorption). Leur procédé, composé d'un lit de zéolithe 5A, opère en adsorption à 25°C avec un mélange gazeux N₂/CO₂ (13,2%_{vol} de CO₂) et en désorption à une température de 150°C. Ils obtiennent des taux de récupération de 30% avec des puretés supérieures à 90%. Mais ce procédé utilise l'énergie électrique, ce qui élimine un des avantages du TSA : l'utilisation de la chaleur résiduaire peu coûteuse pour la régénération.

Grande et Rodrigues (2008) ont utilisé l'effet Joule indirect pour chauffer leur colonne. C'est le cycle ESA (Electric Swing Adsorption). Ils utilisent un charbon actif monolithe ayant une faible résistivité électrique. Le courant gazeux testé et constitué de 4,51% vol de CO₂ dans de l'hélium. Une résistance électrique permet de chauffer l'ensemble de la colonne à 150°C. Ils obtiennent un taux de récupération de 89% mais seulement une pureté de 16% vol. Pour améliorer les performances, des adsorbants avec une meilleure capacité d'adsorption tout en ayant une faible résistivité électrique doivent être utilisés.

Ahn *et al.* (2011) font remarquer que l'utilisation du procédé ESA est beaucoup plus fréquente pour la séparation des composés organiques volatils (COV) de l'air que pour le captage du CO₂. Plusieurs paramètres sont à optimiser pour améliorer l'efficacité énergétique durant la phase de désorption du procédé ESA: par exemple la conductivité électrique du matériau chauffant ou la présence d'un gaz de purge.

Tlili *et al.* (2009) ont comparé les performances en TSA, VSA et VTSA. Le chauffage du lit à 150°C se fait de façon indirecte via de la bande chauffante qui entoure la colonne. L'adsorbant utilisé est la zéolite 5A. Le gaz à l'alimentation a une concentration de 13%_{vol} de CO₂. En TSA, la colonne est chauffée à différentes températures : 130°C, 150°C, 170°C et 210°C. Tlili *et al.* atteignent une pureté de 99%_{vol} quelle que soit la température. Le taux de récupération varie linéairement avec la température : de 45% à 130°C à 79% à 210°C. Ils obtiennent en VSA aussi une pureté de 99%_{vol} et le taux de captage atteint 85% en utilisant une pompe à anneau liquide.

Un procédé a été développé au Laboratoire De Génie des Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé pour fonctionner en TSA à contact indirect. Il s'agit d'un adsorbeur muni d'un échangeur interne. Il a dans un premier temps fait l'objet de recherches sur le captage des composés organiques volatils (Bonjour *et al.*, 2002, Clausse *et al.*, 2003). L'adsorbeur est un échangeur co-axial dans lequel l'adsorbant est disposé dans le tube concentrique et de l'eau ou de la vapeur circule dans le tube interne. La circulation d'eau pendant la phase d'adsorption permet d'évacuer la chaleur dégagée due à l'exothermicité.

Pendant la régénération TSA, le lit est chauffé avec la vapeur d'eau saturante qui passe dans le tube interne. Cela assure un contact indirect entre l'adsorbant et le fluide caloporteur.

Cet adsorbeur a ensuite servi pour des recherches sur le captage de CO₂ en TSA avec des zéolites 5A et 13X (Mérel *et al.*, 2006, 2008). Dans un premier temps, les zéolites 13X et 5A ont été comparées pour déterminer laquelle est la plus performante pour le captage du CO₂. Le courant gazeux utilisé est composé de 10%_{vol} de CO₂ et 90%_{vol} de N₂. De ces expériences, il a été conclu que la zéolite 5A présente de meilleurs résultats que la zéolite 13X. Le taux de captage en CO₂ avec la zéolite 13X est de 65% alors qu'il est évolue de 76 à 83% avec la 5A. La productivité volumique est de 25 kg_{CO2}.m⁻³ ads.h⁻¹ pour la zéolite 13X et elle est de 30 kg_{CO2}.m⁻³ ads.h⁻¹ pour la 5A. La consommation énergétique spécifique évolue de 6,4 à 7,1 MJ.kg_{CO2}⁻¹ pour la zéolite 5A alors qu'elle est de 8,8 MJ.kg_{CO2}⁻¹ avec la zéolite 13X. Les puretés du désorbat trouvées sont du même ordre de grandeur : 94%_{vol} et 97%_{vol} respectivement pour les zéolites 13X et 5A.

La zéolite 5A a été choisie pour la suite des expérimentations où l'influence de différents paramètres est étudiée : composition du mélange en entrée de l'adsorbeur, pré-chauffage, débit de purge, température de désorption. A partir des résultats en cycle, il a été conclu que l'étape de régénération avec un débit de purge de 0,2 NL.min⁻¹ de N₂ est plus efficace qu'un préchauffage sans purge pendant la désorption : le taux de captage passe de 83 à 98% respectivement sans et avec purge, la productivité volumique augmente de 30 à 41 kg_{CO2}.m⁻³_{ads}.h⁻¹ et la consommation énergétique spécifique est diminué de 6,4 à 4,7 MJ.kg_{CO2}⁻¹ avec la présence d'une purge. Les puretés obtenues sont sensiblement les mêmes 98%_{vol} sans purge et 97%_{vol} avec purge. Il a ensuite été montré que la température de régénération (de 130°C à 180°C) a peu d'influence sur le taux de captage (de 73% à 75% avec une purge de 0,2 NL.min⁻¹) et sur la pureté (96%_{vol}). Mais elle induit une diminution de la productivité volumique (39 à 34 kg_{CO2}.m⁻³_{ads}.h⁻¹) et une augmentation de la consommation énergétique (4,8 à 5,9 MJ.kg_{CO2}⁻¹). L'augmentation de la masse cyclée avec la température ne compense ni l'augmentation de la durée des cycles (d'où une diminution de la productivité) ni la quantité d'énergie supplémentaire nécessaire à la chauffe (d'où une augmentation de la consommation énergétique). Enfin, l'influence de la concentration en CO₂ à l'alimentation a été vérifiée. La concentration en CO₂ à l'alimentation a été variée respectivement à 4% vol, 7% vol, 10% vol et 14% vol. Les expérimentations ont été effectuées avec une purge de 0,2 NL.min⁻¹, avec une température de désorption de 150°C, et une température de l'eau pendant l'adsorption de 12-15°C. Il s'avère qu'avec l'augmentation de la concentration en alimentation, le taux de captage (de 57% à 84%) et la productivité volumique (de 18 à 56 kg_{CO2}.m⁻³_{ads}.h⁻¹) augmentent; la consommation énergétique diminue (de 6,3 à 4,0 MJ.kg_{CO2}⁻¹) et la pureté reste constante (96-97%_{vol}). Ces résultats s'expliquent par des masses cyclées plus importantes quant on augmente la concentration en alimentation et des durées de cycle plus courtes.

Une étude numérique se basant sur ce procédé a été publiée par Clausse *et al.* (2011). La température de désorption et le débit de purge ont été étudiés. L'alimentation est composée de 10%_{vol} de CO₂ dilué dans du N₂. Il a été montré qu'une pureté de désorbat de 95%_{vol} peut être atteinte avec un taux de captage de 81%. La productivité est de 57,7 kg_{CO2}.m⁻³_{ads}.h⁻¹ et la consommation énergétique peut atteindre 3,23 MJ_{th}.kg_{CO2}⁻¹, valeur inférieure à celle de l'absorption par la MEA.

Ce procédé a été modifié pour pouvoir fonctionner en VSA et VTSA dans le cadre de cette thèse. Les modifications et le fonctionnement de ce procédé sont présentés en détail dans le chapitre 2 de ce mémoire.

De manière générale, le procédé TSA est peu utilisé pour le captage de CO₂ issu des effluents de centrale. Le procédé PSA/VSA présenté dans la partie suivante lui est préféré.

Cela est principalement dû aux temps longs nécessaires pour les étapes de chauffage et de refroidissement. De plus, beaucoup de procédés utilisent l'énergie électrique pour le chauffage éliminant un des avantages des procédés TSA: l'utilisation directe de chaleur éventuellement résiduaire. La technologie utilisant un adsorbeur muni d'un échangeur interne permettant un échange de chaleur indirect entre l'adsorbant et le fluide caloporteur peut être une solution pour obtenir de bonnes performances en TSA. En effet, la circulation d'eau pendant la phase d'adsorption permet d'évacuer la chaleur dégagée et ainsi de réduire la durée du refroidissement. Les performances sont améliorées sans utilisation d'énergie électrique ou mécanique.

2.2 Adsorption modulée en pression

2.2.1 Principe du procédé PSA/VSA

Il existe deux versions de l'adsorption modulée en pression :

- L'adsorption modulée en pression (ou Pressure Swing Adsorption PSA) où la phase d'adsorption s'effectue à une pression supérieure à la pression atmosphérique et la phase de régénération à la pression atmosphérique
- L'adsorption modulée au vide (ou Vacuum Swing Adsorption VSA) où la phase d'adsorption se passe à la pression atmosphérique et la phase de régénération en tirant au vide.

Il est possible que la phase d'adsorption se passe à une pression supérieure à l'atmosphérique et la désorption sous vide. On parle de procédé VPSA (Vacuum Pressure Swing Adsorption).

Une modulation de température peut être aussi ajoutée au procédé PSA/VSA. Il s'agit des procédés PTSA et VTSA (Pressure Temperature Swing Adsorption et Vacuum Temperature Swing Adsorption).

Le procédé PSA/VSA est souvent utilisé pour la séparation fractionnée de mélanges gazeux. La régénération de la colonne devient nécessaire à cause de la saturation du lit d'adsorbant. Pour fonctionner de façon cyclique, il faut donc utiliser au moins deux colonnes en parallèle. Le cycle de base mis au point par Skarstrom est composé de 4 étapes élémentaires : en PSA, l'adsorption à haute pression, la dépressurisation, la désorption à la pression atmosphérique et la repressurisation ; en VSA, l'adsorption à la pression atmosphérique, la dépressurisation, la désorption sous vide et la repressurisation. La figure 1.7 représente le cycle de Skarstrom appliqué à un procédé VSA avec deux lits. (Ruthven *et al*, 1994)

La figure 1.7 montre que lors de la première étape, le premier lit est en phase d'adsorption car il est alimenté à la pression atmosphérique et le deuxième lit est en désorption sous vide. Pendant la deuxième étape, le lit 1 qui était en adsorption est dépressurisé et le lit 2 qui était en désorption est repressurisé généralement avec le produit non adsorbé (production sur la figure 1.7). Ces deux actions se passent à contre-courants. Ensuite, lors de la troisième étape, c'est la première colonne qui est en désorption et la deuxième est en phase d'adsorption. Enfin, les courants sont de nouveau inversés, la pression remonte à l'atmosphère dans le premier lit et elle chute dans le deuxième.

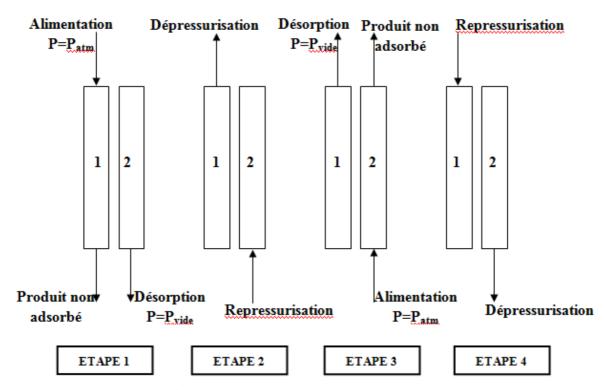


Figure 1.7 : Cycle de base de Skarstrom en VSA

Les procédés VSA et PSA ont subi de nombreuses évolutions depuis la mise au point du cycle de Skarstrom pour s'appliquer à de nombreuses opérations industrielles comme par exemple, la séparation des gaz de l'air ou la séparation des mélanges H₂/CO₂ (Mérel, 2008). Il s'agit du procédé d'adsorption le plus étudié pour le captage du CO₂. De nombreuses études ont été menées sur ce sujet. Le paragraphe suivant fait l'objet d'un descriptif de celles-ci.

2.2.2 Etat de l'art sur le captage du CO₂ par adsorption VSA

Les premières recherches sur le captage de CO₂ par adsorption PSA/VSA ont lieu au Japon et en Corée du Sud dans le secteur électrique au milieu des années 1990 (Chue *et al.*, 1995; Ishibashi *et al.*, 1996). Ils utilisaient des procédés à 2 lits avec des zéolites. L'ajout d'une modulation de température (procédé PTSA) facilitait la régénération et réduisait la consommation énergétique.

Na et al. (2001) utilisent un procédé expérimental VSA à 3 lits où des étapes d'égalisation de pression et de recyclage ont été ajoutées au cycle de Skarstrom (Tableau 1.1). Pendant que le premier lit subit les étapes de repressurisation (de 0,1 atm à 1,5 atm), adsorption (à 1,5 atm) et dépressurisation (de 1,5 atm à 0,1 atm), le deuxième lit et régénéré en recyclant du CO₂ produit et le troisième lit est régénéré sous vide. A la fin de cette étape, le premier et le troisième lit sont interconnectés afin d'égaliser les pressions. Cela permet au lit qui va passer en phase de désorption d'être déjà à une pression basse. L'adsorbant utilisé est du charbon actif et le mélange gazeux est constitué de CO₂-N₂-O₂ à 17-79-4%_{vol}. Les effets du débit d'alimentation, du recyclage et de la pression d'égalisation sont étudiés. Le produit est fortement concentré en CO₂ quand le temps d'adsorption et de recyclage du produit est

augmenté avec une égalisation des pressions parfaite. Ils obtiennent une pureté maximale de 99,8% mais avec un faible taux de captage de 34%.

Tableau 1.1 : Fonctionnement cycle VSA 3 lits de Na et al. (2001)

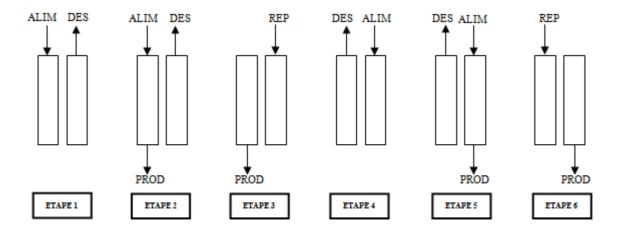
Lit 1	REP	AD	DEP	EGP	Recyclage du produit			Désorption sous vide		EGP	
Lit 2	Recyclage du produit			Déso	orption vide	sous	EGP	REP	AD	DEP	EGP
Lit 3	Désorption sous vide		EGP	REP	AD	DEP	EGP	Recyclage du produit			

(REP : repressurisation – AD : adsorption – DEP : dépressurisation – EGP : égalisation de pression)

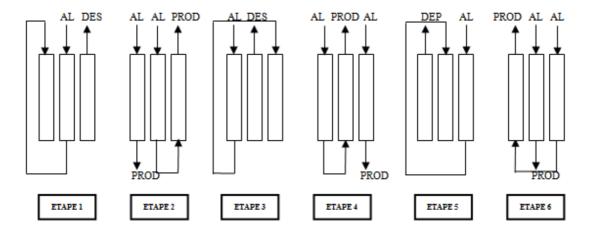
Chou et Chen (2004) ont comparé le fonctionnement en VSA de plusieurs configurations avec 2 et 3 lits.

Avec 2 lits, ils ont d'abord travaillé avec un cycle classique de Skarstrom à 4 étapes (Figure 1.7). Puis ils ont mis en place un cycle à 6 étapes représentées sur la figure 1.8. Dans la configuration classique la colonne en phase d'adsorption est ouverte en entrée et en sortie alors que pour le cycle à 6 étapes, l'entrée puis la sortie sont tour à tour fermées (sur la figure 1.8, étapes 1 et 3 pour le premier lit et étapes 4 et 6 pour le deuxième lit).

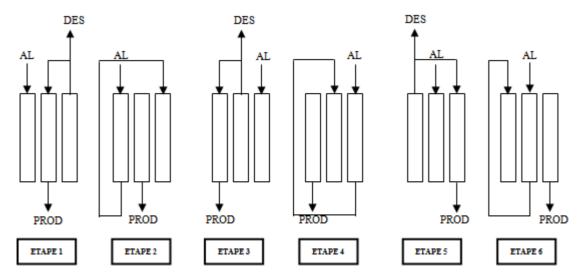
Pour le cycle avec 3 lits et 6 étapes, Chou et Chen (2004) ont travaillé avec les procédés A et B schématisés sur les figures 1.9 et 1.10.



ALIM : alimentation – PR : production – DES : désorption – REP : repressurisation **Figure 1.8** : Fonctionnement cycle VSA 2 lits 6 étapes de Chou et Chen (2004)



AL: alimentation – PROD: production – DES: désorption **Figure 1.9**: Procédé A à 3 lits de Chou et Chen (2004)



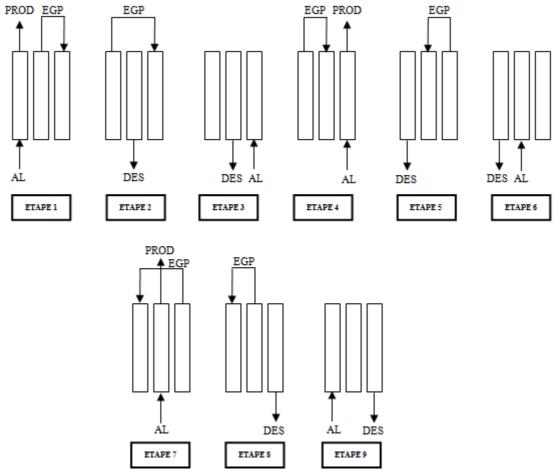
AL: alimentation – PROD: production – DES: désorption **Figure 1.10**: Procédé B à 3 lits de Chou et Chen (2004)

A la différence des procédés à 2 lits, ceux à 3 lits contiennent des phases de recyclage. Dans le procédé A, le recyclage se fait avec le débit de gaz qui n'a pas été capté dans la colonne lors de la phase d'adsorption. Il s'agit d'un faible recyclage. Pour le procédé B, le recyclage se fait à partir d'une partie du désorbat récupéré lors de la régénération sous vide qui a un débit important. L'intérêt est d'essayer d'améliorer la pureté en CO2 du désorbat.

L'adsorbant utilisé est une zéolite 13X. Le gaz d'alimentation est constitué de $20\%_{vol}$ de CO_2 et $80\%_{vol}$ de N_2 . Dans la configuration à 2 lits sans recyclage, ils obtiennent une pureté de 43% à 48% et un taux de récupération de 88% à 94%. Les résultats sont plus performants en terme de pureté dans la configuration à 3 lits avec un fort recyclage (procédé B): Chou et Chen obtiennent une pureté de 63% contre 58% avec un faible recyclage (procédé A). Mais le taux de récupération est meilleur dans la configuration à faible recyclage : 75% contre 70% avec un fort recyclage. Chou et Chen montrent que la configuration à 3 lits est plus performante que celle à 2 lits même si l'utilisation d'un recyclage important nécessite l'ajout d'un compresseur.

Les performances cycliques en VSA peuvent être améliorées en ajoutant des étapes d'égalisation de pression. Cette méthode permet de contrôler la pression à laquelle se trouve

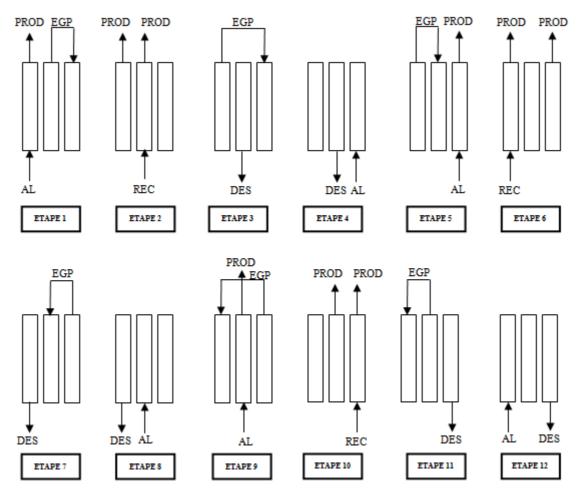
l'adsorbeur au début de la désorption. Par exemple, Xiao *et al.* (2008) ont étudié numériquement le fonctionnement d'un cycle VSA à 3 lits de zéolite 13X avec 9 étapes puis avec 12 étapes. Ces cycles contiennent plusieurs étapes d'égalisation des pressions. Des étapes de recyclage avec le gaz non adsorbé ont été ajoutées dans le procédé à 12 étapes. Les principes de fonctionnement de ces cycles sont représentés sur les figures 1.11 et 1.12. Le mélange à l'alimentation est composé de 12%_{vol} de CO₂ et 88%_{vol} de N₂ et est envoyé dans l'atmosphère à une pression légèrement supérieure à l'atmosphère : 1,2 bar.



AL : alimentation – PROD : production – DES : désorption – EGP : égalisation des pressions **Figure 1.11** : Procédé 3 lits-9 étapes de Xiao *et al* (2008)

Le procédé VSA à 9 étapes de Xiao *et al.* (2008) est constitué de quatre phases : l'adsorption, l'égalisation de pression, la désorption et la repressurisation. L'égalisation de pression se passe en connectant un lit sous pression à un lit sous vide. Elle remplace l'étape de dépressurisation de l'adsorbeur sous pression. En regardant la première colonne sur la figure 1.11, on voit que la première étape est la phase d'adsorption classique où le CO₂ est adsorbé et le gaz non capté (N₂ et traces de CO₂) se retrouve en sortie. Pendant ce temps, les deux autres adsorbeurs sont interconnectés : le deuxième termine sa dépressurisation et le troisième commence à être repressurisé. Lors de l'étape 2, le troisième lit continue d'être pressurisé mais cette fois-ci, c'est le premier lit qui est utilisé pour cela. Le deuxième lit se trouve en phase de désorption et le CO₂ est récupéré. Pendant la troisième étape, la désorption continue dans le deuxième adsorbeur et le troisième finit sa repressurisation avec l'alimentation (la sortie est fermée). Pendant ce temps-là, l'entrée et la sortie du premier lit sont fermées. La quatrième étape est similaire à la première sauf que c'est le troisième lit qui

est en phase d'adsorption et le premier est dépressurisé pour commencer la repressurisation du deuxième (égalisation des pressions). De même, l'étape 5 est similaire à l'étape 2 et l'étape 6 à la 3 avec un décalage des colonnes vers la droite. Les trois dernières étapes sont similaires aux précédentes en décalant encore le fonctionnement des lits vers la droite. Ce procédé a été modélisé pour étudier les effets des pressions initiales et finales de vide, de la durée de la désorption et de la température d'alimentation.



 $AL: a limentation-PROD: production-DES: désorption-EGP: \acute{e}galisation \ des \ pressions \\ REC: recyclage \ avec \ la \ production$

Figure 1.12 : Procédé 3 lits-12 étapes de Xiao et al (2008)

Le procédé à 12 étapes de Xiao *et al.* (2008) diffère du précédent par l'ajout d'une étape de purge à l'aide du gaz non adsorbé (recyclage sur la figure 1.12). Cette étape de purge qui se passe après l'égalisation de pression permet d'augmenter la pression partielle du CO₂ et d'expulser en sortie les traces de N₂ qui ont été adsorbées. Cela améliore donc la pureté en CO₂ du désorbat récupéré.

Des simulations, il ressort qu'une pureté de 95%_{vol} et un taux de captage supérieur à 70% peuvent être atteints avec une pression de vide inférieure à 30 mbar et une étape de purge de CO₂. Une pression de vide supérieure à 100 mbar entraine une diminution de la pureté et du taux de captage. Pour la zéolite 13X utilisée, la température optimale de fonctionnement se situe autour de 80°C. La pureté du CO₂ est de 95%_{vol} quand la pression au début de la phase de désorption est de 200 mbar (égalisation des pressions). La concentration n'est plus que de 82% quand la pression au début de la phase de désorption est de 1,2 bar. Cela fait ressortir l'importance de cette étape.

Zhang *et al.* (2008) ont utilisé un pilote constitué de 3 lits garnis de zéolite 13X. Ils le font d'abord fonctionner avec 6 étapes dont deux étapes d'égalisation des pressions. Ils travaillent ensuite avec un cycle en 9 étapes auquel deux étapes de repressurisation et une étape de purge avec le gaz non adsorbé ont été ajoutées. Le gaz à l'entrée du pilote est constitué de 12%_{vol} de CO₂. Ils obtiennent des puretés entre 90% et 95% et des taux de récupération de CO₂ compris entre 60% et 70% à une température comprise entre 40 et 50°C. La consommation énergétique déterminée par Zhang *et al.* est comprise entre 9.10⁻⁴ et 15.10⁻⁴ MJ_{el.}kg_{CO2,capté} (soit 6 à 10 kW_{el.}t_{CO2,capté} .j⁻¹). Cette valeur est très intéressante en comparant avec celles obtenues avec d'autres procédés VSA, en TSA ou avec l'absorption par la MEA car elle est bien plus faible (Mérel, 2008). Zhang *et al.* expliquent que cela est dû à la faible pression du courant gazeux durant l'adsorption (1,30 bar) et à un vide poussé (50 mbar). A partir de ces consommations énergétiques, Zhang *et al.*, ont déterminé un coût de captage entre 18 et 32 US\$.t_{CO2,évité}

Ces essais ont été complétés par le développement d'un modèle spécifique pour le captage du CO₂ en VSA (Zhang et Webley, 2008). Ils ont identifié les régimes et cycles optimaux afin d'obtenir les meilleures performances possibles. Pour cela, ils ont étudié l'influence de plusieurs paramètres dont la pression de vide, la concentration à l'alimentation, la température de fonctionnement, le débit de purge et la pression d'égalisation. Les simulations ont montré que la présence d'une étape de purge permettant d'enlever le N₂ adsorbé avant la désorption fait augmenter la pureté de 88,0 à 95,0%_{vol} soit un écart de 8,0% (les essais expérimentaux ont montré une augmentation de 11,1%). Par contre le taux de captage diminue légèrement numériquement (de 78,6% à 77,6% soit -1,3%) et plus fortement expérimentalement (de 77,6% à 66,9% soit -13,8%). En effet, du CO₂ est perdu lors de l'étape de purge car il est entrainé par le gaz vers la sortie. La consommation énergétique augmente de 0,55 à 0,77 MJ.kg_{CO2}⁻¹ soit de +39,1% avec le modèle alors qu'elle augmente de 23,5% avec le pilote de Zhang *et al.* (de 0,85 à 1,05 MJ.kg_{CO2}⁻¹). Ce besoin énergétique supplémentaire est lié à la diminution du taux de captage. D'après Zhang et Webley (2008), il faut ajuster la durée de l'adsorption pour palier à ces deux problèmes.

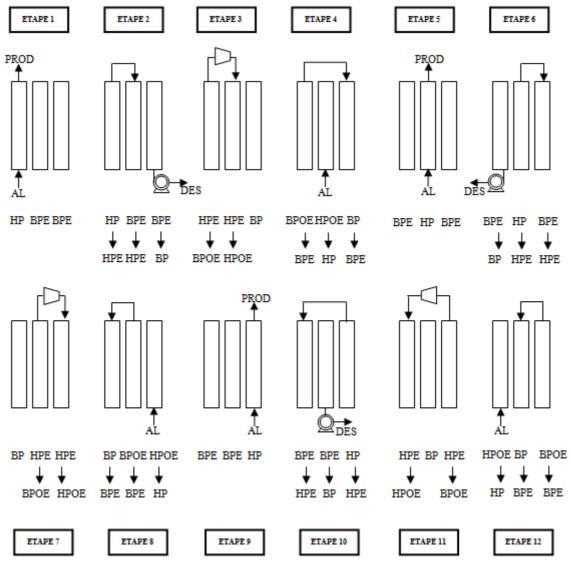
L'ajout d'une étape d'égalisation de pression à 50 mbar a permis de montrer que la pureté du désorbat augmente (de 88,5%_{vol} à 95,2%_{vol} soit +7,6%). En effet d'après Zhang et Webley (2008), pendant cette étape, le front de matière dans la colonne subissant la diminution de pression se déplace vers la sortie. Du gaz à faible concentration en CO₂ sort de la colonne et le gaz adsorbé restant se retrouve plus concentré. Par conséquent, lors de la phase de régénération qui suit, la pureté du désorbat récupéré est améliorée. Mais si trop de CO₂ s'échappe de la colonne qui se dépressurise le taux de captage est réduit. C'est le cas dans les travaux de Zhang *et al.* où il passe de 68,8% à 66,9% (soit -2,7%) lors des essais expérimentaux et de 78,1% à 77,6% (soit -0,6%) dans la simulation.

Les travaux de l'équipe de Zhang ont montré l'importance mais aussi les limites de l'ajout de purges et d'égalisations de pression sur les performances en VSA. Ils ont montré qu'une parfaite optimisation de ces options de fonctionnement peut permettre d'atteindre des performances optimales.

Delgado *et al.* (2011) ont utilisé un modèle mathématique pour étudier les performances d'un procédé VSA sans recyclage du CO₂ avec du charbon actif. Pour cela ils simulent le fonctionnement de 3 lits avec 12 étapes représenté sur la figure 1.13.

Dans un premier temps, un mélange CO_2/N_2 à 40-60°C est injecté à la pression atmosphérique, les deux autres lits sont fermés. La deuxième étape consiste à faire le vide dans le troisième lit et égaliser les pressions dans les deux autres lits en les connectant entre eux. Le CO_2 est récupéré dans le troisième lit qui en phase de désorption. En troisième étape,

un compresseur est mis en fonctionnement entre les deux premiers lits (étape « overequalization step »). La pression dans le premier lit diminue et celle dans le deuxième lit augmente jusqu'à ce que la différence de pression entre les deux lits atteigne une valeur voulue. Cette différence de pression est représenté par le degré « over equalization » (degree of over-equalization – DOE). Lors de la quatrième étape, le deuxième lit est pressurisé avec l'alimentation et le premier et le troisième lit sont connectés entre eux pour une égalisation de pression. Ensuite le deuxième lit reçoit le mélange CO_2/N_2 à traiter. Les autres étapes sont les mêmes que les quatre premières avec un décalage des lits vers la droite.



AL: alimentation – DES: désorbat – PROD: Production – HP: haute pression – BP: basse pression – HPE: haute pression d'égalisation – BPE: basse pression d'égalisation – HPOE: haute pression après égalisation – BPOE: basse pression après égalisation

Figure 1.13: Procédé 3 lits 12 étapes de Delgado et al (2011)

Delgado *et al.* (2011) étudient l'influence de la longueur du lit, de la pression de vide, du DOE, de la durée de la phase d'adsorption, de la concentration en alimentation et de la température de l'alimentation.

De leurs simulations, il apparaît que l'augmentation de la longueur du lit a un effet négatif sur la consommation énergétique, le taux de captage et la productivité à cause du renforcement de la perte de charge dans le lit. A cause du gradient de pression qui augmente

avec la longueur du lit, plus de CO₂ reste adsorbé lors de la phase d'extraction ce qui fait chuter le taux de captage et la productivité. L'énergie nécessaire à la régénération est aussi plus imortante. En effet, avec une alimentation composée de 13%_{vol} de CO₂ à 40°C, la consommation énergétique est de 0,41 MJ.kg_{CO2}⁻¹ quand le lit mesure 0,3 m et elle est de 0,50 MJ.kg_{CO2}⁻¹ avec une longueur d'adsorbeur de 1 m. La productivité est de 21,6 kg_{CO2}.m⁻³.h⁻¹ et 34,4 kg_{CO2}.m⁻³.h⁻¹ respectivement avec une longueur de lit de 1 m et 0,3 m. Le taux de captage diminue aussi légèrement en augmentant la longueur du lit (de 91,3% à 90,0% respectivement avec 0,3 m et 1 m soit -1,4%). Enfin la pureté du désorbat n'est pas influencée par ce paramètre, elle reste stable à 93,8%_{vol}.

Delgado et al ont fixé la longueur de la colonne à 0,3 m et se sont ensuite intéressés à la pression de vide et au DOE. Ils ont observé qu'une diminution de la pression de vide améliore le taux de captage et la productivité au détriment de la consommation énergétique. En effet, le taux de captage est de 96,9% avec une pression de vide de 10 mbar et chute à 85,0% à 30 mbar. La productivité volumique est de 34,4 kg_{CO2}.m⁻³.h⁻¹ et 30,4 kg_{CO2}.m⁻³.h⁻¹ respectivement à 10 mbar et 30 mbar. Par contre la consommation énergétique varie de 0,39 à 0,49 MJ.kg_{CO2}⁻¹ entre 30 et 10 mbar. D'après Delgado et al., l'augmentation du DOE induit une augmentation du taux de captage mais une diminution de la productivité et une augmentation de la consommation énergétique. Par exemple, quand la pression de vide est de 20 mbar, la concentration de CO₂ à l'alimentation de 13% vol et la température de 40°C; le taux de captage passe de 87,8% à 92,0% quand le DOE passe de 50 à 75. La productivité chute d'un tiers quand le DOE est augmenté d'un tiers (48,0 et 30,4 kg_{CO2}.m⁻³.h⁻¹ respectivement avec un DOE de 50 et 75) et la consommation énergétique varie de 0,36 à 0,44 MJ.kg_{CO2}⁻¹ pour la même évolution du DOE. Delagado et al. ont observé que la température en sortie du lit en dépressurisation augmente avec le DOE. Il y a donc plus de chaleur évacuée dans le lit en repressurisation quand le DOE devient important. Par conséquent sa température moyenne s'accroit. Ces effets thermiques tendent à rallonger la durée de la désorption ce qui a un effet négatif sur la productivité et la consommation énergétique.

Delgado *et al.* ont observé que si la durée de l'alimentation était allongée, la pureté du désorbat et la productivité étaient améliorées et la consommation énergétique légèrement réduite. Ces évolutions s'expliquent par l'utilisation d'une plus grande partie de la capacité d'adsorption du lit. Par contre, une plus grande quantité de CO₂ est perdue lors de la phase d'adsorption ce qui fait diminuer le taux de capture.

Enfin Delgado *et al.* ont observé que l'ensemble des performances est réduit quand la concentration en CO₂ à l'alimentation diminue. En effet, la quantité de CO₂ mise en jeu est moins importante ce qui signifie que moins de CO₂ est cyclé (diminution de la productivité et de la pureté) et plus d'énergie est nécessaire à la désorption (augmentation de la consommation énergétique). Les simulations montrent quand même qu'avec une composition à l'entrée en CO₂ de 5%_{vol}, on peut atteindre une pureté de 93,4%_{vol}, un taux de captage de 80,9% et une consommation énergétique de 0,66 MJ.kg_{CO2capté}-1 ce qui est intéressant si on compare avec le procédé d'absorption.

Ces travaux de Delgado *et al.* (2011) ont montré que la maîtrise de la phase d'égalisation de pression permettrait d'obtenir des performances optimales avec des productivités intéressantes.

Shen *et al.* (2011 et 2012) ont comparé expérimentalement et numériquement le fonctionnement du procédé VPSA avec des billes de charbon actif. Pour leur première étude (2011), ils ont travaillé avec un cycle classique de Skarstrom (pressurisation avec l'alimentation, adsorption, dépressurisation et purge avec du N₂). Le cycle de base fonctionne à 30°C avec un débit d'alimentation de 2 NL.min⁻¹ avec de 15% de CO₂ dilué dans du N₂. La

pression lors de l'absorption est de 1,3125 bar et celle lors de la désorption sous vide est de 100 mbar. Le débit de purge de N₂ est fixé pour toute l'étude à 0,15 NL.min⁻¹, la durée de l'adsorption à 360 s et celle de la purge est de 60 s. Lors de chaque essai, un paramètre est modifié pour voir son influence sur les performances.

Quand le débit d'alimentation évolue de 1 à 3 NL.min⁻¹, la pureté du désorbat évolue de 43,6% à 50,4% et la productivité de 56,7 à 76,2 kg_{CO2}.m⁻³.h⁻¹. Comme la durée de l'adsorption est inchangée (360 s), la quantité de CO₂ cyclée est plus importante en augmentant le débit d'alimentation. Cela provoque une réduction du taux de captage (de 85,0% à 40,7%) car du CO₂ est perdu pendant la phase d'adsorption.

Une augmentation de la concentration de CO_2 en alimentation de 15% à 50% améliore les performances (pureté de 48,5% à 90,0% ; taux de captage de 55,4% à 57,8% et productivité de 71,0 kg $_{CO2}$.m $^{-3}$.h $^{-1}$ à 200,9 kg $_{CO2}$.m $^{-3}$.h $^{-1}$). Ces concentrations en alimentation ne correspondent pas à celle des fumées des centrales actuelles mais ce résultat peut être intéressant pour le captage en pré-combustion.

La pression lors de la phase d'adsorption dans un procédé VPSA est importante car elle a un effet sur la consommation énergétique. En effet, plus la pression au début de la dépressurisation est importante et plus il faut d'énergie pour atteindre la pression de vide. Shen *et al.* (2011) ont montré que les performances sont considérablement meilleures quand la pression lors de l'adsorption augmente : quand elle passe de 1,31325 à 3,2424 bar, la pureté évolue de 48,6 à 93,7%, le taux de captage de 55,4 à 96,2% et la productivité de 71,0 à 104,8 kg_{CO2}.m⁻³.h⁻¹. Une augmentation de la pression permet de cycler plus de CO₂ ce qui va améliorer la productivité (durée des phases d'adsorption et de désorption fixées) et la pureté.

Si la température évolue de 30°C à 60°C, le taux de captage et la productivité chutent et la pureté du désorbat reste constante (la pureté reste stable aux environs de 48%, le taux de captage évolue de 55,4 à 41,8% et la productivité de 71,0 à 57,2 kg_{CO2}.m⁻³.h⁻¹. La diminution de la productivité et du taux de captage est due à la chute de la capacité d'adsorption quand la température devient plus grande.

Enfin, Shen *et al.* (2011) ont montré que quand la pression de vide est abaissée (de 100 à 30 mbar), la pureté et le taux de captage du CO₂ sont meilleurs au détriment de la productivité. La pureté passe de 48,6% à 54,1%, le taux de capture évolue de 55,4% à 69,1% et la productivité de 71,0 kg_{CO2}.m⁻³.h⁻¹ à 66,7 kg_{CO2}.m⁻³.h⁻¹. En effet, la durée de la dépressurisation est plus longue quand la pression à atteindre est plus basse ce qui a un effet négatif sur la productivité.

Ce travail expérimental a surtout souligné qu'il était difficile d'atteindre des puretés, productivités et taux de captage performants en même temps avec les billes de charbon actif. Cela est dû à la moins bonne capacité d'adsorption de ces solides en comparaison avec les zéolites.

Pour essayer de contrer ce problème, Shen *et al.* ont pensé dans leur deuxième publication (2012) que faire fonctionner le procédé VPSA en deux étages peut être une solution. Ils ont d'abord simulé expérimentalement cet étage en alimentant leur adsorbeur avec des courants gazeux ayant une concentration variant entre 40 et 60%. La température est de 30°C, la pression d'adsorption est de 2,0265 bar, la pression de vide de 100 mbar et le débit de purge de 1 NL.min⁻¹.Ils réussissent à obtenir des puretés finales entre 85,0 et 94,1%, le taux de captage variant de 86,0 à 94,4% et la productivité se situant entre 136,9 et 169,3 kg_{CO2}.m⁻³.h⁻¹. Shen *et al.* (2012) ont ensuite dimensionné et simulé le fonctionnement d'un procédé VPSA à deux étages. Le premier étage est un cycle de Skarstrom classique à deux lits et le deuxième étage est un cycle à deux adsorbeurs incluant une égalisation de pressions. Un schéma du procédé est représenté sur la figure 1.14.

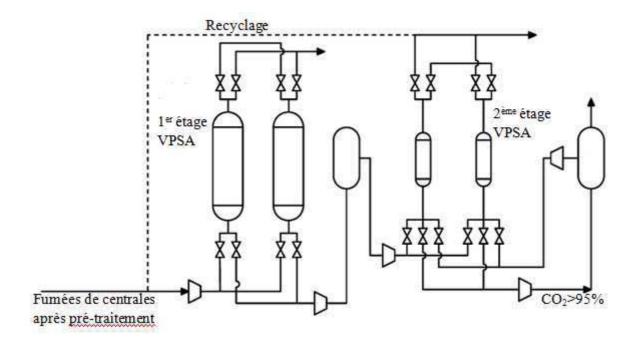


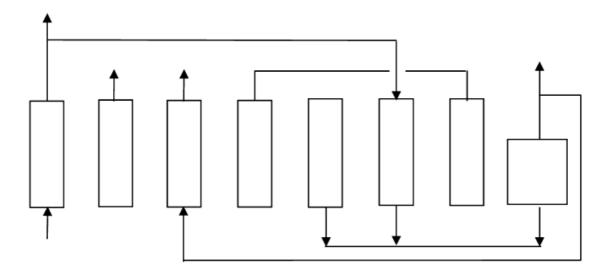
Figure 1.14 : Procédé VPSA à 2 étages de Shen et al (2012)

Leurs simulations ont montré que deux étages permettent d'obtenir des puretés satisfaisant les contraintes de transport du CO_2 : elles varient de 85,3 à 96,8%. Mais le taux de captage a tendance à être moins intéressant dans la mesure où du CO_2 est perdu lors des étapes d'adsorption des deux étages. Shen *et al.* suggèrent de recycler une partie du produit issu de la phase d'adsorption du deuxième étage vers l'alimentation du premier étage (pointillés sur la figure 1.14). Les pertes de CO_2 et la durée nécessaire pour faire fonctionner deux cycles entrainent une diminution de la productivité par rapport au procédé décrit dans la première publication (Shen *et al.*, 2011). La productivité évolue de 25,6 à 41,1 kg $_{CO2}$ ·m $^{-3}$ ·h $^{-1}$ soit une diminution de moitié. Enfin, la consommation énergétique de ce procédé varie de 0,73 à 0,91 MJ.kg $_{CO2}^{-1}$, ce qui est comparable avec de nombreux cas de la littérature.

Dantas *et al.* (2011) ont comparé des résultats expérimentaux et numériques pour un VSA avec de la zéolite 13X. Le courant gazeux est constitué de 15%_{vol} de CO₂ et le reste de N₂. Deux températures de fonctionnement sont étudiées : 50°C et 100°C. Pour leurs essais expérimentaux, ils utilisent un lit unique leur permettant de fonctionner avec un cycle classique de Skarstrom. Il est constitué d'une phase de pressurisation à 1,3 bar, d'une phase d'adsorption, d'une phase de désorption à contre-courants et enfin une phase de purge à l'azote (débit : 0,5 L.min⁻¹). La pureté augmente avec la température (de 33,3% à 50°C à 36,8% à 100°C). Elle est aussi améliorée quand la durée de la phase d'adsorption est augmentée (26,8% pour 100 s d'adsorption et 33,3% pour 120 s à 50°C). Par contre la pureté chute quand la durée de la phase de purge augmente ce qui est normal puisque la purge provoque une dilution du désorbat. L'évolution du taux de captage du CO₂ est inverse à celle de la pureté : il diminue quand on augmente la température de 50°C à 100°C (91,8% à 90,0% pour une durée d'adsorption de 120 s) et la durée d'adsorption de 100 s à 120 s (de 93,7% à 91,8% à 50°C) mais il augmente quand on augmente la durée de la purge.

Liu *et al.* (2012) ont utilisé un pilote constitué de trois lits rempli de zéolite 5A. Le gaz envoyé dans ce pilote est constitué de 15,0%_{vol} de CO₂, 76,5%_{vol} de N₂ et 8,5%_{vol} d'O₂. Le débit d'alimentation évolue entre 533 et 767 NL.min⁻¹ (32,1 à 45,9 Nm³.h¹), le débit de désorbat recyclé est de 25 NL.min⁻¹ et celui de la purge d'inerte varie de 20 à 35 NL.min⁻¹. Le

cycle testé est constitué de sept étapes : une pressurisation+adsorption à 1,2 bar, une première dépressurisation, une étape de régénération à l'aide d'un recyclage d'une partie du désorbat (gaz concentré en CO₂), une autre étape de dépressurisation grâce à une égalisation de pression, une étape de désorption permettant de récupérer une première partie de l'adsorbat, une purge à basse pression avec le gaz inerte et enfin une repressurisation via l'égalisation de pression. Ce cycle est présenté sur la figure 1.15.



	10	180	60	10	10	180	60	10	10	180	60	10
Lit 1	PRES+ADS			DEP	RI	EC	EQP	DI	ES	PUR	EQP	
Lit 2	Dl	ES	PUR	EQP	PRES+ADS			DEP	RI	EQP		
Lit 3	DEP	RI	EC	EQP	DES PUR EQ		EQP		PRES+ADS		·	

PRES: pressurisation – ADS: adsorption – DEP: dépressurisation – PUR: purge avec le gaz inerte – EQP: égalisation de pression – DES: désorption – REC: recyclage avec le désorbat

Figure 1.15 : Procédé VPSA trois lits-sept étapes de Liu et al (2012)

Avec ce procédé VPSA à trois lits et sept étapes, Liu *et al.* récupèrent 86 à 91% du CO₂ à une pureté allant de 71%_{vol} à 81%_{vol}. Une augmentation du débit d'alimentation induit une augmentation de la pureté mais une diminution du taux de captage due à des pertes plus importantes lors de la phase d'adsorption. Quand le débit d'alimentation croit, le front de matière se déplace plus loin dans le lit d'adsorbant, ce qui pousse le N₂ et l'O₂ restant vers la sortie. La pureté va donc être meilleure. Liu *et al.* trouvent aussi une consommation énergétique variant de 2,37 à 3,12 MJ.kg_{CO2}⁻¹ pour un débit d'alimentation décroissant de 767 à 533 NL.min⁻¹. Il est intéressant de remarquer que Liu *et al.* obtiennent avec leur modèle des valeurs allant de 0,535 à 0,562 MJ.kg_{CO2}⁻¹. Ils expliquent que c'est en fait l'énergie minimum nécessaire pour la dépressurisation, les étapes de purges et de recyclage et pour la repressurisation. Des facteurs correctifs relatifs aux appareils (pompe à vide, ventilateur) sont à appliquer.

Les équipes sino-portugaises ont aussi étudié avec leur modèle plusieurs configurations à 2; 3 et 4 lits (Liu *et al.*, 2011). Ils y ont incorporé des étapes de recyclage, d'égalisation de pression et de purge. Leur gaz d'alimentation est composé de 15% de CO₂ et 85% de N₂ et l'adsorbant utilisé est la zéolite 5A. Ils ont montré qu'une étape de recyclage est nécessaire pour dépasser une pureté de 50% et qu'il n'était pas possible de dépasser 77% avec un seul

étage. Avec un procédé à 3 lits et 2 étages, ils peuvent obtenir une pureté de 96% avec une productivité de 10,73 kg_{CO2}.m⁻³.h⁻¹ et une consommation énergétique de 0,6457 MJ.kg_{CO2}⁻¹.

La plupart des études ont été réalisées avec des gaz constitué uniquement de CO_2 et de N_2 (ou air). Il est donc supposé que l'eau et les traces de SO_x et NO_x ont été enlevées par des prétraitements divers. Quelques études ont été réalisées avec des gaz humides et en présence des impuretés.

Li *et al.* (2008) travaillent avec une zéolite 13X et un gaz contenant 12%_{vol} de CO₂ et 95% d'humidité relative à 30°C. Ils utilisent un dispositif expérimental constitué d'un adsorbeur et d'un système d'humidification du gaz et fonctionnant en VSA (cycle adsorption – désorption – repressurisation). L'adsorption d'un mélange CO₂/H₂O/N₂ montre un effet significatif de l'eau sur la capacité d'adsorption de la zéolite. Il a été observé qu'un front d'eau se stabilise dans le lit ce qui modifie le profil thermique et en conséquence les performances. En effet, le taux de récupération passe de 78,5% à 60,4% et la productivité chute de 22% : elle passe de 183,9 à 144,2 kg_{CO2}.m⁻³.h⁻¹. En ce qui concerne l'eau, elle est récupérée dans le désorbat en totalité et constitue 27% de celui-ci.

Pour résoudre ce problème de co-adsorption de l'eau et du CO₂, Li *et al* ont pensé charger un tiers de leur adsorbeur avec de l'alumine CDX destinée à capter l'eau et le reste avec de la zéolite 13X (Li *et al.*, 2009). Le gaz d'alimentation contient 10-11%_{vol} de CO₂ et 3,4% d'eau à 30°C. Le cycle est un VSA à trois étapes comme lors de l'étude précédente. Les profils thermiques le long de la colonne ont montré que l'eau était principalement adsorbée dans l'alumine et le CO₂ dans la zéolite. Le désorbat récupéré en VSA contient 76,9% du CO₂ introduit et a une pureté de 67%. Cette étude a montré le potentiel des lits multi-couches pour capter l'ensemble des constituants des fumées de centrale.

L'équipe australienne a continué ses recherches sur les lits remplis de plusieurs adsorbants pour le captage du CO₂ et des impuretés (Zhang et al., 2009). Ils ont étudié l'influence des lits avec plusieurs adsorbants pour la capture des impuretés présentes dans les fumées des cheminées de centrale : H₂O, SO_x et NO_x. Les adsorbants utilisés sont l'alumine CDX et la zéolite 13X. Dans un premier temps, un gaz humide composé de 13% vol de CO2 dans de l'azote est testé. Le front d'eau peut être contenu en utilisant un lit avec de l'alumine CDX et de la zéolite 13X à condition que sa teneur dans le gaz d'alimentation reste raisonnable. Une pureté en CO₂ aux alentours de 70% vol peut être alors obtenue. Une désorption VSA avec une pression de vide inférieure à 30 mbar est nécessaire pour obtenir une bonne pureté et un bon taux de récupération. Ensuite, des tests ont été effectués avec un gaz constitué de SO₂, de NO, de CO₂, de H₂O, de N₂ et d'O₂. Le SO₂ s'adsorbe très rapidement et se désorbe lentement dans l'alumine CDX et la zéolite 13X. La désorption lente du SO₂ est due à l'adsorption chimique dont il est l'objet. NO et O₂ s'adsorbent lentement et se désorbent plus facilement. De nombreuses études doivent être effectuées pour comprendre les mécanismes de coadsorption et les interactions qui ont lieu entre toutes ces impuretés. Cet axe de recherche est important car il permettrait de traiter directement les gaz en sortie de cheminée de centrale. Il n'y aurait pas besoin d'enlever tous les composés azotés et sulfurés ni besoin de sécher le gaz, ce qui pourrait réduire le coût du captage.

Xu *et al.* (2011) ont conduit un travail expérimental dans lequel ils ont étudié l'effet de l'humidité sur le captage du CO₂ en VSA. Ils travaillent avec un courant gazeux composé de 12%_{vol} de CO₂ et 7,2%_{vol} d'H₂O. Les expériences sont effectuées avec la même colonne que Li *et al.* (2008) mais cette fois-ci remplie de charbon actif hydrophobe. Il apparaît que la

présence de vapeur d'eau dans le courant gazeux n'affecte que très peu l'adsorption du CO₂. La vapeur et le CO₂ peuvent être facilement désorbés du charbon actif à un vide important et en une faible durée. Cela est intéressant car la productivité peut être améliorée et la consommation énergétique est réduite. La pureté en CO₂ atteinte est de 44% et le taux de captage est supérieur à 80%.

Les principaux résultats obtenus en VSA sont reportés dans le tableau 1.2.

Tableau 1.2 : Récapitulatif des principaux résultats des études en VSA cités précédemment

Etude	Adsorbant	Température (°C)	Concentration CO ₂ alimentation (% _{vol})	Pureté CO ₂ (% _{vol})	Taux de captage (% _{CO2})	Productivité volumique (kg _{CO2} .m ⁻³ ads.h ⁻¹)	Consommation énergétique (MJ.kg _{CO2} ⁻¹)
Na et al. (2001)	Charbon actif	15-55	17	99.8	34	X	X
Chou et Chen (2004)	Zéolite 13X	X	20	58-63	70-75	Х	X
Li <i>et al.</i> (2008)	Zéolite 13X	30	12	X	60.4-78.5	144.2-183.9	X
Xiao et al. (2008)	Zéolite 13X	80	12	82-95	70	X	X
Zhang et al. (2008)	Zéolite 13X	40-50	12	90-95	60-70	X	0.34-0.86
Zhang et Webley (2008)	Zéolite 13X	40	12	88-95	66.9-78.6	X	0.55-1.05
Li et al. (2009)	Alumine CDX / Zéolite 13X	30	11	67	76.9	X	X
Zhang <i>et al.</i> (2009)	Alumine CDX / Zéolite 13X	30	13	70	X	Х	X
Dantas <i>et al.</i> (2011)	Zéolite 13X	50-100	15	33.3-36.8	90-93.7	X	X
Delgado et al. (2011)	Charbon actif	40-60	13	85-96.9	80.9-92.0	21.6-48.0	0.39-0.66
Liu <i>et al</i> . (2011)	Zéolite 5A	25	15	96	X	10.7	0.65
Shen <i>et al</i> . (2011)	Charbon actif	30	15	43.6-63.0	40.7-96.1	56.7-104.8	X
Xu et al. (2011)	Charbon actif	30	12	43	80	X	X
Shen <i>et al</i> . (2012)	Charbon actif	30	15	85.3-96.8	86-94.4	25.6-41.1	0.73-0.91
Liu et al. (2012)	Zéolite 5A	25	15	71-81	85-91	X	2.37-3.12

A la vue des résultats présentés dans le tableau 1.2, il n'est pas toujours facile de savoir pourquoi un cycle particulier est plus performant qu'un autre ; excepté lorsque c'est évident comme lors de l'absence de recyclage ou de l'utilisation d'un cycle de Skarstrom classique à 4 étapes pour concentrer le CO₂. Mais dans certains cas, certains facteurs permettent d'obtenir de meilleurs résultats même sans recyclage ou avec un faible recyclage. Ces facteurs (taille de lit, durées des cycles, capacité de l'adsorbant pour le CO₂, etc.) sont tous interdépendants, ce qui rend la compréhension et l'interprétation des résultats difficile.

L'ensemble des résultats exposés dans le tableau 1.2 montre qu'il est compliqué d'obtenir en même temps une pureté suffisante pour le transport du CO₂, un bon taux de captage, une productivité satisfaisante et une consommation énergétique faible.

En résumé, le procédé VSA est de loin le plus répandu pour le captage de CO_2 par adsorption. De nombreuses études ont porté sur ce procédé. Plusieurs options techniques ont été mises en place : égalisation de pression, recyclage avec le CO_2 produit, purge de N_2 . Les

trois principaux adsorbants utilisés sont les zéolites 13X et 5A et les charbons actifs, ce sont les solides commerciaux les plus accessibles et les moins chers. Les résultats obtenus dans plusieurs études ont montré que le captage de CO₂ par adsorption VSA est prometteur du point de vue des puretés (jusqu'à 99,8%) et taux de captage (jusqu'à 96,1%) obtenus. Mais des recherches plus approfondies sur les structures des adsorbants doivent être encore effectuées pour atteindre les puretés et taux de captage obtenus avec le procédé d'absorption avec la MEA. Le point intéressant concerne la consommation énergétique pour la régénération des adsorbants qui tend à être inférieure (jusqu'à 0,34 MJ.kg_{CO2}-1) à celle pour régénérer la MEA (3,7 MJ.kg_{CO2}-1). Le problème de la co-adsorption de l'eau et des impuretés doit aussi être souligné. Il faudrait donc concevoir des adsorbants qui captent uniquement le CO₂ et qui aient des performances aussi intéressantes que les zéolites. De nombreuses études sont en cours ou ont été réalisées pour trouver le matériau qui allie à la fois bonne capacité d'adsorption et non adsorption des impuretés. Ces études sont présentées dans la partie suivante.

3. Adsorbants

Les adsorbants sont des solides microporeux ayant des surfaces par unité de masse importantes (de 100 m².g¹ à 1000 m².g¹) afin de maximiser la capacité d'adsorption. En effet la surface interne de l'adsorbant détermine la capacité d'adsorption. Les pores des adsorbants sont classés selon leur diamètre selon la norme IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) en macropores (d > 50 nm), mésopores (2 nm < d < 50 nm) et micropores (d < 2 nm) (Yang, 1997). Il existe une grande variété d'adsorbants, de nature carbonée ou inorganique, avec leurs propres caractéristiques chimiques et structurelles. Le choix de l'adsorbant se fait en fonction de l'adsorbat et/ou du type d'opération désirée. Il repose sur plusieurs critères (Samanta *et al.*, 2011) :

- La capacité d'adsorption en CO₂: pour être compétitif avec le procédé d'absorption avec la MEA, elle doit être comprise entre 130 et 170 g.kg_{ads}⁻¹ (Gray *et al.*, 2008)
- La sélectivité du CO₂ par rapport aux autres composés adsorbés. Ce critère a un impact direct sur la pureté du désorbat récupéré.
- Les cinétiques d'adsorption et de désorption : elles doivent être rapides. Elles contrôlent la durée des cycles et par conséquent sont liées à la productivité de l'adsorbant.
- La stabilité chimique et la tolérance aux impuretés : les adsorbants pour le captage de CO₂ doivent être stables dans l'environnement oxydant des fumées. Ils doivent supporter la présence des composés azotés et soufrés.
- La chaleur d'adsorption : il faut qu'elle soit le plus basse possible. Elle est généralement comprise entre 25 et 50 kJ.mol⁻¹ en physisorption et 60 et 90 kJ.mol⁻¹ en chimisorption.
- La régénérabilité : les adsorbants doivent être facilement régénérables pour maintenir de bonnes capacités d'adsorption.
- Le coût : bien sûr, l'adsorbant ne doit pas être cher. D'après Tarka *et al.* (2006), son prix navigue entre 5 et 15 \$.kg_{ads}⁻¹ selon l'adsorbant et le procédé.

Les adsorbants utilisés pour le captage de CO₂ peuvent être divisés en deux groupes. Les adsorbants physiques vont piéger le CO₂ par physisorption et les adsorbants chimiques agissent par chimisorption. Chacun d'eux sont traités dans les paragraphes suivants.

3.1 Adsorbants physiques

Avec les adsorbants physiques, le CO₂ est capté au moyen du phénomène de la physisorption. Il est basé sur les forces intermoléculaires faibles entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant. La physisorption est faiblement énergétique, rapide et réversible. Ce phénomène est la conséquence des différentes interactions physiques entre l'adsorbant et l'adsorbat : les forces de Van der Waals et les interactions électrostatiques.

Les interactions de Van der Waals sont dues aux interactions dipolaires induites et permanentes entre les molécules. Ces forces agissent sur des distances inter-moléculaires relativement grandes. A courte distance, lorsqu'une molécule d'adsorbat se rapproche de la surface de l'adsorbant, les nuages électroniques des deux molécules interagissent. Cela provoque une force de répulsion (Ruthven, 1984).

Les forces électrostatiques ne s'exercent que quand l'adsorbant possède une structure ionique (comme les zéolites). Le champ électrique est important près de la surface de l'adsorbant. En conséquence, des forces de polarisation et des interactions des champs dipolaires et quadripolaires interviennent lors de l'adsorption.

Il existe de nombreux adsorbants physiques susceptibles de capter du CO₂. Ils peuvent avoir une structure cristalline ou amorphe. Les premiers ont des structures d'atomes et de pores rangées de façon ordonnée (zéolites et metal organic frameworks) tandis que les autres ont une structure désordonnée (charbons actifs, tamis moléculaires carbonés).

3.1.1 Charbon actif

Le charbon actif a une structure microporeuse composée de cristaux de graphites associés dans des directions aléatoires. Il est fabriqué par décomposition thermique et activation de matériaux carbonés. Sa surface est non polaire ce qui lui permet de capter les composés organiques et non polaires par rapport aux composés polaires comme l'eau. Il est donc intéressant pour des environnements humides.

Les charbons actifs sont utilisés comme adsorbants dans de nombreux domaines de l'industrie (purification des gaz, traitement des eaux, etc.) car ils sont disponibles à bas prix. Pour le captage du CO₂, les charbons actifs ont été utilisés dès le milieu des années 1990 (Chue *et al.*, 1995). De nombreuses études ont montré que la capacité d'adsorption était basse en comparaison avec les zéolites à basse pression, c'est à dire dans les conditions d'un cycle VSA (Siriwardane *et al.*, 2001). Les capacités d'adsorption du CO₂ déterminées lors de ces études varient de 5 à 33 g.kg_{ads}-1 à partir d'un courant gazeux constitué de 15% de CO₂. Maroto-Valer *et al.* (2005) obtiennent une capacité d'adsorption de 66 g.kg_{ads}-1 avec un charbon actif conçu à partir d'anthracite. Radosz *et al.* ont montré que de bonnes performances pouvaient être obtenues avec un procédé à échelle pilote utilisant des charbons actifs : un désorbat avec une pureté de 90% et un taux de captage de 90%. De nombreuses autres études font apparaître l'utilisation du charbon actif pour le captage de CO₂ en PSA/VSA (Shen *et al.*, 2011 et 2012 ; Delgado *et al.*, 2011 ; Xu *et al.*, 2011).

De manière générale, le charbon actif présente l'avantage d'être hydrophobe et pas cher. De plus, comme l'énergie de liaison adsorbat/adsorbant est faible par rapport à d'autres adsorbants, l'énergie nécessaire à la désorption est basse. Un autre avantage est la cinétique

d'adsorption rapide. Cependant, à cause de sa large distribution de taille de pores, la sélectivité reste basse ce qui altère la pureté en CO₂ du désorbat récupéré (Samanta *et al.*, 2011 ; Hedin *et al.*, 2013).

3.1.2 Tamis moléculaires carbonés

Les tamis moléculaires carbonés (Carbon Molecular Sieves CMSs) sont des matériaux carbonés ayant une structure microporeuse. Ils ont la spécificité d'avoir une capacité d'adsorption sélective d'un composé parmi d'autres dans un mélange. Quand un mélange composé de molécules de taille différente est adsorbé, le tamis moléculaire sépare les molécules en fonction de leur taille. Seules celles qui sont plus petites que les pores sont adsorbées. Les CMSs sont conçus à partir de composés carbonés comme la cellulose, les charbons, les fibres de carbone ou les résines. (Wahby *et al.*, 2012). Deux méthodes de fabrications existent. La première se base sur la pyrolyse d'un composé carboné et l'autre sur la modification de la structure des pores existante par la technique de la déposition en phase vapeur (Carbon Vapor Deposition – CVD). En pratique, les tamis moléculaires carbonés commerciaux sont produits par déposition du carbone issu de la pyrolyse sur les pores du matériau initial. Les CMSs sont utilisés dans l'industrie pour la séparation du N₂ et de l'O₂ de l'air, pour la séparation d'hydrocarbures et la séparation du CO₂ d'autres constituants (Hedin *et al.*, 2013).

En ce qui concerne le captage du CO₂, Bikshapathi *et al.* (2011) ont étudié le perçage avec des CMSs fabriquées à partir de fibre de carbone. Ils ont fait varier dans de l'air la composition de CO₂ de 500 à 5000 ppm. A ces très faibles concentrations, ils obtiennent néanmoins une capacité d'adsorption variant de 0,88 à 10 g.kg_{ads}⁻¹. Cela montre la capacité de cet adsorbant à récupérer du CO₂ très dilué dans un gaz (sélectivité importante).

Dans leurs travaux, Wahby *et al.* (2011) ont étudié les capacités et les chaleurs d'adsorption du CO₂ par des tamis moléculaires fabriqués à partir de différents composés carbonés. La capacité d'adsorption varie de 130 à 200 g.kg_{ads}-1 à 0°C, de 49 à 80 g.kg_{ads}-1 à 25°C et de 35 à 55 g.kg_{ads}-1 à 50°C. La chaleur d'adsorption évolue de 10 à 25 kJ.mol⁻¹ selon le matériau carboné de base utilisé. Les performances de ces adsorbants semblent être prometteuses en particulier à basse température. Les chaleurs d'adsorption sont basses pour des adsorbants physiques.

3.1.3 Zéolites

Les zéolites sont des cristaux micro-poreux d'aluminosilicates de formule générale :

$$M_x[(AlO_2)_x (SiO_2)_y]^T$$
, z H_2O

où x, y et z dépendent du type de zéolite et de la valence du ou des cations M.

Le cation M compense la charge négative due à la présence d'aluminium. C'est en général un élément alcalin ou alcalino-terreux comme Li⁺, Na⁺, Mg²⁺, K⁺ et Ca⁺. Il est possible qu'un proton H⁺ remplace ce cation. L'eau est ainsi éliminée par déshydratation.

La structure primaire d'une zéolite est un réseau ordonné de tétraèdres de SiO₄ et AlO₄. La réunion d'atomes d'oxygène permet de former une structure secondaire en forme de cubes ou

d'octaèdres. L'assemblage de ces unités secondaires permet d'obtenir la structure cristalline finale régulière. La taille des pores est déterminée par cette structure et non par la préparation comme pour les adsorbents carbonés. La structure poreuse est donc régulière au contraire des autres solides qui ont une distribution de la taille des pores.

D'après Ruthven (1984), les zéolites sont classées en quatre catégories : les zéolites de type A, de type X et Y, de type mordenite et de type pentasil. Les deux premières catégories sont présentées sur la figure 1.16. On voit que pour la zéolite A, ce sont quatre structures secondaires qui sont liées sur le même plan alors que pour les zéolites X et Y, on a 6 structures.

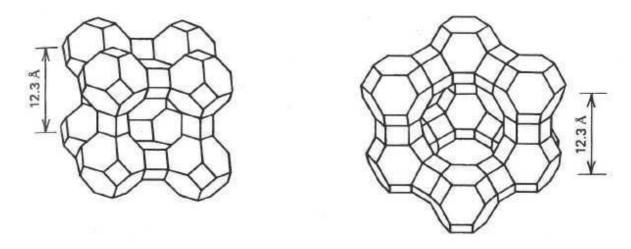


Figure 1.16 : Représentation schématique de la zéolite A et des zéolites X et Y (Ruthven, 1984)

Les zéolites du même type ont des propriétés de base communes mais diffèrent de quelques spécificités : cations, taille des pores, etc. Par exemple, les cations K⁺, Na⁺ et Ca⁺ sont utilisés respectivement pour les zéolites 3A, 4A et 5A. Certains cations peuvent servir pour des zéolites de type différent : Na⁺ est le cation de la zéolite 4A et de la 13X.

Les zéolites sont des solides ayant une forte capacité d'adsorption du CO₂ car ce sont des composés polaires. Cette propriété rend la zéolite hydrophile, ce qui est un inconvénient majeur lors du captage du CO₂ issu de fumées humides.

Dans le domaine du captage du CO₂, la zéolite 13X (ou NaX) est l'adsorbant le plus utilisé. Le ratio Si/Al est de 1,3. La sélection du CO₂ sur le N₂ s'opère par des mécanismes d'équilibre. Le CO₂ est physisorbé sur la zéolite et à très basse pression partielle, le CO₂ est chimisorbé (Hedin *et al.*, 2013). Il a été démontré dans de nombreuses études que la zéolite 13X a une meilleure capacité d'adsorption que la plupart des charbons actifs à basses pressions (dans les conditions de fonctionnement du cycle VSA) (Zhang *et al.*, 2010).

La nature hydrophile de la zéolite 13X reste le problème principal lors du captage de CO_2 issu des fumées. De petites quantités d'eau peuvent réduire considérablement la capacité d'adsorption (Brandani et Ruthven, 2004; Wang et LeVan, 2010).

Les études à échelle pilote en VSA avec les zéolites 13X sont très nombreuses. Quelques unes ont été présentées dans la deuxième partie de ce chapitre.

La zéolite Y diffère de la zéolite X par le ratio Si/Al qui varie de 2 à 3. Elle est moins utilisée pour le captage du CO₂.

Les zéolites A sont aussi beaucoup utilisées pour le captage du CO₂. Des études en VSA avec des pilotes ont été effectuées et sont présentées dans la deuxième partie de ce chapitre.

Certaines zéolites peuvent être hydrophobes. Pour cela, il faut que la quantité de silice soit beaucoup plus importante que celle d'aluminium. Par exemple Yang *et al.* (2010) utilisent une zéolite avec un ratio Si/Al de 7,4. Ils comparent la capacité d'adsorption du CO₂ de plusieurs zéolites avec des cations différents. Ils ont conclu que les ions K⁺ et Na⁺ permettent d'avoir les meilleures capacités d'adsorption (respectivement 71 et 48 g.kg_{ads}⁻¹) que des ions comme Li⁺ ou Ba²⁺ à 25°C. D'autres zéolites hydrophobes sont à l'étude. Les résultats sont attendus prochainement.

3.1.4 Metal Organic Frameworks (MOFs)

Les Metal Organic Frameworks (MOFs) sont des adsorbants développés récemment pour le captage du CO₂. Ce sont des solides résultants de l'assemblage d'entités inorganiques et de ligands organiques. Leur combinaison donne des cristaux poreux. La possibilité de varier facilement les liants organiques permet de contrôler la taille et la forme des pores ainsi que le potentiel chimique et en conséquence la sélectivité, la cinétique et la capacité d'adsorption. Des milliers de structures ont déjà été mises au point pour le captage de CO₂ ou d'autres gaz. Sumida *et al.* (2012) exposent dans leur publication les résultats de capacité d'adsorption et de sélectivité de plusieurs dizaines de MOFs.

Les MOFs fonctionnalisés avec des groupes organiques azotés sont très étudiés pour le captage du CO₂. En effet, ces groupes se rapprochent des structures que l'on trouve dans des amines. La nature de ce groupe azoté et la position des atomes d'azote définissent la capacité d'adsorption en CO₂ du MOF. D'après Sumida *et al.* (2012), quand le groupe azoté est un hétérocycle, la capacité d'adsorption est favorisée. Par exemple, avec le bio-MOF-11 (Figure 1.17) synthétisé à partir d'adéninate, la capacité d'adsorption est de 58 g.kg_{ads}⁻¹ à 25°C et 0,15 bar et la chaleur d'adsorption de 45 kJ.mol⁻¹ ce qui est proche des valeurs des zéolites (Wilmer *et al.*, 2011).

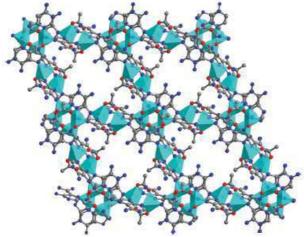


Figure 1.17 : Représentation schématique d'une portion de la structure cristalline du bio-MOF-1. (Cercles turquoises, gris, bleus et rouges : atomes de Co, C, N et O et tétraèdres turquoises : ions CO²⁺)

Des amines aromatiques peuvent aussi servir de ligant pour la conception de MOFs pouvant capter du CO_2 , en particulier l'acide 2-aminoterephtalique (NH₂-BDC). A 25°C et 1,1 bar, le $Zn_4O(BDC)_3$ ou IRMOF-1 adsorbe 46 g.kg_{ads}⁻¹ de CO_2 et sa variante $Zn_4O(NH_2-BDC)_3$ ou IRMOF-3 récupère 50 g.kg_{ads}⁻¹ de CO_2 (Millward et Yaghi, 2005).

La présence d'un groupe amine permet d'améliorer la capacité d'adsorption de nombreux MOFs mais il a été aussi démontré que ce groupe n'avait qu'un petit effet sur la capacité d'adsorption à basse pression. Dans certains MOFs comme le NH₂-MIL-53(Al), il a été montré que la liaison N-H est perturbée lors de l'adsorption du CO₂. (Sumida *et al.*, 2012).

D'autres études ont porté sur des MOFs dont les ligants organiques ne sont pas des groupes amines. La capacité à adsorber le CO₂ dépend principalement de la polarité du groupe de liaison (Sumida *et al.*, 2012). Les MOFs de type ZIF (Zeolitic Imidazolate Frameworks) ont été mis en valeur pour le captage du CO₂ car ils sont stables thermiquement et chimiquement, ils sont facilement fonctionnalisables et sont hydrophobes. Les ZIFs sont constitués de cations (Cu²⁺, Zn²⁺, Co²⁺) liés de façon tétraédrique par des liants à base d'imidazole. Samanta *et al.* (2011) rapporte que les ZIF-8 et ZIF-69 sont particulièrement intéressants pour le captage du CO₂. Banerjee *et al.* (2008) compare les capacités d'adsorption en CO₂ à 30°C et 200 mbar de plusieurs ZIF représentés dans le tableau 1.3.

Tableau 1.3 : Capacité d'adsorption en CO₂ de différents ZIF à 30°C et 200 mbar

ZIF	Formule	Capacité d'adsorption (g.kg _{ads} -1)		
ZIF-68	Zn(bIm)(nIm)	18,5		
ZIF-78	Zn(nbIm)(nIm)	41,8		
ZIF-82	Zn(cnIm)(nIm)	30,8		
ZIF-8	Zn(mIm) ₂	6,6		

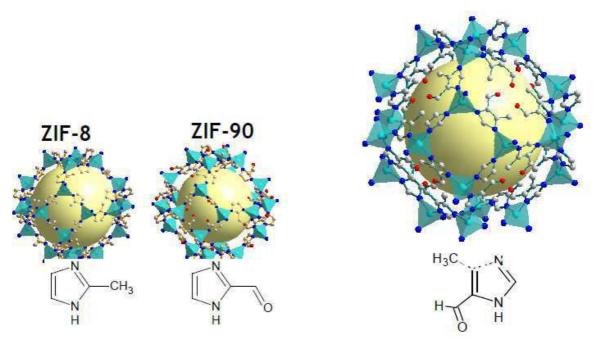


Figure 1.18: Représentation schématique des MOFs ZIF-8 ZIF-90 et SIM-1

L'un des adsorbants testé en VSA dans cette étude est un MOF appelé SIM-1 qui est isostrucutral au ZIF-8 commercialisé par Aldrich et au ZIF-90 publié par Yaghi. Il diffère par

la position des substituants méthyle et carbonyle qui ne sont plus entre les deux azotes. Cette caractéristique structurale confère au SIM-1 une structure poreuse particulière. Une représentation schématique des ZIF-8, ZIF-90 et SIM-1 se trouve en figure 1.18.

Une autre stratégie afin d'améliorer l'affinité et la sélectivité en CO₂ par rapport au N₂ des MOFs consiste à fabriquer des structures où des cations métalliques se trouvent sur la surface des pores. Le CO₂ est ainsi plus fortement adsorbé par rapport au N₂. Le premier MOF ayant cette configuration utilisé pour le captage du CO₂ en post-combustion est à base de cuivre, il s'agit du Cu₃(BTC)₂ (ou HKUST-1). Sa capacité d'adsorption varie de 150 à 184 g.kg_{ads}⁻¹ à 1 bar et 25°C. Celui à base de chrome (Cr₃O(H₂O)₃F(BTC)₂ ou MIL-100) a une capacité de 400 g.kg_{ads}⁻¹ à 50 bar. Mais les capacités d'adsorption ont tendance à diminuer considérablement à basse pression (Millward et Yaghi, 2005 ; Kaye *et al*, 2007).

Une autre famille de MOFs est aussi connue pour son potentiel de captage de CO_2 : les $M_2(dobdc)$ ou M est un cation métallique pouvant être Zn^{2+} ou Mg^{2+} . A 1 bar et $23^{\circ}C$, leur capacité d'adsorption est de 198 et $260~g.kg_{ads}^{-1}$ respectivement pour le $Zn_2(dobdc)$ et le $Mg_2(dobdc)$. Elle reste assez élevée à basse pression pour le MOF à base de Zn: $162~g.kg_{ads}^{-1}$ à 150~mbar et $50^{\circ}C$.

De manière générale, beaucoup de données sur la capacité d'adsorption des MOFs sont présentées à des hautes pressions. Il est difficile de trouver des données d'isotherme à basse pression. Malgré tout, les quelques résultats semblent laisser paraître que les MOFs sont des solides prometteurs pour le captage du CO₂ en post-combustion. L'immense nombre de MOF pouvant encore être conçu laisse espoir de trouver le solide idéal.

3.1.5 Adsorbants à base de nanotubes

Les adsorbants à base de nanotubes (ou Carbon NanoTubes – CNTs) sont une nouvelle génération de matériau pour la séparation des gaz. En optimisant la taille et la forme des pores, les CNTs peuvent s'adapter au captage du CO₂. Huang *et al* (2007) ont montré que la capacité d'adsorption avec ces solides varie entre 175 et 400 g.kg⁻¹ selon la taille des pores (de 1 à 5 nm) pour un gaz composé de 15% de CO₂. La sélectivité du CO₂ par rapport aux autres composés des fumées est aussi bien meilleure qu'avec les autres solides physiques.

Ces adsorbants sont susceptibles d'être améliorés avec le développement des nanomatériaux.

Les adsorbants physiques sont les matériaux les plus utilisés pour le captage du CO₂ par adsorption, en particulier les zéolites et les charbons actifs. Cela s'explique par leur facilité d'accès dans le commerce et leur conception aisée. Un intérêt récent est à signaler depuis peu de temps sur les MOFs. Le fait de pouvoir modifier les ligands organiques qui relient les entités inorganiques permet de mettre en place une infinité de structures adaptées au captage du CO₂. L'inconvénient majeure des adsorbants physiques décrits dans cette partie est qu'ils ont souvent une faible capacité d'adsorption quand la pression partielle en CO₂ est basse, ce qui est le cas dans les fumées de centrale. La modification chimique des surfaces des matériaux poreux est une solution pour améliorer la capacité d'adsorption. Cela donne les adsorbants chimiques qui sont présentées dans la partie suivante.

3.2 Adsorbants chimiques

Les adsorbants chimiques se basant sur la chimisorption pour capter le CO₂ peuvent être fabriqués. La chimisorption est la formation d'une liaison chimique par un transfert d'électrons. La présence de fonctions de surface est nécessaire sur l'adsorbant pour avoir ce phénomène. Le nombre de ces fonctions peut être augmenté après une imprégnation ou une oxydation du support. La chimisorption est un phénomène ne favorisant pas la désorption, lent et fortement énergétique. Les chaleurs d'adsorption des adsorbants chimiques dépassent souvent les 50 kJ.mol⁻¹.

3.2.1 Carbonates de métaux alcalins

Les carbonates de métaux alcalins (M_2CO_3 avec M = K, Na, Li) sont considérés depuis quelques temps comme un adsorbant possible pour le captage de CO_2 en post-combustion.

Le CO_2 est d'abord adsorbé par une réaction de carbonation en milieu humide ($M_2CO_3 + H_2O + CO_2 = 2MHCO_3$) et est désorbé par décarbonation qui est la réaction inverse ($2MHCO_3 = M_2CO_3 + H_2O + CO_2$). La chaleur d'adsorption de la carbonation est de 135 kJ.mol^{-1} quand M = Na et 140 kJ.mol^{-1} quand M = K. L'adsorption se passe entre 60°C et 110°C et la décarbonation entre 100°C et 200°C (Hoffman *et al.*, 2001). Avec le carbonate de sodium Na_2CO_3 , ils obtiennent une capacité d'adsorption de $415 \text{ g.kg}_{ads}^{-1}$.

Ces adsorbants doivent être imprégnés dans des supports. Des chercheurs coréens (Lee *et al.*, 2006 et 2007) ont étudié avec quel support le K₂CO₃ était le plus efficace pour capter le CO₂. Ils ont montré que les capacités d'adsorption sont de 119, 88 et 84 g.kg_{ads}⁻¹ respectivement avec du MgO, du charbon actif, du TiO₂ et du Al₂O₃. Mais la capacité avec MgO et Al₂O₃ diminue après la décarbonation car un composé différent de K₂CO₃ se forme. Lee *et al.* ont modifié leur adsorbant K₂CO₃/Al₂O₃ (Lee *et al.*, 2011) et obtiennent une capacité d'adsorption de 128 g.kg_{ads}⁻¹ qui reste constante en cycle.

Ces adsorbants chimiques ont l'avantage d'avoir de bonnes capacités d'adsorption et de régénération du CO₂ aux températures des procédés VSA et TSA. De plus, ils ne sont pas très chers. Des progrès doivent être encore effectués dans la stabilité des performances en cycle (Samanta *et al.*, 2011).

3.2.2 Amines immobilisées sur un support

Les amines immobilisées sur un support est l'adsorbant en vogue de ces dernières années pour le captage du CO₂. Cette méthode s'approche de la chimie des amines en solution. Le CO₂ est chimisorbé sur les fonctions amines et la formation d'un carbamate ou d'un bicarbonate garantit une forte sélectivité pour le CO₂.

Les supports d'immobilisation sont très nombreux : matériaux carbonés, matériaux à base de zéolite, alumine, silices. Les amines utilisées sont aussi très variées : amines linéaires ou ramifiées, amines cycliques, aminosilanes. Les amines les plus usuelles sont présentées sur la figure 1.19 (Samanta *et al.*, 2011).

Name	Structure	Name	Structure
Amines		Silanes	OCH₃
Monoethanolamine (MEA)	HONH ₂	3-aminopropyltrimethoxysilane (APTS)	H ₃ CO-Si-NH ₂
Diethanolamine (DEA)	но Л	3-aminopropyltriethoxysilane (APTES)	H_3C O- Si NH_2 H_3C
Triethanolamine (TEA)	но ^N ОН	N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]- ethylenediamine (AEAPTS)	H_3CO-Si N NH_2 OCH_3
Polyethyleneimine (PEI)	$ \left\{ \begin{array}{c} N \\ R \end{array} \right\}_{n} $ (R=H for linear, R=H or CHx for branched)	N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]- diethylenetriamine (DAEAPTS)	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \text{I} \\ \text{OCH}_3 \end{array} \overset{\text{N}}{\underset{\text{H}}{\bigvee}} \overset{\text{N}}{\underset{\text{H}}{\bigvee}} \overset{\text{NH}_2}{\underset{\text{H}}{\bigvee}}$
Diethylenetriamine (DETA)	H_2N N NH_2	Ethylhydroxyl-aminopropyl- trimethoxyslane (EHAPTS)	H ₃ C O-Si N OH
Tetraethylenepentamine (TEPA)	H_2N N N N N N N N	Diethylhydroxyl-aminopropyl- trimethoxyslane (DEHAPTS)	H ₃ C O-\$i NOH
		Cyclic	
Tetraethylenepentamine- acrylonitrile (TEPAN)		Aziridine	H
Pentaethylenehexamine (PEHA)	H_2N N N N N N N N N N	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7- ene (DBU)	N
2-Amino-2-methyl-1,3- propanediol (AMPD)	CH ₃ OH OH	1,5-diazobicyclo [4.3.0]non-5- ene (DBN)	N
2-(2- Aminoethylamino)ethanol (AEAE)	HO	N-methyltetrahydropyrimidine (MTHP)	

Figure 1.19 : Liste des amines utilisées pour l'immobilisation sur un support

3.2.2.1 Amines immobilisées sur des matériaux carbonés

Les amines peuvent être greffées ou imprégnées dans des matériaux carbonés comme les charbons actifs, les nanotubes en carbone ou les résines solides. L'idée est de coupler les capacités d'adsorption en CO₂ de ces solides avec celles des amines.

Plusieurs solides constitués d'amines imprégnées dans des charbons actifs conçus à partir de poussières de charbon ont été étudiés pour le captage du CO₂. Zhang *et al.* (2004) ont montré que l'imprégnation avec une polyetylheneimine (PEI) peut faire passer la capacité d'adsorption de 10 à 94 g.kg_{ads}⁻¹. Tang *et al.* (2004) et Maroto-Valer *et al.* (2005) ont remplacé les poussières par de l'anthracite. Avec la PEI, ils obtiennent une capacité d'adsorption de 94 g.kg_{ads}⁻¹. Mais il a été observé de façon générale que la capacité d'adsorption diminuait quand la température augmentait quand une amine était immobilisée sur du charbon actif commercial.

Des études ont portées sur l'imprégnation d'amines dans des nanotubes de carbone (Carbon Nanotubes sorbents – CNT). Une capacité d'adsorption de 92 g.kg_{ads}-1 a été obtenue par Dillon *et al.* (2008) avec une PEI imprégnée dans un CNT à 27°C. La capacité observée par Su *et al.* (2009) s'évalue à 114 g.kg_{ads}-1 à 20°C avec un 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) imprégnée dans un CNT.

3.2.2.2 Amines immobilisées sur des matériaux zéolitiques

Comme il a été vu dans le paragraphe 3.1.3, les zéolites sont les adsorbants les plus utilisés pour le captage de CO_2 à échelle semi-industrielle bien qu'ils soient hydrophiles. Leur potentiel en tant que support d'imprégnation d'amines a aussi été évoqué.

Jadhav *et al.* (2007) ont montré que la capacité d'adsorption d'une zéolite 13X pouvait être multipliée par 1,6 à 30°C en l'imprégnant de MEA. Pour ces solides, la chimisorption complète le phénomène de physisorption et permet d'améliorer la capacité d'adsorption des zéolites. Par exemple, en imprégnant de la TEPA dans des zéolites commerciales Y, Su *et al.* (2010) atteignent une capacité d'adsorption de 188 g.kg_{ads}-1 à 60°C.

3.2.2.3 Amines immobilisées sur des alumines

Les alumines peuvent aussi servir de support car ce sont des solides très stables thermiquement et mécaniquement. Plaza *et al.* (2008) ont testé six amines (DETA, DIPA, TEA, AMPD, PEHA et PEI) greffées sur la surface d'une alumine. La DETA imprégnée à 40% massique présente la meilleure capacité d'adsorption : 80 g.kg_{ads}⁻¹ à 100°C.

3.2.2.4 Amines immobilisées sur de la silice

La silice est le support le plus couramment utilisé pour l'immobilisation d'amines. Deux méthodes sont couramment utilisées : le greffage et l'imprégnation.

3.2.2.4.1 Amines greffées sur de la silice

Dans ce cas, l'amine est greffée au support à base de silice par une ou plusieurs liaisons chimiques. La nature microporeuse de ces supports permet une bonne diffusion des molécules de CO₂ dans les pores. Les amines les plus couramment utilisées pour le greffage sont les

amino-silanes (APTS, APTES, AEAPTS, DAEAPTS, EHAPTS, DEHAPTS d'après la figure 1.19).

De nombreux travaux ont été réalisés pour le captage de CO₂ avec ces adsorbants. Knowles *et al.* (2006) ont utilisé l'aminosilane DAEAPTS qu'ils ont greffée sur une silice HMS. Ils obtiennent une capacité d'adsorption de 53 g.kg_{ads}⁻¹ à 20°C. C'est 27% de moins que la valeur obtenue avec les aminosilanes APTS et AEAPTS (73 g.kg_{ads}⁻¹). Knowles *et al.* signalent que ces adsorbants se dégradent facilement en présence d'oxygène.

Hiyoshi *et al.* (2004 et 2005) ont utilisé l'aminosilane DAEAPTS greffées sur de la silice SBA-15 pour étudier le captage de CO₂ des fumées humides. Ils ont montré que si la silice était traitée avant le greffage par chauffage, la capacité d'adsorption en CO₂ à 60°C et 150 mbar était plus importante en présence d'eau que sans : 79 g.kg_{ads}⁻¹ contre 70 g.kg_{ads}⁻¹.

Serna-Guerrero *et al* (2010c) ont utilisé des silices MCM-41 avec des pores élargis (Pore-expanded MCM-41 ou PE-MCM-41). L'aminosilane greffé est la DAEAPTS. La capacité d'adsorption du CO₂ est de 90 g.kg_{ads}-1 avec un gaz sec constitué de 5% de CO₂ et de N₂ à 25°C et 1 atm. Ils ont montré aussi que dans des conditions sèches, l'adsorbant est de moins en moins efficace car de l'urée se forme au cours des cycles d'adsorption-désorption, en particulier en-dessous de 20°C. La capacité d'adsorption est altérée au bout de 700 cycles. Cela montre donc que ces adsorbants sont prometteurs pour l'adsorption de CO₂ présent dans des fumées humides. Les réactions chimiques ayant lieu durant la chimisorption du CO₂ avec ces adsorbants dans des conditions sèches et humides sont présentés sur la figure 1.20.

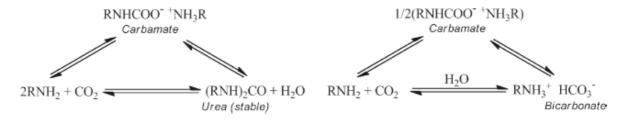


Figure 1.20 : Relations entre l'amine, le CO2, le carbamate, le bicarbonate et l'urée lors des cycles adsorption-désorption dans des conditions sèches (à gauche) et humides (à droite) (Belmabkhout et Sayari, 2010)

Les études utilisent pour la plupart des aminosilanes et une grande majorité des silices utilisées sont de type SBA-15 ou SBA-16. Les capacités d'adsorption obtenues varient de 17,6 à 70 g.kg_{ads}-1 à sec selon les conditions de température et pression. La capacité d'adsorption est généralement améliorée en présence d'eau grâce à la formation du bicarbonate. Elle évolue de 22 à 79 g.kg_{ads}-1. Un prétraitement de la silice avant le greffage améliore généralement la capacité d'adsorption. (Samanta *et al.*, 2011). L'utilisation d'autres silices comme MCM-41, MCM-48 ou HMS permet d'améliorer légèrement la capacité d'adsorption (de 32 à 117 g.kg_{ads}-1). Malgré leur potentiel, ces adsorbants restent chers à concevoir à cause du coût des silices et des agents de greffage.

3.2.2.4.2 Amines imprégnées sur de la silice

Le premier adsorbant de ce type est une polyethyleneimine (PEI) imprégnée dans de la silice MCM-41 (Xu *et al.*, 2003 et 2005). La capacité d'adsorption la plus importante obtenue

avec ce solide est $133~g.kg_{ads}^{-1}$ à $75^{\circ}C$ et 1 atm. Mais elle chute à $90~g.kg_{ads}^{-1}$ quand la pression partielle en CO_2 est de 100~mbar.

Ma *et al.* (2009) ont remplacé la MCM-41 par la SBA-15 en utilisant la même amine. La capacité d'adsorption est légèrement améliorée (140 g.kg_{ads}⁻¹) à 75°C et une pression partielle de CO₂ de 150 mbar. Mais une légère chute de la pression partielle (120 mbar) entraine une division par deux de la capacité (60 g.kg_{ads}⁻¹) à 75°C.

L'équipe de Serna-Guerrerro (Franchi *et al*, 2005) a réutilisé la silice à pores élargis PE-MCM-41 décrite dans le paragraphe précédent. Ils l'ont imprégné de l'amine DEA. A 25°C, ils tirent les mêmes conclusions que pour les amines greffées avec leur silice : la présence d'eau améliore la capacité d'adsorption du fait de la formation d'un bicarbonate. Ils obtiennent une capacité d'adsorption de CO₂ de 127 g.kg_{ads}⁻¹ avec un gaz humide et 124 g.kg_{ads}⁻¹ avec un gaz sec pour une pression partielle de 50 mbar.

Yue *et al.* (2006 et 2008a) ont choisi d'utiliser la silice SBA-15 comme support et ils l'ont imprégnée de la tétraethylènepentamine (TEPA) dans un premier temps puis d'un mélange DEA-TEPA dans un second temps. La présence de DEA favorise la formation de carbamate grâce à son groupe hydroxyle et en conséquence le captage du CO₂. La capacité d'adsorption à 75°C et 50 mbar est de 142 g.kg_{ads}-1 avec la TEPA seule et est de 159 g.kg_{ads}-1 lorsque le mélange TEPA/DEA est imprégné.

Yue *et al.* (2008b) ont aussi imprégné la TEPA seule dans la silice MCM-41 et obtiennent la capacité de 183 g.kg_{ads}⁻¹ avec un gaz contenant 5% de CO₂ à 75°C. Ils expliquent cette meilleure capacité par rapport aux adsorbants précédents par une meilleure répartition de l'amine dans la silice.

L'utilisation de la PEI comme amine est le choix des équipes d'Ahn *et al*. Lors de leur première étude, ils l'ont imprégnée dans de la silice KIT-6. La capacité d'adsorption est de 86 g.kg_{ads}-1 à 75°C et une pression partielle en CO₂ de 50 mbar. Dans les mêmes conditions, l'utilisation de monolithe comme support permet de multiplier par deux la capacité d'adsorption (165 g.kg_{ads}-1).

Une capacité d'adsorption de 245 g.kg_{ads}⁻¹ est atteinte par Qi *et al.* (2011) avec de la TEPA imprégnée dans des capsules de silice MC400/10. La température est de 75°C et la pression partielle en CO₂ est de 100 mbar. En phase humide, ils réussissent même à obtenir une capacité d'adsorption de 350 g.kg_{ads}⁻¹ dans les mêmes conditions.

Pirngruber *et al.* (2009) ont comparé l'imprégnation de plusieurs amines (PEI, bisAPED, bisAPPip, TEPA) sur un gel de silice commercial (Grace X254). Ils ont montré que la TEPA imprégnée était la plus prometteuse car elle allie bonne capacité d'adsorption (à peu près 90 g.kg_{ads}-¹ à 75°C) et stabilité en cycle.

La TEPA imprégnée sur silice est un des adsorbants dont les performances sont évaluées en cycle VSA à l'aide de notre pilote. Les résultats sont présentés dans le deuxième chapitre de ce mémoire

3.2.3 Oxydes basiques

Il a été envisagé d'utiliser des oxydes basiques de type carbonate pour le captage de CO₂ par adsorption. C'est la force basique qui est le paramètre clé pour le contrôle du captage des molécules acides comme le CO₂ et le NO₂. En effet, plus la force basique est importante et

plus le CO₂ interagit avec l'adsorbant. La désorption doit donc se faire à haute température. Diminuer la force basique est donc le but des études actuelles lors de la conception de nouveaux matériaux. Les oxydes de terre rare sont des candidats potentiels car ils ont une basicité faible par rapport aux carbonates d'alcalins ou d'alcalino-terreux classiquement utilisés (Lahougue, 2008).

Les oxydes de terre rare ont été étudiés par la société Solvay dans le cadre du projet ACACIA 31. Un oxyde de cérium a été fourni pour les essais en VSA sur notre pilote. Les résultats sont présentés dans le chapitre 2 de ce mémoire.

Les adsorbants chimiques sont une solution pour le captage du CO_2 car leur capacité d'adsorption est élevée par rapport à celle des adsorbants physiques. Par contre, il faut plus d'énergie pour la désorption car les liaisons chimiques entre l'adsorbat et l'adsorbant doivent être cassées. Les principaux adsorbants chimiques sont conçus par immobilisation d'un élément (le plus souvent une amine) sur un support. Cela permet d'augmenter le nombre de fonction de surface nécessaire à la chimisorption. Les amines greffées ou imprégnées sur des supports à base de silice sont les adsorbants les plus fréquents pour le captage du CO_2 . Les oxydes basiques, solides ayant une forte force basique, sont à l'étude depuis peu de temps. Leur capacité à adsorber le CO_2 est excellente. Les études sont axées sur la force basique qui doit être réduite afin de faciliter la régénération.

Conclusion

Cette synthèse bibliographique nous a permis de présenter le captage et le stockage de CO₂ puis sur l'adsorption et les adsorbants.

Le captage et le stockage de CO_2 est une des solutions qui pourraient contribuer à réduire les émissions de gaz à effet de serre dans l'atmosphère. En ce qui concerne le captage, la séparation du CO_2 en post-combustion semble être la voie vers laquelle on se dirige car elle s'adapte aux centrales existantes. C'est par contre la plus difficile à mettre en œuvre puisque le CO_2 se trouve très dilué dans les fumées (5% à 15%).

Il existe de nombreux procédés pour le captage de CO₂ en post-combustion. Le plus étudié depuis le début des années 2000 est l'absorption avec des amines comme la MEA. Elle permet de récupérer 98% du CO₂ des fumées à une pureté de 99%. Ces conditions sont idéales pour le transport et le stockage. Par contre, le procédé d'absorption est très énergivore. La consommation énergétique de ce procédé est de 3,7 MJ.kg_{CO2}-1. De plus l'amine ne se régénère pas parfaitement et des pertes sont constatées au cours des cycles. Aussi, l'amine peut être dangereuse pour l'environnement en cas de fuite. Malgré tous ces inconvénients, l'absorption est le seul procédé utilisé dans les démonstrateurs industriels de captage en post-combustion car il est de loin le plus maitrisé.

De nombreux autres procédés ont été étudiés parmi eux la cryogénie, les membranes, les lits fluidisés ou l'adsorption. Ce dernier fait preuve d'intérêt depuis le milieu des années 1990 avec une préférence pour les procédés PSA/VSA. Les désorbats issus des procédés PSA/VSA actuels ont souvent une pureté intéressante et un bon taux de captage. Toutefois, l'obtention de ces bons critères de performance nécessite souvent l'ajout d'étapes de purge, d'égalisation de pression (présence d'un compresseur) qui feraient vite monter le coût d'une installation industrielle. De plus, plusieurs lits doivent être utilisés. En VSA, des consommations énergétiques inférieures à 1 MJ.kg_{CO2}-1 ont été plusieurs fois atteintes mais il est souvent

difficile de savoir dans la littérature s'il s'agit d'énergie thermique ou électrique (générée par une pompe à vide).

La plupart des études à échelle pilote en VSA ont été réalisées à l'aide de charbons actifs ou de zéolites qui sont les adsorbants les plus accessibles dans le commerce. Mais ces solides présentent plusieurs contraintes. La capacité d'adsorption et la sélectivité par rapport à l'azote du charbon actif ne sont pas suffisantes. Les zéolites sont généralement hydrophile ce qui oblige à sécher les fumées avant l'adsorption. Enfin, peu d'études ont été menées sur leur réaction face aux impuretés. D'autres solides ont donc été mis au point récemment pour le captage de CO₂. Les MOFs pourraient être intéressants car il y a la possibilité d'en concevoir des milliers. Il suffirait de trouver le bon liant organique qui permettrait au MOF de capter le CO₂ en grande quantité et qui serait sélectif par rapport aux autres composés des fumées. Ensuite, les adsorbants chimiques comme les amines immobilisées sont aussi une voie à l'étude. Enfin les oxydes basiques sont des nouveaux adsorbants intéressants grâce à leur force basique.

Les performances de trois solides sont étudiées expérimentalement et numériquement dans les chapitres 2 et 3 de ce mémoire. Il s'agit de la TEPA imprégnée sur une silice commerciale X254 qui a été conçu par IFP Energies Nouvelles, d'un MOF nommé SIM-1 fabriqué par Ircelyon et IFP Energies Nouvelles et d'un oxyde de terre rare élaboré par Solvay. L'originalité de notre étude est que ces trois solides sont étudiés à l'échelle pilote avec des cycles VSA. Jusqu'à présents ces types d'adsorbant avaient été étudiés uniquement à l'échelle laboratoire.

CHAPITRE 2

ETUDE EXPERIMENTALE

Introd	luction	65
1. 3	Installation expérimentale	65
1.1	Adsorbeur	
1.2	Circuits fluidiques	
1.3	Systèmes d'analyse de mesure	
1.4	Automatisation du procédé	
1.5	Présentation des différentes étapes des cycles VSA	
2.	Adsorbants utilisés	71
2.1	TEPA imprégnée sur silice	
2.2	Oxydes de terre rare	74
2.3	SIM-1	76
3.	Etude en opération unitaire	78
3.1	Etude de l'adsorption	
3.2	Etude de la désorption	83
4.]	Etude en cycle	87
4.1	Etude avec la TEPA imprégnée sur SiO ₂	
4.2	Etude avec les oxydes de terre rare	92
4.3	Etude avec le SIM-1	955
5.	Comparaison des performances	99
5.1	Comparaison avec un solide de référence : la zéolite 5A	
5.2	Synthèse des trois solides développés	
5.3	Comparatif avec les procédés concurrents	
Concl	usion	109

Introduction

La première partie de ce chapitre présente l'installation expérimentale. Les différents éléments, appareils de mesures et systèmes d'acquisition des résultats sont décrits. Les étapes des procédés VSA sont ensuite présentées.

Lors de la deuxième partie, les trois adsorbants utilisés (la TEPA imprégnée sur SiO₂, les oxydes de terre rare et le MOF SIM-1) sont décrits. Les caractéristiques, propriétés et données d'isotherme y sont présentées.

Les résultats expérimentaux en opération unitaire sont présentés dans la troisième partie du chapitre pour les trois solides. L'effluent gazeux venant d'une cheminée de centrale est simulé par un mélange CO_2 - N_2 avec une concentration en CO_2 entre $5\%_{vol}$ et $15\%_{vol}$. Dans cette étude, l'influence des impuretés, de l'eau et de l' O_2 contenus dans les fumées de centrale n'est pas prise en compte. Pour un procédé réel, il est possible de sécher les fumées ainsi que de les nettoyer de leurs impuretés (SO_x et NO_x). Les essais ont été menés à des températures donnant de bonnes capacités d'adsorption d'après les isothermes fournies par les sociétés partenaires (IFP Energies Nouvelles, Solvay et Ircelyon). Lors de la désorption, l'influence de la circulation d'une purge d'azote a été étudiée.

La quatrième partie de ce chapitre concerne les résultats obtenus lors des opérations cycliques. Les performances de nos solides ont été évaluées à l'aide de quatre critères de comparaison : la pureté du désorbat, le taux de captage en CO₂, la productivité volumique et la consommation énergétique. Les conditions de fonctionnement en cycle (durées des phases, température, présence ou absence de purge, etc.) dépendent des résultats obtenus lors des essais en opération unitaire.

Dans la dernière partie, les résultats obtenus avec nos trois nouveaux adsorbants sont comparés avec ceux obtenus avec un solide de référence : la zéolite 5A. Les trois solides sont aussi comparés entre eux et avec des résultats issus de la littérature pour le captage du CO₂.

1. Installation expérimentale

L'installation expérimentale est à l'origine un échangeur coaxial conçu pour l'étude d'un procédé de chauffage et de refroidissement par changement de phase du fluide caloporteur (Mativet, 1997). Elle a ensuite subi des modifications pour l'adapter à la séparation de gaz par adsorption en fonctionnement TSA. Dans cette configuration, l'adsorbeur a servi de base de travail dans le cadre de deux thèses : l'une sur la séparation des composés organiques volatils (Clausse, 2003) et l'autre sur la séparation du CO₂ issu des fumées de centrales (Mérel, 2008). L'installation expérimentale a ensuite été modifiée pour pouvoir fonctionner en VSA dans le cadre du projet ACACIA 31 et de cette thèse. Un schéma simplifié de l'installation est représenté sur la figure 2.1.

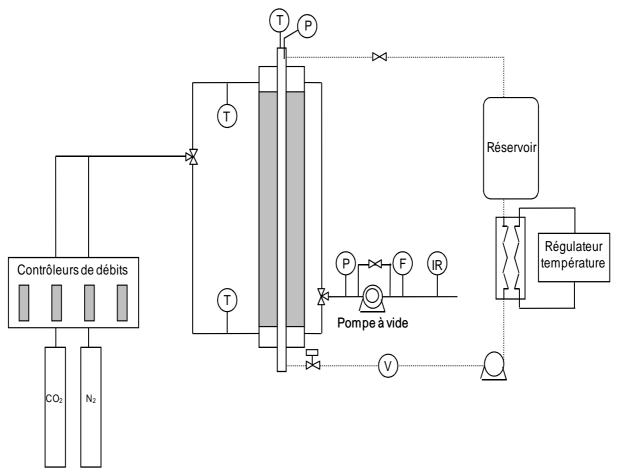


Figure 2.1 : Schéma simplifié de l'installation expérimentale

1.1 Adsorbeur

L'adsorbeur est un échangeur coaxial de 1 m de hauteur. Le diamètre interne du tube externe est de 72 mm et le diamètre externe du tube interne est de 19 mm. De l'isolant recouvre la surface externe du tube externe afin de limiter les pertes thermiques. Le tube interne est constitué de 12 ailettes en acier réparties selon la géométrie représentée sur la figure 2.2. A l'intérieur du tube interne, de l'eau ou de la vapeur d'eau circule selon le besoin. L'adsorbant est disposé dans l'espace annulaire entre les deux tubes. Le volume de cet espace est de 3,8 dm³.

La colonne est munie de thermocouples répartis axialement sur les emplacements P₁ à P₅. Ils sont également répartis radialement à des positions différentes nommées de A à E sur chacun des plans. Notons que sur les plans 2 et 4, seules les positions C et D sont équipées. D'autres thermocouples sont aussi disposés le long du tube interne et en différents emplacements au centre et au bord des ailettes.

Un collecteur de condensats est fixé en bas de la colonne. Il mesure la masse de vapeur condensée ce qui permet de connaître l'énergie consommée lors de la phase de chauffage en TSA.

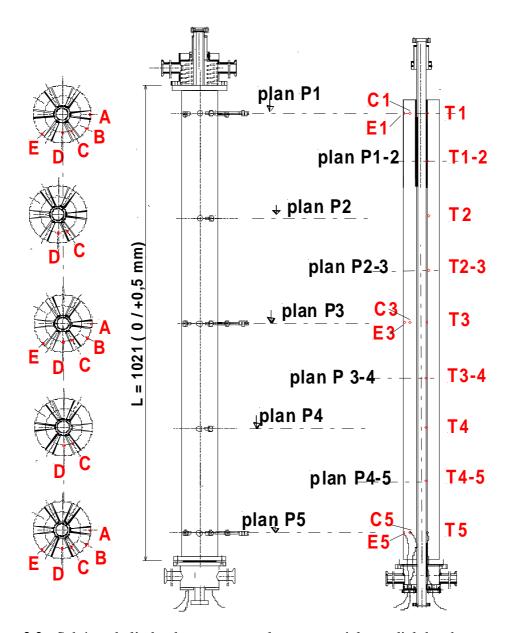


Figure 2.2 : Schéma de l'adsorbeur avec emplacement axial et radial des thermocouples

1.2 <u>Circuits fluidiques</u>

Eau

Le circuit d'eau est composé d'un réservoir, d'une pompe, d'un échangeur à plaques de marque CIAT Exel 4-100 et d'un groupe chaud/froid. Il s'agit d'un cryothermostat Ministat 230cc à recirculation de marque HUBER. Le volume de la cuve est de 3,2 litres. Le thermofluide utilisé est de l'huile silicone pouvant travailler de -20° C à $+235^{\circ}$ C en circuit fermé.

Le réservoir sert à un maintenir un niveau d'eau suffisant pour la circulation en circuit fermé. Le cryothermostat a été installé pour contrôler la température de l'eau en circulation avec précision (0 à 100°C). En effet, la circulation de l'eau en circuit fermé à une certaine

température dans le tube interne de l'adsorbeur permet de réguler la température du lit d'adsorbant. L'eau circule en continu lors d'un cycle VSA.

• Gaz

Dans les fumées de centrales thermiques classiques, le CO_2 et le N_2 sont les gaz majoritaires. La composition de ces gaz varie selon le type de centrale (à charbon pulvérisée – PC, au gaz naturel cycle combiné – NGCC, gazéification intégrée au cycle combiné – IGCC, etc.). La concentration en CO_2 évolue de 3,7% $_{vol}$ pour une centrale NGCC à 14,3% $_{vol}$ pour une centrale PC d'après le rapport de Tondeur (2004). La composition en N_2 varie de 72,4 à 75,5% $_{vol}$ selon le type de fonctionnement de la centrale. Dans les fumées, on trouve aussi le reste d' O_2 de l'air qui n'a pas réagi lors de la combustion (de 3,2 à 12,7% $_{vol}$) et de l'eau, produit de la réaction de combustion, à hauteur de 6,8 à 10,5% $_{vol}$. Enfin, des traces de produits azotés et soufrés (NO_x et SO_x) sont présents dans les fumées (jusqu'à 0,032% $_{vol}$ pour les NO_x et 0,016% $_{vol}$ pour les SO_x).

La concentration de CO₂ varie dans notre étude de 5%_{vol} à 15%_{vol}, une grande majorité des essais étant effectuée avec cette dernière concentration. Il est à noter que dans la littérature, la plupart des études de captage de CO₂ avec des pilotes met en jeu des mélanges binaires CO₂-N₂ ayant une concentration supérieure à 10%_{vol} (Mérel *et al.*, 2008 : 10%_{vol} ; Xu *et al.*, 2011 : 12%_{vol} ; Shen *et al.*, 2011 et 2012 : 15%_{vol} ; Liu *et al.*, 2012 : 15%_{vol}).

Les gaz utilisés lors des essais proviennent de bouteilles fournies par Air Liquide. L'azote est l'alphagaz 1 avec moins de 5,5 ppm d'impuretés et le CO₂ est de type N45 avec moins de 25 ppm d'impuretés.

Les débits de CO_2 et de N_2 sont régulés par des contrôleurs de débits (MKS 1179A) associés à un contrôleur MKS 247. La précision est de \pm 1% de la pleine échelle avec une cohérence de \pm 0.2%.

Pour pouvoir travailler avec des cycles VSA, une partie de l'installation peut fonctionner sous vide. Une pompe Roots de marque Alcatel Vacuum Technology ACP28G a été installée en sortie de colonne. L'ensemble des circuits entre l'adsorbeur et la pompe a aussi été adapté à un fonctionnement sous vide : des tuyauteries et des raccords spéciaux ont été mis en place.

1.3 Systèmes d'analyse de mesure

• Mesure des températures

Toutes les mesures de températures sont faites avec des thermocouples de type K (Chromel-Alumel). La précision sur la mesure de température est de l'ordre de \pm 1K avec une cohérence des mesures entre elles meilleure que \pm 0.3 K.

Mesure des pressions

Deux capteurs de pression sont implantés sur l'installation. Le premier est un capteur de pression différentielle, permettant de mesurer la perte de charge dans le lit. C'est un capteur à membrane de marque EFFA, série OP 63T4. Sa gamme est 0-1 bar avec une précision de 0,2%. Le dernier mesure la pression du gaz en sortie d'adsorbeur. Il s'agit d'un capteur à membrane Endress-Hauser, type CERABAR PMP51. Sa gamme de mesure se situe entre 0 et 2 bar absolus et sa précision est de 0,15%.

• Mesure des débits

Deux débitmètres massiques pour gaz, de marque Bronkhorst[®] High-Tech B.V. (type EL-FLOW) sont implantés en parallèle à la sortie de l'installation. Cette configuration a été privilégiée pour réduire au maximum les incertitudes des mesures liées, à de fortes variations des débits (rapport de 1 à 100) et à la précision de ce type de débitmètres (1% de la pleine échelle). Le premier mesure les débits compris entre 0 et 5 NL.min⁻¹ et le second les débits de 0 à 50 NL.min⁻¹.

• Analyse des gaz

La mise en place d'un analyseur InfraRouge a été décidée pour mesurer la concentration en CO₂. Ce système est adapté aux temps de cycle rapides des cycles VSA. Un analyseur InfraRouge de marque Horiba Series VA3000 a donc été installé. Il permet de mesurer la concentration en CO₂ à une échelle de mesure de 0-20%/100%. La technologie de mesure est l'InfraRouge Non Dispersif (ou NDIR). Cette technologie utilise l'absorption de la lumière infrarouge par certains gaz, chaque gaz ayant sa propre longueur d'onde d'absorption spécifique. Le temps de chauffe de l'appareil est de 20 minutes et son temps de réponse est de 30 secondes.

L'analyseur de gaz est accompagné d'un échantillonneur Horiba CSS-M qui traite l'eau éventuellement présente. Il permet de condenser les traces d'humidité qui pourraient endommager l'analyseur IR. La pompe péristaltique présente dans l'échantillonneur permet de récupérer un débit maximal de condensats de 1 L.min⁻¹.

Les thermocouples, capteurs de pression et de débits sont reliés à une centrale d'acquisition National Instruments SCXI. Les valeurs sont ensuite envoyées vers un PC où un programme informatique (Labview) effectue les différentes conversions. Les différents capteurs sont échantillonnés toutes les deux secondes.

1.4 Automatisation du procédé

La mise en place des cycles VSA implique des temps de cycles beaucoup plus courts que pour le TSA. Les vannes manuelles situées sur le pilote au début de la thèse ont toutes été remplacées par des vannes automatiques pneumatiques.

L'ensemble des vannes est commandé par un automate programmable Schneider Modicon TSX 37. Il est accompagné du logiciel de programmation Unity Pro S. Ce logiciel permet de programmer l'ouverture et la fermeture des vannes. Elle se fait par horloge après un choix préalable du sens de circulation du gaz d'alimentation (contre-courants ou co-courants) et du cycle envisagé (VSA, TSA ou VTSA). Il est possible de programmer la succession de plusieurs cycles.

En ce qui concerne la partie devant fonctionner au vide, les vannes qui ont été installées sont de marque V.A.T. Il s'agit de vannes équerre 2 voies à soufflet à commande pneumatique. Les autres vannes sont de marque Eriks. Elles sont aussi commandées de façon pneumatique.

1.5 Présentation des différentes étapes des cycles VSA

Les différentes étapes d'un cycle VSA sont représentées sur la figure 2.3.

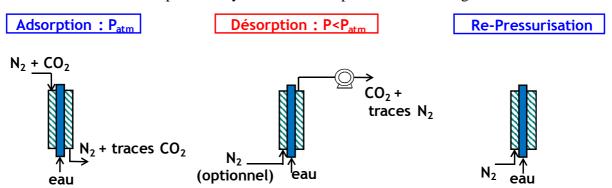


Figure 2.3 : Les différentes étapes du procédé VSA pour un fonctionnement à contrecourants

Durant la phase d'adsorption à la pression atmosphérique, un flux gazeux composé de $5\%_{vol}$ à $15\%_{vol}$ de CO_2 dilué dans du N_2 est envoyé dans le lit d'adsorbant. De l'eau circule dans le tube interne afin de limiter les montées de température dues à l'exothermicité du phénomène d'adsorption. En sortie, on retrouve l'azote et des traces de CO_2 non adsorbé. La désorption a lieu en faisant le vide dans la colonne. Un faible débit d'azote appelé purge peut être mis en circulation dans l'adsorbeur afin de faciliter la récupération du CO_2 grâce à l'abaissement de la pression partielle par dilution. Quelques secondes suffisent ensuite pour repressuriser la colonne. La température de l'eau circulant dans le tube interne est considérée comme la température de fonctionnement.

Quatre critères de comparaison sont considérés pour caractériser les performances du procédé :

- La pureté du CO₂ récupéré en sortie (%_{vol CO2})
- Le taux de captage (%_{CO2}) qui est le rapport de la masse de CO₂ récupéré sur la masse de CO₂ introduit :

$$\tau = \frac{m_{CO2r\acute{e}cup\acute{e}r\acute{e}}}{m_{CO2int\ roduit}} \tag{2.1}$$

• La productivité volumique du CO₂ (kg_{CO2}.m⁻³.h⁻¹) qui est la masse de CO₂ récupéré par unité de volume d'adsorbant et par unité de temps :

$$prod = \frac{m_{CO2r\acute{e}cup\acute{e}r\acute{e}}}{2 \times V_{adsorbant} \times \left(t_{adsorption} + t_{d\acute{e}sorption} + t_{repressurisation}\right)}$$
(2.2)

• La consommation énergétique spécifique (MJ_{électrique}.kg_{CO2}⁻¹) qui est le rapport de l'énergie consommée par masse de CO₂ récupéré pour le procédé VSA :

$$E_{VSA} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} P_{vide} \dot{V}_{gaz} \left[\left(\frac{P_{atm}}{P_{vide}} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} - 1 \right]$$
 (2.3)

 $\gamma = Cp/Cv$, Cp étant la capacité calorifique du CO_2 à pression constante et Cv la capacité calorifique à volume constant. Pour le CO_2 $\gamma = 1,29$ d'après les données de l'encyclopédie des gaz d'Air Liquide.

L'énergie utilisée pour le procédé VSA s'exprime en mégajoules électrique car elle est générée par la pompe à vide qui fonctionne grâce à l'électricité. Pour faciliter la comparaison avec les procédés VTSA et TSA où l'énergie est exprimée en mégajoules thermiques, un facteur 3 a été considéré entre les deux valeurs de consommation énergétique car le rendement des centrales à charbon pulvérisé est supposé égal à 1/3 d'après la thèse d'Amman (2007).

2. Adsorbants utilisés

Dans le cadre de cette étude, trois nouveaux adsorbants ont été conçus par des partenaires industriels. La société IFP Energies Nouvelles a fabriqué un lot d'amines immobilisées : la TEPA imprégnée sur une silice. L'entreprise de chimie de spécialités Solvay a conçu un lot d'oxydes de terre rare. Enfin, l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (Ircelyon), spécialiste des MOFs nous a fourni un lot de SIM-1 (Substituted Imidazolate Material).

2.1 TEPA imprégnée sur silice

Comme cela a été mentionné dans le premier chapitre de ce mémoire, l'immobilisation d'amines sur un support de silice est une technique qui tend à se développer pour la conception d'adsorbants captant le CO₂. Il existe deux méthodes d'immobilisation : le greffage et l'imprégnation. Le greffage se fait en général avec des amino-silanes. Pour l'imprégnation des amines diverses peuvent être utilisées : polyethyleneimine (PEI), monoéthanolamine (MEA), diéthanolamine (DEA), tetraéthylèlenepentamine (TEPA).

Dans le cadre de ce travail, les équipes d'IFP Energies Nouvelles (Pirngruber *et al.*, 2009) ont conçu plusieurs amines immobilisées sur un support et ont mesuré leur capacité à adsorber le CO₂. Elles se sont d'abord intéressées au greffage de trois amino-silanes (APS, AEAPS et TA) sur une silice commerciale (Grace X254). La capacité d'adsorption en CO₂ ne dépasse pas 33 g.kg_{ads}⁻¹ avec une AEAPS, ce qui reste faible en comparaison avec la littérature. Les chercheurs d'IFPEN ont ensuite imprégné des amines (PEI, TEPA, tetramines bisAPED et bisAPPip) sur différentes silices commerciales. Le choix final s'est porté sur la TEPA imprégnée dans une silice commerciale fournie par Saint-Gobain. Ce couple TEPA-SiO₂ est celui qui donne la meilleure capacité d'adsorption. La TEPA est une amine qui donne de bonnes performances d'après la littérature (Yue *et al.*, 2008; Qi *et al.*, 2011) et qui est disponible dans le commerce à prix abordable. La silice commerciale de Saint-Gobain a été choisie car elle est fournie sous forme d'extrudés.

Les principales caractéristiques de la TEPA imprégnée sur la silice fournie par IFP Energies Nouvelles pour nos essais sont présentées dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1 : Propriétés de la TEPA imprégnée sur silice fournie par IFP Energies Nouvelles

Propriété	
Forme et couleur	Cylindres blancs
Diamètre moyen (mm)	1,5
Masse volumique du lit (kg.m ⁻³)	526
Porosité	0,37
Masse dans l'adsorbeur (kg)	2,03
Chaleur d'adsorption (kJ.mol ⁻¹)	65
Chaleur d'adsorption (kJ.mol ⁻¹) Capacité calorifique (J.kg ¹ .K ¹)	1400

Les données d'isotherme pour le CO₂ ont été mesurées par IFP Energies Nouvelles. Il faut noter que ces mesures ont été réalisées à partir d'un lot de TEPA imprégnée qui n'était pas mis en forme. L'ajout d'un liant est nécessaire pour fabriquer un lot sous forme de cylindres adapté au test sous pilote. Au final, la présence de ce liant résulte en une réduction de la capacité d'adsorption de 20% par rapport aux données obtenues avec de la poudre. Cette donnée a été décidée en accord avec IFP Energies Nouvelles et est prise en compte lors des essais en colonne.

Plusieurs modèles ont été testés pour obtenir la meilleure prédiction à partir des données corrigées. L'isotherme de Toth est celui qui a donné la meilleure prédiction. Son équation est présentée ci-après.

$$q = q_{sat} \frac{bP}{\left(1 + \left(bP\right)^t\right)^{1/t}}$$
 (2.4)

Avec:

- q la quantité de CO₂ adsorbé (g.kg⁻¹)
- q_{sat} la quantité de CO_2 adsorbé à saturation (g.kg⁻¹)
- b la constante d'affinité (Pa⁻¹)
- P la pression partielle du CO₂ (Pa)
- t un paramètre d'ajustement

L'évolution des paramètres de l'équation en fonction de la température est donnée par les équations suivantes :

$$q_{sat} = q_{ref,sat} \exp\left[\chi \left(1 - \frac{T}{T_{ref}}\right)\right]$$
 (2.5)

$$b = b_{ref} \exp \left[\frac{Q}{RT_{ref}} \left(\frac{T_{ref}}{T} - 1 \right) \right]$$
 (2.6)

$$t = t_{ref} + \alpha \left(1 - \frac{T_{ref}}{T} \right) \tag{2.7}$$

Avec:

- Q l'énergie d'activation (J)
- R la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹)
- α et γ des paramètres de l'isotherme de Toth

Les valeurs des paramètres $q_{ref,sat}$; b_{ref} ; t_{ref} ; T_{ref} ; Q_{ref}/RT_{ref} ; α et χ sont reportées dans le tableau 2.2. Une minimisation des écarts entre valeurs expérimentales et valeurs numériques sur les isothermes à 60°C, 90°C et 120°C par la méthode des moindres carrés a été utilisée pour leur détermination.

Tableau 2.2 : Paramètres du CO₂ pour l'isotherme de Toth sur la TEPA imprégnée sur silice

Paramètre	
$q_{ref,sat}(g.kg_{ads}^{-1})$	75,7
$\mathbf{q_{ref,sat}(g.kg_{ads}}^{-1})$ $\mathbf{b_{ref}(Pa}^{-1})$	$6,95.10^{-3}$
$\mathbf{t_{ref}}$	0,64
$T_{ref}(K)$	333,15
Q/RT_{ref}	32,97
α	1,48
χ	1,18

Les isothermes expérimentales et corrigées ainsi que leurs prédictions par le modèle de Toth pour le CO_2 sont représentés sur la figure 2.5. Les points concernent les données expérimentales et les traits pleins la prédiction.

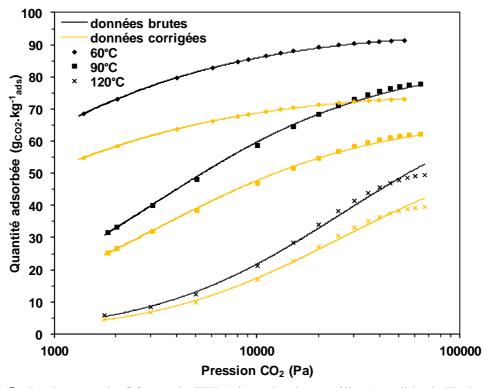


Figure 2.5 : Isothermes du CO₂ sur la TEPA imprégnée sur silice (modèle de Toth et données expérimentales IFP Energies Nouvelles)

D'après la figure 2.5, à 60°C, 90°C et 120°C, les courbes se superposent pour des pressions partielles en CO₂ inférieures à 50000 Pa, ce qui est intéressant pour la phase d'adsorption l'alimentation étant à pression atmosphérique avec des concentrations en CO₂ comprises entre 5% vol et 15% vol (soit des pressions partielles variant de 5000 à 15000 Pa). Pour des pressions partielles plus élevées, l'écart maximum entre les valeurs expérimentales et prédictives est de 6,0% à 120°C. Par contre, les données d'isotherme à des pressions partielles en CO₂ supérieures à 70000 Pa n'ont pas pu être déterminées par IFP Energies Nouvelles, cela a peu d'impact puisque la pression partielle en CO₂ en VSA évolue de 15000 Pa à 100 Pa.

2.2 Oxydes de terre rare

Les oxydes basiques de type carbonate sont connus depuis longtemps pour leur capacité à adsorber les molécules acides comme le CO_2 ou le NO_2 du fait de leur force basique. Plus la elle est importante et plus le CO_2 est adsorbé facilement. Par contre, cela rend sa désorption de plus en plus difficile à température ambiante.

Pour la société Solvay, l'un des enjeux du projet ACACIA 31 est de fabriquer un adsorbant type oxyde ayant une force basique suffisante pour le captage du CO₂ mais pas trop élevée pour que la désorption en VSA ne soit pas trop difficile. Les équipes de Solvay se sont dirigées vers les oxydes de terre rare qui ont une basicité plus faible que les carbonates.

Les principales caractéristiques du solide fourni par Solvay sont présentées dans le tableau 2.3 :

Propriété	
Forme et couleur	Cylindres bruns
Diamètre moyen (mm)	2,0
Masse volumique du lit (kg.m ⁻³)	965
Porosité	0,4
Masse dans l'adsorbeur (kg)	3,67

Tableau 2.3 : Principales caractéristiques des oxydes de terre rare

Les isothermes expérimentales ont été fournies par Solvay. Comme pour la TEPA imprégnée, les isothermes ont été mesurées sans le liant permettant de les mettre en forme. La capacité d'adsorption du lot d'oxyde est réduite de 20% à cause de ce liant. Cette valeur est une donnée de Solvay et est prise en compte lors des essais. Le modèle de Langmuir à trois coefficients est celui qui donne la meilleure prédiction.

Son équation est présentée ci-dessous.

Chaleur d'adsorption (kJ.mol⁻¹)

Capacité calorifique (J.kg¹.K¹)

$$q = \frac{q_{sat,1}b_1P}{1+b_1P} + \frac{q_{sat,2}b_2P}{1+b_2P} + \frac{q_{sat,3}b_3P}{1+b_3P}$$
 (2.5)

40

450

Avec

- q la quantité de CO₂ adsorbée (g.kg_{ads}-1)

- q_{sat} la quantité de CO_2 adsorbé à saturation (g.kg_{ads}⁻¹)
- P la pression partielle en CO₂ (Pa)
- b la constante d'affinité (Pa⁻¹)

L'évolution des paramètres de l'équation en fonction de la température est donnée par les équations suivantes :

$$q_{sat,i} = q_{ref,sat,i} \exp \left[\chi_i \left(1 - \frac{T}{T_{ref}} \right) \right]$$
 (2.6)

$$b_{i} = b_{ref,i} \exp \left[\frac{Q_{i}}{RT_{ref}} \left(\frac{T_{ref}}{T} - 1 \right) \right]$$
 (2.7)

Les valeurs des paramètres $q_{ref,sat,i}$; $b_{ref,i}$; T_{ref} ; Q_i/RT_{ref} et χ_i sont reportées dans le tableau 2.4. Comme pour la TEPA imprégnée sur silice, on utilise la minimisation des écarts entre valeur expérimentale et numérique à toutes les températures par la méthode des moindres carrés.

Tableau 2.4 : Paramètres du CO₂ pour l'isotherme de Langmuir à trois coefficients sur les oxydes de terre rare

Paramètre	
$q_{ref,sat,1} (g.kg_{ads}^{-1})$	14,28
$\mathbf{b_{ref,1}}(\mathbf{Pa^{-1}})$	$1,15.10^{-2}$
Q_1/RT_{ref}	5,90
χ1	1,15
$q_{ref,sat,2} (g.kg_{ads}^{-1})$	19,33
$\mathbf{b_{ref,2}}(\mathbf{Pa^{-1}})$	$1,51.10^{-5}$
Q_2/RT_{ref}	2,31
χ ₂	2,26
$q_{ref,sat,3} (g.kg_{ads}^{-1})$	7,89
$\mathbf{b_{ref,3}}(\mathbf{Pa^{-1}})$	$3,15.10^{-4}$
Q_3/RT_{ref}	19,71
χ3	1,08
$T_{ref}(K)$	283,15

D'après la figure 2.6, les courbes se superposent et l'écart maximum entre les valeurs expérimentales fournies par Solvay et les valeurs prédictives ne dépassent pas 2%.

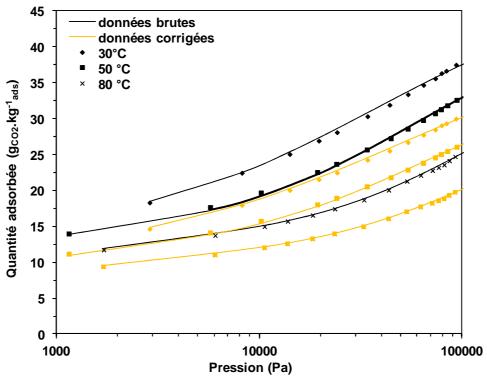


Figure 2.6: Isothermes du CO₂ (Langmuir à 3 coefficients) pour les oxydes de terre rare

2.3 <u>SIM-1</u>

L'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (Ircelyon) est un spécialiste de la conception de MOFs pour de nombreux domaines de la chimie et du génie des procédés. Pour rappel, les MOFs sont des solides qui résultent de l'assemblage par liaisons fortes d'entités inorganiques et de ligands organiques. Il est facile de changer les ligands inorganiques pour créer de nouveaux MOFs. Des milliers ont été répertoriés dans la littérature. Pour le captage de CO₂, les plus prometteurs sont les ZIFs (Zeolitic Imidazolate Frameworks). Dans le cadre du projet, Ircelyon a conçu un MOF isostructural aux ZIF-8 et ZIF-90 appelé SIM-1 (Subsituted Imidazolate Material). Ce solide inventé par le CNRS a été breveté (Aguado *et al*, 2011).

Les principales caractéristiques du lot de MOFs fournis au CNAM par IFP Energies Nouvelles et Ircelyon sont énoncées dans le tableau 2.5.

Tableau 2.5 : Caractéristiques du lot de SIM-1 fourni par Ircelyon au CNAM

Propriété	
Forme et couleur	Cylindres blancs
Diamètre moyen (mm)	2,7
Masse volumique du lit (kg.m ⁻³)	482
Porosité	0,4
Masse dans l'adsorbeur (kg)	1,83
Chaleur d'adsorption (kJ.mol ⁻¹)	34
Capacité calorifique (J.kg ¹ .K ¹)	1030

Comme pour les deux autres adsorbants, l'ajout d'un liant pour la conception du lot à l'échelle pilote entraine une réduction de 20% de la capacité d'adsorption par rapport aux données d'isotherme fournies par Ircelyon. Cette donnée a été choisie en accord avec Ircelyon. De plus, la mesure des isothermes a été réalisée en présence de 20% d'humidité dans le solide. Ces 20% doivent être aussi retranchés de la valeur de capacité d'adsorption.

La prédiction du modèle à partir des données d'isothermes expérimentales corrigées a montré que le modèle de Toth est le plus convenable.

Les valeurs des paramètres $q_{ref,sat}$; b_{ref} ; t_{ref} ; T_{ref} ; Q_{ref}/RT_{ref} ; α et χ sont reportées dans le tableau 2.6.

Tableau 2.6 : Paramètres du CO₂ pour l'isotherme de Toth sur le SIM-1

$q_{ref,sat}(\mathbf{g.kg_{ads}}^{-1})$ $\mathbf{b_{ref}(Pa^{-1})}$	151,8
$\mathbf{b_{ref}}(\mathbf{Pa^{-1}})$	$6,19.10^{-5}$
$\mathbf{t_{ref}}$	0,36
$\mathbf{T}_{\mathbf{ref}}(\mathbf{K})$	283,15
Q/RT_{ref}	9,89
α	6,0
χ	6,39

Les isothermes déterminées expérimentalement par Ircelyon et issues du modèle de Toth et leur correction sont représentées figure 2.7, les points concernant les données expérimentales et les traits pleins les prédictions.

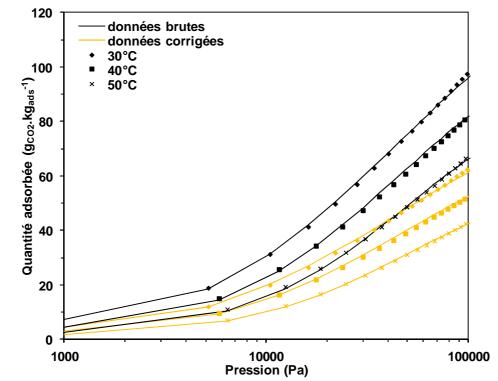


Figure 2.7 : Isothermes du CO₂ (Toth) pour le SIM-1

L'écart entre les valeurs expérimentales fournies par Ircelyon et les valeurs prédictives est généralement inférieur à 1% et atteint 2% à 30°C à une pression partielle en CO₂ proche de 1 bar.

La figure 2.8 représente l'allure des isothermes corrigées pour la TEPA à 60°C, les oxydes et le SIM-1 à 30°C.

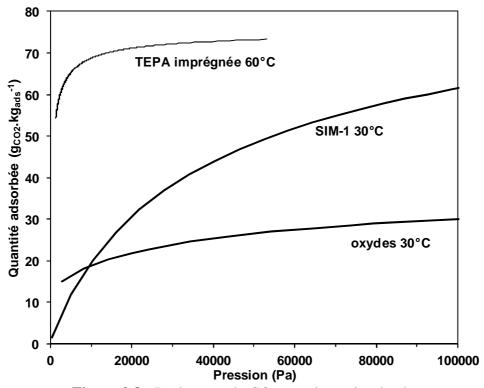


Figure 2.8: Isothermes du CO₂ pour les trois adsorbants

La figure 2.8 montre que les isothermes de la TEPA et des oxydes sont beaucoup plus raides que celles du SIM-1. Les adsorbants ayant une isotherme raide adsorbent facilement le CO₂ mais sont difficiles à régénérer. C'est le contraire pour ceux ayant une allure allongée.

3. Etude en opération unitaire

Dans un premier temps, des essais en perçage et désorption ont été réalisés avec les trois solides. Le but de ces essais est de déterminer la capacité des solides à adsorber le CO_2 et à être régénérés. Cela permettra de mettre en place les meilleures conditions de fonctionnement pour les essais en cycle.

3.1 Etude de l'adsorption

Les essais d'adsorption ont été réalisés à 60°C et 75°C pour la TEPA imprégnée, 30°C et 50°C pour les oxydes de terre rare et 30°C pour le SIM-1. Ces températures ont été choisies afin d'obtenir le meilleur compromis entre adsorption et désorption. Le débit d'alimentation est de 20 NL.min⁻¹. Le gaz à l'alimentation est constitué d'un mélange de 15% vol de CO₂ et 85% vol de N₂. Il s'agit de la composition maximale en CO₂ présent dans des fumées de centrale en post-combustion (cas des centrales à charbon pulvérisé).

La figure 2.9 représente les courbes de perçage et de masse de CO₂ adsorbée à 60°C pour la TEPA et à 30°C pour les oxydes et le SIM-1. Le temps est exprimé en coordonnées réduites : temps divisé par le temps de perçage à 50%.

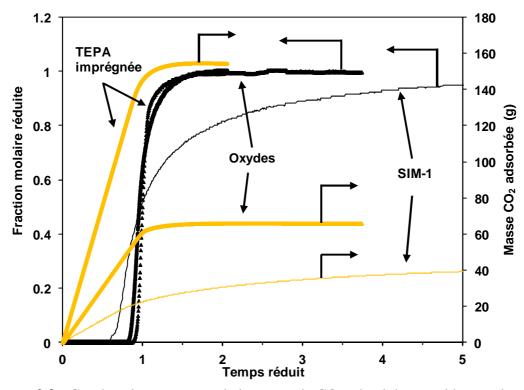


Figure 2.9 : Courbes de perçage et de la masse de CO₂ adsorbée cumulée pour les trois adsorbants

Le tableau 2.7 présente les principaux résultats d'adsorption du CO₂ pour chacun des adsorbants.

Tableau 2.7 : Principaux résultats d'adsorption du CO₂ sur les trois solides

Adsorbant	TEPA imprégnée		Oxydes de terre rare		SIM-1
Température (°C)	60	75	30	50	30
Temps de perçage à 50% (min)	26	23	10,6	9,1	4,2
Temps d'apparition du CO ₂ en sortie (min)	21	20	10	7,9	1,3
Masse CO ₂ adsorbé (g)	158	143	71,2	53,6	41,2
Capacité massique obtenue avec le pilote (g _{CO2} .kg _{ads} ⁻¹)	79,0	71,5	19,4	14,6	22,5
Capacité massique obtenue avec les isothermes corrigées (g _{CO2} .kg _{ads} ⁻¹)	70,4	X	20,6	16,8	24,3

Les courbes de masse adsorbée sur la figure 2.9 et les données sur le tableau 2.7 montrent que la TEPA imprégnée est le solide qui adsorbe la plus grande quantité de CO_2 (de 143 g à 158g respectivement à 75°C et 60°C). La masse présente dans l'adsorbeur étant de 2,03 kg (tableau 2.1), la capacité d'adsorption est donc la plus importante : 79,0 $g_{CO2}.kg_{ads}^{-1}$ $\pm 4,0$ $g.kg_{ads}^{-1}$ à 60°C d'après le tableau 2.7 (cas représenté sur la figure 2.9) et 71,5 $g_{CO2}.kg_{ads}^{-1}$ $\pm 3,9$ $g.kg_{ads}^{-1}$ à 75°C.

Si on compare la valeur de capacité à 60°C trouvée avec notre pilote avec celle issue de l'isotherme corrigée représentée sur la figure 2.5, 70,4 g_{CO2}.kg_{ads}⁻¹ pour une pression partielle en CO₂ de 15000 Pa en tenant compte des incertitudes de mesure, l'écart minimal est de 6,1% et l'écart maximal de 10,9%. Le calcul de l'ensemble des incertitudes de mesure sur l'installation est expliqué en annexe A.1.

Enfin, les résultats de perçage présentés dans le tableau 2.7 confirment, comme il est visible sur les isothermes (figure 2.5), que la capacité massique de la TEPA et des oxydes de terre rare diminue avec la température. En effet, elle chute de 9,4% entre 60°C et 75°C.

Concernant les oxydes de terre rare, d'après la figure 2.9 et le tableau 2.7, la masse de CO_2 adsorbé (53,6 et 71,2 g respectivement à 50°C et 30°C) est moins importante que pour la TEPA et plus importante que pour le SIM-1 (41,2 g à 30°C). Mais comme la masse de solide dans l'adsorbeur est grande (3,67 kg d'après le tableau 2.3), la capacité d'adsorption se retrouve la plus faible des trois adsorbants : 19,4 g.kg_{ads}⁻¹ \pm 0,7 g.kg_{ads}⁻¹ et 14,6 g.kg_{ads}⁻¹ \pm 0,8 g.kg_{ads}⁻¹ respectivement à 30°C et 50°C.

Les valeurs de capacité obtenues avec les isothermes corrigées lues sur la figure 2.6 et écrites dans le tableau 2.7 sont de 20,6 g_{CO2}.kg_{ads}⁻¹ et 16,8 g_{CO2}.kg_{ads}⁻¹ respectivement à 30°C et 50°C pour une pression partielle en CO₂ de 15000 Pa. L'écart entre les valeurs obtenus lors de nos essais et celles issues des isothermes corrigées varie de 2,5% à 9,2% à 30°C et de 8,3% à 17,8% à 50°C.

Enfin, tout comme avec la TEPA, on voit sur le tableau 2.7 que la capacité d'adsorption chute de 24,7% entre 30°C et 50°C.

Pour les essais de perçage avec le SIM-1 à 30°C, la masse de CO₂ adsorbée est moins importante qu'avec les oxydes de terre rare (-42,1%) mais la capacité d'adsorption est plus importante (+16,0%) car la masse de MOF dans l'adsorbeur est plus basse que celle des oxydes (1,83 kg de SIM-1 contre 3,67 kg d'oxydes soit deux fois moins).

Si on compare avec la valeur de capacité lue sur l'isotherme corrigée à 30°C représentée sur la figure 2.7 avec celle issue des essais, l'écart est de 7,4%.

La figure 2.9 montre que l'allure des perçages de la TEPA imprégnée sur silice et des oxydes de terre rare sont presque équivalents alors que le perçage du CO₂ avec le SIM-1 est beaucoup plus dispersif. Cela est lié à l'allure des données d'isotherme représentées sur la figure 2.8. Les isothermes de la TEPA imprégnée et des oxydes de terre rare sont donc beaucoup plus raides que celle du SIM-1. L'affinité entre les pores de l'adsorbant et le CO₂ est donc plus importante avec les deux premiers solides. Cela laisse supposer que des résistances externes différentes pour chaque solide interviennent lors de l'adsorption.

L'adsorption est un phénomène exothermique ce qui provoque la génération d'ondes thermiques qui se propagent le long du lit. La circulation de l'eau dans le tube interne de l'adsorbeur permet de contenir ces élévations de température.

La figure 2.10 représente les élévations de température lors des perçages à 60°C pour la TEPA imprégnée sur SiO₂ et à 30°C pour les oxydes de terre rare et le SIM-1. Le temps est exprimé en coordonnées réduites.

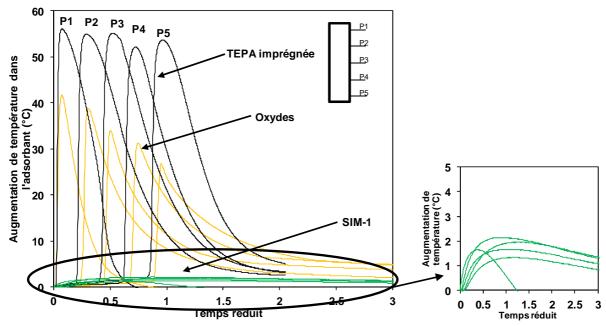


Figure 2.10 : Elévations de températures dans le lit d'adsorbant durant le perçage pour les trois adsorbants

Pour les essais avec la TEPA imprégnée sur silice et les oxydes de terre rare, la figure 2.10 montre que l'écart entre les ondes thermiques est constant. Le front de chaleur se déplace donc à vitesse constante dans le lit.

Les élévations de température dues au déplacement du front de matière dans le lit sont très importantes pour la TEPA : +55 K à 60°C. Elles sont moindres pour les oxydes de terre rare : +41 K au plan 1 à +26 K au plan 5. En ce qui concerne les essais de perçage avec le SIM-1, d'après la figure 2.10, l'élévation de température est bien plus faible qu'avec les deux autres solides : de +1,3 K à +2,1 K. Ce phénomène dépend de la capacité d'adsorption du solide, de sa chaleur d'adsorption et de sa capacité calorifique. La chaleur d'adsorption est supérieure pour la TEPA par rapport aux deux autres solides (65 kJ.mol⁻¹ pour les amines, 40 kJ.mol⁻¹ pour les oxydes et 34 kJ.mol⁻¹ pour le SIM-1 d'après les tableaux 2.3, 2.4 et 2.5). De plus, la capacité d'adsorption en CO₂ de la TEPA imprégnée sur silice est plus importante que celle des deux autres solides d'après les isothermes et le tableau 2.7. Et même si la capacité calorifique est la plus importante (1400 J.kg_{CO2}¹.K¹ pour les amines contre 1030 J.kg_{CO2}¹.K¹ pour le MOF et 450 J.kg_{CO2}¹.K¹ pour les oxydes selon les tableaux 2.3, 2.4 et 2.5), l'effet combiné d'une chaleur d'une capacité d'adsorption importante cause de grandes variations de température lors du passage du front de matière dans le lit.

Sur la figure 2.10, on voit que les amplitudes de température sont proches pour les 5 plans lors d'un perçage avec la TEPA imprégnée sur silice. (+55 K au plan 1, +52 K au plan 5) alors qu'elles sont décroissantes avec les oxydes de terre rare (+41 K au plan 1 et +26 K au plan 5). Dans le cas de l'adsorption par la TEPA imprégnée, le front de matière se déplace de façon homogène assez lentement. Le front de matière se déplace plus rapidement lors d'un perçage avec les oxydes, ce qui le rend non isotherme d'où le profil décroissant observé sur la figure 2.10. Enfin, dans le cas du SIM-1, les élévations de température ont lieu presqu'en même temps. Le perçage dispersif en est la cause principale.

Malgré la présence d'ailettes, un gradient radial de température est observé dans le lit quel que soit le solide utilisé. L'élévation radiale des températures à mi-hauteur de la colonne (plan 3) est représentée sur la figure 2.11 pour les trois adsorbants à une concentration en CO₂ à l'alimentation de 15%_{vol}. La température du lit au début du perçage est de 60°C avec la TEPA imprégnée sur silice et de 30°C avec les oxydes et le SIM-1.

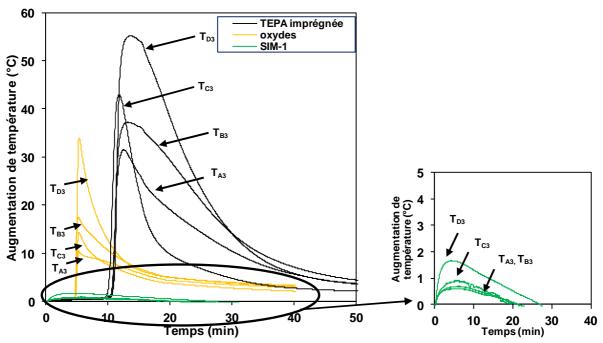


Figure 2.11 : Elévations des températures radiales dans le lit lors de l'adsorption d'un mélange à 15% _{vol} de CO₂.

D'après la figure 2.11, les montées en température se produisent au même moment quelle que soit la position radiale avec les trois adsorbants. La distribution du flux de matière est donc homogène dans la section. Cette observation est équivalente à celle observée lors des précédents travaux avec cet adsorbeur (Clausse, 2003; Mérel, 2008). Par contre, le refroidissement est hétérogène pour les trois solides. Par exemple, lors d'un perçage avec la TEPA, il faut 20 min pour que T_{C3} se retrouve à 70°C (écart de 10 K) alors qu'il faut 45 min pour T_{D3}. Toutes les températures sont proches des 60°C initiaux au bout de 50 min. Des courbes d'évolution des températures radiales avec la TEPA, on peut dire aussi que malgré la présence d'ailettes, un gradient radial important est observé. En ce qui concerne les oxydes de terre rare, le gradient est moins important car la chaleur et la capacité d'adsorption sont plus basses. On remarque sur la figure 2.11 que la température devient homogène sur toute la section au bout de 20 min mais elle ne revient pas à la température initiale (écart de 5 K). Enfin, la figure 2.11 montre que les élévations radiales de température avec le SIM-1 sont faibles. La température initiale est atteinte au bout de 20 min pour les positions A, B et C et au bout de 27 min pour la position D au milieu du lit. Par contre, la température ne tend pas vers la valeur du début du perçage mais continue de diminuer.

Enfin, on remarque également que les augmentations de température sont différentes selon la position radiale. Pour tous les solides, la position D est associée à l'élévation de température la plus importante. Cela est dû à son positionnement au milieu du lit au point le plus éloigné des ailettes et de l'extérieur. La position A est celle qui subit l'augmentation la plus faible car elle est placée à l'extérieur et proche des ailettes.

3.2 Etude de la désorption

Les opérations de désorption ont été effectuées avec les trois solides en mettant sous vide l'adsorbeur saturé par un mélange d'alimentation contenant 15% vol de CO₂. Les essais ont été réalisés à 60°C et 75°C pour la TEPA, 30°C et 50°C pour les oxydes et 30°C pour le SIM-1. La pression de la désorption est de 1 mbar. L'influence d'une purge de N₂ de 0,2 NL.min⁻¹ a également été étudiée. La régénération est terminée quand le lit est propre.

Les principaux résultats de désorption sont présentés dans le tableau 2.8.

Tableau 2.8: Principaux résultats obtenus lors de la désorption avec les trois adsorbants

Adsorbant	TEPA imprégnée		Oxydes de terre rare		SIM-1
Température (°C)	60	75	30	50	30
Masse CO ₂ désorbé sans purge (g)	10,4	16,1	26,3	28,1	34,6
Masse CO ₂ désorbé avec purge (g)	16,7	21,4	35,0	37,4	X

Les résultats présentés dans le tableau 2.8 montrent que le SIM-1 fourni par Ircelyon est l'adsorbant le plus facile à régénérer (34,6 g récupérés à 30°C soit 84,0% du CO₂ adsorbé auparavant). L'allure allongée des isothermes représentées sur la figure 2.8, caractéristique d'une désorption favorable par rapport à l'adsorption, explique ce résultat.

La TEPA imprégnée sur SiO₂ fournie par IFP Energies Nouvelles se régénère difficilement en VSA. A 60°C, de 6,6% à 10,6% du CO₂ adsorbé lors du perçage est récupéré (de 10,4 g sans purge à 16,7 g avec purge sur les 158 g adsorbés d'après le tableau 2.7). A 75°C, c'est à peine mieux : de 11,3% à 15,0% du CO₂ présent dans l'adsorbeur au début de la régénération est récupéré (de 16,1% à 21,4% respectivement sans et avec purge sur 143 g). Ce résultat est caractéristique d'une isotherme raide qui traduit une adsorption favorable au contraire de la désorption. De plus, l'adsorption du CO₂ par la TEPA se fait par chimisorption. Le phénomène étant irréversible, la désorption n'est pas favorisée.

Pour les oxydes de terre rare, l'emploi d'une purge permet de récupérer 49,6% du CO₂ initialement adsorbé au bout de 80 min. Sans purge seuls 39,6% sont récupérés lors de ce temps de désorption. A 50°C, la part de CO₂ désorbé par rapport à celle préalablement adsorbée varie de 52,4% sans purge à 69,8% avec purge (de 28,1 g à 37,4 g pour 53,6 g de CO₂ présent dans la colonne au début). L'affinité entre le CO₂ et les oxydes de terre rare est moins forte que dans le cas de la TEPA et plus forte que dans le cas du SIM-1 d'où cette désorption plus favorable par rapport à la TEPA et moins favorable par rapport au MOF.

Les évolutions de la fraction molaire en CO₂ dans le désorbat récupéré sont présentées dans la figure 2.12 à 60°C pour la TEPA imprégnée, 30°C pour les oxydes de terre rare et le SIM-1. La figure de gauche est un zoom sur les premiers instants de la désorption.

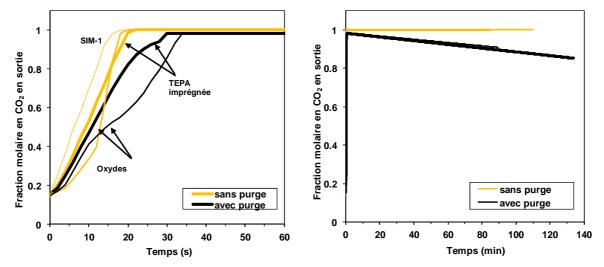


Figure 2.12 : Evolution de la fraction molaire en CO₂ dans le désorbat pendant la régénération des trois solides.

Sur la figure 2.12, il est observé que pour les expériences sans circulation de purge, la fraction molaire en CO₂ en sortie atteint 100% au bout de quelques secondes (en 22 s pour les oxydes, 20 s pour la TEPA et 17 s pour le SIM-1). En présence d'une purge, il faut 30 s pour atteindre une concentration molaire en sortie de 98,1% avec les oxydes et 34 s avec la TEPA imprégnée. Au début de la régénération, l'azote interstitiel et présent dans les tubes (0,073 mol) est récupéré, ce qui explique que la fraction molaire en CO₂ en sortie ne soit pas maximale tout de suite au début de la désorption. La présence d'un débit de purge d'azote de 0,2 NL.min⁻¹ provoque une dilution du gaz récupéré et par conséquent, la fraction molaire diminue au cours de la désorption : après 20 min de régénération la fraction molaire n'est plus que de 96,5%_{vol} et elle est de 91,5%_{vol} après 80 min.

L'évolution du rapport de la masse de CO₂ récupéré au cours de la désorption par la masse de CO₂ capté lors de l'adsorption est représentée sur la figure 2.13. Les températures opératoires sont les mêmes que précédemment (60°C pour les amines imprégnées, 30°C pour les oxydes et le SIM-1).

La figure 2.13 montre que le SIM-1 est l'adsorbant qui est régénéré le plus aisément. En effet, 50% du CO₂ préalablement adsorbé est désorbé au bout de 9,2 min et 80,5% sont récupérés au bout de 80 min. En ce qui concerne les oxydes de terre rare, lorsqu'une purge est en circulation dans l'adsorbeur, 45,6% du CO₂ adsorbé au préalable est récupéré en 80 min. Quand il n'y a pas de purge, un peu plus d'un tiers du CO₂ présent dans la colonne au début de la régénération est désorbé en 80 min (36,6%). Enfin, en ce qui concerne la TEPA imprégnée, seulement 6,5% du CO₂ est récupéré sans purge et à peine un peu plus (10,1%) avec une purge après 80 min. Ce résultat s'explique par une affinité moins forte entre le CO₂ et le SIM-1 par rapport aux autres adsorbants. Si on se réfère aux allures de différentes isothermes, celle de la TEPA imprégnée est la plus raide, ce qui signifie que l'adsorption est favorisée et la désorption défavorable. C'est l'inverse pour le SIM-1 qui a une isotherme moins raide.

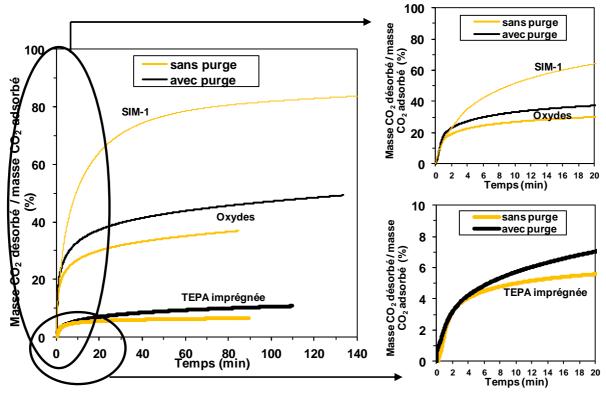


Figure 2.13 : Evolution du rapport entre la masse de CO₂ désorbé et adsorbé au cours de la régénération pour les trois adsorbants

La figure 2.13 montre que la majeure partie du CO₂ est désorbé durant les premières minutes. En effet, avec la TEPA imprégnée, il faut seulement 2,2 min pour récupérer 3,3% du CO₂ adsorbé précédemment ou 50% de ce qui est désorbé. (5,2 g récupérés en 2,2 min mais 10,4 g désorbés en 90 min et 158 g adsorbés précédemment). Si on régénère avec une purge, il faut 7,5 min pour récupérer 5,1% de la quantité adsorbée ou 50% du CO₂ désorbé (8,3 g de CO₂ désorbés en 7,5 min et 16,7 g en 100 min pour 158 g adsorbés).

En ce qui concerne les oxydes de terre rare, la figure 2.13 montre que 2,0 min sont nécessaires pour récupérer 24,5% de ce qui a été adsorbé ou 50% du CO₂ désorbé au total (13,1 g récupérés en 2,0 min ; 26,3 g en 85 min contre 53,6 g adsorbés d'après le tableau 2.8). Avec l'aide d'un gaz de purge, il faut 2,6 min pour désorber 32,7% du CO₂ adsorbé lors du perçage ou 50% du CO₂ désorbé au total (17,6 g de CO₂ récupérés en 2,6 min et 35,1 g en 134 min pour 53,6 g adsorbés lors de l'adsorption).

Enfin, la même observation est visible pour le SIM-1 : qu'il faut 5,8 min pour récupérer 42% du CO₂ adsorbé lors du perçage ou 50% du CO₂ désorbé au total et 12,2 min pour désorber 56% du CO₂ adsorbé ou deux tiers de la quantité désorbée (17,3 g récupérés en 5,2 min ; 23,1 g en 12,2 min ; 34,1 g en 120 min pour 41,2 g adsorbés lors du perçage).

A la vue des résultats graphiques présentés dans la figure 2.13, on peut conclure que pour le fonctionnement en cycle, la phase de désorption doit être rapide car c'est au début de celleci que la plus grande quantité de CO_2 est récupérée. Désorber plus longtemps permettrait de récupérer plus de CO_2 (augmentation du taux de récupération et de la pureté lors d'un fonctionnement sans purge) mais contribuerait à diminuer à priori considérablement la productivité.

De plus, l'effet de la purge sur la quantité de CO₂ désorbé est intéressant quand la désorption dure longtemps. Au bout de 10 min on ne récupère que 12,5% de CO₂ en plus avec la purge pour la TEPA et 18,6% avec les oxydes. Par contre, après 1 h de régénération, 33,1% de CO₂ sont récupérés en plus avec les amines imprégnées et 20,1% avec les oxydes. Lors d'un fonctionnement en cycle, un allongement de la durée des phases aurait un impact sur la productivité et la circulation d'une purge induit une dilution du désorbat et en conséquence une diminution de la pureté.

L'évolution de la pression pendant les premiers instants de la désorption est représentée sur la figure 2.14.

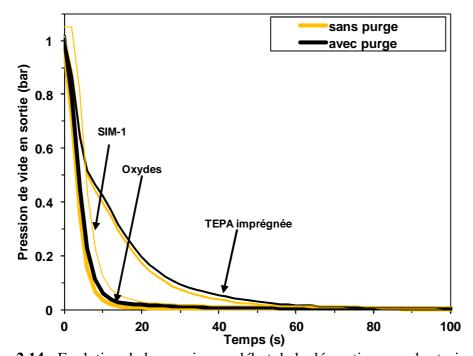


Figure 2.14 : Evolution de la pression au début de la désorption avec les trois adsorbants

La figure 2.14 montre que la chute de pression est rapide au début de la régénération lors des essais avec les trois solides. En effet, par exemple pour les essais avec la TEPA, la pression de vide atteint 10 mbar après 50 s et on a 1 mbar au bout de 1 min de régénération. Pour les oxydes de terre rare, il faut 50 s pour atteindre 10 mbar la pression de 1 mbar est atteinte après 60 s. Cette évolution de la pression est semblable à celle qu'on retrouve dans la littérature pour des essais de désorption et de cycle VSA à deux colonnes pour le captage de CO₂. Par exemple, dans la publication de Liu *et al.* (2012), la pression passe de 1 bar à 10 mbar en 30 s et est de 5 mbar au bout de 1 min de régénération. Lors des essais présentés par Li *et al* (2008), la pression passe de 1200 mbar à 10 mbar en 70 secondes. De plus, la chute de pression dépend fortement de la puissance et de la taille de la pompe. La nôtre est importante par rapport à l'adsorbeur donc la chute de pression est rapide.

L'évolution de la diminution de température lors de la désorption est représentée sur la figure 2.15. La majeure quantité du CO₂ est récupérée lors des premières minutes. La régénération est donc plus intense à ce moment là. La désorption étant un phénomène endothermique, cela explique l'allure des courbes de température sur la figure 2.15. En effet, la température diminue brutalement (-2 K avec la TEPA, -3 K avec le SIM-1 et -4,5 à -5 K

avec les oxydes) au début de la régénération puis a tendance à se stabiliser car le phénomène de désorption est beaucoup moins important.

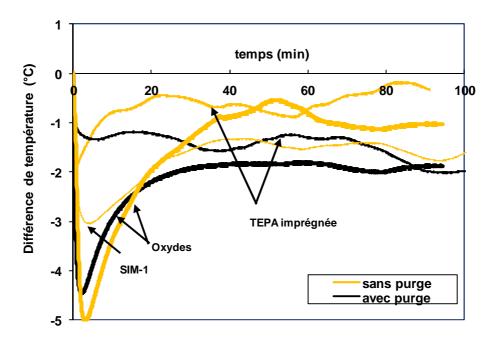


Figure 2.15 : Evolution de la différence de température au cours de la désorption pour les trois solides

Ces résultats lors des essais en désorption ont fait ressortir deux points importants pour les essais en cycle. D'abord les temps des phases (adsorption et désorption) doivent être courts car le CO₂ est principalement récupéré au début de la régénération. Cela permet d'avoir une bonne productivité. Une durée d'adsorption trop longue en cycle entrainerait un perçage total responsable de la perte de CO₂. Le taux de captage serait réduit. Le deuxième point concerne l'absence de purge. En effet, les essais en désorption simple ont montré que la purge à un effet intéressant sur la quantité de CO₂ récupéré (donc sur le taux de captage) après un temps relativement long. La circulation d'une purge de N₂ dans l'adsorbeur avec des temps de cycle courts ne permettrait pas de récupérer beaucoup plus de CO₂ et entrainerait la dilution du désorbat (diminution de la pureté).

4. Etude en cycle

Les essais en cycle ont été menés en VSA avec trois étapes : adsorption, désorption sous vide et repressurisation (figure 2.3). Les résultats en cycles sont présentés séparément pour les trois adsorbants dans les parties 4.1, 4.2 et 4.3.

4.1 Etude avec la TEPA imprégnée sur SiO₂

Pour toutes les configurations, le débit d'alimentation a été fixé à 20 NL.min⁻¹ lors de la phase d'adsorption comme pour les essais en opération unitaire. Les deux températures de fonctionnement sont aussi les mêmes que précédemment : 60°C et 75°C. La concentration en CO₂ à l'alimentation est de 15% _{vol} et un essai a été effectué à 5% _{vol}.

Comme vu au paragraphe 3, la durée de la phase de désorption doit être limitée. Deux configurations ont été testées :

- la « configuration 1 » ayant une durée d'adsorption de 1 min, un temps de régénération de 5 min et une phase de repressurisation de 20 s.
- la « configuration 2 », dont la phase d'adsorption dure 1,5 min, la phase de désorption 10 min et la phase de repressurisation 20 s

La figure 2.16 présente l'évolution de la pression, de la concentration en CO₂ en sortie, du débit de gaz en sortie et des températures aux plans 2 et 5 une fois que l'état cyclique permanent est atteint pour une température de fonctionnement à 60°C et la configuration 2.

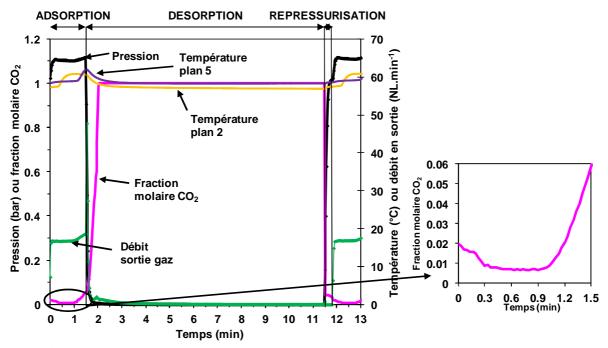


Figure 2.16: Evolution de la fraction molaire en CO₂ en sortie, du débit de gaz, de la pression en sortie de colonne et des températures aux plans 2 et 5 au cours du temps (configuration 1 à 60°C)

Si on s'intéresse à l'évolution de la courbe de fraction molaire, on voit que la valeur en sortie durant la phase d'adsorption n'atteint pas 0% (on a 0,7%). En effet, le lit est déjà partiellement saturé au début de la phase d'adsorption car la phase de régénération est stoppée avant le nettoyage complet du lit. De plus la phase de repressurisation se fait en faisant circuler un débit de N₂ qui cause la désorption d'une petite quantité de CO₂ que l'on retrouve en sortie d'adsorbeur. Une partie du CO₂ injecté n'est donc pas adsorbé. Cela a peu d'importance car l'objectif de ce type de procédé n'est pas de capter 100% du CO₂.

Au bout d'une minute au cours de la phase d'adsorption, on observe une augmentation de la concentration en CO₂ jusqu'à 5,8 qui correspond au début du perçage. Cela correspond à l'arrivée du front de matière en sortie de colonne. Le CO₂ sortant du lit lors de ce perçage a un impact négatif sur le taux de captage. L'idéal est de donc de régler le temps afin que le front de matière se trouve juste à la sortie de l'adsorbeur à la fin de l'adsorption. D'après la figure 2.16, on peut suggérer qu'une durée d'adsorption entre 0,9 et 1,1 min serait intéressante.

Comme lors des essais en opération unitaire, en début de désorption, le CO₂ récupéré en sortie de colonne est dilué par l'azote résiduel (0,073 mol) au moment du changement de phase. Une fois cet azote récupéré, la courbe de fraction molaire stagne à une valeur proche de 100% ce qui est logique vu qu'il n'y a pas de purge.

La température le long de la colonne varie de 57° C pendant la phase de désorption à 61° C lors de l'adsorption. Cette faible variation de température s'explique par les masses cyclées faibles si on compare avec la masse adsorbée lors d'un perçage. En effet, on ne cycle que 7,7 g de CO_2 alors qu'on adsorbe lors d'un perçage en opération unitaire 158g à 60° C avec une concentration en CO_2 à l'alimentation de $15\%_{vol}$ (soit 4,9% de la masse totale adsorbée lors d'un perçage). Ceci est valable pour tous les essais et toutes les configurations.

Comme observé lors des essais de désorption en opération unitaire, la pression atteint en quelques secondes 1 mbar.

Comme expliqué dans le paragraphe 1.5 de ce chapitre, quatre critères de comparaison sont considérés pour les expériences en cycle en VSA : la pureté du CO_2 en sortie ($\%_{CO2}$), le taux de captage ($\%_{CO2}$), la productivité volumique ($kg_{CO2}.m^{-3}_{ads}.h^{-1}$) et la consommation énergétique ($MJ_{th}.kg_{CO2}^{-1}$).

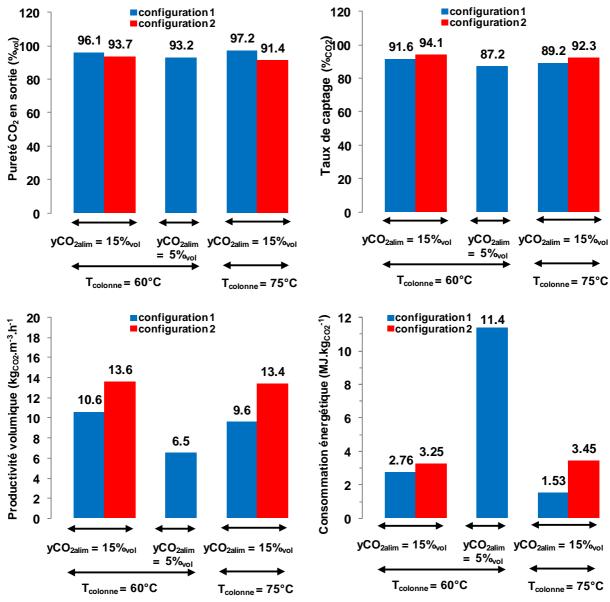


Figure 2.17: Comparaison des performances pour les configurations 1 et 2

Les résultats des critères de comparaison en cycle pour les deux configurations testées sont présentés sur la figure 2.17.

Pour la configuration 2, l'objectif de $95\%_{vol}$ en pureté est dépassé. Lors de la configuration 1, on s'en approche sans toutefois l'atteindre (plus de $90\%_{vol}$). La pureté du désorbat plus basse pour la configuration 1 s'explique par la dilution due à l'azote résiduel qui est récupéré au début de la phase de régénération (figure 2.16). La durée de cette phase étant plus courte lors de la configuration 1 (5 min contre 10 min pour la configuration 2), la pureté est réduite.

L'objectif de taux de captage de 90% est atteint ou presque pour les essais avec une concentration en alimentation de $15\%_{vol}$. Avec une concentration en alimentation de $5\%_{vol}$, on n'en est pas très loin même si le CO_2 est adsorbé en moins grande quantité (2,5 g de CO_2 cyclé contre 7,7 g avec une concentration en alimentation de $15\%_{vol}$).

Les valeurs de productivité obtenues ne dépassent pas 13,6 kg_{CO2}.m⁻³_{ads}.h⁻¹. La température a peu d'effet sur ce critère. La réduction du temps de cycle fait augmenter la productivité (+28% à 60°C et +40% à 75°C). En effet, le débit moyen de désorption en cycle (quantité de CO₂ désorbé par unité de temps et par cycle) est plus grand quand la durée de la désorption est plus courte. Donc la productivité augmente même si les masses cyclées sont plus faibles avec des temps de cycles plus courts (7,6 g de CO₂ cyclé lors de la configuration 2 et 5,1 g lors de la configuration 1 à 60°C soit une diminution de 32,8%).

Pour une concentration de CO₂ en alimentation de 15%_{vol}, les valeurs de consommation énergétique sont en deçà de l'objectif de 1 MJ_{th}.kg_{CO2}⁻¹ et sont comparables à celle trouvées par Liu *et al* (2012). Elle est tout de même inférieure à la celle des procédés d'absorption avec la MEA. La consommation énergétique augmente considérablement quand la concentration en alimentation est de 5%_{vol}. En effet, cela s'explique par des quantités de CO₂ désorbé moins importantes avec les expériences réalisées à une concentration en CO₂ plus diluée (5%_{vol})

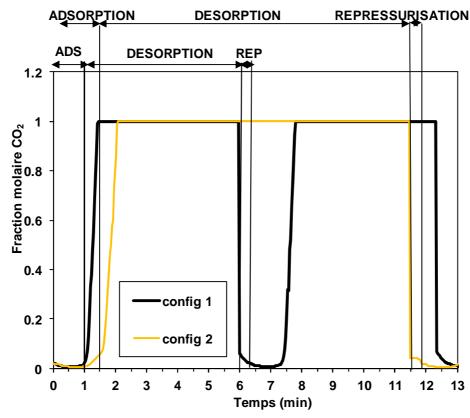


Figure 2.18: Evolution de la fraction molaire en CO_2 en sortie pour les deux configurations de cycle (T=60°C, débit d'alimentation : 20 NL.min⁻¹, concentration à l'alimentation : 15%_{vol})

L'influence des durées des cycles et de la température de fonctionnement sur l'évolution des fractions molaires en cycle a été étudiée pour les deux configurations. La figure 2.19 présente l'évolution de la fraction molaire pour les deux durées de cycle étudiées.

Dans les deux cas, la fraction molaire en CO_2 en sortie durant la phase d'adsorption n'atteint pas 0% (0,8% pour la configuration 1 et 0,7% pour la configuration 2).

Quand la durée de l'adsorption est réduite, à la fin de cette phase, la fraction molaire est de 1% (configuration 1) alors qu'elle est de 5,4% pour la configuration 2. Il y a donc moins de perte de CO_2 et par conséquent un taux de captage plus important (91,6% pour la configuration 1 et 94,1% pour la configuration 2 soit une augmentation de 2,7%). La figure 2.18 montre que la durée optimale de l'adsorption est vraisemblablement inférieure à 1,5 min. D'après la figure 2.16 elle doit certainement se situer entre 0,9 et 1,1 min.

L'influence de la température de fonctionnement sur l'évolution de la fraction molaire en cycle est représentée sur la figure 2.19 pour la configuration 2.

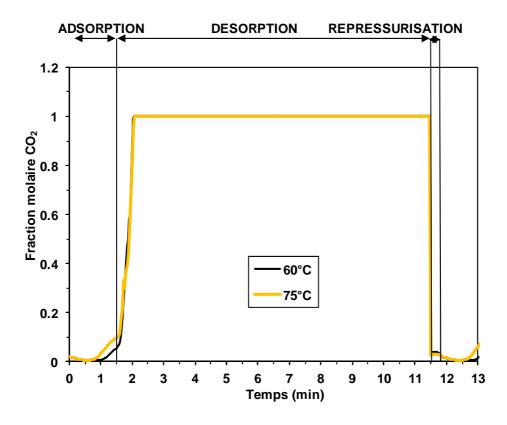


Figure 2.19: Evolution de la fraction molaire en CO_2 en sortie pour 2 températures de fonctionnement ($T = 60^{\circ}C$; $75^{\circ}C$) pour la configuration 2

De la figure 2.19, on déduit que le taux de captage est réduit quand on augmente la température. En effet, à la fin de la phase d'adsorption, la concentration molaire en CO_2 est de 10% à 75°C alors qu'elle est de 5,4% à 60°C. A 75°C, le lit d'adsorbant est en train de se saturer donc le taux de captage est réduit (91,6% à 60°C et 89,2% à 75°C d'après la figure 2.19).

Ces essais en cycle font ressortir que les durées d'adsorption et de désorption doivent être optimisées. Une durée d'adsorption trop longue est préjudiciable sur le taux de captage et une durée trop courte sur la masse cyclée. Une durée entre 0,9 et 1,1 min semble être idéale. En ce qui concerne la désorption, si elle dure trop longtemps, la productivité peut être diminuée si la quantité de CO₂ désorbé par unité de temps et par cycle est trop réduite. A la vue des temps utilisés pour la TEPA (5 et 10 min) et au regard des résultats présentés sur la figure 2.17, une durée de désorption de 7 ou 8 min paraît intéressante.

4.2 Etude avec les oxydes de terre rare

Les essais en cycle ont été réalisés aux mêmes températures que pour les essais en opération unitaire : 50° C et 30° C. Le débit de gaz à l'alimentation est toujours fixé à 20 NL.min^{-1} et la concentration en CO_2 à l'alimentation est de $15\%_{\text{vol}}$.

Comme pour la TEPA et comme observé paragraphe 4.3, la durée de la désorption doit être limitée. Deux configurations de cycle ont été testées :

- La « configuration 1 » dont la phase d'adsorption dure 2,5 min, la phase de désorption 5 min et la phase de repressurisation 20 s.
- La « configuration 2 » qui est un cycle avec un temps d'adsorption de 5 min, une durée de régénération de 10 min et une durée de repressurisation de 20 s.

L'évolution de la pression de vide, du débit de gaz en sortie, de la concentration en CO₂ en sortie et des températures au niveau des plans 2 et 5 sont représentés sur la figure 2.20 quand l'état cyclique permanent est atteint à 50°C pour la configuration 1.

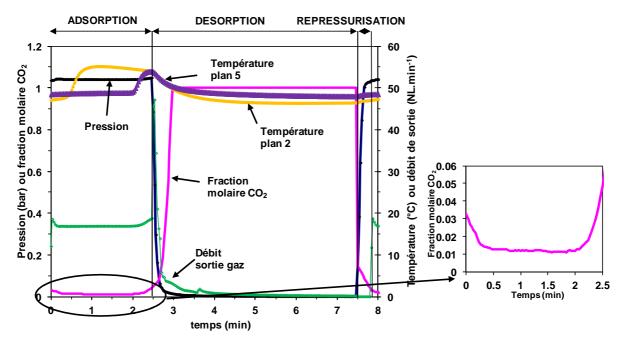


Figure 2.20: Evolution de la fraction molaire en CO_2 en sortie, du débit de gaz, de la pression en sortie de colonne et des températures aux plans 2 et 5 au cours du temps (cas : température : $50^{\circ}C$ – configuration 1)

Lors de la phase d'adsorption, la valeur de la fraction molaire n'est pas de 0% mais de 1,1%. Le lit est partiellement saturé du fait que la régénération est arrêtée au préalable avant

qu'il soit propre. Tout le CO₂ n'est pas piégé par l'adsorbant et par conséquent, la capacité d'adsorption est réduite.

Le lit commence à se saturer à la fin de la phase d'adsorption (on a une concentration en CO_2 de 3,5% en sortie de colonne) quand le front de matière se rapproche de la sortie de l'adsorbeur : c'est le début du perçage. Du CO_2 est donc perdu et le taux de captage est donc réduit. Une durée d'adsorption entre 1,9 et 2,1 min paraît intéressante afin de maximiser le taux de captage d'après la figure 2.20.

Comme pour les essais avec la TEPA imprégnée sur silice, la courbe de fraction molaire monte jusqu'à atteindre 100%. En début de régénération, le CO₂ désorbé est dilué dans l'azote résiduel.

La température le long de la colonne varie de 48°C durant la désorption à 53°C pendant l'adsorption. Comme pour la TEPA, les masses cyclées sont faibles par rapport à la masse totale de CO₂ adsorbé lors d'un perçage (13,2 g .de CO₂ cyclé alors qu'on adsorbe au total 53,6 g lors d'un perçage d'après le tableau 2.7)

Sur la figure 2.21, sont représentés les résultats des critères de comparaison en cycle pour les deux configurations : la pureté en CO_2 du désorbat, le taux de captage, la productivité et la consommation énergétique.

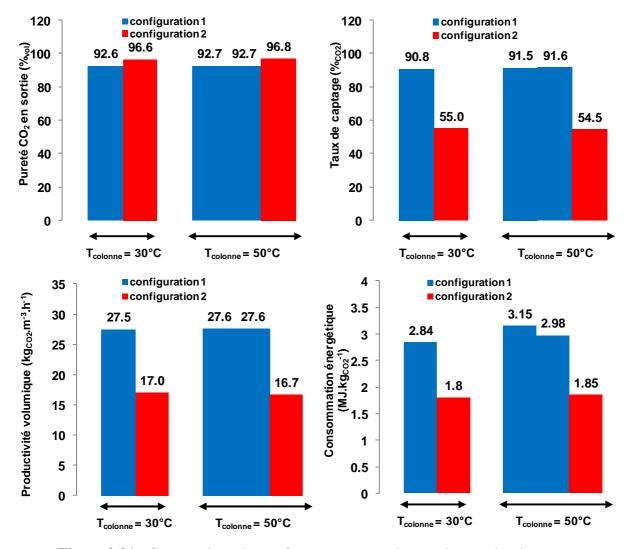


Figure 2.21: Comparaison des performances en cycle pour les oxydes de terre rare

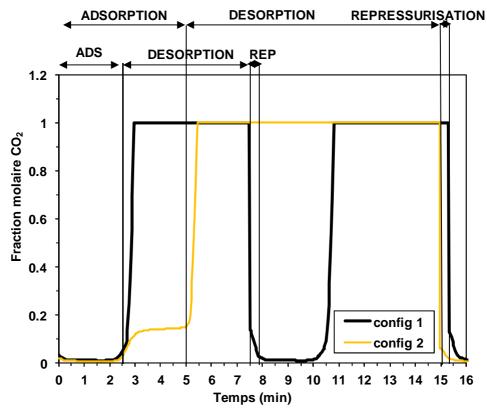


Figure 2.22: Evolution de la fraction molaire en CO₂ en sortie pour les deux configurations (T=50°C, débit d'alimentation : 20 NL.min⁻¹, concentration à l'alimentation : 15%_{vol})

Comme pour le solide IFPEN, l'influence des temps de cycle et de la température sur les fractions molaires sont étudiées. La figure 2.22 présente l'évolution de la fraction molaire pour les deux durées de cycle étudiées.

Dans les 2 cas, la fraction molaire en CO_2 en sortie durant la phase d'adsorption n'atteint pas 0% (1,1% pour la configuration 1 et 0,9% pour la configuration 2).

D'après la figure 2.22, le temps de perçage à 50% est de 2,5 min. Une durée d'adsorption de 5 min est donc bien trop importante, du CO₂ est donc perdu pendant les 2,5 dernières minutes ce qui réduit considérablement le taux de captage. La durée d'adsorption optimale semble donc inférieure à 2,5 min. D'après la figure 2.20, une adsorption se réalisant entre 1,9 et 2,1 min semble intéressante.

L'influence de la température de fonctionnement sur l'évolution de la fraction molaire en cycle ainsi que l'évolution de ces températures sont représentés sur la figure 2.23.

De la figure 2.23, on peut déduire que la température de fonctionnement n'a pas d'influence notable sur l'évolution de la fraction molaire et par conséquent sur la pureté du désorbat. La variation de température est de 6°C pour un fonctionnement en cycle de 30°C et de 5°C pour un fonctionnement à 50°C. Les variations de températures sont les mêmes quelle que soit la température de fonctionnement. Les masses cyclées et donc les productivités sont donc équivalentes. D'ailleurs cela est confirmé par les valeurs de productivités présentées sur la figure 2.21 : 27,5 kg_{CO2}.m⁻³_{ads}.h⁻¹ à 30°C et 27,6 kg_{CO2}.m⁻³_{ads}.h⁻¹ à 50°C.

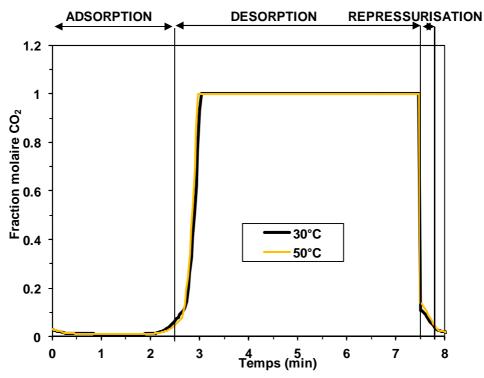


Figure 2.23: Evolution de la fraction molaire en CO_2 en sortie et de la température au plan 2 pour deux températures de fonctionnement ($T = 50^{\circ}C$; $30^{\circ}C$) pour la configuration 1

Comme pour la TEPA, l'optimisation des durées des cycles doit être réalisée. Il a été vu que l'adsorption doit durer entre 1,9 min et 2,1 min afin de maximiser totalement la capacité d'adsorption du lit. D'après la figure 2.21, une durée de désorption autour de 5 min est intéressante car la pureté, la productivité volumique et la consommation énergétique sont satisfaisants.

4.3 Etude avec le SIM-1

Les essais en cycle ont été réalisés dans des conditions semblables à celles du fonctionnement en opération unitaire du point de vue de la température (30°C), du débit d'alimentation (20 $\rm NL.min^{-1}$) et de la concentration molaire en $\rm CO_2$ à l'alimentation (15% $_{\rm vol}$). Comme on a vu au paragraphe 3.2 et comme pour les essais avec les deux autres solides, la durée de la phase de désorption doit être courte. Deux configurations ont été testées :

- La « configuration 1 » représentant un cycle dont la phase d'adsorption dure 5 min, la phase de régénération 5 min et la phase de repressurisation 20 s.
- La « configuration 2 » qui est un cycle ayant une durée d'adsorption de 1 min, une durée de désorption de 5 min et une durée de repressurisation de 20 s.

L'évolution de la pression de vide, du débit de gaz en sortie, de la concentration en CO₂ en sortie et des températures au niveau des plans 2 et 5 sont représentés sur la figure 2.24 quand l'état cyclique permanent est atteint à 30°C pour la configuration 2.

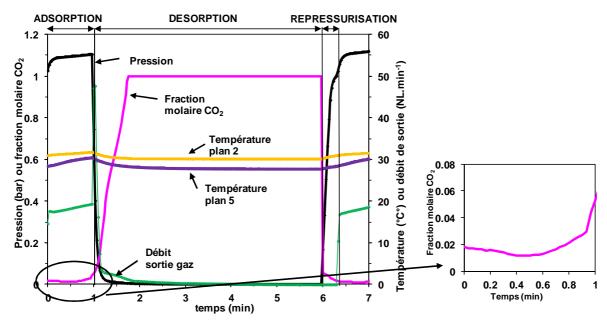


Figure 2.24: Evolution de la fraction molaire en CO_2 en sortie, du débit de gaz, de la pression en sortie de colonne et des températures aux plans 2 et 5 au cours du temps (cas : température : $30^{\circ}C$ – configuration 2)

Comme lors des essais avec les deux autres solides, la valeur de la fraction molaire n'atteint pas 0% mais 1,1% lors de la phase d'adsorption. En effet, la régénération du lit d'adsorbant n'est pas complète et donc le lit est en partie saturé au début de l'adsorption. Tout le CO₂ n'est pas adsorbé et donc la capacité d'adsorption est réduite.

A la fin de l'adsorption, la fraction molaire atteint $3,4\%_{vol}$. Comme lors des cycles avec les amines imprégnées et les oxydes de terre rare, le lit commence à se saturer et donc du CO_2 est perdu. Une durée d'adsorption entre 0,8 et 0,9 min permettrait de maximiser le taux de captage d'après la figure 2.24.

Il faut 45 s pour que la courbe de fraction molaire atteigne 100%, l'azote résiduel est récupéré en début de désorption.

Comme pour les essais de perçage, l'amplitude de la variation de température est faible (3 K) à cause principalement de la faible chaleur d'adsorption du CO₂ sur le solide (34 kJ.mol⁻¹) et de la capacité d'adsorption basse (22,5 g.kg⁻¹).

Les résultats des critères de comparaison en cycle sont présentés sur la figure 2.25.

L'objectif de pureté de 95% vol n'est pas atteint même si on s'en rapproche dans tous les cas (pureté variant de 89,2% vol à 91,6% vol). La modification du débit d'alimentation n'a pas beaucoup d'influence sur la pureté.

Quant au taux de captage, l'objectif de 90% est atteint quand la durée de la phase d'adsorption est de 1 minute (configuration 2) quel que soit le débit d'alimentation. Une durée d'adsorption de 5 min est beaucoup trop importante, le lit d'adsorbant se retrouve saturé car le front de matière est sortie de l'adsorbeur, du CO₂ est perdu et le taux de captage est réduit.

Une analyse plus fine des durées de cycles permettraient d'atteindre les deux objectifs en pureté et taux de captage lors d'un même essai.

La productivité est trois fois plus importante lors de la configuration 1 avec un débit d'alimentation de 20 NL.min⁻¹ et six fois plus importante quand le débit d'alimentation est de

10 NL.min⁻¹. Par exemple, pour le cas où le débit d'alimentation est de 20 NL.min⁻¹, on a une productivité trois fois plus importante pour la configuration 1 et la durée d'un cycle est augmentée de 5/3 (10 min de cycle pour la configuration 1 et 6 min pour la configuration 2). La masse cyclée est donc multipliée par 5 (12,0 g de CO₂ cyclé lors de la configuration 1 et 2,4 g lors de la configuration 2). Donc même si le débit moyen de désorption est plus faible lors de la configuration 1, la masse de CO₂ cyclé est plus importante d'où une productivité plus importante.

Pour la configuration 2, la consommation énergétique est très importante car la masse cyclée est faible (de 1,4 à 2,5 g.kg⁻¹). Lorsque le débit est divisé par 2, les quantités de CO₂ sont réduites et en conséquence, la consommation énergétique devient importante.

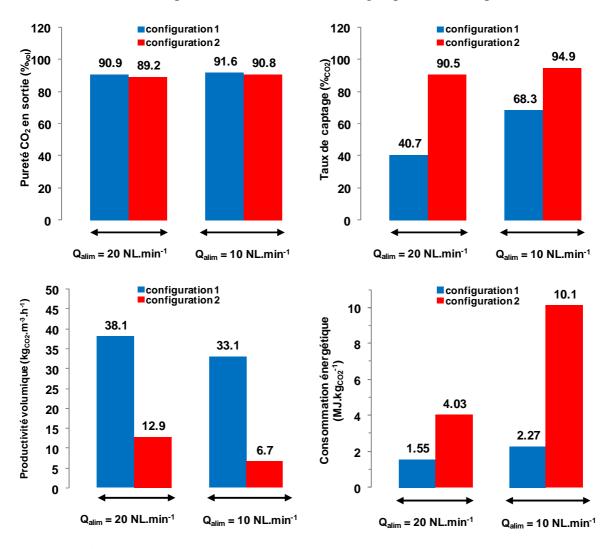


Figure 2.25 : Comparaison des performances en cycle pour le SIM-1 à 30°C

L'influence des durées de cycle et de la température du débit d'alimentation est étudiée ciaprès. La figure 2.26 présente l'évolution de la fraction molaire pour les 2 durées de cycle étudiées quand le débit d'alimentation est de 20 NL.min⁻¹.

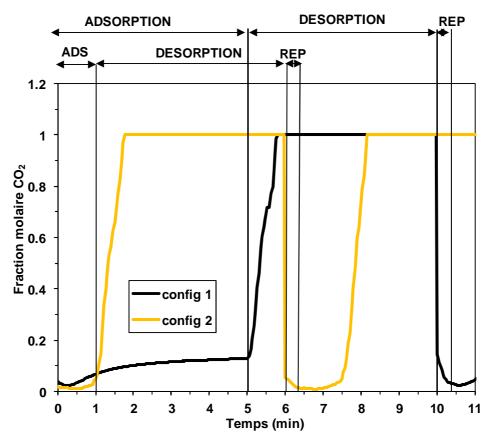


Figure 2.26: Evolution de la fraction molaire en CO₂ en sortie pour deux durées de cycle (T=30°C, débit d'alimentation : 20 NL.min⁻¹, concentration à l'alimentation : 15%_{vol})

Dans les 2 cas, la fraction molaire en CO_2 en sortie durant la phase d'adsorption n'atteint pas 0% (2,4% pour la configuration 1 et 1,1% pour la configuration 2).

Dans le cas de la configuration 1, lors de la phase d'adsorption, le front de matière se retrouve en sortie de colonne au bout de 20 secondes et le lit est saturé au bout de 3 minutes. Les pertes en CO₂ sont donc importantes et le taux de captage n'est pas satisfaisant. De plus, la masse cyclée est faible car l'adsorption semble intense seulement pendant 15 secondes.

L'influence du débit d'alimentation sur l'évolution de la fraction molaire en cycle ainsi que l'évolution de ces températures est représentée sur la figure 2.27.

D'après la figure 2.27, on constate qu'une variation du débit d'alimentation n'a pas d'influence notable sur l'évolution de la fraction molaire et des températures lors d'un état cyclique permanent.

Une optimisation de la durée des cycles doit aussi être réalisée pour le SIM-1. La durée idéale de la phase d'adsorption pour ne pas avoir de perte de CO₂ est comprise entre 0,7 et 0,9 min d'après la figure 2.24. Concernant la désorption, une durée inférieure à 5 min permettrait d'améliorer la productivité à condition que la masse cyclée ne soit pas trop réduite.

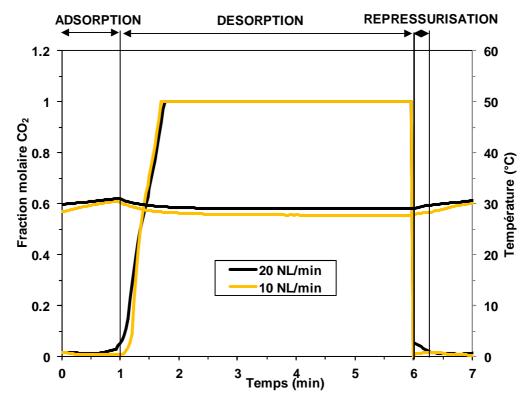


Figure 2.27: Evolution de la fraction molaire en CO_2 en sortie et de la température au plan 2 pour 2 débits d'alimentation ($Q_{alim} = 20 \text{ NL.min}^{-1}$; 10 NL.min⁻¹-configuration 2)

5. Comparaison des performances

5.1 Comparaison avec un solide de référence : la zéolite 5A

Les zéolites sont les adsorbants commerciaux les plus utilisés actuellement pour le captage du CO₂. La plupart des expériences sur pilote ont été réalisées avec des zéolites 13X et 5A. Il paraît donc intéressant de comparer les performances de nos adsorbants avec celle d'une zéolite commerciale : il s'agit d'une 5A fournie par Axens (filiale d'IFP Energies Nouvelles). 2,58 kg ont été introduit dans l'adsorbeur.

Les caractéristiques et propriétés de la zéolite 5A sont présentées dans le tableau 2.9. Les valeurs de porosité, chaleur d'adsorption et capacité calorifique sont celles données par Clausse *et al.* (2011).

L'étude des isothermes des zéolites 5A est réalisée à partir des données de Wang et LeVan (2009) citées par Clausse *et al.* (2011).

Le modèle de Toth est celui qui donne les meilleures prédictions. Les valeurs des paramètres sont données dans le tableau 2.10.

Tableau 2.9 : Propriétés de la zéolite 5A (Clausse *et al.*, 2011)

Propriété	
Forme et couleur	Cylindres blancs
Diamètre moyen (mm)	1,6
Masse volumique du lit (kg.m ⁻³)	679
Porosité	0,38
Masse dans l'adsorbeur (kg)	2,58
Chaleur d'adsorption (kJ.mol ⁻¹)	45
Capacité calorifique (J.kg ¹ .K ¹)	920

Tableau 2.10 : Paramètres du CO₂ pour l'isotherme de Toth sur la zéolite 5A

Paramètre	
$q_{ref,sat}(g.kg_{ads}^{-1}) b_{ref}(Pa^{-1})$	15,6
$\mathbf{b_{ref}}(\mathbf{Pa^{-1}})$	$6,03.10^{-2}$
$\mathbf{t_{ref}}$	0,20
$\mathbf{T}_{\mathbf{ref}}\left(\mathbf{K}\right)$	273,15
Q/RT_{ref}	22,31
α	0,23
χ	1,18

Les isothermes déterminées par Wang et LeVan et ceux issus du modèle de Toth sont représentées figure 2.28. Les points décrivent les données de la littérature et les traits pleins les prédictions.

Les données d'isotherme à forte pression partielle en CO₂ ne sont pas fournies. Cela a peu d'importance dans la mesure où elle atteint rarement ces valeurs. Une bonne prédiction est trouvée pour des pressions partielles inférieures à 20000 Pa à 25°C, 50°C et 75°C. L'écart entre les valeurs prédites et celles données par Wang et LeVan ne dépassent pas 6% d'après la figure 2.28.

Pour les essais avec la zéolite 5A, un courant gazeux composé de $15\%_{vol}$ de CO_2 et $85\%_{vol}$ de N_2 à un débit de 20 NL.min⁻¹ est utilisé. La température de fonctionnement est de 50°C. L'allure du perçage et de l'évolution de la masse de CO_2 adsorbé est représenté sur la figure 2.29 pour la zéolite et nos adsorbants.

D'après la figure 2.29, on voit que l'allure des perçages de la zéolite 5A ressemble à celle de la TEPA imprégnée et des oxydes de terre rare. Les résistances externes pour les zéolites semblent être comparables à celles des amines et des oxydes.

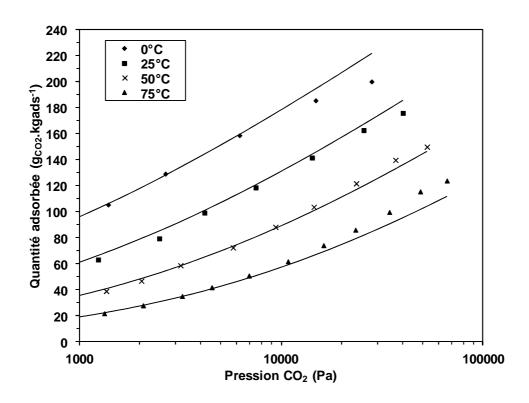


Figure 2.28 : Isothermes du CO₂ (Toth) pour la zéolite 5A (Wang et LeVan, 2009)

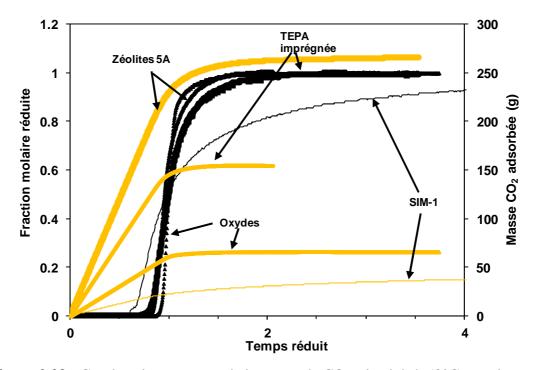


Figure 2.29 : Courbes de perçage et de la masse de CO₂ adsorbée à 50°C pour les oxydes et la zéolite 5A, à 60°C pour la TEPA et à 30°C pour le SIM-1

La quantité de CO₂ adsorbé avec le lot de zéolites 5A est supérieure à celle adsorbée avec les autres solides : 265 g de CO₂ sont adsorbés soit de 67% à 85% de plus que la TEPA imprégnée, de 3,7 à 4,9 fois plus que les oxydes de terre rare et 6,4 fois plus que le SIM-1.

Cela donne une capacité d'adsorption de 102,7 g.kg_{ads}-1 (avec une masse de zéolite de 2,58 kg dans l'adsorbeur). L'isotherme à 50°C (figure 2.27) montre une capacité de 102 g.kg_{ads}-1 soit un écart de 0,7%. Ces graphiques montrent que la zéolite 5A a de loin une meilleure capacité d'adsorption que les oxydes de terre rare. (4,5 fois plus de CO₂ sont adsorbés par la zéolite 5A).

Les évolutions des pics de température provoqués par le déplacement du front de la matière dans l'adsorbeur sont présentées dans la figure 2.30 pour la zéolite 5A, les oxydes de terre rare et la TEPA imprégnée.

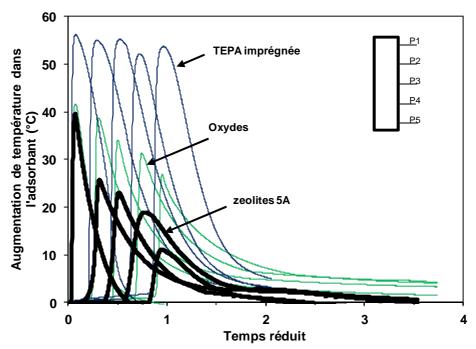


Figure 2.30 : Elévations de températures dans le lit d'adsorbant durant le perçage pour la zéolite 5A, les oxydes et la TEPA imprégnée

La figure 2.30 fait ressortir des élévations de température moins importantes que pour la TEPA imprégnée (de +40 K au plan P1 à +11,1 K au plan P5 contre +55,0 K pour la TEPA imprégnée). Cela s'explique par une chaleur d'adsorption moindre dans le cas des zéolites (45 kJ.mol⁻¹) par rapport à la TEPA imprégnée même si la capacité d'adsorption est plus importante pour le premier matériau. Si on compare les élévations de température dues au perçage entre les oxydes et les zéolites, on voit qu'elles ont la même allure décroissante (oxydes : de +41 K à +26 K de P1 à P5 ; zéolites : de +40 K à +11 K de P1 à P5). Les chaleurs d'adsorption sont proches (40 kJ.mol⁻¹ pour les oxydes et 45 kJ.mol⁻¹ pour la TEPA imprégnée) et la capacité d'adsorption de la zéolite est supérieure à celle des oxydes.

La désorption avec le lot de zéolites s'est déroulée à 50°C après l'adsorption totale présentée précédemment. Aucune purge n'a été mise en circulation. La désorption a été arrêtée après nettoyage complet du lit d'adsorbant.

La figure 2.31 compare l'évolution de la fraction molaire en CO₂ dans le désorbat lors des premiers instants. Elle montre que pour la zéolite 5A, comme pour les trois autres adsorbants, seul l'azote résiduel du pilote provoque la dilution du désorbat.

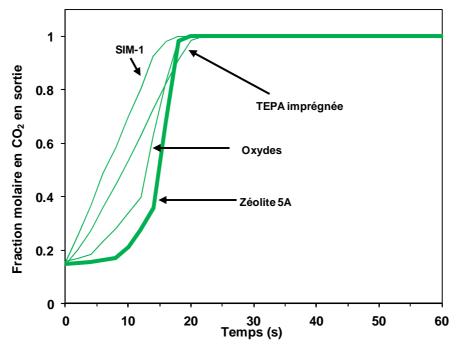


Figure 2.31 : Evolution de la fraction molaire en sortie d'adsorbeur au début de la régénération de la zéolite 5A et des autres adsorbants

La figure 2.32 compare l'évolution du rapport entre la masse désorbée et la masse adsorbée au cours de la régénération entre la zéolite 5A et nos adsorbants.

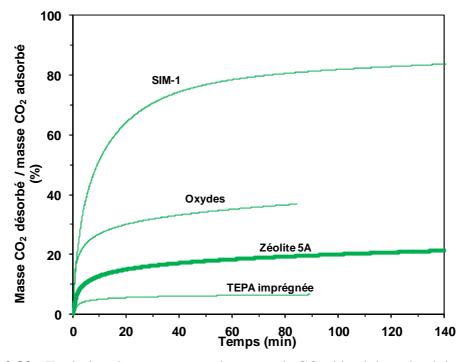


Figure 2.32 : Evolution du rapport entre la masse de CO₂ désorbé et adsorbé au cours de la régénération

La figure 2.32 montre que le SIM-1 et les oxydes de terre rare sont régénérés plus facilement que la zéolite 5A au contraire de la TEPA imprégnée. En effet en 80 min, 19,3%

du CO₂ adsorbé au préalable est récupéré sans purge contre 80,5% avec le SIM-1, 36,6% avec les oxydes et 6,5% avec la TEPA imprégnée.

Il a été choisi de comparer les performances de la zéolite 5A en cycle avec celles des oxydes de terre rare à 50°C. Dans cet optique, les durées des phases d'adsorption et de désorption sont les mêmes que lors d'un essai avec les oxydes : 2,5 min pour la phase d'adsorption et 5 min pour la régénération. Le débit d'alimentation est encore de 20 NL.min⁻¹ et la composition de 15% _{vol} en CO₂.

Sur la figure 2.33, sont représentées les évolutions de la pression, du débit de gaz en sortie, de la concentration en CO₂ en sortie et des températures au niveau des plans 2 et 5.

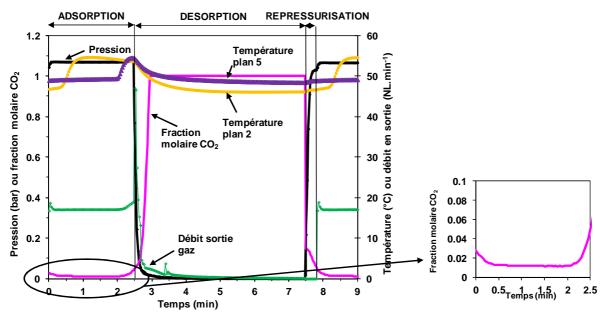


Figure 2.33: Evolution de la fraction molaire en CO₂ en sortie, du débit de gaz, de la pression en sortie de colonne et des températures aux plans 2 et 5 au cours du temps pour la zéolite 5A

Les évolutions sont similaires à celles déjà vues pour les trois autres adsorbants (figures 2.16, 2.20 et 2.24). Les températures évoluent de $46,1^{\circ}$ C à $54,7^{\circ}$ C au plan 2 et de $49,0^{\circ}$ C à $54,1^{\circ}$ C au plan 5 car la masse de CO_2 cyclé est faible (13,2 g). Pour les mêmes raisons qu'avec les trois nouveaux adsorbants (repressurisation avec du N_2 et désorption incomplète du lit), la fraction molaire en sortie n'atteint pas de 0 (on a 1,1%) au cours de la phase de d'adsorption. Ensuite, il faut 25 s pour que la fraction molaire en CO_2 soit maximale du fait que l'azote résiduel est récupéré.

Cet essai en cycle VSA avec les zéolites 5A a permis de récupérer 91,1% du CO₂ avec une pureté moyenne de 92,6%_{vol}. Ces résultats un peu faibles par rapport aux objectifs s'expliquent par des temps qui ne sont pas bien calibrés. Le but était la comparaison avec les performances des oxydes de terre rare et pas l'évaluation des performances de ce lot de zéolites. La productivité volumique est de 28,4 kg_{CO2}.m⁻³_{ads}.h⁻¹ et la consommation énergétique est de 3,16 MJ.kg_{CO2}⁻¹. La comparaison de ces performances avec celles obtenues avec les trois autres adsorbants est effectuée dans le paragraphe 5.2.

5.2 Synthèse des trois solides développés

Le tableau 2.11 présente l'ensemble des performances en cycle pour les trois nouveaux solides testés dans le cadre de cette thèse ainsi que celles obtenues avec la zéolite 5A.

Tableau 2.11 : Comparaison des performances en cycle des solides testés

Solide	Durée phases adsorption- désorption- repressurisa- tion (min)	Température (°C)	Concentration CO_2 alimentation $(\%_{vol})$	Débit alimentation (NL.min ⁻¹)	Pureté en CO ₂ (%vol)	Taux de captage (% _{CO2})	Productivité volumique (kg _{CO2} .m ⁻³ .h ⁻¹	Consommation énergétique (MJ.kg _{CO2} - ¹)
TEPA/ SiO ₂	1,5-10-0,33 1-5-0,33 1,5-10-0,33 1-5-0,33 1,5-10-0,33	60 60 75 75 60	15 15 15 15 5	20 20 20 20 20 20	96,1 93,7 97,2 91,4 93,2	91,6 94,1 89,2 92,3 87,2	10,6 13,6 9,6 13,4 6,5	2,76 3,25 1,53 3,45 11,4
Oxydes de terre rare	2,5-5-0,33 5-10-0,33 2,5-5-0,33 5-10-0,33 2,5-5-0,33	30 30 50 50 50	15 15 15 15 15	20 20 20 20 20 20	92,6 96,6 92,7 96,8 92,7	90,8 55,0 91,5 54,5 91,6	27,5 17,0 27,6 16,7 27,6	2,84 1,80 3,15 1,85 2,98
SIM-1	1-5-0,33 1-5-0,33 5-5-0,33 5-5-0,33	30 30 30 30	15 15 15 15	20 10 20 10	89,2 90,8 90,9 91,6	90,5 94,9 40,7 68,3	12,9 6,7 38,1 33,1	4,03 10,1 1,55 2,27
Zéolite 5A	2,5-5-0,33	50	15	20	92,8	91,1	28,4	3,16

Pour rappel, les objectifs de performance qui ont été fixés dans le cadre de cette étude sont une pureté du désorbat d'au moins $95\%_{vol}$ en CO_2 , un taux de captage de 90% et une consommation énergétique inférieure à $1 \text{ MJ.kg}_{CO2}^{-1}$.

Si on s'intéresse aux essais réalisés avec la TEPA imprégnée sur SiO_2 fournie par IFP Energies Nouvelles, on voit que l'objectif de $95\%_{vol}$ est atteint quand la durée de la phase d'adsorption est de 1,5 min et celle de la désorption est de 10 min aux deux températures de fonctionnement testées. Comme, il n'y a pas de gaz de purge lors des essais cycliques, seul l'azote interstitiel a une influence sur la pureté du désorbat. Par conséquent, si la durée de la désorption est augmentée, la pureté l'est aussi.

En ce qui concerne le taux de captage, dans le cas de la TEPA imprégnée, l'objectif de 90% est dépassé dans trois cas et presque atteint pour les deux autres (essais avec un temps d'adsorption de 1,5 min et une durée de désorption de 10 min). On peut remarquer que quand l'objectif de pureté est atteint, le taux de captage se situe autour de 90% (de 89,2 à 91,6% quand le débit d'alimentation est de 20 NL.min⁻¹) alors que quand la pureté est inférieure à 95%, l'objectif de taux de captage est dépassé (de 92,3% à 94,1%). En effet, lorsque la durée de la phase d'adsorption est longue, la durée de la régénération l'est aussi. La pureté en CO₂ est donc améliorée. Par contre, si la phase d'adsorption dure longtemps, le CO₂ perce et en conséquence il y a des pertes. Le taux de captage va donc diminuer.

Lors des essais avec la TEPA imprégnée sur silice, la productivité volumique est relativement basse (de 9,6 à 13,6 kg_{CO2}.m⁻³_{ads}.h⁻¹). On peut dire dans un premier temps que les masses cyclées sont faibles : de 2,6 g.kg_{ads}⁻¹ lors des essais avec des temps de cycle courts à 3,9 g.kg_{ads}⁻¹ quand les durées des cycles sont plus longues. Malgré que plus de CO₂ soit cyclé

lors des essais avec des temps de cycles plus longs, la productivité est réduite car le temps supplémentaire est trop important par rapport à la quantité de CO_2 cyclé supplémentaire. La réduction du temps de cycle provoque donc l'augmentation de la productivité (Par exemple, de +28% à 60° C et +40% à 75° C avec la TEPA imprégnée) car le débit moyen de désorption en cycle (quantité de CO_2 désorbé par unité de temps et par cycle) est plus grand quand la durée de la désorption est courte.

Enfin, la consommation énergétique lors des essais avec la TEPA imprégnée reste élevée (de 1,53 à 3,45 MJ.kg_{CO2}⁻¹) mais reste en-dessous de celle obtenue avec le procédé de référence à la MEA.

En ce qui concerne les oxydes de terre rare, le tableau 2.11 montre que l'objectif de pureté est atteint quand la durée de la désorption est la plus longue (10 min). Cependant, dans ce cas, le taux de captage est bien trop bas car la durée de l'adsorption est trop longue. Le lit se retrouve donc saturé et le CO₂ n'est plus adsorbé. Dans le case des oxydes, l'objectif de taux de captage est dépassé quand la pureté recherché est presque atteinte (à 30°C, taux de captage de 90,8% et pureté de 92,6%_{vol}; à 50°C, taux de captage de 91,5% et pureté de 92,7%_{vol}).

Les résultats de productivité volumique sont meilleurs pour les oxydes de terre rare que pour la TEPA imprégnée. En effet, comme la régénération est réalisée plus facilement avec les oxydes, il faut moins de temps pour cycler la même quantité de CO₂. Par exemple, il faut 11,5 min (1,5 min d'adsorption et 10 min de désorption) pour cycler 3,8 g.kg_{ads}⁻¹ avec la TEPA et 7,5 min (2,5 min d'adsorption et 5 min de régénération) pour récolter 3,6 g.kg_{ads}⁻¹.

Les valeurs de consommation énergétique sont du même ordre de grandeur que pour la TEPA imprégnée : entre 1,80 et 3,15 MJ.kg_{CO2}⁻¹.

D'après le tableau 2.11, la valeur cible pour la pureté à 95% vol n'est jamais atteinte avec le SIM-1. Mais les résultats de pureté sont intéressants car ils se situent aux alentour de 90% vol. Comme avec les deux autres adsorbants, le taux de récupération en CO₂ est satisfaisant quand la durée de la phase d'adsorption est courte (1 min). Lorsqu'elle est de 5 min, le taux de captage chute considérablement (jusqu'à 40,7%).

La productivité volumique reste basse car les masses cyclées sont faibles (dans le cas où la durée de l'adsorption est de 1 min).

Enfin, en ce qui concerne la consommation énergétique, elle est plus importante que celle des autres adsorbants quand l'adsorption dure 1 min car la masse cyclée est faible (de 1,4 à 2,5 g.kg⁻¹). Elle est satisfaisante lorsque l'adsorption dure plus longtemps car plus de CO₂ est cyclé (de 5,7 à 6,3 g.kg⁻¹).

Le tableau 2.11 présente aussi les résultats d'un essai avec la zéolite 5A à 50°C avec une durée d'adsorption de 2,5 min et une durée de désorption de 5 min. Les résultats obtenus sont proches des performances des oxydes de terre rare dans les mêmes conditions de fonctionnement (pureté : écart de 0,2%, taux de captage : écart de 0,3%, productivité : écart de 3,2% et consommation énergétique : écart de 5,96%). On peut noter que même si la zéolite 5A présente une capacité d'adsorption bien supérieure à celles de nos adsorbants, les performances en cycle VSA restent proches de celles obtenues avec nos solides.

Si on regarde l'ensemble des résultats obtenus pour la pureté et le taux de captage reportés dans le tableau 2.11, on peut penser qu'une optimisation des durées de cycle permettrait d'atteindre facilement les objectifs de performance fixés au début de la thèse. Par exemple, pour les oxydes de terre rare, on obtient une pureté supérieure à l'objectif de 95% vol quand la durée de la phase d'adsorption est de 5 min et celle de la régénération est de 10 min et un taux de captage supérieur à l'objectif pour l'autre configuration (durée adsorption de 2,5 min et

durée de régénération de 5 min). Un paramétrage plus précis des durées de cycle permettrait d'atteindre sans doute les deux objectifs à la fois. Il serait intéressant de pouvoir programmer le changement de phase lors d'un cycle en fonction de la pureté en sortie au lieu de programmer des durées de cycle.

La circulation d'une purge lors de la phase de désorption permettrait aussi d'améliorer la productivité et le taux de captage mais poserait le problème de la dilution du désorbat qui induit la diminution de la pureté. Il serait intéressant de faire circuler la purge quelques secondes à la fin de la désorption pour récupérer un peu plus de CO_2 tout en atténuant la contrainte de dilution.

L'ajout d'une étape de recyclage pourrait être aussi envisagé afin de récupérer plus de CO₂. Le taux de captage serait meilleur sans que la pureté soit réduite. La productivité peut aussi être améliorée si la quantité de CO₂ récupérée supplémentaire est importante par rapport au temps en plus nécessaire à l'ajout de cette phase.

5.3 Comparatif avec les procédés concurrents

Le procédé de référence pour le captage de CO₂ en post-combustion est l'absorption par des amines et en particulier la monoéthanolamine (MEA). Ce procédé permet d'obtenir une pureté en CO₂ supérieure à 99%_{vol} et un taux de captage de 98%. Mais l'énergie nécessaire pour régénérer le solvant se situe aux alentours de 2,5 MJ.kg_{CO2}⁻¹ (Knudsen *et al*, 2011)

Le tableau 2.12 présente un comparatif de nos résultats en cycle avec le procédé d'absorption par amines et des procédés VSA d'études trouvées dans la littérature. Pour faciliter la comparaison, les consommations électriques dues à la pompe à vide sont converties en énergie primaire. La valeur de 1/3 est retenue.

Dans le tableau 2.12, les performances de captage de CO₂ en VSA de notre procédé sont aussi comparées avec celles d'autres études en VSA issues de la littérature.

La plupart des études de captage de CO₂ en post-combustion par adsorption sont effectuées à l'aide des zéolites car il s'agit des adsorbants commerciaux ayant la meilleure capacité et la meilleure sélectivité au CO₂.

L'objectif de pureté du désorbat de 95% vol nécessaire aux étapes de compression et stockage du CO₂ est atteint ou approché (>90%_{vol}) avec nos adsorbants sur notre pilote. Cette valeur de pureté est aussi atteinte dans plusieurs études (Na et al. (2001), Xiao et al. (2008), Zhang et al. (2008), Zhang et Webley (2008), Delgado et al. (2011), Liu et al. (2011), Shen et al. (2012)). Dans certains procédés comme ceux de Liu et al. (2011) et Shen et al. (2012), deux étages sont nécessaires pour obtenir de bonnes puretés. Par exemple, dans l'étude de Liu et al. (2011), la composition en CO₂ du désorbat est de 72%_{vol} (la concentration à l'alimentation est de 15% vol) et elle est de 96% vol après recompression du désorbat dans une nouvelle unité avec deux lits. Parfois, un gaz de purge est utilisé pour faciliter la récupération du CO₂ et donc augmenter la productivité. Ce gaz provoque une dilution du désorbat et donc une diminution de la pureté. Cela est visible dans les procédés de Li et al. (2008) (69% vol avec des zéolites 13X) et Liu et al. (2012) (85%vol avec des zéolites 5A). Si on s'intéresse aux valeurs de taux de captage, les résultats que l'on obtient sont meilleurs que les valeurs de la littérature avec des zéolites (+10,4% à +58,1%). On note qu'il y a un perçage important du CO₂ lors de la phase d'adsorption dans la plupart des essais de la littérature ce qui provoque une diminution du taux de captage due aux pertes de CO₂.

Tableau 2.12 : Comparaison des performances en cycle des solides testés avec la littérature

Etude	Solvant ou Adsorbant	Concentration CO ₂ alimentation (% _{vol})	Pureté en CO ₂ (% _{vol})	Taux de captage (% _{CO2})	Productivité volumique (kg _{CO2} .m ⁻³ _{ads} .h ⁻¹)	Consommation énergétique (MJ.kg _{CO2} ⁻¹)
Absorption avec amines						
Knudsen et al (2011)	MEA	5-15	99	98	X	3,7
<u>VSA</u>						
Na et al (2001)	Charbon actif	17	99,8	34	X	X
Chou et Chen (2004)	Zéolite 13X	20	58-63	70-75	X	X
*Li et al (2008)	Zéolite 13X	12	X	60,4-78,5	144-184	X
Xiao et al (2008)	Zéolite 13X	12	82-95	70	X	X
Zhang et al (2008)	Zéolite 13X	12	90-95	60-70	X	0,34-0,86
Zhang et Webley (2008)	Zéolite 13X	12	88-95	66,9-78,6	X	0,55-1,05
*Li et al (2009)	Alumine+13X	11	67	76,9	X	X
*Zhang et al (2009)	Alumine+13X	13	70	X	X	X
Dantas et al (2011)	Zéolite 13X	15	33,3-36,8	90-93,7	X	X
Delgado et al (2011)	Charbon actif	13	85-96,9	80,9-92,0	21,6-48,0	0,36-0,66
Liu et al (2011)	Zéolite 5A	15	96	X	10,7	0,65
Shen et al (2011)	Charbon actif	15	43,6-63,0	40,7-96,1	56,7-104,8	X
Liu et al (2012)	Zéolite 5A	15	71-81	85-91	X	2,37-3,12
Shen et al (2012)	Charbon actif	15	95,3	74,4	25,0	0,724
TSA (notre procédé)						
Mérel et al (2008)	Zéolite 5A	10	96-97	73-98	30-40	4-4,9
VSA (notre procédé)						
	$TEPA - SiO_2$	15	91,4 - 97,2	87,2 - 94,1	6,5 - 13,6	1,53 - 11,4
	Cérine	15	92,6 - 96,8	54,5 - 91,6	16,7 - 27,6	1,80 - 3,15
	SIM-1	15	89,2 - 91,6	40,7 - 94,9	6,7 - 38,1	1,55 - 10,1
	Zéolite 5A	15	92,8	91,1	28,4	3,16

^{*:} alimentation en gaz humide

En ce qui concerne les productivités, Li *et al.* (2008) et Shen *et al.* (2011) obtiennent une valeur très intéressante bien supérieure aux nôtres (+280% et +530%). Liu *et al* (2011) et Shen *et al.* (2012) ont des valeurs similaires à nos résultats. La productivité dépend de la masse de CO₂ cyclé, de la durée des cycles et de la masse d'adsorbant. Dans l'étude de Shen *et al* (2011), la masse d'adsorbant et la durée des cycles sont moindres que dans notre cas (183,3 g d'adsorbant avec des durées de phase n'excédant pas 3 min), les masses cyclées étant proches des nôtres, cela explique leur productivité obtenue meilleure. Dans leur étude de 2012, la durée des cycles est plus longue donc la productivité est réduite (même masse d'adsorbant et même masse de CO₂ cyclé). La productivité est susceptible d'être améliorée par l'ajout d'un recyclage ou d'une purge qui permettront de cycler plus de CO₂ à condition toutefois que la durée supplémentaire pour ces étapes ne soit pas trop longue.

Les valeurs de consommation énergétique déterminées dans la littérature sont en général inférieures à celles trouvées avec nos adsorbants (dans la littérature : de 0,345 à 1,05 MJ.kg_{CO2}⁻¹; avec nos solides : de 1,53 à 11,4 MJ.kg_{CO2}⁻¹). Seuls, Liu *et al* (2012) trouvent une valeur de consommation énergétique de même ordre de grandeur : de 2,37 à 3,12 MJ.kg_{CO2}⁻¹. Il faut noter que dans les publications où la valeur de consommation énergétique est inférieure à 1 MJ.kg_{CO2}⁻¹, il n'est pas précisé s'il s'agit d'une consommation thermique ou électrique.

Enfin, si on compare les résultats obtenus en VSA avec notre pilote et ceux obtenus en TSA par Mérel *et al* (2008), on peut dire que nous obtenons des résultats de taux de captage et pureté équivalents. La consommation énergétique est en général inférieure (division par 1,3 à 4)mais la productivité obtenue est plus importante, les masses de CO₂ cyclées étant plus importantes.

Conclusion

Dans ce chapitre, les principaux résultats expérimentaux en opération unitaire et en cycle VSA avec des durées de phase de cycle non optimales ont été présentés pour les trois solides développés dans le projet ACACIA 31 : la TEPA imprégnée sur SiO₂ fournie par IFP Energies Nouvelles, les oxydes de terre rare conçus par Solvay et le MOF SIM-1 fabriqué par Ircelyon. Les performances de ces solides sont comparées avec quatre critères de comparaison : la pureté en CO₂ du désorbat, le taux de captage en CO₂, la productivité volumique et la consommation énergétique. Dans le cadre de ce travail, un objectif de pureté de 95% vol, de taux de captage de 90% et de consommation énergétique inférieure à 1 MJ.kg_{CO2}-1.

Dans un premier temps, les essais ont été réalisés en opération unitaire afin de déterminer les meilleures conditions de fonctionnement en cycle. Ces expériences ont montré que la TEPA imprégnée a une meilleure capacité d'adsorption (de 71,5 à 79,0 g.kg_{ads}-¹) par rapport au SIM-1 (22,5 g.kg_{ads}-¹) et aux oxydes de terre rare (de 14,6 à 19,4 g.kg_{ads}-¹). Par contre, c'est le SIM-1 qui est régénéré plus facilement (sans purge, 80,5% du CO₂ adsorbé au préalable est récupéré) au contraire de la TEPA imprégnée (6,5% récupérés sans purge) et des oxydes (36,6% sans purge). Cela s'explique par une allure plus raide des isothermes de la TEPA imprégnée et des oxydes de terre rare par rapport à celles du SIM-1. L'adsorption est par conséquent favorisée au détriment de la désorption.

Les essais en désorption unitaire ont montré aussi que la circulation d'une purge n'est pas indispensable en cycle car son effet est intéressant après une durée importante. De plus, la majeure partie du CO₂ est désorbée lors des premiers instants, ce qui permet d'affirmer que les temps de cycle doivent être courts en VSA.

Ensuite, les essais en cycle VSA ont été réalisés avec les trois adsorbants. Les durées des phases des cycles (adsorption, désorption, repressurisation) ont été calées à partir des résultats en opération unitaire afin de maximiser la pureté, le taux de captage et la productivité. Les essais en cycle ont montré que les objectifs de pureté sont facilement atteignables car il n'y a pas de purge durant la désorption et seul le CO₂ est récupéré. L'objectif de taux de captage est atteint à condition que la durée de la phase d'adsorption soit optimisée de façon à ce que le front de matière soit passé dans l'intégralité du lit sans sortir de l'adsorbeur.

Lors de tous les essais avec les trois adsorbants, les masses de CO₂ qui ont été cyclées sont faibles ce qui fait que les productivités le sont aussi par rapport à d'autres valeurs rencontrées dans la littérature (de 6,7 à 27,6 kg_{CO2}.m⁻³_{ads}.h⁻¹ alors que Li *et al* cyclent 144 kg_{CO2}.m⁻³_{ads}.h⁻¹).

Les valeurs de consommation énergétique ne sont pas conformes à l'objectif fixé (on a entre 1,53 et 11,4 MJ.kg_{CO2}⁻¹). Cela est dû principalement aux faibles masses de CO₂ cyclées.

Si on compare nos résultats avec un essai en VSA effectué avec un lot de zéolite 5A sur notre pilote, on voit que les performances sont semblables à celles de nos adsorbants.

Dans le chapitre 3, un modèle numérique est validé à partir de ces résultats expérimentaux. Ce modèle permet de compléter l'étude expérimentale sur l'influence des principaux paramètres, limitée pour des raisons techniques, en testant numériquement d'autres gammes de valeurs mais aussi de nouveaux paramètres comme le débit de purge, la température de fonctionnement ou la concentration en CO_2 à l'alimentation.

CHAPITRE 3

ETUDE NUMERIQUE

Intr	oduction	113
1.	Présentation du modèle	113
2.	Validation du modèle	116
	1 Validation du modèle pour l'adsorption	
	2.1.1 Influence de la cinétique de transfert de masse	
	2.1.2 Influence du coefficient de dispersion axiale	
2.	2 Validation du modèle pour la désorption	
	2.2.1 Influence de la cinétique de transfert de masse	121
	2.2.2 Influence du coefficient de dispersion axiale	
2.	3 Validation du modèle en cycle	125
3.	Etude locale du comportement de l'adsorbeur	127
3.	1 Comportement local d'un adsorbeur adiabatique	
3.	2 Analyse locale du comportement de l'adsorbeur pour un cycle V	
et inf	fluence de la température	
4.	Analyse paramétrique	137
	1 Influence de la température de fonctionnement	
4.	*	
4.	3 Influence du débit de purge	141
5.	2 0	
Con	clusion	145

Introduction

La première partie de ce chapitre présente les différentes équations et hypothèses retenues pour la modélisation du procédé VSA.

La deuxième partie traite de la validation du modèle pour les opérations unitaires d'adsorption, de désorption puis en cycle pour les trois solides.

Dans un troisième temps, une étude du comportement local de l'adsorbeur est effectuée durant les phase d'adsorption et de désorption en cycle.

Ensuite la quatrième partie s'intéresse à l'influence des paramètres comme la température opératoire, le débit de purge de régénération ou la concentration en CO₂ à l'alimentation. Cette étude nous permet de faire ressortir les conditions de fonctionnement qui donnent les meilleures performances pour les trois adsorbants en VSA.

Enfin, une comparaison des performances obtenues et celles en VSA d'autres études ainsi qu'avec d'autres procédés de captage de CO₂ comme l'absorption avec la MEA, ou l'adsorption TSA est effectuée dans la dernière partie de ce chapitre.

1. Présentation du modèle

Le modèle mathématique est basé sur les hypothèses suivantes :

- les gaz sont supposés parfaits
- le transfert de matière gaz-adsorbant est décrit avec une équation du type LDF (Linear Driving Force)
- les effets radiaux et angulaires (température, vitesse, concentration) sont négligés, le modèle est donc mono-dimensionnel
- les pertes thermiques vers l'ambiance sont négligées : l'isolation thermique de la colonne garantit un transfert de chaleur avec l'extérieur faible par rapport au transfert à travers l'échangeur
- l'adsorbant est thermalisé par la circulation du fluide caloporteur dont la température est considérée comme homogène et constante
- l'équilibre thermique local entre l'adsorbant et le gaz est supposé vérifié

Le comportement d'un adsorbeur pour les phases d'adsorption et de désorption est régi par les bilans de continuité, de quantité de mouvement et d'énergie.

Le bilan massique pour le composant i s'écrit :

$$\frac{\partial C_{i}}{\partial t} = -\frac{\partial uC_{i}}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^{2} C_{i}}{\partial z^{2}} - \frac{1-\varepsilon_{lit}}{\varepsilon_{lit}} \rho_{ads} \frac{\partial n_{i}}{\partial t}$$

$$\frac{\partial C_{i}}{\partial t} = -\frac{\partial uC_{i}}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^{2} C_{i}}{\partial z^{2}} - \frac{1-\varepsilon_{lit}}{\varepsilon_{lit}} \rho_{ads} \frac{\partial n_{i}}{\partial t}$$

$$\frac{\partial C_{i}}{\partial t} = -\frac{\partial uC_{i}}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^{2} C_{i}}{\partial z^{2}} - \frac{1-\varepsilon_{lit}}{\varepsilon_{lit}} \rho_{ads} \frac{\partial n_{i}}{\partial t}$$

$$\frac{\partial C_{i}}{\partial t} = -\frac{\partial uC_{i}}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^{2} C_{i}}{\partial z^{2}} - \frac{1-\varepsilon_{lit}}{\varepsilon_{lit}} \rho_{ads} \frac{\partial n_{i}}{\partial t}$$

$$\frac{\partial C_{i}}{\partial t} = -\frac{\partial uC_{i}}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^{2} C_{i}}{\partial z} - \frac{\partial uC_{i}}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial c}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial c}{\partial z} - D_{ax} \frac{\partial c$$

Avec:

- C_i: concentration en phase gazeuse du gaz i (mol.m⁻³)
- D_{ax}: coefficient de dispersion axiale (m².s⁻¹)
- ε_{lit} : porosité du lit

- ρ_{ads}: masse volumique du lit d'adsorbant (kg.m⁻³)
- n_i : concentration de composant i en phase adsorbée (mol.kg_{ads}⁻¹)
- u : vitesse interstitielle de l'écoulement (m.s⁻¹), égale à la vitesse débitante divisée par la porosité du lit ε_{lit}.

Pour décrire la conservation de la quantité de mouvement, on retient la loi d'Ergun :

$$-\frac{\partial P}{\partial z}_{\text{gradient}} = \frac{150 \,\mu \,\left(1 - \varepsilon_{\text{lit}}\right)^{2}}{\varepsilon_{\text{lit}}^{2} \,d_{p}^{2}} \,u + \frac{1,75 \,\left(1 - \varepsilon_{\text{lit}}\right) \sum_{i} \overline{M}_{i} C_{i}}{\varepsilon_{\text{lit}} \,d_{p}} \,|u| \,u }{\varepsilon_{\text{lit}} \,d_{p}}$$
(3.2)

Avec:

- P: la pression (Pa)
- μ la viscosité (Pa.s)
- d_p le diamètre des billes d'adsorbant (m)

Pour le bilan d'énergie, on suppose que l'équilibre thermique local (LTE, Local Thermal Equilibrium) s'applique pour le gaz et l'adsorbant. Cette approche a déjà été utilisée que ce soit pour l'adsorption ou la désorption dans le cas de notre adsorbeur par Bonjour *et al.* (2002), Clausse *et al* (2003) et Mérel *et al* (2008) dans le cadre du procédé TSA.

La température de paroi de l'échangeur (T_{mur}) est supposée uniforme et constante, le coefficient d'échange du côté fluide circulant dans l'échangeur étant largement supérieur au coefficient d'échange côté gaz. L'accumulation de chaleur dans la phase gazeuse et la phase adsorbée est négligée devant celle dans l'adsorbant. De plus, en première approche, la dispersion axiale thermique est négligée puisque sa contribution aux échanges thermiques est faible par rapport à celle de la convection et/ou de l'échangeur. En prenant en compte l'ensemble de ces hypothèses simplificatrices, l'équation de conservation de l'énergie s'écrit :

$$\frac{\partial T}{\partial t}_{\text{accumulation}} = \underbrace{-\frac{\epsilon_{\text{lit}}}{1 - \epsilon_{\text{lit}}}}_{\text{I} - \epsilon_{\text{lit}}} \underbrace{\frac{1}{\rho_{\text{ads}}} c_{\text{p,ads}}}_{\text{transport/convection}} \sum_{i} \overline{c}_{\text{p,i}} \frac{\partial u C_{i} T}{\partial z}$$

$$+ \underbrace{\frac{\eta_{\text{ail}} h \Sigma}{\left(1 - \epsilon_{\text{lit}}\right) \rho_{\text{ads}}} c_{\text{p,ads}}}_{\text{terme echangeur}} \left(T_{\text{mur}} - T\right) + \underbrace{\frac{1}{c_{\text{p,ads}}} \sum_{i} \Delta \overline{H}_{i}}_{\text{terme source}} \underbrace{\frac{\partial n_{i}}{\partial t}}_{\text{terme source}}$$

$$(3.3)$$

Avec:

- T : température (K)
- $c_{p,ads}$: capacité thermique massique à pression constante de l'adsorbant $(J.kg^{-1}.K^{-1})$
- $\overline{c}_{p,i}$: capacité thermique molaire à pression constante du composant i (J.mol⁻¹.K⁻¹)
- η_{ail} : rendement de la surface des ailettes
- h : coefficient de transfert de chaleur convectif entre la paroi et le lit (W.m⁻².K⁻¹)
- Σ : surface d'échange thermique par unité de longueur de colonne (m².m⁻¹)
- T_{mur} : température de paroi (K)
- $\Delta \overline{H}_i$: chaleur d'adsorption/désorption du composant i (J.mol⁻¹)

Des équations de bouclage sont associées à ces équations principales (équations 3.1 à 3.3).

Le transfert de masse à l'intérieur de l'adsorbant est décrit par une équation de type LDF (Linear Driving Force) :

$$\frac{\partial n_{i}}{\partial t} = k (n_{i,sat} - n_{i})$$
(3.4)

Avec:

- k : le coefficient de cinétique (s⁻¹)
- $n_{i,sat}$: concentration de composant i en phase adsorbée à saturation (mol.kg_{ads}⁻¹)

Les n_{i,sat} sont déterminées en utilisant les isothermes de type Toth du CO₂ sur la TEPA et sur le SIM-1 et du type Langmuir à trois coefficients pour les oxydes de terre rare. La TEPA et les oxydes de terre rare n'adsorbent pas le N2. Le SIM-1 en adsorbe en petite quantité. Cette adsorption est représentée par une isotherme de Toth. Les données d'isotherme sont présentées dans le chapitre 2 pour les trois solides.

Enfin, le fait de considérer les gaz comme parfaits entraîne l'équation de bouclage suivante :

$$\sum_{i} C_{i} = \frac{P}{RT}$$
 (3.5)

Dans un premier temps, le modèle doit être validé à partir d'un résultat d'essai expérimental pour un fonctionnement en opération unitaire puis en cycle. Les paramètres ajustables sont la cinétique de transfert de masse k exprimé en s⁻¹ et le coefficient de dispersion axiale D_{ax} exprimée en m².s⁻¹. Dans le modèle TSA initialement développé au CNAM, le coefficient d'échange thermique convectif h exprimé en W.m⁻².K⁻¹ faisait partie des paramètres ajustables (Mérel *et al*, 2008) et était donc considéré comme constant. Dans notre cas en VSA, la vitesse lors de la phase de désorption varie beaucoup et par conséquent le coefficient d'échange thermique convectif aussi. La relation suivante est utilisée pour h (Peters *et al*, 1998 cités par Delage, 2000) :

$$\frac{hd}{\lambda} = 1.94 \times \left(\frac{d_p u \rho}{\mu}\right)^{1/2} \times \left(\frac{Cp\mu}{\lambda}\right)^{1/3} \tag{3.6}$$

Avec:

- h le coefficient d'échange thermique convectif entre la paroi et le lit $(W.m^{-2}.K^{-1})$
- d_p le diamètre des grains d'adsorbants (m)
- λ la conductivité thermique du gaz (W.m⁻¹.K⁻¹)
- u la vitesse interstitielle du gaz (m.s⁻¹)
- μ la viscosité dynamique du gaz (Pa.s)
- Cp la capacité calorifique du gaz (J.kg⁻¹.K⁻¹)

Ce système d'équations est résolu en utilisant la méthode des lignes. La discrétisation en espace est réalisée par la méthode des volumes finis (V.F.) : deux maillages décalés sont

utilisés (figure 3.1), l'un pour la vitesse et l'autre pour la pression, la température et les concentrations (en phase gazeuse et adsorbée).

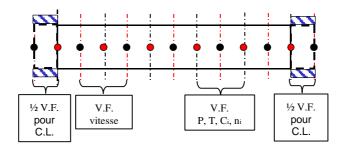


Figure 3.1 : Schéma de discrétisation de la colonne

L'utilisation d'un maillage décalé permet d'éviter la formation de champs de pression ou de vitesse oscillants (Patankar, 1980). Le système d'équations différentielles ainsi obtenu est résolu par le solveur DASPK. Deux volumes virtuels sont utilisés pour la prise en compte des conditions aux limites. Ils sont considérés comme adiabatiques et remplis d'un matériau poreux inerte de même porosité que l'adsorbant.

2. Validation du modèle

2.1 Validation du modèle en adsorption

La validation du modèle en adsorption pour les trois adsorbants est effectuée à partir de conditions de fonctionnement d'un essai expérimental. Pour les trois solides, le débit d'alimentation de gaz est fixé à 20 NL.min⁻¹ avec 15%_{vol} de CO₂. Le nombre de mailles a été fixé à 40. La température de fonctionnement est de 60°C pour la TEPA imprégnée sur SiO₂, 50°C pour les oxydes de terre rare et 30°C pour le SIM-1.

2.1.1 Influence de la cinétique de transfert de masse

La figure 3.2 présente les courbes de perçage du CO₂ lors d'un perçage pour différentes valeurs de coefficient de transfert de matière pour les trois adsorbants. La figure 3.2a concerne la TEPA imprégnée, la figure 3.2b les oxydes de terre rare et la figure 3.2c le SIM-1. L'évolution de la fraction molaire est représentée en coordonnées réduites sur l'axe des ordonnées. Ces perçages sont obtenus pour des valeurs de cinétique allant de 0,005 à 0,5 s⁻¹ pour chaque adsorbant.

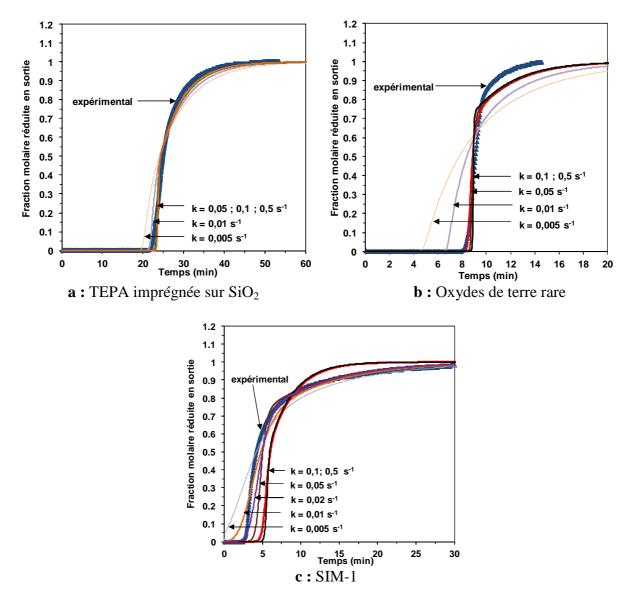


Figure 3.2 : Influence de la cinétique sur les courbes de perçage du CO₂ pour les trois adsorbants

Les profils de température dans le lit d'adsorbant sont représentés sur la figure 3.3 pour la TEPA imprégnée (figure 3.3a) et les oxydes de terre rare (figure 3.3b) et sur la figure 3.4 pour le SIM-1 pour une raison de lisibilité. Les valeurs de cinétiques sont les mêmes que pour les perçages. Les élévations de température sont représentées pour les plans 1; 3; et 5 notés P1, P3 et P5. Les plans 2 et 4 ne sont pas représentés pour une raison de lisibilité de la figure.

On constante que plus la valeur de k est élevée, moins le modèle est dispersif (figure 3.2) et plus les pics de température sont élevés (figures 3.3 et 3.4) pour un perçage avec les trois adsorbants.

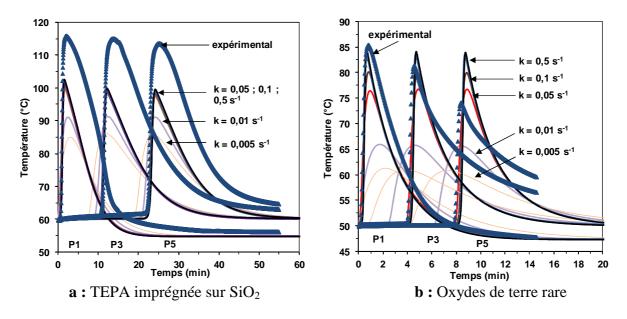


Figure 3.3 : Influence de la cinétique sur la température pour un perçage avec la TEPA imprégnée et les oxydes de terre rare

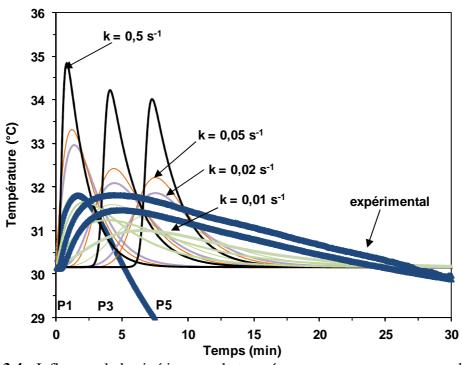


Figure 3.4 : Influence de la cinétique sur la température pour un perçage avec le SIM-1

En ce qui concerne la TEPA imprégnée, les temps d'apparition des ondes thermiques sont correctement prédits pour les valeurs de k supérieures ou égales à $0,05 \, \mathrm{s}^{-1}$ d'après la figure 3.3a. Mais les élévations de température lors de l'adsorption expérimentale sur le pilote sont plus importantes que dans le modèle. Par exemple, au plan 5, entre les maxima numériques et expérimentaux, $\Delta T = 29,6 \, \mathrm{K}$; 22,7 K; 15,9 K; 15,4 K; 14,4 K et 14,3 K respectivement pour k = 0,005; 0,01; 0,05; 0,1; et $0,5 \, \mathrm{s}^{-1}$. Les élévations de température s'expliquent par l'exothermicité de l'adsorption. Elles sont liées à la chaleur d'adsorption, au coefficient de transfert de chaleur et à la capacité calorifique de l'adsorbant. Pour la TEPA

imprégnée, la chaleur d'adsorption prise en compte est celle mesurée et fournie par IFP Energies Nouvelles (65 kJ.mol⁻¹ d'après le tableau 2.1 du chapitre 2) et la capacité calorifique est de 1400 J.kg⁻¹.K⁻¹ fournie aussi par IFPEN. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles de la littérature (chaleur d'adsorption : 50 kJ.mol⁻¹ et capacité calorifique : 1200 J.kg.K⁻¹, pour une PEI imprégnée dans une silice: d'après Ebner *et al.*, 2011).

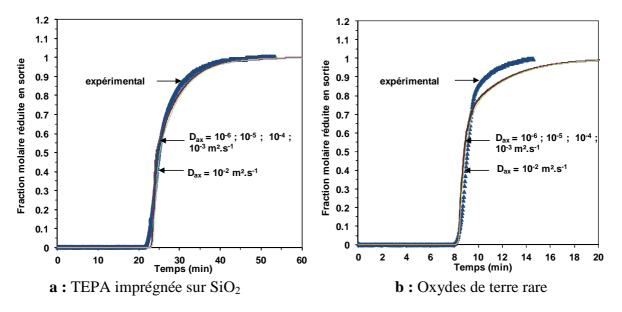
Le modèle ne permet de représenter correctement les élévations de température dues à l'adsorption du CO_2 . Afin de trouver un bon compromis entre la prédiction des fractions molaires en CO_2 en sortie et celle des températures, la valeur de k a été fixée à $0,05 \, \text{s}^{-1}$ pour la TEPA imprégnée.

En ce qui concerne les oxydes de terre rare, d'après la figure 3.2b, une valeur de k supérieure ou égale à 0,05 s⁻¹ permet de bien représenter le perçage obtenu expérimentalement avec notre pilote. Au niveau des élévations de température, on note sur la figure 3.3b qu'elles sont identiques sur chaque plan avec le modèle alors qu'elles diminuent avec le pilote. La valeur de cinétique choisie pour les oxydes de terre rare est de 0,05 s⁻¹.

Enfin, pour le SIM-1, les maxima numériques sont supérieurs aux maxima expérimentaux selon la figure 3.4. Par exemple, au plan 1, entre les maxima expérimentaux et numériques, $\Delta T = 0.7 \ K$; 1,4 K; 1,9 K et 2,1 K respectivement pour k = 0.01; 0.02; 0.03; $0.05 \ s^{-1}$. D'après la figure 3.4, les temps d'apparition des ondes thermiques issus du modèle sont décalés par rapport à l'expérimental. En effet, il faut respectivement 1,8 min et 4,5 min pour que le front de matière atteigne les plans 3 et 5 quand $k = 0.02 \ s^{-1}$ alors qu'il faut respectivement 12 s et 20 s lors de l'essai sur le pilote. Si on regarde les profils de température, la valeur de k qui les représente le mieux est de $0.01 \ s^{-1}$ mais du point de vue du perçage, c'est plutôt $0.02 \ s^{-1}$ qui convient. C'est cette dernière valeur qui a été retenue

2.1.2 Influence du coefficient de dispersion axiale

L'influence de la diffusion axiale sur le perçage est représentée sur la figure 3.5 (3.5a pour la TEPA, 3.5b pour les oxydes et 3.5c pour le SIM-1). Le coefficient de transfert de masse choisi est de $0.5 \, {\rm s}^{-1}$ pour la TEPA imprégnée, $0.05 \, {\rm s}^{-1}$ pour les oxydes de terre rare et de $0.2 \, {\rm s}^{-1}$ pour le SIM-1. Les valeurs du coefficient de dispersion axiale varient de $10^{-2} \, {\rm a} \, 10^{-6} \, {\rm m}^2. {\rm s}^{-1}$ pour les trois adsorbants.



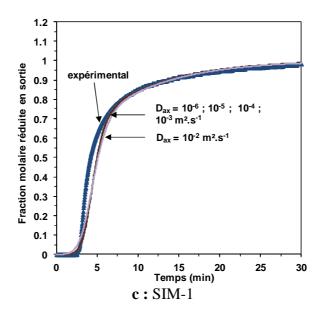


Figure 3.5 : Influence du coefficient de dispersion axiale sur la fraction molaire réduite de CO₂ en sortie lors d'un perçage avec les trois adsorbants

L'influence de la dispersion axiale sur la température pour les trois solides est présentée sur les figures 3.6a, 3.6b et 3.5c pour les mêmes valeurs de D_{ax} .

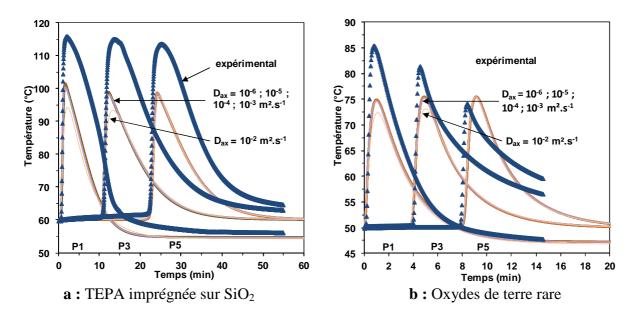


Figure 3.6 : Influence du coefficient de dispersion axiale sur la température dans la colonne lors d'un perçage avec la TEPA imprégnée et les oxydes de terre rare

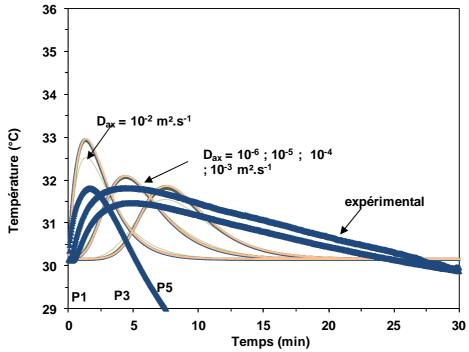


Figure 3.7 : Influence du coefficient de dispersion axiale sur la température dans la colonne lors d'un perçage avec le SIM-1

Les figures 3.5, 3.6 et 3.7 montrent que la valeur du coefficient de dispersion axiale influe peu sur le perçage et les profils de température pour les trois solides. On note seulement un effet avec les oxydes pour une valeur de D_{ax} importante (10^{-2} m².s⁻¹). La valeur de coefficient de dispersion axiale a été fixée à 10^{-4} m².s⁻¹ pour les simulations avec les trois adsorbants.

2.2 Validation du modèle en désorption

La validation du modèle pour la désorption a été réalisée en comparant les résultats de simulation à ceux issus d'un essai en désorption simple à partir d'une colonne saturée en CO_2 avec un fonctionnement sans purge. La température de fonctionnement est de 60°C pour la TEPA imprégnée, 50°C pour les oxydes de terre rare et 30°C pour le SIM-1. La colonne est initialement saturée avec un gaz composé de $15\%_{vol}$ de CO_2 et de N_2 . L'évolution de la pression est représentée par l'équation de la pompe fournie par le fournisseur.

2.2.1 Influence de la cinétique de transfert de masse

La figure 3.8 présente l'influence de la cinétique de transfert de matière sur la fraction molaire en CO₂ en sortie pour des valeurs allant de 0,001 à 1 s⁻¹ pour les trois solides. Seule la première minute de régénération est représentée afin de visualiser la récupération de l'azote résiduel. La fraction molaire est égale à 100% durant le reste de la désorption.

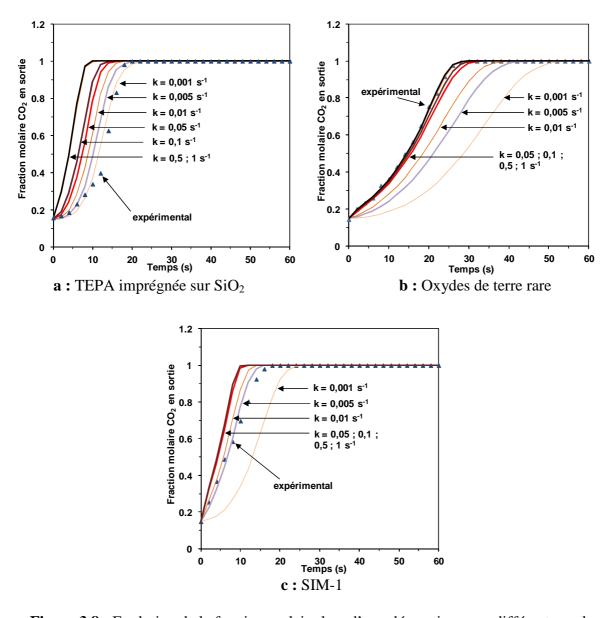


Figure 3.8 : Evolution de la fraction molaire lors d'une désorption pour différentes valeurs de cinétique de transfert de masse pour les trois adsorbants

La figure 3.8 montre que plus la cinétique augmente, plus la désorption est rapide. En conséquence, la fraction molaire instantanée en CO₂ en sortie atteint plus rapidement 100%. Cela permet d'améliorer la pureté moyenne si aucune purge est en circulation.

Pour la TEPA imprégnée, une cinétique de 0,001 s⁻¹ représente le mieux l'évolution de la fraction molaire au début de la désorption d'après la figure 3.8a. Pour les oxydes, d'après la figure 3.8b, la cinétique optimale semble être supérieure à 0,05 s⁻¹. Enfin pour le SIM-1 une valeur de 0,005 s⁻¹ serait la plus intéressante. Pour valider ces valeurs de cinétique de transfert de masse, il faut étudier leur influence sur les profils de température et de pression.

L'influence de la cinétique en désorption sur la température est présentée sur la figure 3.9 pour les mêmes valeurs de k et pour les trois solides. La figure 3.9a concerne la TEPA imprégnée, la 3.9b les oxydes de terre rare et la 3.9c le SIM-1.

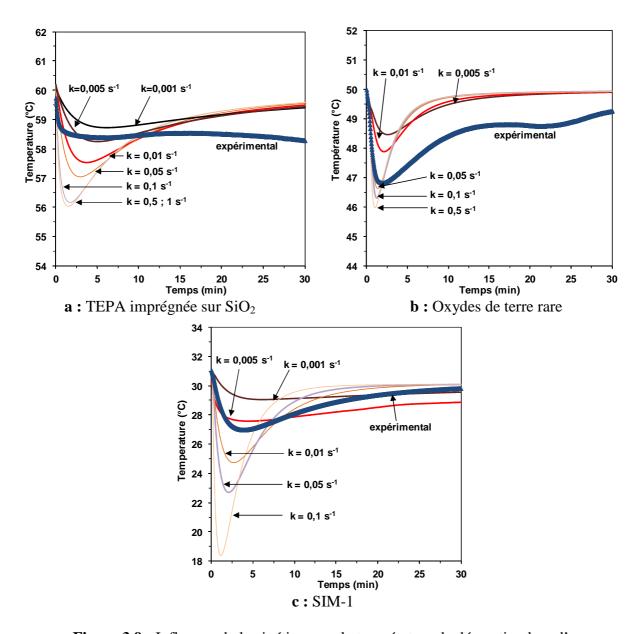


Figure 3.9 : Influence de la cinétique sur la température de désorption lors d'une régénération pour les trois adsorbants

D'après la figure 3.9, plus la cinétique de désorption est importante, plus la diminution de température lors des premiers instants est importante. On voit aussi que la température lors de nos essais expérimentaux ne revient pas à sa valeur initiale au contraire des simulations car le modèle ne prend pas en compte les échanges thermiques avec l'extérieur.

D'après la figure 3.9a, pour la TEPA, c'est une cinétique de transfert de matière de 0,005 s⁻¹ qui représente le mieux l'évolution expérimentale de la température. Mais cette valeur représente moins bien l'évolution des fractions molaires d'après la figure 3.8a.

La figure 3.9b montre qu'une cinétique de 0,05s⁻¹ représente bien la chute de température qu'on a avec le pilote. Mais aucune valeur de k testée ne représente correctement l'augmentation de la température après la diminution du début. La valeur de 0,05 s⁻¹ est en accord avec l'évolution de la fraction molaire représentée sur la figure 3.8b.

Enfin, pour le SIM-1, on voit sur la figure 3.9c que la cinétique de transfert de matière représentant le mieux l'évolution de la température est 0,005 s⁻¹. Cette valeur semble être aussi intéressante pour l'évolution de la fraction molaire d'après la figure 3.8c.

La figure 3.10 représente l'influence de la cinétique sur l'évolution de la pression de vide lors des premiers instants de la désorption.

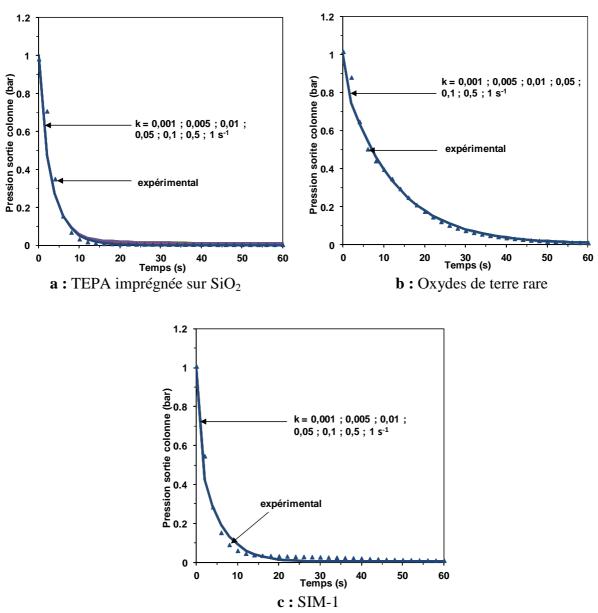


Figure 3.10 : Influence de la cinétique sur l'évolution de la pression au début de la désorption

D'après la figure 3.10, la cinétique de désorption n'a pas d'influence notable sur la chute de pression lors des premiers instants de la désorption.

On peut donc conclure que pour trouver un bon compromis entre la fraction molaire et la température, la valeur de cinétique de transfert de masse choisie pour la phase de désorption est de $k=0,005~{\rm s}^{-1}$ pour la TEPA imprégnée et le SIM-1, de $0,05~{\rm s}^{-1}$ pour les oxydes de terre rare.

2.2.2 Influence du coefficient de dispersion axiale

Le coefficient de dispersion axiale a aussi été ajusté pour la désorption simple sans purge. La température de fonctionnement est de 60°C pour la TEPA imprégnée, 50°C pour les oxydes de terre rare et 30°C pour le SIM-1. Les valeurs de cinétique utilisées sont celles choisies dans la partie précédente : 0,005 s⁻¹ pour la TEPA imprégnée et le SIM-1, de 0,05 s⁻¹ pour les oxydes de terre rare.

Comme pour l'adsorption, les simulations ont montré que le coefficient de dispersion axiale n'a pas d'influence notable sur la désorption. La valeur de D_{ax} choisie pour les trois solides est de 10⁻⁴ m².s⁻¹.

Le tableau 3.1 résume les différentes valeurs de cinétique et de dispersion axiale déterminées précédemment lors des phases d'adsorption et de désorption.

Adsorbant	TEPA imprégnée	Oxydes de terre rare	SIM-1
Adsorption			
Cinétique de transfert de masse (s ⁻¹)	0,05	0,05	0,02
Coefficient de dispersion axiale (m ² .s ⁻¹)	0,0001	0,0001	0,0001
<u>Désorption</u>			
Cinétique de transfert de masse (s ⁻¹)	0,005	0,05	0,005
Cinétique de transfert de masse (s ⁻¹) Coefficient de dispersion axiale (m ² .s ⁻¹)	0,0001	0,0001	0,0001

2.3 <u>Validation du modèle en cycle</u>

Afin de valider la sélection des paramètres ajustables déterminés à partir des opérations unitaires lors d'un fonctionnement cyclique, les résultats numériques sont comparés à un essai en cycle. Pour chaque adsorbant, la concentration à l'alimentation est de 15%_{vol} en CO₂ et le débit d'alimentation est de 20 NL.min⁻¹.

Pour la TEPA, un cycle avec une phase d'adsorption de 1 min, une phase de désorption de 5 min a été considérée et une phase de repressurisation de 20 s a été considérée à 60°C. Avec les oxydes de terre rare, la durée de l'adsorption est de 2,5 min et celle de la régénération de 5 min à 50°C. Enfin, en ce qui concerne le SIM-1, la durée de l'adsorption est de 1 min et celle de la désorption 5 min à 30°C.

Les valeurs de cinétique et dispersion axiale lors des phases d'adsorption et de désorption en cycle sont celles déterminées lors de la validation du modèle en opération unitaire et présentées dans le tableau 3.1.

Les évolutions expérimentales et numériques de la pression en sortie d'adsorbeur, de la fraction molaire en sortie et de la température au plan 2 sont représentées sur la figure 3.11 dans le case de la TEPA imprégnée.

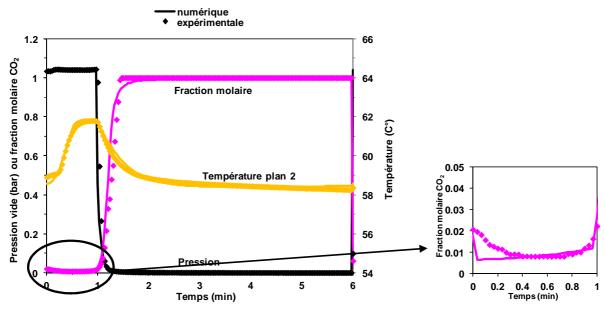


Figure 3.11 : Evolution expérimentale et numérique de la fraction molaire en CO₂ en sortie, de la pression en sortie et de la température au plan 2 à l'état cyclique permanent pour la TEPA.

D'après la figure 3.11, les évolutions expérimentales de la fraction molaire, de la température et de la pression au cours d'un cycle sont bien reproduites par le modèle.

Le tableau 3.2 présente les résultats des critères de performances en cycle lors d'un essai avec le pilote et le modèle pour les trois adsorbants.

Tableau 3.2 : Comparaison des performances en cycle des trois adsorbants lors d'un essai avec le pilote et avec le modèle

Critère de performance	Essai expérimental	Essai numérique	
TEPA imprégnée	<u>-</u>		
Pureté du désorbat (%vol,CO2)	93,7	93,9	
Taux de captage (% _{CO2})	94,1	94,7	
Productivité volumique (kg _{CO2} ·m ⁻³ _{ads} ·h ⁻¹)	13,6	13,9	
Consommation énergétique (MJ.kg _{CO2} -1)	3,25	3,19	
Oxydes de terre rare			
Pureté du désorbat (‰ _{vol,CO2})	92,6	92,8	
Taux de captage (% _{CO2})	90,8	90,5	
Productivité volumique (kg _{CO2} ·m ⁻³ _{ads} ·h ⁻¹)	27,6	27,7	
Consommation énergétique (MJ.kg _{CO2} -1)	3,15	3,11	
<u>SIM-1</u>			
Pureté du désorbat (%vol.CO2)	89,2	89,8	
Taux de captage (% _{CO2})	90,5	90,6	
Productivité volumique (kg _{CO2} ,m ⁻³ _{ads} ,h ⁻¹)	12,9	13,2	
Consommation énergétique (MJ.kg _{CO2} ⁻¹)	4,03	3,94	

Les écarts entre les résultats expérimentaux et numériques sont faibles : ils varient de 0,22 à 0,78% pour la pureté, de 0,11 à 0,63% pour le taux de captage, de 0,36 à 2,3% pour la productivité et de 1,3 à 2,2% pour la consommation énergétique. Cela confirme que le modèle est bien validé par l'expérience pour les trois adsorbants en fonctionnement cyclique.

Une fois le modèle validé par l'expérience, et avant de s'intéresser à l'influence de différents paramètres sur les performances du cycle VSA, une étude locale du comportement de l'adsorbeur est réalisée dans la partie suivante. Cette étude nous permet de mieux comprendre les phénomènes qui régissent l'adsorption et la désorption en cycle.

3. Etude locale du comportement de l'adsorbeur

Dans ce paragraphe, le comportement local de l'adsorbeur, c'est à dire les profils de fraction molaire en phase gazeuse, concentration en phase adsorbée et température, sont étudiés pour la phase d'adsorption et la phase de désorption à 30°C puis à 80°C. Le comportement d'un adsorbeur adiabatique où un seul composé est adsorbable est rappelé afin d'être comparé à notre adsorbeur qui est refroidi par un fluide caloporteur.

3.1 Comportement local d'un adsorbeur adiabatique

Lors de la phase d'adsorption en cycle dans un adsorbeur adiabatique, deux fronts sont mis en jeu : un front de matière ainsi qu'un front de température dû à l'exothermicité. Leavitt (1962) a fait apparaître que lors de l'adsorption d'un composé seul, plusieurs zones sont présentes dans la colonne : une zone avant principale et une zone arrière secondaire. Ce profil est représenté sur la figure 3.12.

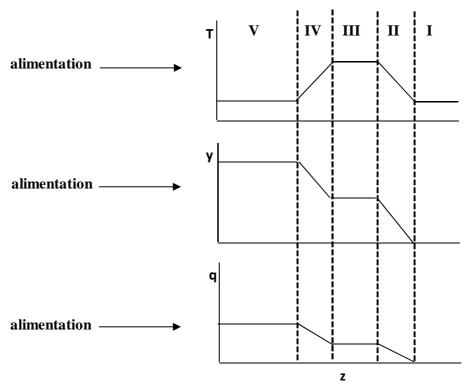


Figure 3.12 : Fronts combinés de température, fraction molaire et concentration en phase adsorbée pour l'adsorption d'un seul composé adsorbable dans un adsorbeur adiabatique

La zone I correspond à l'état initial de la colonne. Cette zone se réduit peu à peu et disparaît quand les perçages ont lieu. La zone II est la zone de transfert de masse et de chaleur principale. Dans cette zone, le gradient de température est dû à la chaleur d'adsorption, les fronts de matière et de chaleur étant combinés. La zone III correspond à une zone de plateau qui est un équilibre sans aucun transfert de masse et de chaleur. Cette zone se déplace dans l'adsorbeur en même temps que les zones II et IV. Ensuite, dans la zone IV, le gradient de température est dû au balayage du gaz d'alimentation qui est plus froid. Ce refroidissement entraîne l'apparition de gradients de concentration en phase adsorbée et de fraction molaire en phase gazeuse. Enfin la zone V est un état d'équilibre aux conditions d'alimentation, elle représente l'état final qu'aurait la colonne si la phase d'adsorption se poursuivait jusqu'au perçage du composé puis à son refroidissement à la température d'alimentation.

Sur la figure 3.13, les profils de température, de fraction molaire et de quantité de composé en phase adsorbée sont présentés pour la phase de désorption à contre-courant d'un seul composé en VSA sans purge (Liu et Ritter, 1996).

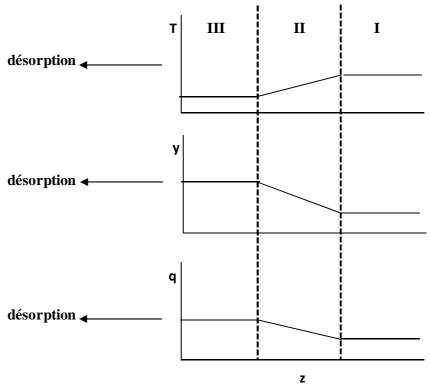


Figure 3.13 : Profils de quantité en phase adsorbée, de fraction molaire et de température lors de la désorption d'un composé

La zone I correspond à la partie de l'adsorbeur déjà régénérée. Il n'y a plus d'échange de matière et thermique. La zone II est la zone de transfert de matière et de chaleur principale. Un gradient de température est provoqué par la désorption endothermique. La quantité de composé en phase adsorbée augmente puisque le front de matière se déplace vers la sortie. Cela entraine aussi une augmentation de la fraction molaire du gaz puisque les fronts sont combinés. Enfin la zone III est la zone proche de la sortie. La fraction molaire y est maximale puisque le CO₂ en train de se désorber est en train de sortir (100% s'il n'y a pas de purge). La température est celle de la sortie de l'adsorbeur.

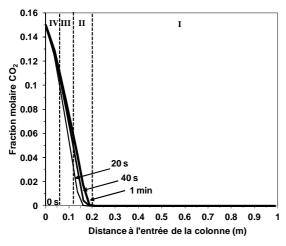
Dans la partie 3.2, l'étude locale de notre adsorbeur refroidi par un fluide caloporteur à 30°C puis à 80°C est réalisée et comparée au cas de référence adiabatique.

3.2 <u>Analyse locale du comportement de l'adsorbeur pour un cycle VSA avec la TEPA et influence de la température</u>

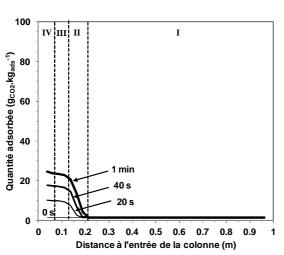
Les profils de fraction molaire, quantité de CO₂ en phase adsorbée et température sont présentés respectivement sur les figures 3.14a, 3.14c et 3.14e à 30°C avec la TEPA imprégnée pour le premier cycle. Les figures 3.14b, 3.14d et 3.14f concernent les profils à l'état cyclique permanent. La durée de l'adsorption est de 1 min et celle de la désorption est de 5 min avec une alimentation composée de 15%_{vol} de CO₂ et de N₂, le CO₂ étant le seul composé adsorbable. Les différentes zones ont été délimitées à la fin de la phase d'adsorption.

Lors du premier cycle, la zone I occupe 78% du lit à la fin de l'adsorption d'après les figures 3.14a, 3.14c et 3.14e. Cette zone correspond à l'état initial de la colonne : la température est de 30°C et la quantité de CO₂ en phase adsorbée et la fraction molaire de CO₂ sont nulles car le front de matière n'a pas encore atteint cette zone. Entre z = 0.12 et z = 0.22, se trouve la zone II qui est la zone de transfert de matière de masse et de chaleur. La chaleur d'adsorption provoque un gradient de température : d'après la figure 3.14e, l'élévation de température est de 16,9 K. L'arrivée du front de matière dans cette zone provoque une élévation de la quantité de CO2 en phase adsorbée et de la fraction molaire en CO2. A z = 0.12 m, la quantité de CO_2 adsorbé est de 22,8 g.kg_{ads}⁻¹ et la fraction molaire est de 7% à la fin de la phase d'adsorption d'après les figures 3.14a et 3.14c. La zone III correspondant à l'équilibre sans aucun transfert de masse est située entre z = 0.06 m et z = 0.12 m. On note tout de même une légère variation de la température (on n'a pas complètement un plateau) due au refroidissement par le fluide caloporteur. La zone IV se situe de l'alimentation de la colonne jusqu'à z = 0.06 m. La diminution de la température (de 46.9° C à 30° C) est due à l'alimentation dans la colonne qui est plus froide. Cela entraine un gradient de la quantité de CO₂ dans la phase adsorbée et de la fraction molaire.

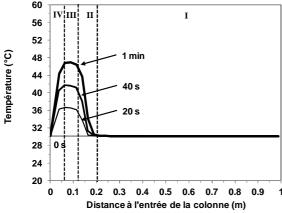
A l'état cyclique permanent, la zone de transfert de matière et de chaleur utilise 94% de la longueur du lit (de z=0.06 m à z=1 m). Par contre, le gradient de température provoqué par l'adsorption est beaucoup plus faible que lors du premier cycle. Cela s'explique par une quantité de CO_2 cyclé faible à l'état cyclique permanent à 30°C. En effet, au début de l'adsorption, le front de matière est dans la même position qu'à la fin de la désorption. L'adsorbeur est déjà en partie chargé en CO_2 alors que lors du premier cycle il est totalement vierge. La zone sans aucun transfert de masse (zone III) se situe sur une infime partie entre z=0,04 m et z=0,06 m. On a quand même une petite variation de température due au fluide caloporteur. La zone IV où un gradient de température est provoqué par l'alimentation est toujours présente jusqu'à z=0,04 m. Mais la variation de température est faible par rapport à celle lors du premier cycle (de $33,5^{\circ}C$ à $30^{\circ}C$).



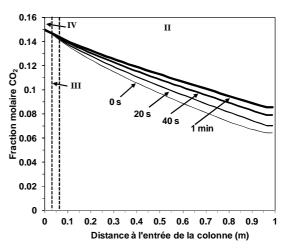
a : Profil de fractions molaires lors du premier cycle



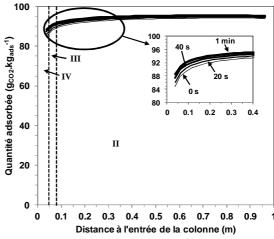
c : Profil de quantité de CO₂ en phase adsorbée lors du premier cycle



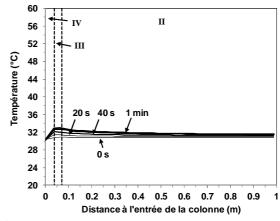
e: Profil de température lors du premier cycle



b: Profil de fractions molaires à l'état cyclique permanent

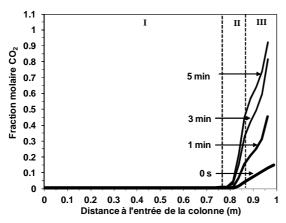


d : Profil de quantité de CO₂ en phase adsorbée à l'état cyclique permanent

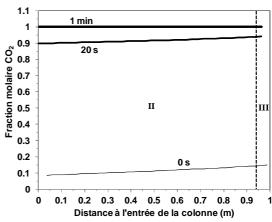


f: Profil de température à l'état cyclique permanent

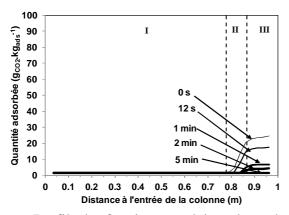
Figure 3.14 : Profils de fraction molaire, de quantité adsorbée et de température le long de la colonne à 30°C lors de la phase d'adsorption pour le premier cycle et l'état cyclique permanent.



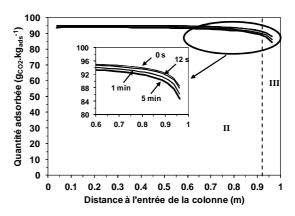
a : Profil de quantité de CO₂ en phase adsorbée lors du premier cycle



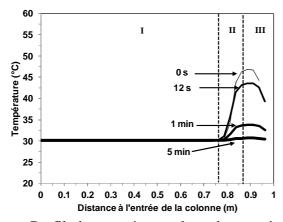
b: Profil de fractions molaires à l'état cyclique permanent



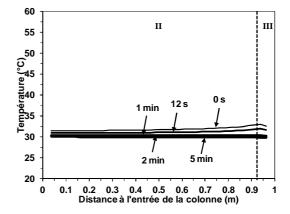
c: Profil de fractions molaires lors du premier cycle



d: Profil de quantité de CO₂ en phase adsorbée à l'état cyclique permanent



e: Profil de température lors du premier cycle



f: Profil de température à l'état cyclique permanent

Figure 3.15 : Profils de fraction molaire, de quantité de CO₂ en phase adsorbée et de température le long de la colonne à 30°C lors de la phase de désorption pour le premier cycle et l'état cyclique permanent.

La figure 3.15 présente les profils de la fraction molaire en CO₂, de la quantité de CO₂ en phase adsorbée et de la température le long de l'adsorbeur pour la phase de désorption à contre-courants en cycle à 30°C. Les figures 3.15a, 3.15c et 3.15e représentent les évolutions lors du premier cycle et les figures 3.15b, 3.15d et 3.15f celles à l'état cyclique permanent. La durée de la régénération est de 5 min et se fait sans aucune purge.

La désorption se passant à contre-courants de la phase d'adsorption, l'alimentation en phase d'adsorption devient la sortie en désorption.

Les fronts de matière et de température au début de la phase de désorption sont dans la même position qu'à la fin de la précédente adsorption. La température et la quantité de CO₂ en phase adsorbée diminuent ensuite dans la zone du lit utilisée. Les fronts de matière et de chaleur se trouvent alors dans la même position qu'au début de l'adsorption.

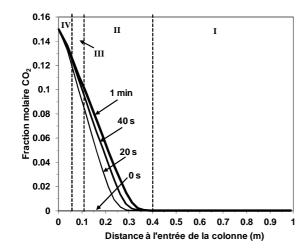
D'après la figure 3.15a, lors du premier cycle, 78% du lit n'est pas utilisé et fait partie de la zone I : l'état initial de l'adsorbeur. La zone de transfert de matière et de chaleur (zone II) se trouve au début de la désorption à la même position qu'à la fin de l'adsorption (entre z=0,78 et z=0,88). Cela est bien visible sur les figures 3.15c et 3.15e. Le gradient de température est dû à la désorption du CO_2 endothermique (refroidissement du lit). La zone d'équilibre (zone III) se situe entre z=0,88 et z=1 m. Seul un refroidissement est causé par le fluide circulant dans le tube interne de l'adsorbeur.

A l'état cyclique permanent, la zone de transfert de matière et de chaleur occupe 94% du lit même si celui-ci n'est pas pleinement utilisé d'après la figure 3.15d. La zone située entre $z=0.94\,\mathrm{m}$ et $z=1\,\mathrm{m}$ subit seulement un refroidissement dû au caloporteur (figures 3.15d et 3.15f).

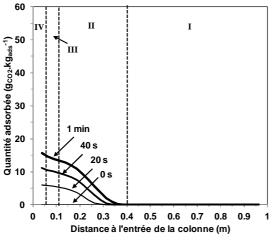
D'après la figure 3.15d, à l'état cyclique permanent, la masse de CO₂ désorbé est faible : 2,33 g.kg_{ads}-1. Cela s'explique les faibles variations de température durant les phases d'adsorption et de désorption (figures 3.14f et 3.15f). Cette faible masse cyclée aura une conséquence négative sur les performances en cycle. Le débit moyen de désorption (quantité de CO₂ désorbé par unité de temps et par cycle) n'est pas favorisé et donc la productivité non plus. De plus une faible masse cyclée a un impact négatif sur la consommation énergétique.

L'étude locale est effectuée maintenant à 80°C pour la phase d'adsorption puis pour la phase de désorption.

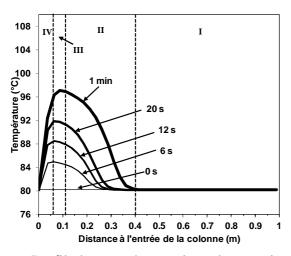
Sur les figures 3.16a, 3.16c et 3.16e, les profils de fraction molaire, température et quantité de CO_2 adsorbée sont présentés lors du premier cycle en phase d'adsorption. Les profils pour l'état cyclique permanent sont présentés sur les figures 3.16b, 3.16d et 3.16f. La durée de l'adsorption est de 1 min. Le gaz d'alimentation est un mélange CO_2 - N_2 avec $15\%_{vol}$ de CO_2 . Seul le CO_2 est adsorbable.



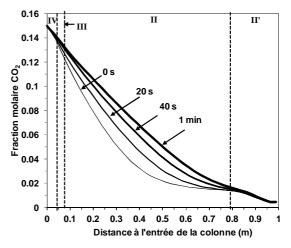
a : Profil de fractions molaires lors du premier cycle



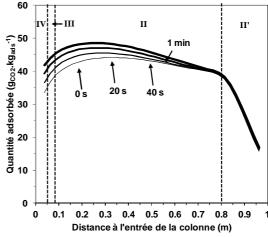
c: Profil de fractions molaires lors du premier cycle



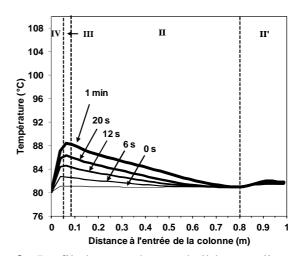
e: Profil de température lors du premier cycle



b: Profil de fractions molaires à l'état cyclique permanent



d: Profil de quantité de CO₂ en phase adsorbée à l'état cyclique permanent



f: Profil de température à l'état cyclique permanent

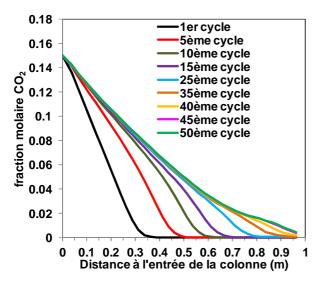
Figure 3.16 : Profils de fraction molaire, de quantité adsorbée et de température le long de la colonne lors de la phase d'adsorption pour le premier cycle et l'état cyclique permanent.

Si on s'intéresse à la phase d'adsorption du premier cycle représentée sur les figures 3.16a, 3.16c et 3.16e à 80° C, les zones présentes le long de l'adsorbeur sont les mêmes qu'à 30° C. La zone I vierge de CO_2 occupe 61% de la longueur du lit. La zone II correspondant à la zone de transfert de masse et de chaleur s'étale de z=0,11 m à z=0,39 m. Le gradient de température (augmentation de 17,1 K à la fin de l'adsorption) observé est causé par l'adsorption du CO_2 . En amont, la zone III se trouve entre z=0,07 m et z=0,11 m. Un faible gradient de température est causé par le fluide caloporteur. Enfin, l'alimentation provoque un refroidissement visible par le gradient de température observé sur la figure 3.16e, il s'agit de la zone IV.

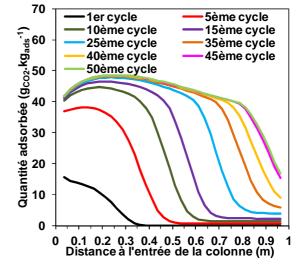
A l'état cyclique permanent, on a encore la zone IV présente à proximité de l'alimentation, cette fois-ci jusqu'à z=0.05 m. Le gradient de température est plus important qu'à 30° C (de 88.3° C à 80° C). Une zone III se trouve entre z=0.05 m et z=0.08 m, où seul un refroidissement est causé par le fluide caloporteur. La zone de transfert de matière et de chaleur (zone II dans un adsorbeur adiabatique) occupe le reste de l'adsorbeur. Cette zone a été divisée en deux : la zone II comprise entre z=0.08 m et z=0.08 m est la zone de transfert principale en cycle. C'est là que la majeure quantité du CO_2 est cyclé et que les échanges de matière et thermique se passent pour l'essentiel. Le gradient de température est provoqué par l'adsorption (augmentation de 8.3 K). Il est bien sûr plus faible que lors du premier cycle car une partie du lit contient déjà du CO_2 au début de l'adsorption. Dans la zone II' allant de z=0.8 m à z=1 m, les échanges de matière et de chaleur sont presque inexistants.

Dans la zone II' allant de z = 0.8 m à z = 1m, la faible fraction molaire (figure 3.16b) et la faible variation de température (figure 3.16f) montrent que l'adsorption est quasi inexistante dans cette zone. Cela est confirmé par la figure 3.16d.

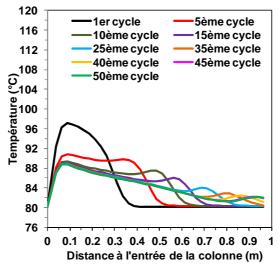
La zone II' allant de z = 0.8 m à z = 1 m est aussi une zone de transfert de matière et de chaleur mais la quantité d'adsorbant utilisé est faible car peu de CO_2 est présent dans cette zone. A 80° C, le front de matière et de chaleur est en train d'avancer dans le lit. La visualisation de l'évolution des fronts de matière et de température au cours des cycles permet de mieux comprendre la forme du front à 80° C. Cette évolution est représentée sur la figure 3.17 où on peut voir l'évolution de la fraction molaire, de la quantité de CO_2 adsorbée et de la température au cours des cycles à la fin de la phase d'adsorption.



a : Evolution du profil de fraction molaire au cours des cycles



b : Evolution du profil de quantité de CO₂ en phase adsorbée au cours des cycles



c: Evolution du profil de température au cours des cycles

Figure 3.17 : Evolution des profils de fraction molaire, de quantité de CO₂ en phase adsorbée et de température au cours des cycles à 80°C avec la TEPA

D'après la figure 3.17a, à l'état cyclique permanent, la fraction molaire reste basse au-delà de z = 0.8 m. Cela montre que la quantité de CO_2 présente dans cette partie de l'adsorbeur est faible. En conséquence, la quantité cyclée dans cette zone est presque nulle.

Les profils de fraction molaire en CO₂, de quantité de CO₂ en phase adsorbée et de température sont présentés sur la figure 3.18 à 80°C pour la phase de désorption. Les figures 3.18a, 3.18c et 3.18e représentent les évolutions lors du premier cycle et les figures 3.18b, 3.18d et 3.18f celles à l'état cyclique permanent. La durée de la régénération est de 5 min et se fait sans purge.

Comme à 30°C, la sortie de l'adsorbeur en désorption correspond à l'alimentation pendant la phase d'adsorption puisque la régénération se passe à contre-courants.

Lors du premier cycle, on retrouve les mêmes zones que lors de la phase d'adsorption d'après les figures 3.18a, 3.18c et 3.18e. La zone I vierge de CO_2 occupe 62% du lit. Ensuite, la zone de transfert de matière et de chaleur se situe de z=0.62 m à z=0.88 m. On retrouve le gradient de température provoqué par la désorption du CO_2 . La zone III se trouve entre z=0.88 m et z=1 m. On y retrouve le gradient de température dû au refroidissement par le fluide caloporteur.

A l'état cyclique permanent, on a encore le gradient de température dû à la circulation du fluide caloporteur entre $z=0.88\,\mathrm{m}$ et la sortie (zone III). La diminution de température est moins importante que lors du premier cycle (+8,2 K à l'état cyclique permanent et +16,0 K lors du premier cycle) car la masse de CO_2 à désorber est moindre, l'adsorbeur étant déjà chargé. La zone de transfert principale II se situe entre $z=0.2\,\mathrm{m}$ et $z=0.88\,\mathrm{m}$. Ensuite, dans la zone de transfert secondaire II' située dans les 20% du lit les plus éloignés de la sortie, la quantité de CO_2 présent dans la phase adsorbée est faible et la quantité cyclée aussi. Cela explique le faible gradient de température observé sur la figure 3.18f dans cette zone.

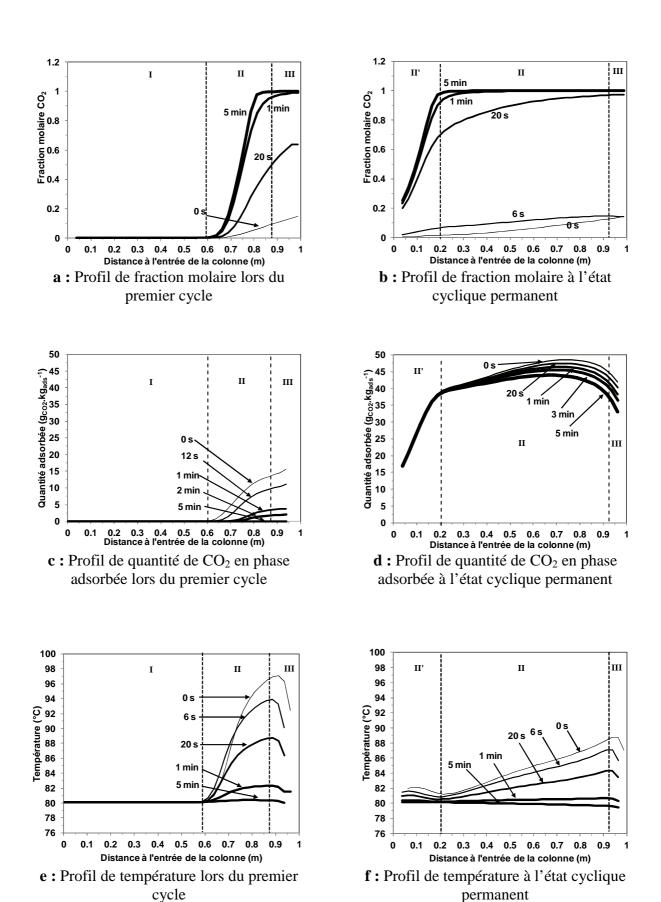


Figure 3.18 : Profils de fraction molaire, de quantité de CO₂ en phase adsorbée et de température le long de la colonne à 80°C pour le premier cycle et l'état cyclique permanent.

Cette étude locale du comportement de l'adsorbeur va nous permettre dans la partie suivante de comprendre l'influence des paramètres sur les performances en cycle.

4. Analyse paramétrique

L'influence de trois critères opératoires sur les performances des adsorbants est étudiée : la température de fonctionnement, la concentration en CO_2 à l'alimentation et le débit de purge lors de la désorption.

4.1 <u>Influence de la température de fonctionnement</u>

Pour les trois adsorbants, huit températures de fonctionnement ont été testées : 20°C, 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C et 100°C. Le débit de l'alimentation est de 20 NL.min⁻¹ et la concentration est de 15%_{vol} à l'entrée. La pression lors de la désorption est de 1 mbar. Aucune purge n'est en circulation. Pour la TEPA, la durée de la phase d'adsorption est de 1 min et celle de la désorption est de 5 min. En ce qui concerne les oxydes de terre rare, la durée de l'adsorption est de 2,5 min et celle de la régénération est de 5 min. Enfin, les durées avec le SIM-1 sont de les mêmes que celles de la TEPA : 1 min d'adsorption et 5 min de désorption. La phase de repressurisation est supposée terminée quand la pression dans la colonne atteint 99% de la pression atmosphérique. Les valeurs de coefficient de cinétique des phases d'adsorption et de désorption sont celles qui ont été déterminées lors de la validation du modèle présentée dans la première partie de ce chapitre. Pour l'adsorption, le coefficient de cinétique de transfert de matière est de 0,05 s⁻¹ pour la TEPA et les oxydes de terre rare et de 0,02 s⁻¹ pour le SIM-1 et le coefficient de dispersion axiale est de 10⁴ m².s⁻¹ pour les trois adsorbants. Pour la désorption, la cinétique de transfert de matière est de 0,001 s⁻¹ pour la TEPA imprégnée, 0,05 s⁻¹ pour les oxydes de terre rare et de 0,005 s⁻¹ pour le MOF.

La figure 3.19 illustre les performances du cycle en fonction de la température utilisée pour les trois adsorbants.

A partir de la figure 3.19, on constate que sur la gamme de températures testées, l'augmentation de la température permet d'augmenter la pureté, le taux de captage et la productivité et de diminuer la consommation énergétique jusqu'à une certaine température (80°C pour la TEPA imprégnée, 90°C pour les oxydes de terre rare et 30°C pour le SIM-1).

Pour la TEPA, entre 30°C et 80°C, la pureté augmente de 5,4%, le taux de captage de 28,0%, la productivité de 147% et la consommation énergétique diminue de 20,5% d'après la figure 3.19a. L'amélioration des performances est plus marquée pour des faibles températures. En effet, la pureté augmente de 4,0% quand la température passe de 30°C à 60°C puis elle augmente seulement de 1,0% entre 60°C et 80°C. Le taux de captage croit de 25,3% entre 30°C et 60°C puis de 1,4% lorsque la température passe de 60°C à 80°C. La productivité volumique augmente de 88% quand la température est inférieure à 60°C puis de 30% entre 60°C et 80°C. La consommation énergétique, quant à elle, diminue de 19,7% entre 30°C et 70°C puis seulement de 0,9% entre 70°C et 80°C. Entre 80°C et 100°C, les performances commencent à évoluer dans le sens inverse : la pureté chute de 0,05%, le taux de captage de 0,06%, la productivité de 3,6% et la consommation énergétique augmente de 1,9%. De la figure 3.19a, on peut donc dire que la température idéale de fonctionnement se

situe aux alentours de 80°C. A cette température, la pureté atteint 95,9%_{vol}, le taux de captage 96,9%, la productivité 19,7 kg_{CO2}.m⁻³.h⁻¹ et la consommation énergétique de 3,21 MJ.kg_{CO2}⁻¹.

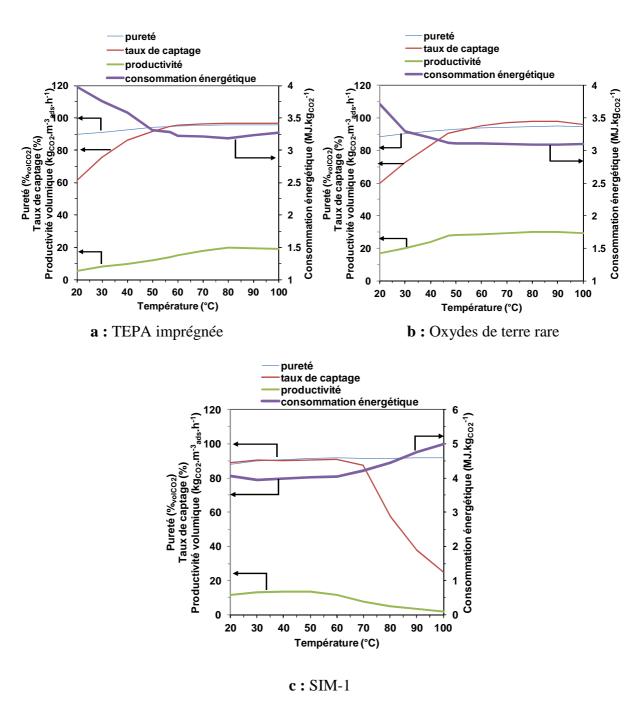


Figure 3.19 : Performances du procédé en fonction de la température pour les trois adsorbants

En ce qui concerne les oxydes de terre rare, la température « optimale » se situe autour de 90°C avec une pureté de 94,9%_{vol}, un taux de captage de 98,0%, une productivité volumique de 30,1 kg_{CO2}.m⁻³.h⁻¹ et une consommation énergétique de 3,08 MJ.kg_{CO2}⁻¹ d'après la figure 3.19b. En effet, la pureté, le taux de captage et la productivité augmentent respectivement de 34,4%, 4,6% et 50,0% et la consommation énergétique décroit de 16,9% entre 30°C et 90°C. Comme pour la TEPA, la figure 3.19b montre qu'une augmentation de

température est plus significative sur les faibles températures : +4,4% pour la pureté, +33,4% pour le taux de captage, +46,7% sur la productivité et -16,7% pour la consommation énergétique pour une élévation de température de 30°C à 70°C alors qu'on a seulement +0,5%, +0,8%, +2,7% et -0,6% lors du passage de 70°C à 90°C respectivement pour la pureté, le taux de captage, la productivité et la consommation énergétique. Entre 90°C et 100°C, les performances évoluent dans le sens inverse : la pureté diminue de 0,3%, le taux de captage de 1,9%, la productivité de 2,5% et la consommation énergétique augmente de 0,6% d'où une température « idéale » de 90°C lors d'un fonctionnement sans purge et une concentration en alimentation de 15%_{vol}.

Concernant le SIM-1, la figure 3.19c fait ressortir une température optimale aux alentours de 30°C. A cette température, la pureté est de 89,8%_{vol}, le taux de captage de 90,6%, la productivité volumique atteint 13,2 kg_{CO2}.m⁻³.h⁻¹ et la consommation énergétique 3,94 MJ.kg_{CO2}⁻¹. Entre 20°C et 30°C, la pureté augmente de 0,4%, le taux de captage de 7,7%, la productivité de 1,9% et la consommation énergétique diminue de 2,7%. Entre 30°C et 100°C, le cycle est moins performant au fur et à mesure que la température de fonctionnement augmente. L'influence de la température est plus visible sur les performances quand la température dépasse 60°C. En effet, le taux de captage est à peu près stable quand la température augmente de 30°C à 60°C (écart de 0,3%) puis chute de 72% entre 60°C et 100°C. La pureté subit peu l'effet température : elle augmente de 2,2% quand la température passe de 30°C à 100°C. La productivité volumique diminue de 12,3% quand la température augmente de 30°C à 60°C puis de 83,9% lorsqu'elle passe de 60°C à 90°C. Enfin la consommation énergétique subit une forte augmentation quand la température dépasse 60°C. (Elle augmente de 2,3% jusqu'à 60°C puis de 24,1% jusqu'à 100°C).

Comme il a été vu dans la troisième partie de ce chapitre avec la TEPA, une augmentation de la température de fonctionnement permet de cycler plus de CO₂ (figures 3.14d et 3.16d) jusqu'à 80°C. Les durées des cycles étant similaires lors de l'étude de l'influence de la température (1 min d'adsorption et 5 min de désorption), on peut dire que la productivité est améliorée et la consommation énergétique réduite. En cycle à 30°C avec la TEPA, lorsque l'adsorption a lieu, le lit est plus chargé qu'à 80°C, ce qui fait que le front de matière atteint la sortie de l'adsorbeur plus rapidement d'où une diminution du taux de captage.

Une fois que la température « optimale » est dépassée, les performances sont moins bonnes. Le front de matière se déplace plus rapidement au fur et à mesure que la température de fonctionnement augmente, le perçage est donc plus rapide et la longueur de lit inutilisée est réduite. Quand la température est supérieure à 80°C, comme la vitesse du front de matière devient encore plus importante, la durée de la phase d'adsorption (qui est fixe) devient trop longue. Du CO₂ est perdu ce qui réduit le taux de captage (qui diminue de 0,07% entre 80°C et 90°C avec la TEPA). Moins de CO₂ se retrouve cyclé, les temps de cycle étant toujours identiques, les performances sont donc réduites (productivité et consommation énergétique).

4.2 <u>Influence de la concentration en alimentation</u>

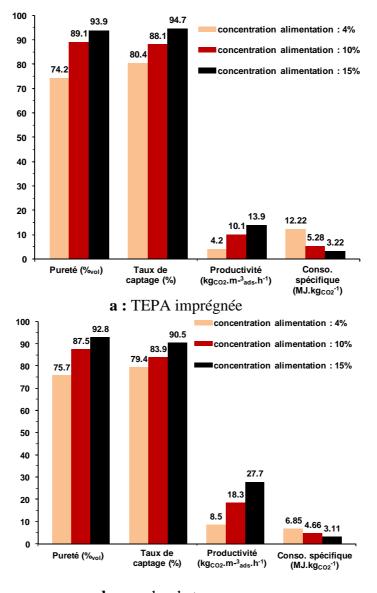
L'influence de la concentration en CO₂ à l'alimentation sur les performances en cycle a également été étudiée. Trois concentrations balayant la gamme de pureté en CO₂ présente dans les fumées des centrales ont été testées : 15%_{vol}, 10%_{vol} et 4%_{vol}. Le débit d'alimentation est toujours de 20 NL.min⁻¹. Les valeurs de cinétique de transfert de matière et de coefficient de dispersion axiale sont celles déterminées lors de la validation du modèle. Pour les trois adsorbants, la température de fonctionnement est celle lors de la validation du modèle dans la première partie de ce chapitre : 60°C pour la TEPA imprégnée, 50°C pour les oxydes de terre

rare et 30°C pour le SIM-1. La durée des cycles est la même que lors de l'étude de l'influence de la température pour les trois adsorbants.

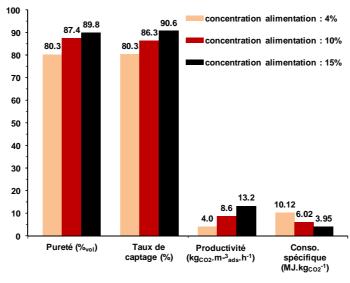
L'influence de la concentration en alimentation sur les performances est présentée sur la figure 3.20 pour les trois adsorbants.

La figure 3.20 montre que pour les trois adsorbants, si la concentration de CO₂ en alimentation est réduite, les performances sont moins bonnes. En effet, moins de CO₂ est mis en jeu et en conséquence la quantité cyclée est réduite. Comme les durées des cycles sont identiques lors de l'étude, la productivité, le taux de captage et la pureté du désorbat diminuent et la consommation énergétique augmente.

Cette étude montre que notre procédé VSA donne des résultats intéressants dans l'optique du transport et du stockage uniquement quand l'alimentation est de 15%_{vol} c'est à dire pour le captage de CO₂ issu des centrales à charbon pulvérisé.



b: oxydes de terre rare



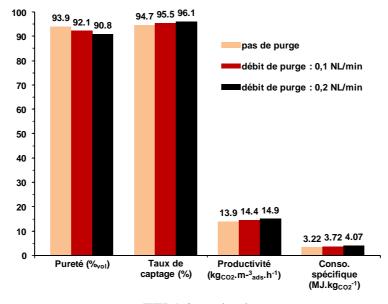
c : SIM-1

Figure 3.20 : Influence de la concentration en alimentation sur les performances en cycle pour les trois adsorbants

4.3 <u>Influence du débit de purge</u>

L'influence du débit de purge sur les performances de notre procédé cyclique en VSA a également été étudiée. La mise en circulation d'un débit de N_2 de $0,1~NL.min^{-1}$ et $0,2~NL.min^{-1}$ a été simulée lors de la phase de désorption. Le débit d'alimentation est toujours de $20~NL.min^{-1}$ avec une concentration en CO_2 de $15\%_{vol}$. La température de fonctionnement est de $60^{\circ}C$ pour la TEPA, $50^{\circ}C$ pour les oxydes de terre rare et $30^{\circ}C$ pour le SIM-1. Les durées des phases du cycle sont les mêmes que lors de l'étude de l'influence de la température et de la concentration en CO_2 à l'alimentation.

La figure 3.21 représente l'influence de la circulation d'une purge pendant la désorption sur les performances cycliques pour les trois adsorbants.



a: TEPA imprégnée

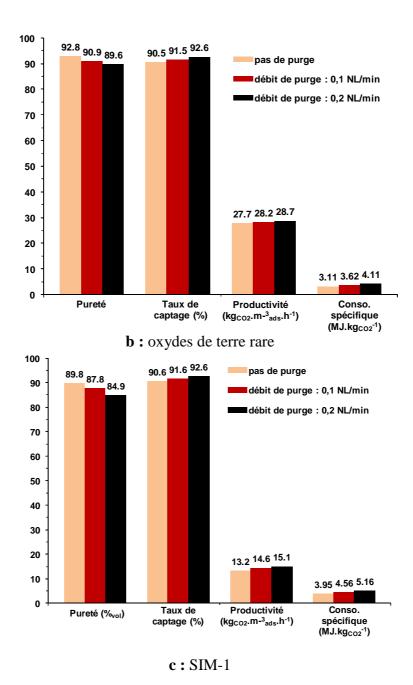


Figure 3.21 : Influence du débit de purge sur les performances en cycle pour les trois adsorbants

La figure 3.21 montre que pour les trois adsorbants, une augmentation du débit de purge entraîne une diminution de la pureté. La purge provoque une dilution du CO₂ dans le désorbat donnant ainsi des puretés plus faibles. Par exemple, d'après la figure 3.21a, la pureté diminue de 3,3% entre une désorption sans purge et avec une purge de 0,2 NL.min⁻¹.

La circulation d'une purge lors de la désorption permet une meilleure régénération du lit. La quantité de CO₂ qui est récupérée est donc améliorée. Cela est visible sur la figure 3.21 où on voit que le taux de captage augmente avec le débit de purge : +1,5% avec la TEPA, +2,3% avec les oxydes et +2,2% avec le SIM-1. L'augmentation de la masse de CO₂ cyclé dû à la purge est visible si on s'intéresse à la productivité qui est aussi améliorée : +7,2% pour la

TEPA imprégnée, +3,6% pour les oxydes de terre rare et +14,4% pour le MOF. Lors des essais expérimentaux (chapitre 2), il a été mentionné que l'effet de la purge est intéressant sur les performances (masse de CO₂ récupéré) quand la durée de la désorption est longue. Mais cela a une conséquence négative sur la pureté du désorbat (dilution). C'est pour cela que les essais expérimentaux en cycle ont été réalisés sans purge. D'après la figure 3.21, l'amélioration des performances grâce à la purge reste donc relative du fait que la durée des cycles est courte.

5. Comparaison des performances avec les procédés concurrents

Pour rappel, le procédé de référence, l'absorption avec la monoéthénanolamine permet de récupérer un gaz avec une pureté supérieure à 99%_{vol} et un taux de captage de 98%. L'énergie nécessaire à la régénération de la MEA est importante (3,7 MJ.kg_{CO2}⁻¹ d'après Knudsen *et al.*, 2011)

Le tableau 3.3 présente un comparatif de nos résultats numériques en cycle avec le procédé d'absorption par amines, le procédé TSA utilisé par Mérel (2008) et des procédés VSA d'études issues de la littérature.

Tableau 3.3 : Récapitulatif des principaux résultats numériques des procédés de captage de CO₂

Etude	Solvant ou Adsorbant	Concentration CO ₂ alimentation (% _{vol})	Pureté en CO ₂ (% _{vol})	Taux de captage (% _{CO2})	Productivité volumique (kg _{CO2} .m ⁻³ _{ads} .h ⁻¹)	Consommation énergétique (MJ.kg _{CO2} ⁻¹)
Absorption avec amines						
Knudsen et al (2011)	MEA	5-15	99	98	X	3,7
<u>VSA</u>						
Na et al (2001)	Charbon actif	17	99,8	34	X	X
Chou et Chen (2004)	Zéolite 13X	20	58-63	70-75	X	X
Li <i>et al</i> (2008)	Zéolite 13X	12	X	60,4-78,5	144-184	X
Xiao et al (2008)	Zéolite 13X	12	82-95	70	X	X
Zhang <i>et al</i> (2008a)	Zéolite 13X	12	90-95	60-70	X	0,34-0,86
Zhang et Webley (2008b)	Zéolite 13X	12	88-95	66,9-78,6	X	0,55-1,05
Li <i>et al</i> (2009)	Alumine+13X	11	67	76,9	X	X
Zhang <i>et al</i> (2009)	Alumine+13X	13	70	X	X	X
Dantas <i>et al</i> (2011)	Zéolite 13X	15	33,3-36,8	90-93,7	X	X
Delgado et al (2011)	Charbon actif	13	85-96,9	80,9-92,0	21,6-48,0	0,36-0,66
Liu et al (2011)	Zéolite 5A	15	96	X	10,7	0,65
Shen <i>et al</i> (2011)	Charbon actif	15	43,6-63,0	40,7-96,1	56,7-104,8	X
Liu <i>et al</i> (2012)	Zéolite 5A	15	71-81	85-91	X	2,37-3,12
Shen et al (2012)	Charbon actif	15	95,3	74,4	25,0	0,724
Wang et al (2012)	Zéolite 13X	15	74-84	73-76	95-166	X
TSA (notre procédé)						
Mérel et al (2008)	Zéolite 5A	10	96-97	73-98	30-40	4-4,9
VSA (notre procédé)	TTD 4 G10	4.5	05.0	2.5.0	10.5	2.10
	$TEPA - SiO_2$	15	95,9	96,8	19,7	3,19
	Oxydes	15	94,8	98,0	30,0	3,11
	SIM-1	15	89,8	90,6	13,2	3,94

Les résultats numériques ont confirmé que les objectifs de pureté et de taux de captage présentés dans le chapitre 2 sont atteignables facilement (pureté de 95%_{vol} et taux de captage de 90%) pour la TEPA imprégnée et les oxydes de terre rare. Les valeurs pour le SIM-1 restent en retrait comme lors des essais expérimentaux. On note tout de même que les valeurs de pureté déterminées numériquement avec nos adsorbants dépassent ou sont très proches de la valeur nécessaire pour les étapes de compression et de stockage de CO₂ (90%_{vol} d'après IPCC, 2005). Les simulations font ressortir l'aspect le plus négatif de ces travaux : la faible productivité due à la faible capacité d'adsorption de ces solides. Les consommations énergétiques sont quant à elles importantes à cause de la faible masse de CO₂ cyclé.

Le tableau 3.3 montre que les performances de pureté et de taux de captage atteintes numériquement en VSA avec nos adsorbants restent moins bonnes que celles obtenues avec l'absorption avec la MEA. La pureté diminue de 3,1% à 9,3% et le taux de captage de 1,2% à 7,6%. La consommation énergétique est du même ordre de grandeur pour le SIM-1 et est légèrement inférieure pour les deux autres solides (de -13,8% à -15,4%)

Les résultats de simulation de notre procédé avec le modèle sont comparés avec ceux issus d'autres études numériques de procédés VSA trouvés dans la littérature. Comme évoqué dans le chapitre 2 sur l'étude expérimentale, la plupart des études de captage de CO₂ par adsorption sont considérées avec des zéolites et des charbons actifs car ce sont les adsorbants commerciaux ayant la meilleure capacité et sélectivité au CO₂.

Si on s'intéresse à la pureté, d'après le tableau 3.3, la spécification de 95% vol est atteinte dans la littérature avec des zéolites pour Zhang et al. (2008a et 2008b) et Liu et al. (2011). Dans certaines simulations, deux étages sont nécessaires pour atteindre une bonne pureté. Par exemple, dans l'étude de Liu et al (2011), le CO2 est concentré de 15% vol à 69% vol dans un premier étage puis la concentration passe de 69% vol à 96% vol après circulation dans un deuxième adsorbeur. Dans d'autres cas, un gaz de purge est utilisé pour obtenir un bon taux de captage et une bonne productivité mais la pureté se retrouve réduite à cause du phénomène de dilution. D'après le tableau 3.3, Dantas et al. (2011) obtiennent un bon taux de captage (jusqu'à 94%) mais utilisent une purge provoquant une forte dilution du désorbat (27 à 37% vol). Quant au taux de captage, d'après le tableau 3.3, on atteint le même ordre de grandeur pour le SIM-1 et de meilleurs résultats avec la TEPA et les oxydes de terre rare (+3% à +63%). Un perçage important dans certaines études de la littérature provoquant une perte de CO2 et donc une diminution du taux de captage est identifié dans les études de Wang et al. (2012) ou de Liu et al. (2011).

D'après le tableau 3.3, les productivités déterminées avec le modèle sont supérieures de 23% à 180% à celle déterminée dans l'étude de Liu *et al.* (2011). Mais elles sont inférieures de 68 à 92% par rapport aux productivités déterminées par Wang *et al.* (2012). Dans la littérature, la plupart des simulations en cycle tournent avec des temps proches des nôtres. La masse d'adsorbant insérée dans les adsorbeurs de la littérature sont aussi du même ordre de grandeur. La productivité dépend de la durée des cycles, de la masse de CO₂ cyclée ainsi que de la masse d'adsorbant utilisé. La différence entre la productivité de nos solides et celles d'autres études s'explique par les différences entre ces trois données. L'ajout d'un recyclage ou d'une purge permet de cycler plus de CO₂ et donc d'augmenter la productivité. Par contre, il ne faut pas que la durée supplémentaire pour ces étapes ne soit trop longue et il faut limiter la dilution du désorbat qui provoque une diminution de la pureté.

Comme il a été vu lors des essais expérimentaux, les résultats numériques montrent que la consommation énergétique est plus importante avec nos solides qu'avec les zéolites et charbons actifs. Notons toutefois qu'il n'est pas précisé dans les articles scientifiques s'il s'agit de consommation électrique ou thermique.

Enfin, si on compare nos résultats de simulation avec ceux obtenus par Mérel (2008) en TSA avec notre adsorbeur, on voit dans le tableau 3.3 que la pureté du désorbat est inférieur en VSA par rapport au TSA (diminution de 1,1% à 7,4%). Par contre, le taux de captage obtenu avec les zéolites en TSA (jusqu'à 98%) est atteignable avec les oxydes de terre rare. La productivité avec nos solides reste inférieure à celle des zéolites en TSA (de -25% à -67%). Enfin la consommation énergétique est bien meilleure en VSA avec nos solides (division par 1,3 à 4).

Conclusion

Dans ce chapitre, le modèle numérique a été présenté puis validé à partir des résultats expérimentaux obtenus avec notre pilote.

Ensuite, une étude locale de l'adsorbeur a permis de mettre en évidence son comportement pendant les phases d'adsorption et de désorption en cycle en fonction de la température.

Ce modèle a permis de mettre en évidence l'influence des paramètres suivants : la température de fonctionnement, la concentration en alimentation et le débit de purge.

Une augmentation de la température entraine une amélioration des performances jusqu'à une température optimale. Ensuite, les performances en cycle diminuent quand cette température est dépassée.

Quand on diminue la concentration de CO_2 à l'alimentation, les performances sont réduites car la quantité de CO_2 cyclée est de moins en moins importante. Les spécifications sont très difficiles à atteindre quand le CO_2 est très dilué dans les fumées (cas des centrales NGCC).

Si un débit de gaz de purge est simulé pour aider à la désorption du CO₂, on voit que pour les trois solides, son influence reste relative sur les performances. Le taux de captage et la productivité sont améliorés de quelques pourcents. Le phénomène de dilution due à sa présence tend à réduire la pureté.

Si on compare notre procédé avec celui d'absorption avec des amines, on voit que la pureté et le taux de captage restent inférieurs (de 3,1% à 9,3%). La consommation énergétique est à peu près la même pour le SIM-1 et est légèrement inférieure pour les oxydes et la TEPA (de -13,8% à -15,4%).

Nos résultats sont proches de ceux obtenus en VSA dans la littérature. La pureté est en général supérieure dans notre cas à celles trouvées dans la littérature, cela s'explique que souvent une purge est utilisée dans les études.

Cette étude numérique a permis de montrer le potentiel des adsorbants testés dans le cadre du projet ACACIA 31. Les résultats obtenus sont compétitifs avec ceux des procédés d'absorption avec la MEA et des études en VSA de la littérature. Une étude plus en profondeur des conditions opératoires en cycle permettrait d'obtenir des résultats plus satisfaisants. Il est à noter que dans notre procédé, les performances sont satisfaisantes quand l'alimentation est constitué de 15% vol de CO2 soit la concentration maximale possible dans les fumées de centrales (cas des centrales à charbon pulvérisé). Si le CO2 est plus dilué dans les fumées, l'obtention des objectifs est plus difficile.

CONCLUSION GENERALE

La production d'électricité est responsable du tiers des émissions mondiales de CO₂. Des moyens doivent être développés afin de réduire ces rejets. Les évolutions vers des solutions de remplacement aux énergies fossiles sont lentes. Le captage et stockage du CO₂ représente donc un bon potentiel. Des procédés comme l'absorption par la monoéthénolamine et l'adsorption sont possibles pour le captage du CO₂. Le premier reste la référence malgré qu'il soit gros consommateur d'énergie et de solvant. L'adsorption a fait preuve d'un regain d'intérêt ces dernières années en particulier la technologie PSA/VSA qui présente l'avantage de pouvoir s'utiliser avec des cycles rapides au contraire du TSA qui doit tenir compte des temps importants de chauffage et refroidissement. De nombreux procédés multi-lits et multiétapes ont été développés expérimentalement et numériquement. Quelques-uns ont été présentés dans le chapitre 1 de ce mémoire. De nombreux adsorbants physiques et chimiques peuvent être utilisés pour le captage du CO₂. Ils sont aussi passés en revue dans le premier chapitre. La TEPA imprégnée sur SiO2, les oxydes de terre rare et le MOF SIM-1 sont les solides qui ont été utilisés dans notre adsorbeur VSA. Ces adsorbants ont été fournis par les sociétés IFP Energies Nouvelles, Solvay et Ircelyon dans le cadre du projet ACACIA 31. Les performances des cycles VSA (pureté en CO₂ du désorbat, taux de captage, productivité volumique et consommation énergétique) ont été évaluées et comparées à des procédés VSA de la littérature avec des adsorbants classiques. L'objectif du procédé ACACIA 31 est d'obtenir une pureté de désorbat supérieure à 95% vol, un taux de captage d'au moins 90%, une consommation énergétique inférieure à 1 MJ.kg_{CO2}⁻¹ et une bonne productivité.

L'étude expérimentale s'est divisée en deux parties pour chaque adsorbant. Dans un premier temps, une étude en opération unitaire a été réalisée afin de déterminer les meilleures conditions de fonctionnement en cycle : durées des phases d'adsorption et de régénération, désorption avec ou sans purge, etc. La capacité d'adsorption en CO₂ de chaque solide a été comparée avec celle tirée des données d'isothermes fournies par IFP Energies Nouvelles, Solvay et Ircelyon. Il en est ressorti que la durée des cycles doit être courte car la plus grande quantité du CO₂ est désorbé lors des premiers instants. L'utilisation d'une purge est intéressante quand la régénération dure longtemps, il a donc été décidé de ne pas utiliser de purge en cycle. Comme le montrait les isothermes, la TEPA imprégnée sur SiO₂ présente une meilleure capacité d'adsorption (de 71,5 à 79,0 g.kg_{ads}-1) que les deux autres adsorbants (oxydes : de 14,6 à 19,4 g.kg_{ads}-1 et SIM-1 : 22,4 g.kg_{ads}-1). En ce qui concerne la désorption, c'est le SIM-1 qui se régénère plus facilement (80,5% du CO₂ adsorbé sont récupérés) suivi des oxydes (de 36,6% à 45,6% désorbés) et de la TEPA imprégnée (de 6,5% à 10,1%).

Les essais en cycle ont dans un deuxième temps été réalisés. Les objectifs de pureté et de taux de captage ont été atteints pour les trois adsorbants. Mais les productivités et taux de captage obtenus restent en deçà des résultats espérés. Cela peut s'expliquer par des capacités d'adsorption qui sont un peu faibles en comparaison avec celle des zéolites. Mais le cycle VSA de notre étude est le cas le plus simple. L'ajout d'une étape de recyclage permettait d'améliorer la productivité si la quantité de CO₂ récupérée supplémentaire est importante par rapport au temps en plus nécessaire à l'ajout de cette phase. En comparaison avec le procédé d'absorption avec la MEA, la pureté et le taux de captage restent inférieurs (de -1,8% à -10% pour la pureté et de -3,2% à -11% pour le taux de captage) et la consommation énergétique est légèrement améliorée avec la TEPA et les oxydes de terre rare. L'ensemble de nos résultats est comparable avec ceux de la littérature. La productivité est généralement meilleure dans la littérature mais ce sont des zéolites ou des charbons actifs ayant une meilleure capacité d'adsorption qui sont utilisés.

Un modèle numérique a aussi été présenté et validé à partir des résultats expérimentaux, cela en opération unitaire et en cycle. Une analyse locale du comportement de l'adsorbeur en

VSA a été réalisée afin de comprendre les phénomènes qui se passent lors des phases d'adsorption et de désorption en cycle. L'influence de la température de fonctionnement, de la composition de CO_2 à l'alimentation et du débit de purge a ensuite été étudiée pour les trois adsorbants. Il a été montré que pour chaque solide, on obtient des performances maximales à une température donnée : 80°C pour la TEPA imprégnée, 90°C pour les oxydes de terre rare et 30°C pour le SIM-1. L'étude paramétrique sur la concentration en alimentation a démontré que les performances étaient satisfaisantes uniquement pour le traitement des fumées issues de centrales à charbon pulvérisé (15%_{vol} de CO_2). Enfin, l'étude sur la circulation d'une purge lors de la régénération a confirmé ce qui avait été établi lors de l'étude expérimentale : l'amélioration des performances reste relative car la durée des cycles est courte. De plus, la pureté du désorbat est réduite car il y a un phénomène de dilution.

Perspectives

D'un point de vue expérimental, il serait intéressant d'étudier plus en profondeur les durées de cycles afin d'avoir les meilleures performances. Le passage à la désorption quand la première augmentation de CO₂ en sortie est observée permettrait d'obtenir un meilleur taux de captage. Les performances pourraient aussi être améliorées en faisant un recyclage d'une partie du CO₂ produit. La pureté et le taux de captage serait améliorés ainsi que la productivité si le temps nécessaire à cette étape n'est pas trop long.

Des améliorations pourraient être aussi réalisées sur les adsorbants. Par exemple, il serait intéressant de fabriquer d'autres MOFs avec d'autres ligands organiques. Pour la TEPA imprégnée, il faut noter que la silice utilisée pour fabriquer le lot fourni au CNAM est une silice commerciale. Une étude plus approfondie du support d'imprégnation pourrait permettre d'améliorer la capacité d'adsorption ainsi que la désorption. En ce qui concerne les oxydes basiques, une étude de la force basique serait intéressante pour faciliter la désorption.

L'étude numérique pourrait servir à déterminer les durées optimales des phases d'adsorption et de désorption. Les configurations de cycle qu'on ne peut pas tester expérimentalement peuvent être simulées. Par exemple, l'ajout d'un lit de garde et d'une étape d'égalisation de pression permettrait d'augmenter la pureté. En effet, le front de matière subissant la diminution de pression pendant cette étape se déplace vers la sortie expulsant du CO₂ faiblement concentré (Zhang et Webley, 2009). La pureté du désorbat lors de la régénération qui suit se trouve donc améliorée car le gaz dans la phase adsorbée est plus concentré.

L'étude du procédé à l'échelle industrielle constitue une poursuite naturelle à ce travail.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Aaron D. et Tsouris C. (2005), Separation of CO₂ from flue gas: a review, *Sep. Sci. Tech.*, **40**, p. 321-348

Abanades L.C., Alonso MM. et Rodriguez N., (2011) Experimental validation of in situ CO₂ capture with CaO during the low temperature combustion of biomass in a fluidized bed reactor, *Int. J. Greenh. Gas Con.*, **5**, p.512-520

Agence Internationale de l'Energie (2010) World Energy Outlook

Aguado S., Nicolas C-H., Moizan-Baslé V., Nieto C., Amrouche H., Bats N., Audebrand N. et Farrusseng D., (2011) Facile synthesis of an ultramicroporous MOF tubular membrane with selectivity towards CO₂, New J. Chem., 35, 41-44

Aguado S. et Farrusseng D., (2011) CO₂/N₂ separation in real condition on an ultramicroporous MOF tubular membrane (SIM-1): Effect of pore size and process evaluation, *AICHe Spring Meeting April 25 - 29th*, San Francisco, USA

Allen D.J. et Brent G.F., (2010) Sequestering CO₂ by mineral carbonation stability against acid rain exposure, *Environ. Sci. Technol.*, **44**, p.2735-2739

Amman J-M. (2007), Etude de procédés de captage de CO₂ dans les centrales thermiques, *Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris*, 188p.

Ahn H., Feng B. et Su S., (2011) CO₂ capture by electrothermal swing adsorption with activated carbon fibres materials, *Int. J. Greenh. Gas Con.*, **5**, p.16-25

Air Liquide, (2013) Encyclopédie des gaz : encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp

Aronu U.E., Svendsen H.F. et Hoff K.A., (2010) Investigation of amine amino acid salts for carbon dioxide absorption, *Int. J. Greenh. Gas Con.*, **4**, p.771-775

Barnajee R., Phan A., Wang B., Knobler C, Furukawa H., O'Keefe M. et Yaghi M., (2008) High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture, *Science*, 319, p.939-943

Belmabkhout Y. et Sayari A., (2010) Stabilization of amine-containing CO₂ adsorbents: Dramatic effect of water vapor, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, p.6312-6314

Bikshapathi M., Sharma A., Sharma A. et Verma N., (2011) Preparation of carbon molecular sieves from carbon micro and nanofibers for sequestration of CO₂, *Chemical engineering research and design*, **89**, p. 1737-1746

Bonjour J., Chalfen J.B. et Meunier F. (2002), Temperature swing adsorption process with indirect cooling and heating, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41(23), p. 5802-5811

Bounaceur R., Lape N., Roizard D., Vallières C. et Favre E., (2006) Membrane processes for post-combustion carbon dioxide capture: A parametric study, *Energy*, **31**, p.2556-2570

- Bounaceur R., Castel C., Rode S., Roizard D. et Favre E., (2012), Membrane contactors for intensified post combustion carbon dioxide capture by gas-liquid absorption in MEA: A parametric study, *Chemical engineering research and design*, **90**, p. 2325-2337
- **Brandani F. et Ruthven D.M., (2004)** The effect of water on the adsorption of CO_2 and C_3H_8 on type X zeolites, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, p.8339-8344
- Brunetti A., Scura F., Barbieri G. et Drioli E., (2010) Membrane technologies for CO₂ separation, *Journal of Membrane Science*, 359, p.115-125
- **Burdyny T. et Struchtrup H., (2010)** Hybrid membrane/cryogenic separation of oxygen from air for use the oxy-fuel process, *Energy*, **35**, p.1884-1897
- Caskey S.R., Wong-Foy A.G. et Matzger A.J., (2008) Dramatic Tuning of Carbon Dioxide Uptake via Metal Substitution in a Coordination Polymer with Cylindrical Pores, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10870-10871
- **Chabanon E., Roizard D. et Favre E., (2013)** Modeling strategies of membrane contactors for post-combustion carbon capture: a critical comparative study, *Chemical Engineering Science*, **87**, p.393-407
- **Chou C. et Chen C., (2004)** Carbon dioxide recovery by vacuum swing adsorption, *Sep. Purif. Technol.*, **39**, p.51-65
- Chue K.T., Kim J.N., Yoo Y.J., Cho S.H. et Yang R.T. (1995), Comparison of activated carbon and zeolite 13X for CO₂ recovery from flue gas by pressure swing adsorption, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, p. 591-598
- Clausse M. (2003), Etude d'un procédé d'adsorption TSA à chauffage et refroidissement indirects, *Thèse de Doctorat*, *Conservatoire National des Arts et Métiers*, 179 p.
- Clausse M., Bonjour J. et Meunier F. (2003), Influence of the presence of CO₂ in the feed of an indirect heating TSA process for VOC removal, *Adsorption*, 9(1), p.77-85
- Clausse M., Mérel J. et Meunier F., (2011) Numerical parametric study on CO₂ capture by indirect thermal swing adsorption, *Int. J. Greenh. Gas Con.*, **5**, p.1206-1213
- Dantas T.L.P., Luna F.M.T., Silva Jr I.J., Torres A.E.B, de Azevedo D.C.S., Rodrigues A.E., Moreira R.F.P.M. (2011), Carbon dioxide-nitrogen separation through pressure swing adsorption, *Chemical engineering journal*, 172, p.698-704
- **Darde V., Thomsen K., Van Well W.J.M., et Stenby E.H., (2010)** Chilled ammonia process for CO2 capture, *Int. J. Greenh. Gas Con.*, **4**, p.131-136
- **Darde V., Van Well W.J.M., Fosboel P.L., Stenby E.H. et Thomsen K., (2011)** Experimental measurement and modeling of the rate of absorption of carbon dioxide by aqueous ammonia, *Int. J. Greenh. Gas Con.*, **5**, p.1149-1162

- Darde V., Maribo-Mogensen B., Van Well W.J.M., Stenby E.H. et Thomsen K., (2012) Process simulation of CO₂ capture with aqueous ammonia using the extended UNIQUAC model, *Int. J. Greenh. Gas Con.*, **10**, p.74-87
- **Delage F., (2000),** Echauffement des lits de charbon actif lors de l'adsorption de composes organiques volatils: étude expérimentale et modélisation, *Thèse de Doctorat, Université de Poitiers*, 293p.
- **Delgado J.A., Uguina M.A., Sotelo J.L., Agueda V.I., Sanz A., Gomez P. (2011),** Numerical analysis of CO₂ concentration and recovery from flue gas by novel vacuum swing adsorption cycle, *Computers and chemical engineering*, **35**, p.1010-1019
- **Dillon E.P., Crouse C.A. et Barron A.R., (2008)** Synthesis, characterization, and carbon dioxide adsorption of covalently attached polyethyleneimine-functionnalized single-wall carbon nanotubes, *ACS Nano*, **2,** p.156-164
- **Do D.D.,** (1998) Adsorption analysis: Equilibria and kinectics, *Series on Chemical Engineering, Vol.2, Imperial College Press, London*, 892 p.
- **Do D.D. et Wang K., (1998)** A new model for the description of adsorption kinetics in heterogeneous activated carbon, *Carbon*, **36**, p.1539-1554
- **Domnrowski K.D., (2004)** Organic vapor recovery and energy efficiency during electric regeneration of an activated carbon fiber cloth adsorber, *J. Environ. Eng.*, **130**, p.268-275
- Ebner A.D., Gray M.L., Chislom N.G., Black Q.T., Mumford D.D., Nicholson M.A. et Ritter J.A., (2011) Suitability of a solid amine sorbent for CO₂ capture by pressure swing adsorption, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, p.5634-5641
- **Ettlili N., Bertelle S., Roizard D., Vallières C. et Grévillot G. (2006)**, A new electrical swing adsorption process for post-combustion CO₂ capture, 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-8), Trondheim, Norway, November 19-22
- Favre E., Bounaceur R., Roizard D., (2009a) Biogas, membranes and carbon dioxide capture, *J. Membr. Sci.*, 328, p.11-14
- Favre E., Bounaceur R., Roizard D., (2009b) A hybrid process combining oxygen enriched air combustion and membrane, *Sep. Purif. Technol*, **68**, p.30-36
- **Favre E. et Svendsen H.F.,** Membrane contactors for intensified post-combustion carbon dioxide capture by gas-liquide absorption processes, *Journal of Membrane Science*, **407-408**, p.1-7
- Franchi R.S., Harlick P.J.E. et Sayari A., (2005) Applications of pore –expanded mesoporous silica. 2. Development of a high-capacity, water-tolerant adsorbent for CO₂, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 17, p.235-246
- Freeman S.A., Dugas R., Van Wagener D.H., Nguyen T. et Rochelle G.T., (2010) Carbon dioxide capture with concentrated aqueous piperazine, *Int. J. Greenh. Gas Con.*, 4, p.119-124

- **GIEC** (2005), Résumé sur le Piégeage et le Stockage du Dioxyde de Carbone. Rédigé par le Groupe de Travail III du Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat [Metz B., Davidson O.,De Coninck H., Loos M. et Meyer L.]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 p.
- **Grande C.A. et Rodrigues A.E. (2008),** Electric swing adsorption for CO₂ removal from flue gases, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **2**, p.194-202
- Gray M.L., Champagne K.J., Fauth D., Baltrus J.P. et Pennline H. (2008), Performance of immobilized tertiary amine solid sorbents for the capture of carbon dioxide, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **2**, p.3-8
- Haugen H.A., Eldrup N., Bernstone C., Liljemark S., Petterson H., Noer M., Holland J., Nilsson P.A., Hegerland G. et Pande J.O., (2009) Options for transporting CO₂ from coal fired power plants case Denmark, *Energy Procedia*, 1, p.1665-1672
- Hedin N., Andersson L., Bergström L. et Yan J., (2013) Adsorbents for the post-combustion capture of CO₂ using rapid temperature swing or vacuum swing adsorption, *Applied Energy*, **104**, p.418-433
- **Hiyoshi N., Yogo K. et Yashima T., (2004)** Adsorption of carbon dioxide on amine modified SBA-15 in the presence of water vapor, *Chem. Lett.*, **33,** 510-511
- **Hiyoshi N., Yogo K. et Yashima T., (2005)** Adsorption characteristics of carbon dioxide on organically functionalized SBA-15, *Microporous Mesoporous Mater.*, **84,** 357-365
- **Hoffman J.S. et Pennline H.W., (2001)** Study of regenerable sorbents for CO₂ capture, *Proceedings of First National Conference on Carbon Sequestration, Washington DC, May 2001*
- Huang L., Zhang L., Shao Q., Lu L., Lu X., Jiang S. et Shen W., (2007) Simulations of binary mixture adsorption of carbon dioxide and methane in carbon nanotubes: Temperature, pressure, and pore size effects, *J. Phys. Chem. C.*, 111, 11912-11920
- Ishibashi M., Ota H., Akutsu N., Umeda S., Tajika M., Izumi J., Yasutake A., Kabata T. et Kageyama Y. (1996), Technology for removing carbon dioxide from power plant flue gas by the physical adsorption method, *Energy Convers. Mgmt.*, 37, p. 929-993
- Jadhav P.D., Chatti R.V., Biniwale R.B., Labhsetwar N.K., Devotta S. et Rayalu S.S., (2007) Monoethanol amine modified zeolite 13X for CO₂ adsorption at different temperatures, *Energy Fuels*, 21, p.3555-3559
- **Kather A. Et Scheffknecht G., (2009)** The oxycoal process with cryogenic oxygen supply, *Naturwissenschaften,* **96**, p.993-1010
- **Kaye S.S., Dailly A., Yaghi O.M. et Long J.R., (2007)** Impact of Preparation and Handling on the Hydrogen Storage Properties of Zn₄O(1,4-benzenedicarboxylate)₃ (MOF-5), *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, p.14176-14177

- **Khoo H.H et Tan R.B.H., (2006)** Life cycle investigation of CO₂ recovery and sequestration, *Environ. Sci. Technol*, **40**, p.4016-4024
- Kittel J., Idem R., Gelowitz D., Tontiwachwuthikul P., Parrain G. et Bonneau A., (2009) Corrosion in MEA units for CO₂ capture: pilot plant studies, *Energy Procedia*, 1, p.791-797
- **Knowles G.P., Delanay S.W. et Chaffee A.L., (2006)** Diethylenetriamine[propyl(silyl)]-(DT) mesoporous silica as CO₂ adsorbents, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, p.2626-2633
- **Kozak F., Petig A., Morris E., Rhudy R. Et Thimsen D., (2009)** Chilled ammonia process for CO₂ capture, *Energy Procedia*, **1,** p.1419-1426
- Knudsen J.N., Andersen J., Jensen J.N., Vilhelmsen P-J. et Biede O (2009) Experience with CO₂ capture from coal flue gas in pilot scale:testing of different amine solvents, *Energy Procedia*, 1, p.783-790
- Knudsen J.N., Andersen J., Jensen J.N. et Biede O., (2011) Evaluation of process upgrades and novel solvents for the post combustion CO₂ capture process in pilot-scale, *Energy Procedia*, 4, p.1558-1565
- Lahougue A., (2008) Etude de nouveaux systèmes catalytiques de type piège à NO, à base de terres rares. Contributions à l'élaboration d'un catalyseur NoxTrap via la spectroscopie IRTF, *Thèse de Doctorat, Université de Caen*
- Leavitt (1962), Non-isothermal adsorption in large fixed bed, *Chem. Eng. Prog.*, **58**(8), p. 54-59
- **Le Cloirec P.** (1998), Les composés organiques volatils dans l'environnement, *Lavoisier Tec&Doc*, Paris, 735 p.
- Lee S.C., Choi B.Y., Lee T.J. Ryu C.K., Ahn Y.S. et Kim J.C., (2006) CO₂ adsorption and regeneration of alkali metal-based solid sorbent, *Catal. Today*, 111, p.385-390
- Lee S.C. et Kim J.C., (2007) Dry potassium-based sorbents for CO₂ capture, *Catal. Surv. Asia.*, 11, p.171-185
- Lee S.C., Kwon Y.M., Ryu C.Y., Chae H.J., Ragupathy D., Jung S.Y., Lee J.B., Ryu C.K. et Kim J.C., (2011) Developement of new alumina-modified sorbents for CO₂ sorption and regeneration at temperatures below 200°C, *Fuel*, **60**, p.1465-1470
- Lee S., Maken S., Park J.W., Song H.J., Park J.J., Shim J.G., Kim J.H. et Eum J.H., (2008) A study on the carbon dioxide recovery from 2 ton-CO₂/day pilot plant at LNG based power plant; *Fuel*, 87, p.1734-1739
- Li G., Xiao P., Webley P.A., Zhang J., Singh R. et Marshall M., (2008) Capture of CO₂ from high humidity flue gas by vacuum swing adsorption with zeolite 13X, *Adsorption*, 14, p.415-422
- Li G., Xiao P., Webley P.A., Zhang J. et Singh R., (2009) Competition of CO₂/H₂O in adsorption based CO₂ capture, *Energy Procedia*, 1, p.1123-1130

- Linnenberg S., Darde V., Oexmann J., Kather A. et Van Well W.J.M., (2012) Evaluating the impact of an ammonia-based post-combustion CO₂ capture process on a steam power plant with different cooling water temperatures, *Int. J. Greenh. Gas Con.*, **10**, p.1-14
- Liu Y. et Ritter J.A., (1996) Pressure swing adsorption-solvent vapor recovery: process dynamics and parametric study, *Ind. Eng Chem Res*, 35, p.2299-2312
- Liu Z., Grande C.A., Li P., Yu J. et Rodrigues A.E., (2011) Multi-bed vacuum pressure swing adsorption for carbon dioxide capture from flue gas, *Separation and purification technology*, **81**, p.307-317
- Liu Z., Wang L., Kong X., Li P., Yu J. et Rodrigues A.E., (2012) Onsite CO₂ capture from flue gas by an adsorption process in a coal-fired power plant, *Ind. Eng Chem Res*, **51**, p.7355-7363
- Lu D.Y., Hughes E.J. et Anthony E.J., (2008) Ca-based sorbent looping for CO₂ capture in pilot-scale dual fluidized beds, *Fuel Process. Technol.*, **89**, 9.1386-1395
- Ma X., Wang X. et Song C., (2009) Molecular basket sorbents for separation of CO₂ and H2S from various gas streams, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 5777-5783
- Majchrowicz M.E., Brilman D.W.F., Groeneveld M.J., (2009) Precipitation regime for selected amino acids salts for CO₂ capture from flue gases, *Energy Procedia*, 1, p.979-984
- Maroto-Valer M.M., Tang Z., Zhang Y., (2005) CO₂ capture by activated and impregnated anthracites, *Fuel Process. Technol.*, **86**, p.1487-1502
- Mativet A., (1997), Etude expérimentales d'un procédé de chauffage et de refroidissement par changement de phase du fluide caloporteur, *Thèse de doctorat*, *Université de Paris XI*, 202p.
- **Mérel J., Clausse M. et Meunier F. (2006)**, Carbon dioxide capture by indirect Thermal Swing Adsorption using 13X zeolite, *Environ. Prog.*, **25**(4), p. 327-333
- **Mérel J., Clausse M. et Meunier F. (2008)**, Experimental investigation on CO₂ post-combustion capture by indirect Thermal Swing Adsorption using 13X and 5A zeolites, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, p. 209-215
- **Mérel J.** (2008), Etude du captage en post-combustion du CO₂ grâce à un procédé TSA (Temperature Swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects, *Thèse de Doctorat*, *Conservatoire National des Arts et Métiers*, 164p.
- Merkel T.C., Zhou M. et Baker R.W., (2012) Carbon dioxide capture with membranes at an IGCC power plant, *Journal of membrane science*, **389**, p.441-450
- Millward A.R. et Yaghi O.M., (2005) Metal-Organic Frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature, *J. Am. Chem. Soc*, **127**, 17998-17999

- **Mulloth L. M.et Finn J. E., (1998)**, Carbon dioxide adsorption on a zeolite 5A designed for CO₂ removal in spacecraft. *NASA/TM*. **1998**-208752.
- Na B.K., Koo K.K., Eum H.M., Lee H. et Song H.K. (2001), CO₂ recovery from flue gas by PSA process using activated carbon, *Korean J. Chem. Eng.*, 18, p. 220-227
- **Pantakar S.V.** (1980), Numerical heat transfer and fluid flow, *Series in computational methods in mechanics and thermal sciences*, *Taylor & Francis*, *New-York*, 197 p.
- **Pfaff I. et Kather A., (2009)** Comparative thermodynamic analysis and integration issues of CCS steam power plants based on oxy-combustion with cryogenic or membrane based air separation, *Energy Procedia*, **1,** p.495-502
- Pires J.C.M., Martins F.G., Alvim-Ferraz M.C.M. et Simoes M., (2011) Recent developments on carbon capture and storage: an overview, *Chemical engineering research and design*, **89**, p. 1446-1460
- Pirngruber G.D., Cassiano-Gaspar S., Louret S., Chaumonnot A. et Delfort B., (2009) Amines immobilized on a solid support for postcombustion CO₂ capture A preliminary analysis of the performance in a VSA or TSA process based on the adsorption isotherms and kinetic data, *Energy Procedia*, 1, p.1335-1342
- Plaza M.G., Pevida C., Arias B., Fermoso J., Arenillas A., Rubiera F. et Pis J.J., (2008) Application of thermogravimetric analysis to the evaluation of aminated solid sorbents for CO₂ capture, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **92**, p.601-606
- Qi G., Wang Y., Estevez L., Duan X., Anako N., Park A.H.A, Li W., Jones C.W. et Giannelis E.P., (2011) High efficiency nanocomposite sorbents for CO₂ capture based on amine-functionnalized mesoporous capsules, *Energy Environ. Sci.*, 4, p.444-452
- Radosz M., Hu X.D., Kruktkramelis K. et Shen, Y.Q., (2008) Flue-gas carbon capture on carboneous sorbents; toward a low-cost multifunctional carbon filter for "green" energy producers, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 3783-3794
- **Ruthven D.M.** (1984) Principles of adsorption and adsorption processes, *John Wiley & Sons, New-York*, 433 p.
- Ruthven D.M., Farooq S. et Knaebel K.S., (1994) Pressure Swing Adsorption, Wiley-VCH, New York, 352 p.
- **Salden A., Boger T. et Eigenberger G., (1998)**, Combined vacuum and temperature swing adsorption process for the removal and recovery of organic components from waste-air systems, 6th Conference Fundamentals of Adsorption (FOA6), F. Meunier Editor (Elsevier), p. 915-920
- Samanta A., Zhao A., Shimiku G.K.H., Sarkar P. et Gupta R., (2011) Post-combustion CO₂ capture using solid sorbents: A review, *Ind. Eng Chem Res*, **51**, p.1438-1463

Serna-Guerrero R., Belmabkhout Y. et Sayari Y. (2010a) Influence of regeneration conditions on the cyclic performance of amine-grafted mesoporous silica for CO₂ capture: An experimental and statistical study, *Chem. Eng. Sci.* **65**, p.4166-4172

Serna-Guerrero R., Belmabkhout Y. et Sayari Y. (2010b) Triamine-grafted pore-expanded mesoporous silica for CO₂ capture: Effect of moisture and adsorbent regeneration strategies, *Adsorption*, **16**, p.567-575

Serna-Guerrero R., Belmabkhout Y. et Sayari Y. (2010c) Adsorption of CO₂ containing gas mixtures over amine-bearing pore-explanded MCM-41 silica: Application for gas purification, *Ind. Eng. Chem. Res.* **49,** p.359-365

Shen C., Yu J., Li P., Grande C.A. et Rodrigues A.E., (2011) Capture of CO₂ from flue gas by vacuum pressure swing adsorption using activated carbon beads, *Adsorption*, 17, p.179-188

Shen C., Liu Z., Li P. et Yu J., (2012) Two-stage VPSA process for CO₂ capture from flue gas using activated carbon beads, *Ind. Eng Chem Res*, **51**, p.5011-5021

Siriwardane R.V., Shen M.S., Fisher E.P. et Poston P.A., (2001) Adsorption of CO₂ on molecular sieves and activated carbon, *Energy Fuels*, **15**, p.279-284

Statoil (2008) www.statoil.com/en/

Su F., Lu C., Chen W., Bai H. et Hwang J.F., (2009) Capture of CO₂ from flue gas via multiwall nanotubes, *Sci. Total Environ.*, 407, *p.3017-3023*

Subrenat A.S. et Le Cloirec P., (2006) Volatile organic compound (VOC) removal by adsorption onto activated carbon fiber cloth and electrothermal desorption: an industrial application, *Chem Eng Commun*, **193**, p.478-486

Sumida K., Rogow D.L., Mason J.A., McDonald T.M., Bloch E.D., Herm Z.R., Bae T. er Long J.R., (2012) Carbon dioxide capture in Metal-Organic Frameworks, *Chem. Rev.*, 112, p.724-781

Tang Z., Zhang, Y. et Maroto-Valer, M.M., (2004). Study of the CO₂ adsorption capacities of modified activated anthracites. *Div. Fuel Chem., Am. Chem. Soc. - Prepr. Symp.*, 49, p.308-309

Tarka T.J., Ciferno J.P., Gray M.L. et Fauth D., (2006) CO₂ capture systems using amine enhanced solid sorbents, *Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration*, Alexandria, VA, USA, paper N°152, 30 p.

Tlili N., Grévillot G., Vallières C. (2009), Carbon dioxide capture and recovery by means of TSA and/or VSA, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **3**, p.519-527

Tondeur, D. (2004), Capture par adsorption de CO₂ ans des gaz de centrales thermiques et leur injection en puits de pétrole. *Programme Energie du CNRS*

Total (2008), http://www.total.com/

- Tuinier M.J., Annaland M.V. Kramer G.J. et Kuipers J.A.M., (2010) Cryogenic CO₂ capture using dynamically operated packed beds, *Chem. Eng. Sci.*, **65**, p.114-119
- ULCOS (2004) www.ulcos.org/fr/
- **Vereist H. et Baron G. V., (1985)**, Adsorption of Oxygen, Nitrogen, and Argon on 5A Molecular Sieve. *J. Chem. Eng. Data.*, **30**, p.66
- Wahby A., Silvestre-Albero J., Sepúlveda-Escribano A. et Rodríguez-Reinoso F., (2012) CO2 adsorption on carbon molecular sieves, *Microporous and Mesoporous Materials*, 164, p.280-287
- Wang Y. et LeVan M.D., (2009), Adsorption equilibrium of carbon dioxide and water vapor on zeolites 5A and 13X and silica gel: Pure components, *J. Chem. Eng. Data*, **54**, p.2839-2844
- Wang Y. et LeVan M.D., (2010) Adsorption equilibrium of binary mixtures of carbon dioxide and water vapor on zeolites 5A and 13X. J. Chem. Eng. Data, 55, p.3189-3195
- Wang L., Liu Z., Li P., Yu J. et Rodrigues A.E., (2012), Experimental and modeling investigation on post-combustion carbon dioxide using zeolite 13X-APG by hybrid VTSA process, *Chemical Engineering Journal*, 197, p.151-161
- Wilmer C.E. et Snurr R.Q., (2011) Towards rapid computational screening of metal-organic frameworks for carbon, *Chem. Eng. J.*, 171, p.775-781
- Xiao P., Zhang.J., Webley P., Li G., Singh R., Todd R. (2008), Capture of CO₂ from flue gas streams with zeolite 13X by vacuum-pressure swing adsorption, *Adsorption*, **14**, p.575-582
- **Xu X., Song C., Andresen J.M., Miller B.G., Scaroni A.W., (2003)** Preparation and characterization of novel CO₂ "molecular basket" adsorbents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve, *Microporous Mesoporous Mater*, **62**, p.29-45
- **Xu X., Song C., Andresen J.M., Miller B.G., Scaroni A.W., (2005)** Adsorption separation of carbon dioxide from flue gas of natural gas-fired boiler by novel CO₂ "molecular basket" adsorbent, *Fuel Process. Technol.*, **26**, p. 1457-1472
- Xu D., Zhang J., Li G., Xiao P., Webley P. et Zhai Y., (2011) Effect of water vapor from power station flue gas on CO₂ capture by vacuum swing adsorption with activated carbon, *J. Fuel Chem. Technol.*, 39(3), p.169-174
- **Yang R.T.** (1997), Gas separation by adsorption processes, *Series on Chemical Engineering*, *Vol.1*, *Imperial College Press*, *London*, 352 p.
- Yang S., Kim J. et Ahn W. (2010), CO₂ adsorption over ion-exchanged zeolite beta with alkali and alkaline earth metal ions, *Microporous Mesoporous Mater.*, 135, p.90-94

- Yue M.B., Chun Y., Cao Y., Dong X. et Zhu J.H., (2006) CO₂ capture by as-prepared SBA-15 with an occluded organic template, *Adv. Funct. Mater.*, **16**, p.1717-1722
- Yue M.B., Sun L.B., Cao Y., Wang Z.J., Wang Y., Yu Q. et Zhu J.H., (2008a) Promoting the CO₂ adsorption in the amine-containing SBA-15 by hydroxyl group, *Microporous Mesoporous Mater.*, **114**, p.74-81
- Yue M.B., Sun L.B., Cao Y., Wang Z.J., Wang Y. et Zhu J.H., (2008b) Efficient CO₂ capturer derived from as-synthesized MCM-41 modified with amine, *Chem. Eur. J.*, 14, p.3442-3451
- **Zhang Y., Maroto-Valer M.M. et Tang Z., (2004)** Microporous activated carbons produced from unbured carbon fly ash and their application for CO₂ capture, *Div. Fuel Chem., Am. Chem. Soc.-Prepr. Symp.*, **49**, p.304-305
- **Zhang J., Webley P.A. et Xiao P.** (2008), Effect of process parameters on power requirements of vacuum swing adsorption technology for CO₂ capture from flue gas, *Energy Convers. Mgmt.*, **49**, p. 346-356
- **Zhang J. et Webley P.A.** (2008), Cycle development and design for CO₂ capture from flue gas by Vacuum Swing Adsorption, *Environ. Sci. Technol.*, 42, p. 563-569
- **Zhang J., Xiao P., Li G. et Webley P.A., (2009)** Effect of flue gas impurities on CO₂ capture performance from flue gas at coal-fired power stations by vacuum swing adsorption, *Energy Procedia*, **1,** p.1115-1122
- **Zhang Z., Zhang W., Chen X., Xia Q. et Li Z., (2010)** Adsorption of CO₂ on zeolite 13X and activated carbon with higher surface area, *Sep. Sci. Technol.*, **45**, p;710-719
- **Zhu Y., Legg S., Laird C.D.** (2010) Optimal design of cryogenic air separation columns under uncertainty, *Comput. Chem. Eng*, p.1002-1007

ANNEXE A.1

Calcul de l'incertitude sur la capacité d'adsorption

Les données de précision et d'incertitude sur les différents appareils de mesure du pilote sont les suivantes :

- Débitmètre échelle 0-5 NL.min⁻¹: précision de 1% de la pleine échelle soit 0,05 NL.min⁻¹
- Débitmètre échelle 0-50 NL.min⁻¹: précision de 1% de la pleine échelle soit 0,5 NL.min⁻¹
- Contrôleur de débit : précision de 1% de la pleine échelle soit 0,05 NL.min⁻¹
- Analyseur de gaz : précision de 0,5% de la pleine échelle soit 0,5% vol de CO₂
- Balance qui a servi à peser l'adsorbant : incertitude absolue de 8 g

La capacité d'adsorption est le quotient de la masse de CO₂ capté par la masse d'adsorbant présent dans la colonne :

$$C = \frac{m_{CO_2 capt\acute{e}}}{m_{adsorbant}}$$

Avec:

- C la capacité massique en g_{CO2}.kg_{adsorbant}-1,
- . m_{CO2 capté} exprimé en g_{CO2}
- m_{adsorbant} exprimé en kg_{ads}

L'incertitude absolue globale sur la capacité d'adsorption s'écrit donc :

$$\Delta C = C \times \left(\frac{\Delta m_{CO2capt\acute{e}}}{m_{CO2capt\acute{e}}} - \frac{\Delta m_{adsorbant}}{m_{adsorbant}} \right)$$

Avec:

- ΔC et $\Delta m_{CO2capt\'e}$ les incertitudes absolues sur la capacité massique et la masse de CO_2 capté. Elles résultent des incertitudes d'autres paramètres
- $\Delta m_{adsorbant}$ correspond à l'incertitude de mesure sur la balance, elle est de 0,008 kg

La masse de CO₂ capté peut s'écrire :

$$m_{CO2capt\acute{e}} = m_{CO2entr\acute{e}e} - m_{CO2sortie}$$

Où:

- $m_{CO2entr\'ee}$ est la masse de CO_2 injecté dans la colonne
- $m_{CO2sortie}$ est la masse de CO_2 non capté

Soit, si on passe aux incertitudes:

$$\Delta m_{CO2capt\acute{e}} = \Delta m_{CO2entr\acute{e}e} - \Delta m_{CO2sortie}$$

Ces incertitudes ne se lisent pas directement, elles dépendent d'autres paramètres.

La masse de CO₂ en entrée dépend du débit de CO₂ en entrée :

$$m_{CO2entr\'ee} = \dot{V}_{CO2entr\'ee} \times temps \times \frac{M_{CO2}}{Vm}$$

Avec:

- $V_{CO2entrée}$ le débit volumique de CO_2 en entrée d'adsorbeur exprimé en $NL.min^{-1}$ mesuré par le contrôleur de débit
- M_{CO2} est la masse molaire du CO_2 (44 g.mol-1)

Vm est le volume molaire aux conditions normales de température et pression (22.4 L.mol⁻¹)

L'incertitude absolue sur la masse de CO₂ en entrée s'écr

$$\Delta m_{CO2entr\acute{e}e} = m_{CO2entr\acute{e}e} \times \frac{\Delta \dot{V}_{CO2entr\acute{e}e}}{\dot{V}_{CO2entr\acute{e}e}}$$

L'incertitude $\Delta \dot{V}_{CO2entrée}$ sur le débit volumique de CO_2 introduit en entrée dépend de la précision du contrôleur de débit par où passe le CO₂ avant d'être mélangé au N₂. Elle est de 1% de la pleine échelle soit 0,05 NL.min⁻¹.

La masse de CO₂ en sortie se calcule selon la relation :

$$m_{CO2sortie} = dV_{CO2} \times \frac{M_{CO2}}{Vm}$$

Avec:

- dV_{co2} le volume de CO_2 récupéré en sortie dans un intervalle de temps de 2 secondes (l'acquisition mesure un point toutes les 2 secondes) exprimé en NL.

Donc l'incertitude sur la masse de
$$CO_2$$
 en sortie s'écrit :
$$\Delta m_{CO2sortie} = m_{CO2sorte} \times \frac{\Delta dV_{CO2}}{dV_{CO2}}$$

Le volume de CO₂ récupéré dans un intervalle de temps s'écrit avec la relation :

$$dV_{CO2} = \dot{V}_{CO2sortie} \times dt = \dot{V}_{totalsortie} \times y_{CO2} \times dt$$

- $\dot{V}_{totalsortie}$ le débit volumique de gaz mesuré par le débitmètre en NL.min $^{-1}$
- y_{CO2} la fraction volumique de CO_2 en sortie mesuré par l'analyseur (% $_{volCO2}$)

L'incertitude s'écrit alors :

$$\Delta dV_{CO2} = dV_{CO2} \left(\frac{\Delta \dot{V}_{total}}{\dot{V}_{total}} + \frac{\Delta y_{CO2}}{y_{CO2}} \right)$$

Où $\Delta \dot{V}_{total}$ est l'incertitude de mesure sur l'un des débitmètres dont la précision est de 1% de la pleine échelle soit, 0,05 NL.min⁻¹ pour le celui de gamme 0-5 NL.min⁻¹ et 0,5 NL. min⁻¹ pour le débitmètre de gamme 0-50 NL. min⁻¹.

 Δy_{co2} est l'incertitude de mesure de l'analyseur de gaz. Sa précision est de 0,5% de la pleine échelle qui est 0-100% vol. La valeur de composition volumique de CO2 donnée par l'analyseur est donc donnée avec une erreur de 0,5% (ou 0,005 en fraction volumique).

François GUILHAMASSE

ETUDE DU CAPTAGE POST-COMBUSTION DU CO₂ GRACE A UN PROCEDE VSA AVEC DE NOUVEAUX ADSORBANTS

Résumé

Pour faire face à l'augmentation des émissions de CO₂ dans l'atmosphère à cause de la production électrique dans des centrales à charbon, le captage en post-combustion au moyen d'un procédé VSA est une solution envisageable. Les adsorbants utilisés dans notre étude sont la TEPA imprégnée sur SiO₂, les oxydes de terre rare et le MOF (Metal Organic Frameworks) SIM-1. Pour chaque adsorbant, une étude du perçage puis de la régénération a été effectuée à partir d'une alimentation composée de 15% vol de CO₂ et de N₂. De ces essais, les conditions opératoires des cycles VSA ont été établies (durées des phases courtes, pas de circulation de purge). En cycle, les performances sont comparées à celle du procédé d'absorption avec la monoéthénolamine. La pureté du désorbat varie de 89,2% vol à 97,2% vol selon les adsorbants et les conditions opératoires. Elle est inférieure à celle du procédé d'absorption (99% vol) mais est correcte pour le transport et le stockage. Le taux de captage évolue de 87,2% à 94,9% (absorption : 98%). La consommation énergétique est inférieure à celle du procédé avec la MEA (de 1,53 à 3,45 MJ.kg_{CO2}⁻¹ pour notre procédé et 3,7 MJ.kg_{CO2}¹ pour l'absorption) Enfin la productivité est du même ordre de grandeur que celle d'autres procédés VSA de la littérature. Avec le modèle numérique, une étude locale de l'adsorbeur a été menée. Puis grâce à une étude paramétrique, des conditions optimales en cycle ont été déterminées. Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence des performances comparables avec les autres procédés VSA de la littérature. De plus, notre procédé est beaucoup moins énergivore que le procédé d'absorption mais la pureté du désorbat et le taux de captage en CO2 restent inférieurs.

Résumé en anglais

To deal with the CO₂ emissions increase in the atmosphere due to electricity production, CO₂ post-combustion capture by VSA process is a promising solution. The adsorbents used in this study are impregnated TEPA on SiO₂, lanthanide oxides and the MOF (Metal Organic Frameworks) SIM-1. For each adsorbent, a study of breakthrough and regeneration was carried out from a feed composed of 15%_{vol} CO₂ and N₂. From these experiments, the cyclic operating conditions of VSA have been established (short duration phases, no purge). Cyclic performances are compared to that of the absorption process with monoethenolamine. The desorbate purity varies from 89.2% to 97.2%_{vol} according to adsorbent and operating conditions. It is less than that obtained with absorption process (99%_{vol}) but it is correct for transport and storage. The recovery varies from 87.2% to 94.2% (absorption: 98%). The energy consumption is less than that the process with the MEA (from 1.53 to 3.45 MJ.kg_{CO2}) for our process and 3.7 MJ.kg_{CO2}⁻¹ for absorption). Finally, the productivity is of the same order of magnitude as that of other VSA processes from literature. With the numerical model, a local study of the adsorber was carried out. Afterwards, through a parametric study, cycle optimal conditions were determined. The cycle results highlighted comparable performances with the other VSA processes from literature. Moreover, our process needs less energy than absorption process but the desorbate purity and CO₂ recovery remain lower.