



HAL
open science

Propriétés d'adsorption de différents substrats microporeux à la séparation de gaz modélisation, caractérisation et méthodologie de sélection

Alejandro Orsikowsky Sánchez

► **To cite this version:**

Alejandro Orsikowsky Sánchez. Propriétés d'adsorption de différents substrats microporeux à la séparation de gaz modélisation, caractérisation et méthodologie de sélection. Milieux fluides et réactifs. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2019. Français. NNT : 2019PAUU3037 . tel-02537236

HAL Id: tel-02537236

<https://theses.hal.science/tel-02537236>

Submitted on 8 Apr 2020

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.

THESE Cifre

PROPRIETES D'ADSORPTION DE DIFFERENTS SUBSTRATS MICROPOREUX APPLIQUES A LA SEPARATION DE GAZ : CARACTERISATION, MODELISATION ET METHODOLOGIE DE SELECTION

Présentée par

Alejandro ORSIKOWSKY SANCHEZ

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

Ecole doctorale : Sciences Exactes et leurs applications (ED211)

Spécialité : Génie des procédés

Accueilli par :

- Laboratoire des Fluides Complexes et Leurs Réservoirs (LFC-R) (UPPA)
- Pôle d'études et de Recherche de Lacq (PERL) (TOTAL E&P)

Doctorat soutenu le 20 décembre 2019 devant la commission d'examen

Mme. Marie-Hélène MANERO	<i>Prof. au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse</i>	Président du jury
Mme. Christelle MIQUEU	<i>Maître de conférences HDR à l'Université de Pau</i>	Directrice de thèse
M. Frédéric PLANTIER	<i>Maître de conférences HDR à l'Université de Pau</i>	Directeur de thèse
M. Jean – Philippe TORRE	<i>Chercheur CNRS au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse</i>	Co - encadrant
Mme. Cécile VALLIERES	<i>Prof. à l'Université de Lorraine</i>	Rapporteur
M. Philip LLEWELLYN	<i>Directeur de recherche CNRS à l'Université Aix - Marseille</i>	Rapporteur
M. David NEVICATO	<i>Chef de programme CCUS à Total</i>	Examineur
M. Jean-Pierre BELLAT	<i>Prof. à l'Université de Bourgogne</i>	Examineur

Résumé

L'objectif de cette thèse est de caractériser et modéliser l'adsorption de gaz (dioxyde de carbone, méthane et azote) sur un adsorbant donné et d'extrapoler les résultats obtenus au comportement macroscopique d'un mélange gazeux dans un procédé d'adsorption industriel afin de mieux comprendre les phénomènes liant la structure des adsorbants à la performance du procédé. Puisque le développement de la méthodologie nécessite la description des mécanismes d'adsorption, il a été décidé de démarrer l'étude avec la famille d'adsorbants la mieux connue et la plus répandue dans l'industrie du fait de son bas coût, sa nature microporeuse et sa stabilité chimique et thermique : les zéolithes.

A partir de la revue bibliographique, cinq zéolithes avec des propriétés structurales (cations contenus dans leur structure, morphologie des pores, taille des pores et ratio Si/Al) différentes ont été sélectionnées sous deux morphologies (poudre et billes) pour l'obtention des informations indispensables à la détermination des paramètres clés des modèles d'adsorption. Dans un premier temps, les analyses par porosimétrie gaz avec l'argon à 87 K comme molécule sonde ont permis d'accéder aux propriétés structurales des différents adsorbants (volume poreux, distribution en tailles de pore et surface BET). Une méthode basée sur des analyses couplées de porosimétrie gaz avec du CO₂ à 273 K et avec l'argon à 87 K a été proposée pour l'évaluation de l'impact de la mise en forme de l'adsorbant sur l'adsorption du CO₂.

Dans un deuxième temps, l'adsorption des composés purs a été mesurée sur un intervalle très large de pressions (de 10⁻⁵ à 80 bar) et de températures (de 253 à 363 K) par combinaison de la manométrie à basse pression et haute résolution et de la gravimétrie à haute pression. Ces mesures couplées à celle de la chaleur différentielle d'adsorption et à celle de l'équilibre d'adsorption des mélanges ainsi qu'à des études microscopiques disponibles dans la littérature, ont permis d'identifier et d'analyser les différents mécanismes d'adsorption des gaz considérés. Dès lors, les modèles macroscopiques d'adsorption les plus largement utilisés dans la modélisation et la simulation des procédés de séparation de gaz par adsorption comme ceux de Toth, Sips et bi-Langmuir ont été analysés sur l'ensemble des données expérimentales et des mécanismes

d'adsorption identifiés. Ces modèles n'étant pas représentatifs des phénomènes physico-chimiques mis en jeu dans le système considéré dans cette étude, ils ne permettent pas une représentation cohérente de plusieurs isothermes et des chaleurs d'adsorption mises en jeu. Ainsi, une nouvelle méthodologie de modélisation de l'adsorption des gaz purs et des mélanges, basée sur des modèles représentatifs des mécanismes d'adsorption a été proposée. Cette nouvelle méthodologie permet de prédire l'adsorption de mélanges de gaz à partir de deux isothermes d'adsorption mesurées pour les gaz purs dans les limites de la gamme de température d'intérêt.

Enfin, la dernière partie de l'étude se focalise sur l'intégration des modèles dans un logiciel de simulation des procédés dynamiques d'adsorption et sur leur validation avec des essais de courbes de percée. A cette fin, une nouvelle colonne d'adsorption a été conçue et intégrée dans un pilote existant. Ces tests dynamiques d'adsorption se focalisent sur la séparation CO_2/N_2 et ont été réalisés sur deux échantillons de billes de zéolithes. L'exothermie de l'adsorption du CO_2 étant très significative, le paramètre de transfert thermique entre le gaz et la paroi de la colonne a été identifié comme le paramètre limitant de la Zone de Transfert de Masse (MTZ). Ce paramètre de transfert thermique a été confronté à différentes corrélations afin de pouvoir le prédire. Ainsi, de façon générale, le modèle dynamique reproduit de manière très satisfaisante les résultats expérimentaux.

Remerciements

Le travail de thèse est une épreuve d'endurance pleine d'obstacles et parfois très complexe. Au cours de ce long voyage, nous établissons des nouvelles relations professionnelles et personnelles très enrichissantes, développons des nouvelles capacités tant au niveau relationnel comme au niveau professionnel et atteignons notre satisfaction intellectuelle à des nombreux moments. La ligne d'arrivée est atteinte grâce à un grand effort personnel mais aussi grâce aux différentes personnes qui collaborent au quotidien, soit d'un point de vue humain soit d'un point de vue du scientifique. Ce rapport est la culmination d'une thèse Cifre menée au sein de la R&D de Total E&P en collaboration avec l'Université de Pau et Pays de l'Adour (UPPA). Je voudrais exprimer mes remerciements à toutes les personnes et établissements (Total E&P, ANRT et UPPA) qui ont contribué au bon déroulement de ces travaux et à faire de cette thèse une période vraiment enrichissante.

Je voudrais commencer par exprimer ma gratitude aux différents membres du jury. Merci à **Cécile VALLIERES** et **Philip LEWELLYN** d'avoir accepté de rapporter ce travail ainsi que des commentaires constructifs et précieux. Un gros merci à **Marie – Hélène MANERO**, **Jean – Pierre BELLAT**, **Jean – Philippe TORRE** et **David NEVICATO** pour avoir répondu présents pour examiner cette thèse et pour les remarques et les échanges qui ont eu lieu lors de la soutenance.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à *Total EP*, et notamment à **Xavier MARCARIAN**, chef du service *Séparations et Traitement de Gaz (STG)* au *Pôle d'Etudes et de Recherche de Lacq (PERL)*, pour m'avoir donné l'opportunité de m'immerger dans cette aventure passionnante. Également, je tiens à remercier **Claire BARBOT**, ingénieure responsable du laboratoire *Adsorption & Membranes*, pour son écoute et son support. Enfin, la bonne humeur et la qualité humaine de l'ensemble du personnel du laboratoire ont été également des facteurs très importants pour mener à bien ce travail.

Je voudrais remercier très spécialement à mes co-directeurs de thèse, **Christelle MIQUEU** et **Frédéric PLANTIER**, pour m'avoir accueilli et encadré au sein du Laboratoire des Fluides Complexes et Leurs Réservoirs (LFC-R) ainsi que pour leur bonne humeur et leur support scientifique tant sur la partie expérimentale que sur la partie modélisation. Je peux vous dire que les trajets de toutes les semaines entre Pau et Anglet n'ont pas demandé beaucoup d'effort grâce à vous et que cela a été un vrai plaisir de travailler à vos côtés. Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à **Jean – Philippe TORRE**, co-encadrant de ces travaux, pour ses encouragements et ses conseils tout au long de cette thèse. Un gros merci à **Thomas BERNET**, **Laurent PERRIER** et **Peio MOCHO** pour les discussions quotidiennes et les moments agréables passés ainsi qu'à tout le personnel du laboratoire LFC-R pour avoir facilité mon intégration et mon travail au quotidien.

Pour finaliser, je voudrais dédier ce mémoire à mes parents, à ma sœur et très spécialement à ma compagne, **Andrea**. C'est grâce à vous tous que je peux culminer aujourd'hui ce travail. Merci de votre patience, d'avoir toujours cru en mes capacités et de m'avoir soutenu du premier au dernier jour sans hésitation.

TABLE DES MATIERES

Introduction générale : contexte, objectifs et planning de la thèse	1
Chapitre 1 : L'adsorption appliquée à la séparation de gaz	9
1.1 GENERALITES DE L'ADSORPTION	11
1.2 LES ADSORBANTS	12
1.3 L'ADSORPTION DYNAMIQUE EN LIT FIXE	17
1.4 L'IMPORTANCE DES ADSORBANTS ET JUSTIFICATION DE L'ETUDE.....	31
REFERENCES	35
Chapitre 2 : Revue bibliographique et sélection des adsorbants	39
2.1 STRUCTURE ET CLASSIFICATION.....	41
2.2 FACTEURS QUI INFLUENT SUR L'ADSORPTION DES GAZ.....	47
2.3 ZEOLITHES SELECTIONNEES POUR L'ETUDE	50
2.4 SYNTHESE INDUSTRIELLE DES ZEOLITHES.....	60
REFERENCES	61
Chapitre 3 : Caractérisation des adsorbants par porosimétrie gaz	67
3.1 PRINCIPES THEORIQUES.....	69
3.2 PARTIE EXPERIMENTALE.....	82
3.3 RESULTATS OBTENUS.....	88
3.4 CONCLUSIONS DU CHAPITRE	102
REFERENCES	103
Chapitre 4 : Mesure de l'adsorption des gaz purs et des mélanges et de la chaleur différentielle d'adsorption	105
4.1 PROGRAMME EXPERIMENTAL	108
4.2 CONCEPT DES QUANTITES ADSORBEES ABSOLUES ET D'EXCES.....	109
4.3 MESURE DE L'ADSORPTION DES GAZ PURS : COUPLAGE DES TECHNIQUES GRAVIMETRIQUE ET MANOMETRIQUE.....	111
4.4 MESURE DE LA CHALEUR DIFFERENTIELLE D'ADSORPTION DES GAZ PURS PAR UN SYSTEME COUPLE MANOMETRIQUE - CALORIMETRIQUE.....	126
4.5 MESURE DE L'EQUILIBRE D'ADSORPTION DES MELANGES BINAIRES PAR UN SYSTEME COUPLE MANOMETRIQUE - GRAVIMETRIQUE	138
4.6 CONCLUSIONS DU CHAPITRE	154
REFERENCES	155

Chapitre 5 : Méthodologie de modélisation proposée pour l'adsorption des gaz purs et des mélanges	157
5.1 IDENTIFICATION DES MECANISMES D'ADSORPTION - COUPLAGE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION ET DES DONNEES CALORIMETRIQUES AVEC DES ETUDES MICROSCOPIQUES	160
5.2 IDENTIFICATION DES LIMITATIONS DES MODELES THERMODYNAMIQUES CLASSIQUES D'ADSORPTION.....	166
5.3 NOUVELLE STRATEGIE DE MODELISATION PROPOSEE	175
5.4 CONCLUSIONS DU CHAPITRE	206
REFERENCES	207
Chapitre 6 : Validation du modèle d'adsorption dynamique avec des essais de courbe de percée.....	211
6.1 ESSAIS EXPERIMENTAUX DE COURBE DE PERCEE	213
6.2 MODELE DYNAMIQUE D'ADSORPTION	220
6.3 VALIDATION DU MODELE DYNAMIQUE D'ADSORPTION.....	223
6.4 CONCLUSIONS DU CHAPITRE	237
REFERENCES	239
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	241
ANNEXES	250
A3 - Annexe au chapitre 3 : diffractogrammes RX.....	251

Introduction générale : contexte, objectifs et planning de la thèse

Le réchauffement climatique est à ce jour un problème au niveau mondial qui nécessite des mesures urgentes. Pour répondre à ce défi, TOTAL a intégré pleinement les enjeux climatiques dans sa stratégie (TOTAL, 2019). Dans ce cadre-là, le captage, le stockage et l'utilisation du CO₂ (*CCUS : Carbon Capture Utilization Storage*) sont considérés comme un élément clé pour atteindre la neutralité carbone dans la deuxième moitié du XXI^{ème} siècle. Le *CCUS* constitue pour le groupe TOTAL un élément essentiel parmi les différentes stratégies (énergies renouvelables, efficacité énergétique, etc...) en contribuant notamment à décarboner les industries. D'une part parce que plusieurs secteurs industriels économiquement importants comme les cimenteries ou aciéries continueront à émettre du CO₂ même s'ils sont engagés dans une démarche environnementale ; et d'autre part, car cela permettrait également une génération électrique à partir du gaz sans émissions et ainsi répondre, à moindre coût, aux problèmes d'intermittence des énergies renouvelables. Dans son scénario de développement durable, l'Agence Internationale de l'Energie (AIE) compte sur un volume de plus de 2 milliards de tonnes de CO₂ captées et stockées en 2040 (EIA, 2019). Parmi toutes les sources d'émission de CO₂, la capture du CO₂ natif (traitement du gaz naturel, séparation CO₂/CH₄) et la capture du CO₂ anthropogénique (post – combustion, séparation CO₂/N₂) sont considérées dans cette étude.

Les opérations de séparation et purification de gaz mettent en jeu des procédés coûteux en CAPEX (Coûts d'investissement) et OPEX (Coûts d'opération). Plus concrètement, la capture du CO₂ utilise des procédés d'absorption, d'adsorption ou membranaires dont les coûts rapportés à la quantité d'impuretés (composés minoritaires) à enlever peuvent être significatifs. Dans le cas de teneurs en impuretés faibles à modérées, les procédés d'adsorption peuvent s'avérer préférables d'un point de vue économique. Dans ce cadre, la littérature scientifique publie de nombreux articles tous les ans, citant les propriétés des adsorbants allant des zéolites aux charbons actifs modifiés, en passant par des complexes organo-métalliques (MOF= Metal Organic Frameworks). Des publications plus récentes s'intéressent à des nouveaux adsorbants comme des silices imprégnées d'amines ou des polymères organiques poreux (Siegelman et al., 2019; Cheung and Hedin, 2014). L'abondance des publications, tant sur le nombre d'adsorbants proposés que sur la diversité des conditions opératoires explorées, complique le travail de choix des échantillons à tester sur pilote

dans des conditions similaires aux applications sur sites. La démarche de sélection actuelle consiste à réaliser un tri préalable des articles sur des bases incomplètes, qui laisse place à la subjectivité et au risque d'ignorer un adsorbant intéressant. Inversement, cela amène à fonder des espoirs sur des substrats qui finalement se révèlent peu performants dans les conditions spécifiques de traitement avec l'investissement de temps que cela implique.

L'objectif de cette thèse Cifre est de développer une méthodologie de sélection des adsorbants basée sur un outil fiable de modélisation et de simulation de procédés d'adsorption applicables au cas de la séparation de gaz (captage du CO₂ anthropogénique et CO₂ natif) en décrivant mieux les phénomènes physico-chimiques qui entrent en jeu. Cette méthodologie doit rendre plus facile le processus de sélection des adsorbants en minimisant le nombre d'essais à réaliser dans le laboratoire et doit pouvoir décrire les phénomènes physico-chimiques d'adsorption sur un substrat donné et les extrapoler au comportement macroscopique en présence d'un mélange de gaz dans un adsorbeur industriel de type TSA (*Temperature Swing Adsorption*) / PSA (*Pressure Swing Adsorption*) ou PTSA (*Pressure Temperature Swing Adsorption*). La méthodologie devra fonctionner en mode retro actif pour définir les propriétés microscopiques nécessaires à l'obtention d'un objectif macroscopique défini. Les propriétés macroscopiques des adsorbants recherchées dans l'industrie et leur influence sur le CAPEX et l'OPEX sont illustrées sur la figure 1 :

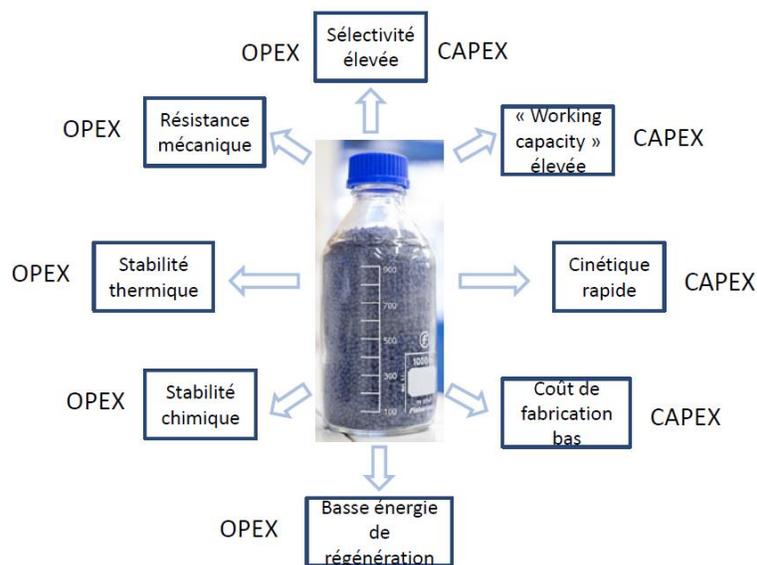


Figure 1. Propriétés des adsorbants recherchées et leur influence sur les CAPEX et OPEX.

Pour aboutir à l'objectif final, plusieurs étapes ont été définies au début de cette étude avec l'objectif d'identifier les propriétés microscopiques des adsorbants qui impactent de façon prépondérante l'adsorption du CO₂ et ainsi de pouvoir modéliser efficacement cette dernière :

- 1) Revue bibliographique et sélection des adsorbants représentatifs.
- 2) Caractérisation des adsorbants par porosimétrie gaz.
- 3) Mesures expérimentales de l'adsorption des gaz purs, de leurs mélanges et de la chaleur différentielle d'adsorption.
- 4) Modélisation de l'adsorption des gaz purs, de leurs mélanges et de la chaleur différentielle d'adsorption.
- 5) Application au procédé : validation du modèle d'adsorption dynamique avec des essais de courbe de percée.

Les travaux présentés dans ce manuscrit se sont déroulés entre le Laboratoire des Fluides Complexes et Leurs Réservoirs (LFC-R) de l'UPPA sur le campus d'Anglet et le Pôle d'Etudes et Recherche de Lacq (PERL), centre de recherche rattaché à la branche Exploration & Production de TOTAL. L'activité concernant le point 5 cité précédemment a été réalisée en collaboration avec le Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse (LGC).

Il est important de remarquer que l'objectif de ce travail n'est pas de trouver le meilleur adsorbant pour la capture du CO₂ mais de comprendre les phénomènes physico – chimiques qui entrent en jeu lors de l'adsorption sur quelques prototypes d'adsorbants pour ensuite élaborer des modèles solides et prédictifs et déterminer les propriétés microscopiques qui pilotent la performance des procédés industriels. De ce fait, il a été décidé de démarrer l'étude avec la famille d'adsorbants la mieux connue et la plus répandue dans l'industrie du fait de son coût bas, sa nature microporeuse et sa stabilité chimique et thermique : les zéolithes (Gleichmann et al., 2016 ; Pfenninger, 1999). Du fait des besoins spécifiques du groupe TOTAL, la dernière partie de l'étude a été uniquement consacrée à la capture du CO₂ post-combustion (séparation CO₂/N₂).

Le premier chapitre de la thèse présente les définitions utiles et l'introduction des concepts liés au phénomène d'adsorption appliqué à la séparation de gaz. Dans ce cadre, les concepts de base et la démarche d'évaluation classique des adsorbants ainsi que les procédés cycliques d'adsorption les plus répandus en industrie sont présentés.

Le deuxième chapitre est consacré à une revue bibliographique de la matrice poreuse considérée (les zéolithes). Ce chapitre a pour but d'établir un état de l'art des zéolithes les plus communément utilisées dans la séparation de gaz, des facteurs qui influencent l'adsorption des gaz concernés, des données disponibles sur l'adsorption des gaz purs et de leurs mélanges, ainsi que des modèles utilisés pour décrire les équilibres des gaz purs, la sélectivité et les mécanismes d'adsorption des gaz concernés. La revue bibliographique aboutit à une sélection de quelques adsorbants représentatifs permettant l'obtention expérimentale des informations indispensables à la détermination des paramètres clés des modèles d'adsorption.

Le troisième chapitre se focalise sur la caractérisation des adsorbants par porosimétrie gaz avec l'argon à 87K comme molécule sonde pour l'obtention des propriétés texturales des adsorbants (volume poreux, distribution en tailles de pore et surface BET). Ensuite, une méthode basée sur cette technique d'analyse est présentée pour l'évaluation de l'impact de la mise en forme de l'adsorbant sur l'adsorption du CO₂. Cette méthode a été validée par des analyses complémentaires de Diffraction des Rayons X (DRX), de spectroscopie IR et d'ICP-AES (Spectrométrie d'émission atomique) réalisées respectivement en collaboration avec l'équipe IC2MP de l'Université de Poitiers et le Centre de Géosciences de Mines ParisTech.

La quatrième partie de ce travail est dédiée à la détermination expérimentale de l'adsorption des gaz purs et des mélanges ainsi que de la chaleur différentielle d'adsorption dans la gamme de pressions et de températures d'intérêt. La combinaison de la technique manométrique à haute résolution et basse pression et la gravimétrie à haute pression permet d'obtenir les données d'adsorption sur plusieurs décades de pression, et ceci pour plusieurs températures. La chaleur

différentielle d'adsorption et les équilibres des mélanges sont respectivement mesurés à l'aide d'un dispositif couplé manométrique-calorimétrique et manométrique-gravimétrique.

Le cinquième chapitre se focalise sur la modélisation des données expérimentales présentées dans le chapitre quatre. Tout d'abord, la combinaison des résultats expérimentaux avec des études microscopiques disponibles dans la littérature permet de bien identifier les mécanismes d'adsorption et de déterminer quelles sont les propriétés microscopiques qui les pilotent. Ensuite, les limitations des modèles macroscopiques classiques utilisés dans la simulation des procédés de séparation de gaz comme ceux de Toth, Sips et bi-Langmuir sont analysés puis différents modèles macroscopiques - dont le fondement théorique correspond aux phénomènes observés - sont proposés. Enfin, une nouvelle méthode pour la modélisation de l'adsorption des gaz purs et des mélanges est présentée.

La dernière partie de l'étude se focalise sur l'intégration de la nouvelle méthode de modélisation proposée dans un logiciel de simulation des procédés dynamiques d'adsorption et sur la validation du modèle dynamique global avec des essais de courbe de percée. A cette fin, une nouvelle colonne d'adsorption a été conçue et intégrée dans un pilote existant. Ces tests dynamiques d'adsorption se focalisent sur la séparation CO_2/N_2 et ont été réalisés sur deux échantillons de billes de zéolithes. L'exothermie de l'adsorption du CO_2 étant très significative, le paramètre de transfert thermique entre le gaz et la paroi de la colonne a été identifié comme le paramètre limitant de la Zone de Transfert de Masse (MTZ). Ce paramètre de transfert thermique a été confronté à différentes corrélations afin de pouvoir le prédire. Ainsi, de façon générale, le modèle dynamique reproduit de manière très satisfaisante les résultats expérimentaux.

REFERENCES

- Cheung, O., Hedin, N., 2014. Zeolites and related sorbents with narrow pores for CO₂ separation from flue gas. *RSC Adv.* 4, 14480–14494. <https://doi.org/10.1039/C3RA48052F>
- EIA, 2019. Sustainable Development Scenario [WWW Document].
<https://www.iea.org/weo/weomodel/sds/>.
- Gleichmann, K., Unger, B., Brandt, A., 2016. Industrial Zeolite Molecular Sieves, in: Belviso, C. (Ed.), *Zeolites - Useful Minerals*. InTech. <https://doi.org/10.5772/63442>
- Pfenninger, A., 1999. *Manufacture and Use of Zeolites for Adsorption Processes*, in: *Molecular Sieves*. Springer.
- Siegelman, R.L., Milner, P.J., Kim, E.J., Weston, S.C., Long, J.R., 2019. Challenges and opportunities for adsorption-based CO₂ capture from natural gas combined cycle emissions. *Energy Environ. Sci.* 12, 2161–2173. <https://doi.org/10.1039/C9EE00505F>
- TOTAL, 2019. Intégrer le climat à notre stratégie [WWW Document].
<https://www.total.com/fr/engagement/enjeux-environnementaux/changement-climatique>.

Chapitre 1

L'adsorption appliquée à la séparation de gaz

Ce chapitre est consacré à l'introduction des principales définitions et concepts liés à l'adsorption appliquée à la séparation de gaz nécessaires pour la compréhension de l'ensemble des travaux.

TABLE DES MATIERES – CHAPITRE 1

1.1	GENERALITES DE L'ADSORPTION	11
1.2	LES ADSORBANTS	12
1.2.1	Charbons actifs.....	13
1.2.2	Gel de silice.....	14
1.2.3	Alumine activée	14
1.2.4	Zéolithes	15
1.2.5	MOF's (Metal Organic Frameworks).....	15
1.2.6	Silices fonctionnalisées avec des groupes amines.....	17
1.3	L'ADSORPTION DYNAMIQUE EN LIT FIXE	17
1.3.1	L'étape d'adsorption.....	18
1.3.2	La démarche d'évaluation des adsorbants vis-à-vis d'une séparation de gaz	19
1.3.2.1	Mesure et modélisation de l'adsorption des gaz purs	19
1.3.2.2	Mesure et modélisation de la chaleur différentielle d'adsorption des gaz purs ..	20
1.3.2.3	Mesure et modélisation des équilibres d'adsorption des mélanges.....	23
1.3.2.4	Test de courbes de percée : performance réelle des adsorbants	24
1.3.3	Les procédés cycliques d'adsorption	26
1.3.3.1	Adsorption modulée en température	26
1.3.3.2	Adsorption modulée en pression	28
1.4	L'IMPORTANCE DES ADSORBANTS ET JUSTIFICATION DE L'ETUDE.....	31
	REFERENCES	35

1.1 GENERALITES DE L'ADSORPTION

L'adsorption est un phénomène de surface qui est observé lorsque les molécules d'un fluide (adsorbat) entrent en contact avec une phase solide (adsorbant). Les interactions entre les deux éléments provoquent une « fixation » des molécules sur la surface du solide et l'apparition d'une phase plus dense dénommée phase adsorbée. En fonction de la nature de ces interactions le phénomène d'adsorption est identifié comme physisorption ou chimisorption. Cette dernière est irréversible et est caractérisée par des potentiels d'interaction élevés, ce qui entraîne des chaleurs d'adsorption de l'ordre des énergies des liaisons chimiques. L'adsorption physique ou physisorption est réversible et est accompagnée de chaleurs d'adsorption plus faibles.

Durant le phénomène d'adsorption, la variation d'entropie de l'adsorbat est forcément négative puisque la phase adsorbée (plus dense) est plus ordonnée que la phase gaz du fait de la perte d'au moins un degré de liberté de translation (Lowell et al., 2010). D'autre part, il est raisonnable d'assumer que l'entropie de l'adsorbant reste constante ou n'augmente pas plus que l'entropie de l'adsorbat. Puisque l'adsorption est un phénomène spontané, l'énergie libre de Gibbs est aussi négative. De ce fait, l'enthalpie d'adsorption ou la variation d'enthalpie entre la phase gaz et la phase adsorbée est négative et le phénomène d'adsorption est exothermique. Comme tout phénomène exothermique, il est favorisé par une diminution de la température et une augmentation de la pression.

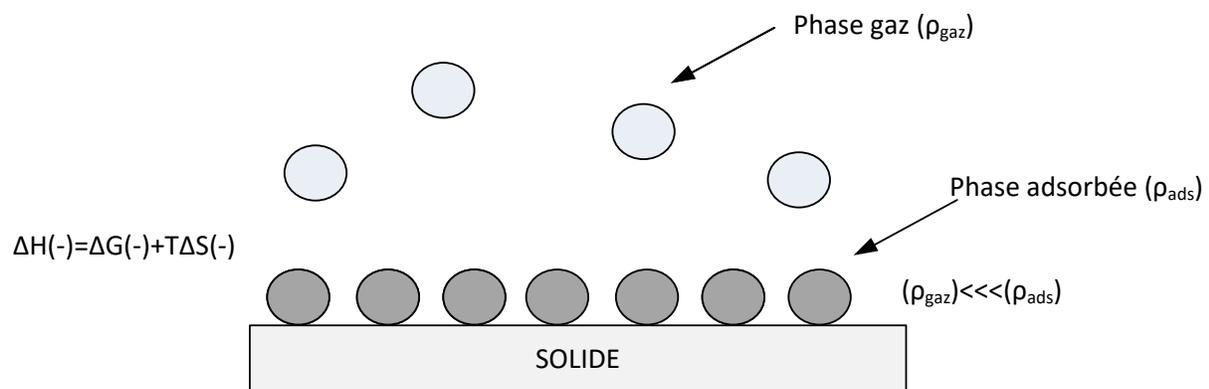


Figure 1-1. Illustration du phénomène d'adsorption.

Afin de bien comprendre les mécanismes qui gouvernent l'adsorption, la connaissance des interactions qui interviennent dans le processus d'adsorption est essentielle. Elles sont classifiées en deux catégories : les forces de van der Waals et les forces électrostatiques (Tagliabue et al., 2009). Les premières sont directement liées à la polarisabilité des molécules et les deuxièmes comprennent les forces entre le champ électrique du solide et les moments dipolaires et quadripolaires des molécules. Les forces de van der Waals sont les suivantes :

- forces de dispersion de London : dipôle induit – dipôle induit
- forces de Debye : dipôle permanent– dipôle induit
- forces de Keesom : dipôle permanent- dipôle permanent

Les solides capables d'adsorber les gaz par action des forces électrostatiques sont connus comme généralement hydrophiles. La surface de ces adsorbants interagit plus fortement avec les adsorbats polaires que dans le cas où seulement des forces de van der Waals sont présentes. Les adsorbants dont le mécanisme est entièrement gouverné par des forces de van der Waals sont connus comme hydrophobes.

1.2 LES ADSORBANTS

Les adsorbants sont des solides poreux qui possèdent un volume poreux et une surface interne très élevés où les molécules de gaz sont adsorbées. Ils peuvent être classifiés en fonction de leur taille de pore (tp) d'après la classification donnée par l'IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) (Thommes et al., 2015) :

Microporeux : $tp < 2$ nm

Mésoporeux : $2 \text{ nm} < tp < 50$ nm

Macroporeux : $tp > 50$ nm

Les adsorbants se caractérisent par trois propriétés texturales principalement : la surface spécifique (rapport entre la surface accessible aux molécules et la masse d'adsorbant), le volume

poreux (rapport entre le volume accessible aux molécules et la masse d'adsorbant) et la distribution en taille de pores (tailles de pore présentes dans la structure). Parmi toutes les techniques de caractérisation des adsorbants, la porosimétrie gaz permet de déterminer les tailles de pores pour l'intervalle le plus large (depuis 0,35 nm jusqu'à plus de 100 nm) (Lowell et al., 2010). Cette technique a été utilisée dans cette étude et est présentée en détail dans le chapitre 3.

En principe, tous les adsorbants microporeux et mésoporeux (proches de la microporosité) peuvent être appliqués à la séparation de gaz. Ceux qui possèdent une microporosité élevée et bien contrôlée et qui peuvent être manufacturés en quantités adaptées ont un usage répandu en industrie. Les plus connus sont les charbons actifs, les zéolithes, l'alumine activée ou le gel de silice. D'autres solides poreux comme les MOF's (Metal Organic Frameworks), les polymères organiques poreux, les COF's (Covalent Organic Frameworks) ou les silices fonctionnalisées avec des groupes amines sont en développement et font aussi l'objet de nombreuses publications scientifiques, avec un focus spécial sur la capture du CO₂ (Siegelman et al., 2019).

1.2.1 Charbons actifs

Les charbons actifs sont composés de microcristallites empilées avec une orientation aléatoire et sont obtenus à partir de la décomposition thermique de matériaux carbonés suivie d'un processus d'activation. Les matières premières plus communes sont le bois, le charbon, la noix de coco, etc... L'activation de ces solides poreux peut être réalisée par voie thermique ou par voie chimique. La voie thermique consiste à chauffer le matériau carboné de base en l'absence d'air à 400-500 °C pour éliminer la matière volatile et pour former des petits pores. L'utilisation de la vapeur entre 800 et 1000 °C permet de développer la porosité et la surface interne. L'activation par voie chimique est réalisée en utilisant de l'acide phosphorique et du chlorure de zinc par application directe sur la matière première, mais la porosité générée a tendance à être plus large que par voie thermique.

Les charbons actifs ont généralement une distribution en tailles de pore trimodale qui va des micropores jusqu'aux macropores en passant par les mésopores. La surface des charbons est

essentiellement non polaire et donc ce sont des adsorbants hydrophobes. Cependant, l'oxydation de surface par échauffement avec de l'air à 300 °C ou par traitement avec de l'acide nitrique ou du peroxyde d'hydrogène peut créer une légère polarité (Thomas and Crittenden, 1998). Les charbons actifs sont utilisés pour des nombreuses applications comme l'élimination du mercure à partir du gaz naturel, la désulfuration de gaz, la purification d'hydrogène par des procédés PSA, le stockage de gaz, etc... (Calgon Carbon, 2019).

1.2.2 Gel de silice

Cet adsorbant amorphe est une forme polymérique partiellement déshydratée de l'acide silicique colloïdal de formule chimique $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Il est composé de particules sphériques d'une taille comprise entre 2 et 20 nm qui forment des agrégats pour constituer l'adsorbant avec des tailles de pore comprises entre 6 et 25 nm environ. Le gel de silice est fabriqué en mélangeant une solution de silicate de sodium avec l'acide sulfurique ou hydrochloridrique. La réaction donne lieu à des particules de SiO_2 hydraté ou hydrosol lequel se polymérise en *silica gel*. Le gel résultant est lavé, séché et activé. En fonction de la concentration de silice, le produit résultant possède des propriétés différentes. La surface contient principalement des groupes SiOH et SiOSi et a des propriétés hydrophiles. Sa valeur est comprise entre 100 et 850 m^2/g (Yang, 2003). Cet adsorbant peut être utilisé pour l'adsorption des molécules d'eau, des alcools, des phénols, des amines, etc... par des mécanismes de liaison hydrogène. D'autres applications comprennent la séparation des composés aromatiques et des paraffines et la séparation chromatographique de molécules organiques (Thomas and Crittenden, 1998).

1.2.3 Alumine activée

Cet adsorbant est une forme poreuse d'oxyde d'aluminium de formule chimique $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. La surface de ce solide est encore plus polaire que celle du gel de silice et du fait du caractère amphotère de l'aluminium, présente des propriétés acido – basiques. La fabrication industrielle est réalisée par déshydratation thermique ou activation de l'aluminium trihydraté ($\text{Al}(\text{OH})_3$ ou gibbsite). La gibbsite est activée sous air à 400°C pour former la γ/η – alumina qui possède une

surface spécifique autour de 250 m²/g (Yang, 1999). L'alumine activée est principalement utilisée pour la déshydratation de gaz et de l'air, mais elle a été remplacée par des matériaux zéolitiques dans différentes applications commerciales (Ruthven, 1984).

1.2.4 Zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates poreux de structure cristalline et d'origine naturelle ou synthétique. Cette structure se compose d'un assemblage de tétraèdres SiO₄ et AlO₄ connectés *via* le partage des atomes d'oxygène. Cet arrangement forme un réseau cristallin ouvert où des cavités sont connectées par des fenêtres (pores, cavités + fenêtres) dans lesquelles peuvent pénétrer les molécules ainsi que des cations échangeables pour compenser la charge négative induite par la substitution du silicium par l'aluminium. Des zéolithes composées uniquement par des canaux réguliers (sans cavités) peuvent également être trouvées. Les cations peuvent être des métaux alcalins, alcalino-terreux, de transition, des protons ou des petits cations organiques (M.Ruthven, 1984 ; Thomas and Crittenden, 1998),

La formule empirique d'une structure de type zéolithe a la forme $M_{2/n}.Al_2O_3.xSiO_2.yH_2O$. Dans cette formule x est égal ou supérieur à 2, n est la valence du cation M et y représente la quantité d'eau présente dans les cavités. Cette quantité d'eau (représentant jusqu'à 50% du volume total) peut être réversiblement éliminée par augmentation de la température (Thomas and Crittenden, 1998). Sous forme de cristaux, les zéolithes sont distinctes des autres types d'adsorbants (ex : charbons actifs). Il n'y a pas de distribution large de tailles de pores car le réseau cristallin est entièrement uniforme. Ces adsorbants sont utilisés pour la déshydratation de gaz, la séparation de l'air, l'adsorption des COV's, etc...

1.2.5 MOF's (Metal Organic Frameworks)

Les MOF's sont des matériaux hybrides nanoporeux et cristallins composés par des oxydes ou agrégats métalliques connectés par des ligands organiques. Le grand nombre de combinaisons possibles ions ou agrégats métalliques – composés organiques induit une grande variété de

structures possibles (Wiersum, 2012). Aujourd'hui et d'après la *Cambridge Structure Database* (CSD), 7% des structures enregistrées dans la base correspondent aux MOF's, ce qui correspond environ à 70.000 structures (Z. Moghadam, 2017). Le tableau ci-dessous regroupe les principaux métaux et ligands organiques utilisés dans les structures des MOF's :

Tableau 1-1. Métaux et ligands organiques les plus communs utilisés dans les MOF's.

Métaux	Ligands organiques *
Bi-valents : Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Mg ²⁺ , etc	Groupes carboxyles (COOH)
Tri-Valents : Al ³⁺ , Cr ³⁺ , etc	Groupes amine (NH ₂)
Tetra-valents : Ti ⁴⁺ , V ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , etc	Groupes phosphonates

*Molécules organiques aromatiques di-, tri- ou tetra-dentées.

Le principal avantage des MOF's par rapport à des adsorbants plus classiques comme les zéolithes et les charbons actifs est la possibilité d'adapter leur structure pour des applications spécifiques grâce à la synthèse modulaire (Yaghi et al., 2003). L'énorme variété de composés inorganiques et organiques donne lieu à des structures avec des tailles de pore, des surfaces spécifiques et des volumes poreux très variables. Il faut remarquer que la surface spécifique et le volume poreux sont généralement plus élevés que dans le cas des zéolithes (jusqu'à 6000 m²/g et 2 cm³/g respectivement). En terme de taille de pore, des MOF's mésoporeux sont aussi synthétisés (Belmabkhout et al., 2016). La plupart des MOF's qui possèdent des propriétés intéressantes d'un point de vue de la stabilité contiennent des ligands avec des groupes amines, carboxyles ou phosphonates.

Les MOF's composés des groupes carboxyles sont plus robustes d'un point de vue thermique, puisque les liaisons M-OC sont plus stables que les liaisons M-N. Cependant des MOF's thermiquement stables possédant des groupes amine ou phosphate existent aussi. En ce qui concerne la partie métallique, les MOF's les plus stables contiennent généralement des métaux de transition. La synthèse de MOF's contenant des métaux alcalins est très limitée, du fait de leur faible stabilité (Zhu et al., 2017).

1.2.6 Silices fonctionnalisées avec des groupes amines

Ces adsorbants combinent les avantages des groupes amines et des silices à haute porosité par introduction des amines dans les pores du solide pour la formation du composite. La silice poreuse est très souvent utilisée comme support du fait de ses propriétés avantageuses : volume poreux et surface spécifique élevés, taille de pore ajustable, diversité de structures, bonne stabilité mécanique et la présence de groupes hydroxyle en surface qui facilitent la fonctionnalisation. L'ajout des groupes amines peut être réalisé par imprégnation (Classe I) ou greffage chimique (Classe II). Des amines primaires, secondaires ou tertiaires ont été investiguées sur des matériaux siliciques allant des silices macroporeuses (MacS) aux silices mésoporeuses comme la SBA-15 et la MCM-41 (Siegelman et al., 2019).

1.3 L'ADSORPTION DYNAMIQUE EN LIT FIXE

La séparation est un processus de transformation par lequel un mélange de composés est transformé en deux ou plus de produits de composition différente. Dans le cas de l'adsorption appliquée à la séparation de gaz, l'adsorption dynamique en lit fixe est la technique la plus répandue dans l'industrie (Yang, 1999). La séparation des composés peut avoir lieu par trois phénomènes différents :

- Thermodynamique : la séparation est effectuée par une différence d'affinité des molécules envers le solide.
- Cinétique : la séparation est due à une différence de diffusion des adsorbats dans les pores de l'adsorbant.
- Exclusion de taille : la séparation est la conséquence du rapport taille de la molécule – taille de pore.

1.3.1 L'étape d'adsorption

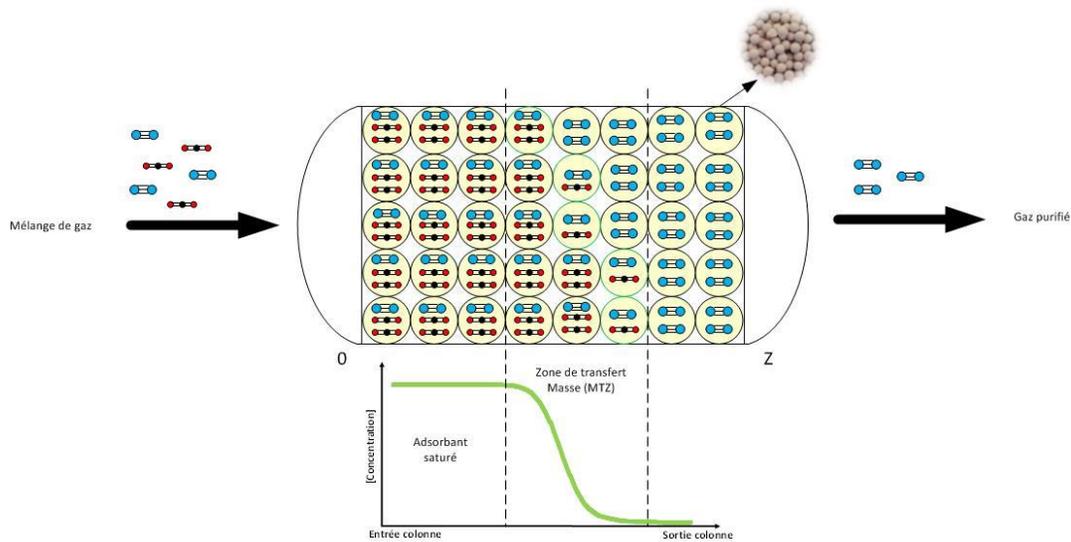


Figure 1-2. Etape d'adsorption d'un procédé dynamique en lit fixe.

La Figure 1-2 illustre l'étape d'adsorption d'un procédé de séparation de gaz par adsorption dynamique en lit fixe. A titre d'exemple, un mélange binaire est alimenté dans une colonne remplie d'un adsorbant. De façon générale, pour limiter la perte de charge, l'adsorbant n'est pas utilisé sous forme de poudre mais sous forme de granulés ou pellets avec une taille comprise entre 1 et 3 mm. Le mélange de gaz est introduit en entrée de colonne et traverse le lit. Le gaz qui a une affinité plus faible envers l'adsorbant, souvent majoritaire, sature rapidement le solide et est retrouvé en sortie de colonne comme gaz purifié. D'autre part, le gaz qui présente une affinité plus forte avec l'adsorbant s'adsorbe préférentiellement. De ce fait, l'apparition de la zone de transfert de matière marque l'avancement du front d'adsorption dans la colonne. Du fait du caractère exothermique de l'adsorption, une augmentation de la température accompagne le front d'adsorption. Puisque l'adsorption en lit fixe en industrie est pratiquement adiabatique, ces procédés ne peuvent être considérés que très rarement comme isothermes. L'allure du front d'adsorption dépend fortement du transfert de matière entre la phase gaz et la phase adsorbée mais aussi du transfert thermique entre la phase gaz et la colonne. L'étape d'adsorption est arrêtée lorsque la zone de transfert arrive en fin de colonne, en fonction des spécifications choisies pour le gaz produit. Une fois que l'adsorbant est saturé, une phase de régénération est nécessaire

afin de pouvoir redémarrer une nouvelle étape d'adsorption. Cela donne lieu aux procédés cycliques.

1.3.2 La démarche d'évaluation des adsorbants vis-à-vis d'une séparation de gaz

La sélection des adsorbants est aujourd'hui basée sur un tri des articles scientifiques annonçant des candidats intéressants pour une séparation de gaz donnée. Ensuite, l'évaluation correcte de la performance d'un adsorbant pour une séparation de gaz nécessite la réalisation de plusieurs étapes expérimentales et de modélisation fondamentales. Les étapes expérimentales décrites dans cette section du document fournissent toutes les données de base nécessaires pour la modélisation et la simulation des procédés dynamiques d'adsorption.

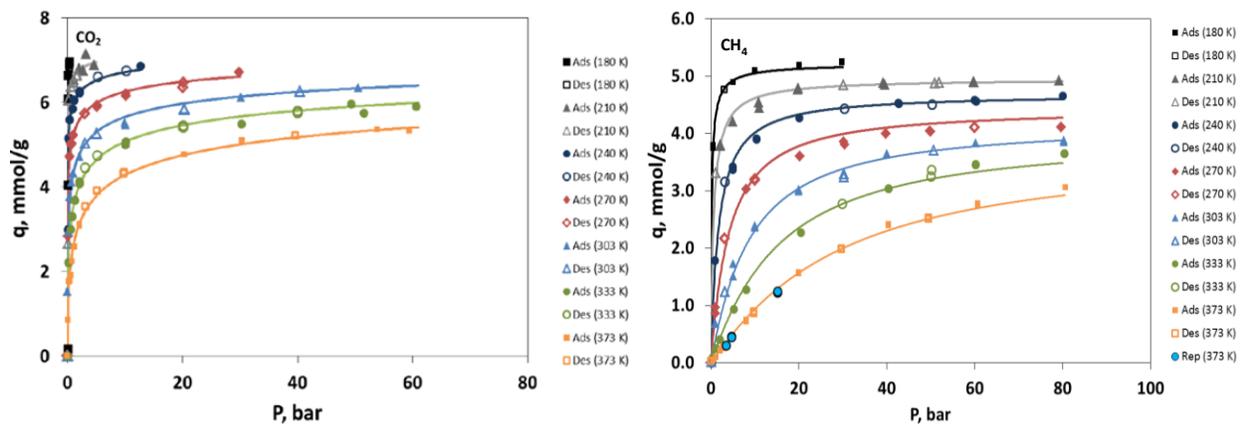
1.3.2.1 Mesure et modélisation de l'adsorption des gaz purs

Cette étape fournit l'information nécessaire pour une première évaluation de la performance d'un adsorbant. L'équilibre d'adsorption est souvent représenté par les isothermes d'adsorption et consiste à mesurer la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression à une température donnée. Cela permet d'analyser quelle est l'affinité du couple gaz-substrat. La Figure 1-3 montre les isothermes d'adsorption du CO₂ et du CH₄ sur un substrat donné à plusieurs températures. Pour une même température, il est évident que le substrat montre plus d'affinité envers le CO₂ qu'envers le CH₄. Une première valeur de sélectivité à partir des données des gaz purs peut être obtenue avec l'expression suivante :

$$\alpha_{ij} = \frac{X_i/X_j}{Y_i/Y_j} \quad (1.1)$$

où X et Y sont respectivement les fractions molaires dans la phase adsorbée et dans la phase gaz. Lorsque les conditions opératoires d'une séparation de gaz sont connues, l'idéal est de mesurer les équilibres d'adsorption dans toute la gamme de pressions et températures qui peuvent être

retrouvées au niveau du procédé industriel (depuis l'adsorption jusqu'à la régénération). Le fait d'obtenir les équilibres d'adsorption à plusieurs températures dans la gamme considérée, permet de modéliser l'adsorption non isotherme et reproduire les variations thermiques et les conséquences que cela entraîne sur d'autres variables dans le procédé industriel. Deux techniques sont aujourd'hui très répandues pour la mesure des équilibres d'adsorption : la manométrie et la gravimétrie.



Plusieurs modèles macroscopiques existent pour modéliser les données expérimentales d'adsorption des gaz purs. Ils sont basés sur trois approches différents (Do, 1998) : l'approche cinétique, l'approche thermodynamique de Gibbs et les approches basées sur la théorie du potentiel de Polanyi. Les modèles les plus utilisés dans la modélisation des procédés de séparation de gaz sont ceux de Langmuir (Langmuir, 1918) ou bi-Langmuir, de Toth (Toth, 1971) et de Sips (Sips, 1948). Les deux premiers sont basés sur l'approche cinétique et les deux derniers sont des modèles semi-empiriques basés sur le modèle de Langmuir et sur le modèle de Langmuir et Freundlich (Freundlich, 1906) respectivement.

1.3.2.2 Mesure et modélisation de la chaleur différentielle d'adsorption des gaz purs

La chaleur d'adsorption est liée aux interactions entre les molécules du fluide et celles de la surface du solide. Dès lors, les propriétés énergétiques d'un couple adsorbat – adsorbant peuvent être

caractérisées par la mesure de la chaleur différentielle d'adsorption. Cela consiste à mesurer la chaleur dégagée en fonction de la quantité adsorbée à une température donnée. Les équipements de mesure sont souvent des appareils couplés manométrie – calorimétrie de type Titan-Calvet (Solinas and Ferino, 1998). La Figure 1-4 montre des évolutions typiques de la chaleur différentielle d'adsorption avec le taux de remplissage de l'adsorbant. La courbe A est typique d'une hétérogénéité induite par la présence de plusieurs familles de sites spécifiques. Le palier 1 montre des énergies d'interaction plus fortes entre l'adsorbat et certains sites de l'adsorbant. Une fois que ces sites sont saturés, les molécules sont adsorbées sur les sites avec une énergie d'interaction intermédiaire et ainsi de suite. D'autre part, la figure B montre une diminution continue de la chaleur différentielle qui correspond à des interactions très fortes avec des sites de différentes familles. Ensuite, un plateau est atteint dû à l'interaction avec des sites de la même famille et enfin une nouvelle diminution continue de la chaleur est observée. Sur la figure C une hétérogénéité continue est observée, typique d'un système où il n'y a pas de sites de la même famille.

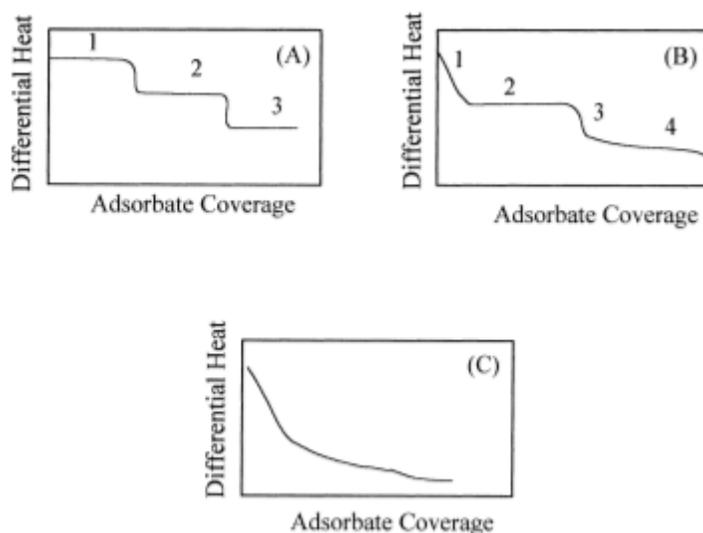


Figure 1-4. Evolutions typiques de la chaleur différentielle d'adsorption par rapport au taux de remplissage (Solinas and Ferino, 1998).

La chaleur isostérique d'adsorption est définie comme la différence entre l'enthalpie de la phase gaz en équilibre et l'enthalpie de la phase adsorbée. Elle peut être calculée à partir de l'équation de Clausius – Clapeyron en adoptant l'hypothèse que la phase gaz se comporte comme une phase

idéale et que le volume de la phase adsorbée est négligeable par rapport à celui de la phase gaz (Zukal et al., 2010):

$$(-\Delta H) = R \left(\frac{\partial \ln P}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_{q_e} = (-\Delta_{ads}H) + RT \quad (1.2)$$

où $(-\Delta H)$ est la chaleur isostérique d'adsorption ; R la constante des gaz parfaits ; P la pression ; T la température ; q_e la quantité adsorbée et $(-\Delta_{ads}H)$ la chaleur différentielle d'adsorption. La chaleur isostérique d'adsorption peut être également calculée à partir de la mesure expérimentale des isothermes d'adsorption en appliquant l'équation thermodynamique de Van't Hoff :

$$\frac{(-\Delta H)}{RT^2} = \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{q_e} \quad (1.3)$$

L'intégration de cette expression donne lieu à l'expression suivante :

$$\ln P = C - \frac{(-\Delta H)}{RT} \quad (1.4)$$

Pour une quantité adsorbée donnée, l'évolution de $\ln P$ avec $1/T$ doit être linéaire et la pente donne accès à la valeur de la chaleur isostérique d'adsorption. Cette méthode présente quelques désavantages cités dans la thèse d'Andrew Wiersum (Wiersum, 2012) répertoriés ici :

- elle est applicable uniquement dans le cas où l'adsorption est réversible ;
- les énergies d'adsorption sont considérées comme indépendantes de la température. De ce fait, il est nécessaire de mesurer les isothermes dans des intervalles de températures très petits pour s'assurer que le mécanisme d'adsorption est similaire ;
- le fait d'utiliser des intervalles très petits de température implique une amplification des incertitudes ;

- plutôt que de mesurer les isostères d'adsorption, il est généralement nécessaire d'interpoler entre deux points consécutifs des différentes isothermes d'adsorption.

1.3.2.3 Mesure et modélisation des équilibres d'adsorption des mélanges

Les équilibres de co-adsorption permettent d'analyser la concurrence entre les différentes molécules de gaz et par conséquent d'obtenir expérimentalement la sélectivité réelle de l'adsorbant. Ces mesures sont très souvent réalisées via la technique manométrique ou avec un système couplé manométrie – gravimétrie. Dans tous les cas, et à la différence des équilibres des composés purs, il est nécessaire d'analyser la phase gaz avant et après adsorption afin de réaliser le bilan de matière. La Figure 1-5 illustre deux formes de représentation différentes des équilibres de co-adsorption. Sur la figure de gauche (a), la pression et la température restent constantes et la fraction molaire en phase gaz varie, ce qui permet d'évaluer la sélectivité de l'adsorbant dans toute la gamme de compositions. Sur la figure de droite (b), la température reste constante et la pression varie. Comme conséquence et du fait que la quantité adsorbée varie, la fraction molaire finale en phase gaz varie aussi. Cela permet d'évaluer la sélectivité dans toute la gamme de pressions. La sélectivité réelle peut être calculée à partir de l'équation 1.1 appliquée aux mélanges.

Plusieurs théories ou modèles macroscopiques existent également pour la modélisation des données de co-adsorption. Les formes étendues des modèles bi-Langmuir, Toth et Sips sont très souvent utilisées dans la modélisation et la simulation des procédés de séparation de gaz. D'autre part, la théorie IAS (Ideal Adsorption Solution) (Myers and Prausnitz, 1965) permet de prédire les équilibres de co-adsorption à partir des données des composés purs dans le cas où le système se comporte comme idéal. Enfin, pour les systèmes qui présentent des écarts à l'idéalité, la théorie RAST (Real Adsorption Solution Theory) (Costa et al., 1981) peut être utilisée. Cependant, à la différence de la théorie IAS, cette théorie manque de caractère prédictif et il est nécessaire de s'appuyer sur des résultats expérimentaux des mélanges.

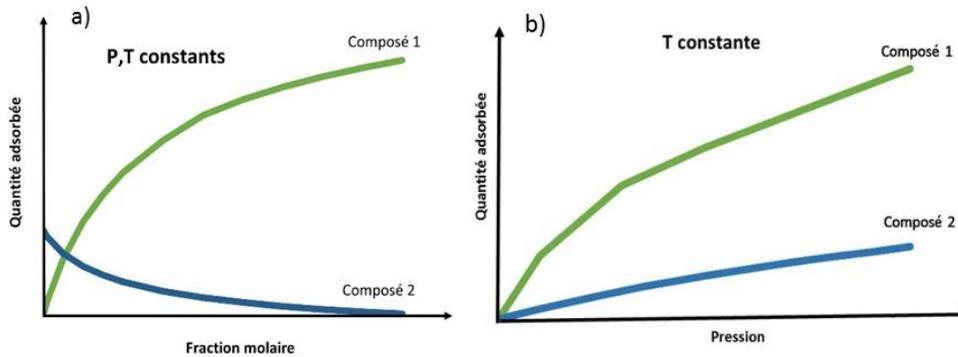


Figure 1-5. Représentation des équilibres de co-adsorption. a) courbe de sélectivité à température et pression constantes et b) courbe de sélectivité à température constante et pression variable.

1.3.2.4 Test de courbes de percée : performance réelle des adsorbants

La courbe de percée est un véritable test de performance, dans des conditions hydrodynamiques représentatives d'un procédé de séparation de gaz. Il s'agit de faire passer un mélange gazeux à travers un lit fixe afin de reproduire une étape d'adsorption comme celle décrite dans le point 1.3.1 et d'analyser la composition et le débit des gaz en sortie de colonne. Le profil de concentration obtenu au cours du temps donne des informations sur la capacité utile de l'adsorbant et sur la zone de transfert de matière, données essentielles pour le dimensionnement des installations industrielles. La Figure 1-6a présente une illustration de l'information qui peut être obtenue à partir d'une courbe de percée expérimentale. Les gaz en sortie sont analysés jusqu'à ce que la composition ou le débit soit égal au débit d'entrée ou, en d'autres termes, jusqu'à ce que l'adsorbant soit complètement saturé. La quantité adsorbée expérimentale correspond alors à la surface comprise entre la courbe de percée et la ligne qui représente le débit molaire d'alimentation. Le temps à partir duquel le gaz qui est le plus fortement retenu par l'adsorbant commence à sortir de la colonne est appelé temps de percée et caractérise la capacité utile de l'adsorbant. Celle-ci dépend de l'équilibre d'adsorption et de l'allure de la zone de transfert de matière qui est fonction exclusivement de la forme de l'isotherme (front de type choc ou dispersif), de la cinétique de transfert entre la phase gaz et l'adsorbant dans le cas de l'adsorption isotherme mais aussi du transfert thermique entre la phase gaz et la paroi de la colonne dans le cas de l'adsorption non isotherme. La Figure 1-6b montre l'exemple d'une courbe de percée non

isotherme avec trois capteurs de température situés à différents points de la colonne qui montrent le caractère exothermique de l'adsorption.

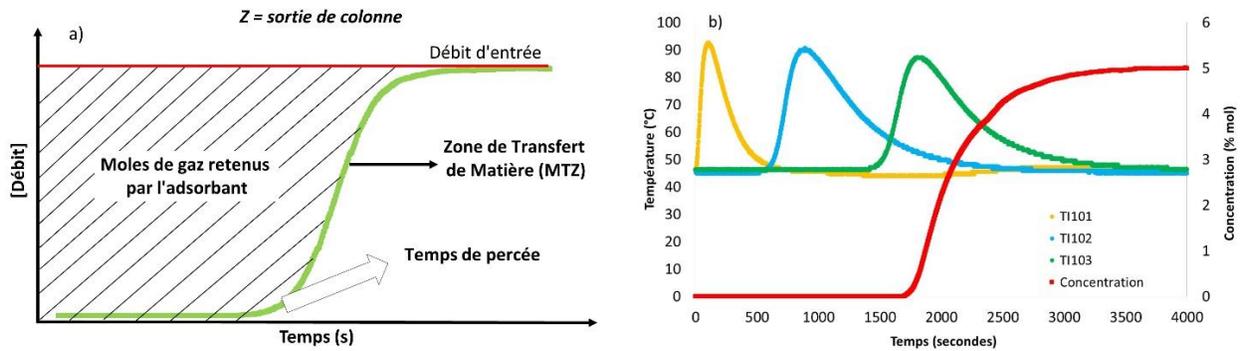


Figure 1-6 Représentation des courbes de percée. a) Information qui peut être obtenue à partir du front de percée expérimental b) courbe de percée non isotherme.

Les fronts de percée sont de grande utilité pour la calibration des paramètres d'équilibre et cinétiques des modèles numériques avant de simuler les procédés industriels. La Figure 1-7 montre les informations qui peuvent être obtenues par comparaison des fronts de percée expérimentaux et des fronts de percée simulés dans un cas d'adsorption isotherme (où on suppose que la zone de transfert de matière dépend uniquement de la cinétique de transfert entre la phase gaz et la phase adsorbée).

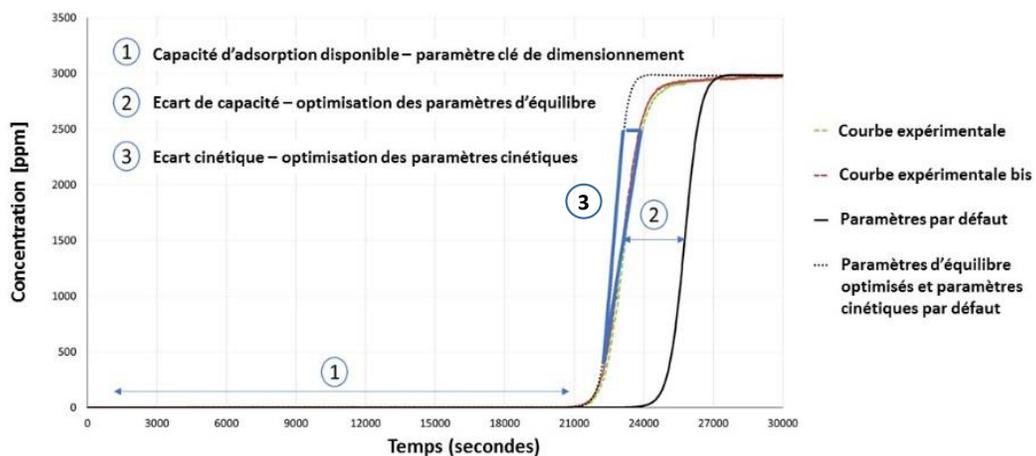


Figure 1-7. Calibration des paramètres d'un modèle numérique par comparaison entre les courbes de percée simulés et expérimentales.

Les modèles numériques calibrés sont ensuite utilisés pour la simulation des procédés et l'évaluation des paramètres clés de performance. Les différents procédés industriels classiques d'adsorption sont présentés dans la partie qui suit.

1.3.3 Les procédés cycliques d'adsorption

La régénération de l'adsorbant après l'étape d'adsorption peut être effectuée par action de la pression, de la température ou bien une combinaison des deux. En fonction de cela, trois procédés principaux sont identifiés : PSA (*Pressure Swing Adsorption ou Adsorption Modulée en Pression*), TSA (*Temperature Swing Adsorption ou Adsorption Modulée en Température*) et PTSA (*Pressure Temperature Swing Adsorption ou Adsorption Modulée en Température et Pression*). D'autres procédés utilisent le vide pour la régénération et sont connus comme VSA (*Vacuum Swing Adsorption*) ou VTSA (*Vacuum Temperature Swing Adsorption*).

1.3.3.1 Adsorption modulée en température

Les procédés cycliques TSA sont les plus anciens et sont souvent opérés à deux colonnes (Yang, 1999). Dans ces procédés, la méthode la plus efficace pour augmenter la température dans le lit est de purger la colonne avec un gaz préchauffé (Thomas and Crittenden, 1998). Plusieurs gaz peuvent être utilisés comme gaz de purge : mélange d'alimentation, air, vapeur, gaz produit, etc... Quand le gaz utilisé est différent du mélange d'alimentation, la vitesse de désorption est améliorée par la réduction de la pression partielle. Comme montré sur la Figure 1-8, une augmentation de la température sans l'apport d'un gaz de purge ne permettrait pas de régénérer complètement le lit. L'usage unique d'un changement de température sans gaz de purge n'est pas utilisé dans les procédés commerciaux car il n'y a pas de mécanisme pour enlever l'adsorbat de l'intérieur de la colonne une fois qu'il a été désorbé des pores de l'adsorbant. Etant donné que l'étape de chauffe est très lente et que dans certains cas le débit est limité, la durée de chaque cycle peut atteindre plusieurs heures jusqu'à plus d'une journée.

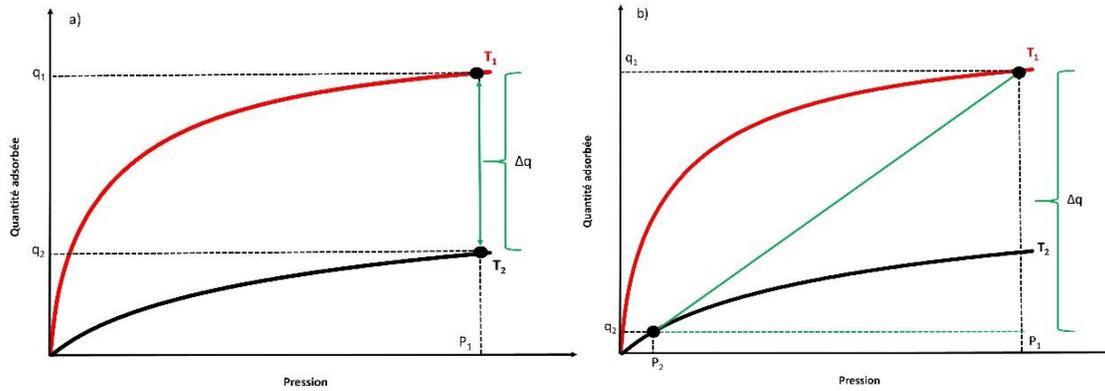


Figure 1-8. Régénération par action de la température illustrée sur une isotherme. a) changement de température et b) purge avec un gaz chauffé.

Le procédé TSA de base montré dans la Figure 1-9 comprend trois étapes de base :

- adsorption à température T_1 ,
- régénération (heating) avec une fraction du gaz produit chauffée à la température T_2 ,
- refroidissement (cooling) avec du gaz produit à la température T_1 .

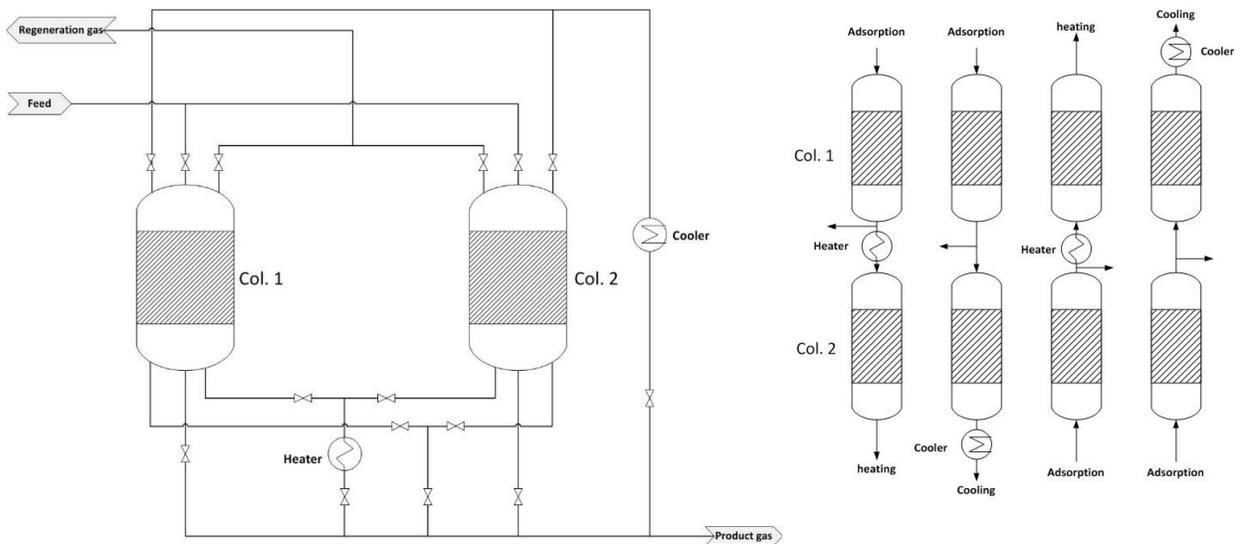


Figure 1-9. Procédé TSA type et différentes étapes de base.

Afin d'assurer une alimentation et une production de gaz en continu, l'opération séquentielle des vannes est telle que le temps de régénération est égal au temps d'adsorption. Le mélange de gaz est alimenté dans la colonne 1. Lorsque la percée est sur le point de se produire, l'alimentation

bascule sur le deuxième lit et la première colonne passe en régénération. Une partie du gaz produit est déviée et chauffée afin de régénérer complètement le lit. Ensuite, le même gaz produit sans chauffe en amont, permet de refroidir la colonne. Enfin, le gaz sortant de cette étape est refroidi pour le mélanger à nouveau au gaz produit.

Le gaz alimenté pendant l'étape de chauffage doit fournir l'énergie nécessaire pour la chauffe de l'adsorbant et de la colonne, en plus de la chaleur de désorption. L'étape de chauffage devient limitante quand le gaz de purge n'a pas la capacité de désorber le gaz aussi vite qu'il fournit l'énergie de désorption (Thomas and Crittenden, 1998). Cette situation est rencontrée si la pression de régénération est relativement élevée et la température de régénération relativement faible.

1.3.3.2 Adsorption modulée en pression

La régénération de l'adsorbant par action de la pression dans une colonne d'adsorption peut être atteinte de deux façons différentes : avec une diminution de la pression totale du système ou bien avec un gaz inerte qui réduit la pression partielle des composés adsorbés tout en maintenant constante la pression totale du système. La deuxième option implique une pollution du gaz produit lors de la phase d'adsorption ultérieure sauf si le gaz utilisé pour la purge est le gaz produit, ce qui entraîne alors une perte de récupération. La Figure 1-10 montre l'effet de la diminution de la pression par les deux méthodes sur une isotherme d'adsorption.

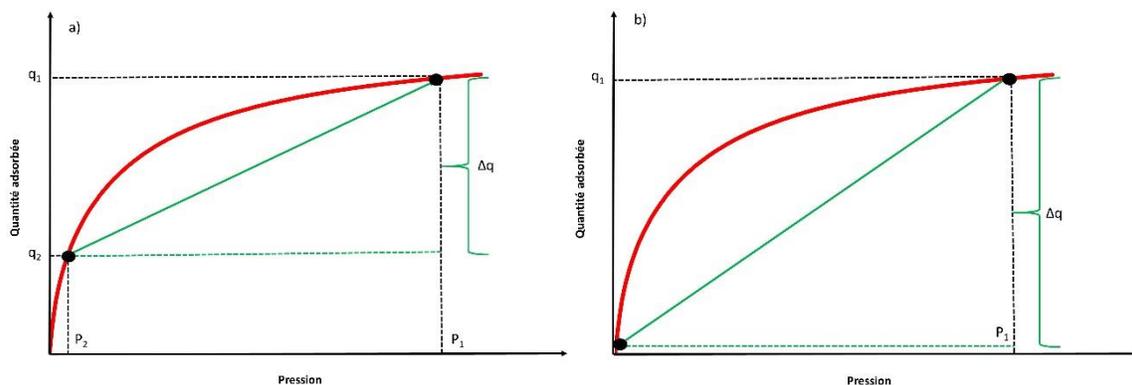


Figure 1-10. Régénération par action de la pression illustrée sur une isotherme. a) diminution de pression et b) purge avec un gaz inerte.

L'usage uniquement d'un gaz inerte est très rare et la plupart des procédés PSA combinent les deux méthodes. La durée des cycles PSA est typiquement de l'ordre de quelques minutes puisque les changements de pression peuvent être effectués beaucoup plus rapidement que les changements de température. Quelques procédés PSA se basent sur des effets cinétiques plutôt que sur des effets thermodynamiques. De ce fait, il est important de ne pas laisser suffisamment de temps aux gaz pour atteindre l'équilibre thermodynamique.

Le premier procédé cyclique PSA est connu comme cycle de *Skarstom* et fut breveté en 1960 sous la propriété d'*Esso Research and Engineering Company* pour la séparation de l'air (Charles, 1960). Ce procédé PSA de base, comme illustré sur la Figure 1-11, opère avec deux lits en parallèle qui suivent une séquence constituée de quatre étapes de base :

- pressurisation avec le gaz d'alimentation ou avec le gaz produit,
- production de gaz à pression élevée,
- dépressurisation à contre ou co-courant,
- étape de purge avec une fraction du gaz produit à basse pression.

L'exigence d'une alimentation de gaz en continu a été reconnue lors d'une des premières inventions des procédés d'adsorption (Grande, 2012). De ce fait, l'ouverture et la fermeture séquentielle des vannes est pilotée de telle façon que lorsqu'une colonne est en adsorption l'autre est en régénération (dépressurisation + purge + pressurisation).

L'étape de purge est extrêmement importante pour une opération efficace (Thomas and Crittenden, 1998). L'alimentation du gaz purifié à contrecourant (par la sortie du lit) pousse les composés adsorbés vers l'entrée du lit et de cette façon le gaz produit n'est pas pollué dans la phase d'adsorption ultérieure. De façon générale, la pureté du produit augmente lorsque la fraction du gaz produit utilisée dans l'étape de purge augmente. Mais à partir d'une certaine valeur, le gain se stabilise. Un autre aspect important qui a été mentionné lors du premier brevet du procédé est l'idée de conserver la chaleur d'adsorption. En fait, les procédés classiques

d'adsorption industriels opèrent de façon quasi-adiabatique. De ce fait, les effets thermiques sont extrêmement importants lors du *design* des cycles PSA puisque la chaleur libérée lors de l'adsorption entraîne une réduction de la capacité d'adsorption. Cette quantité de chaleur peut être conservée dans la colonne afin d'accélérer la désorption ultérieure.

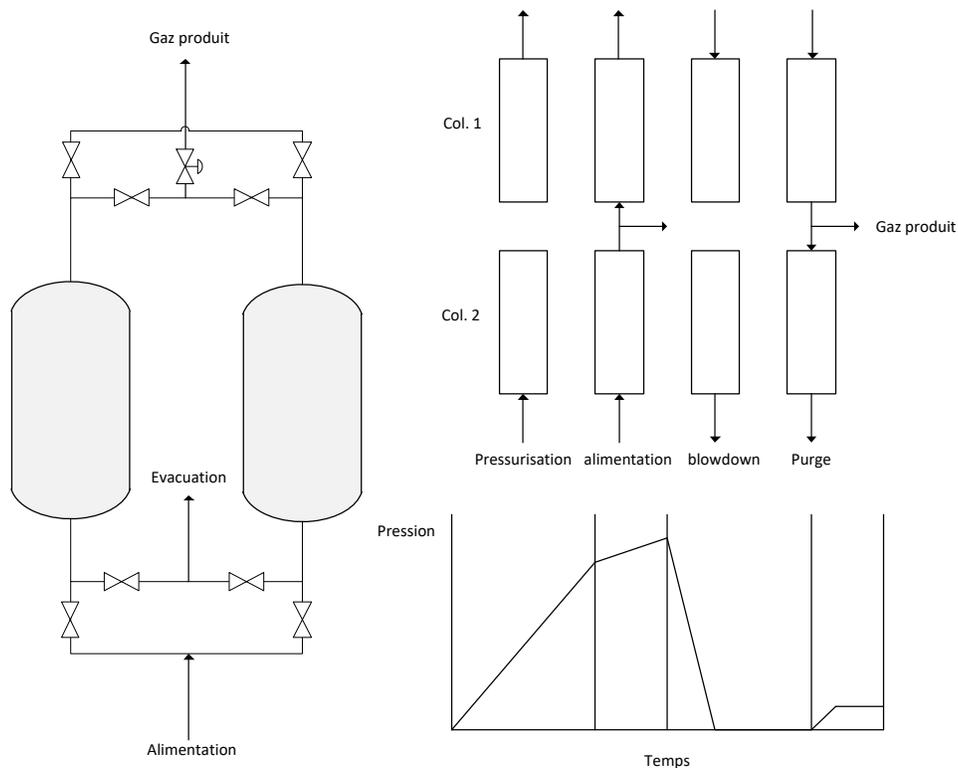


Figure 1-11. Procédé et étapes de base du cycle de Skarstrom (Ruthven et al., 1994).

Beaucoup de modifications ont été réalisées sur ce cycle de base afin d'améliorer le rendement du procédé. Ces modifications comprennent : le nombre d'étapes, le nombre de lits d'adsorption et le schéma d'opération. Une des contributions les plus importantes est l'introduction de l'étape d'égalisation de pression par le groupe de recherche d'Esso (William et al., 1961). Dans cette étape, il s'agit d'interconnecter les deux colonnes lorsque l'étape d'adsorption et de purge sont finalisées. De cette façon, une partie du gaz qui était normalement perdue, est utilisée pour pressuriser l'autre colonne. Cela a un effet positif direct sur la récupération du gaz produit. Il faut remarquer que, pour garder la continuité du procédé, au moins une colonne supplémentaire serait nécessaire.

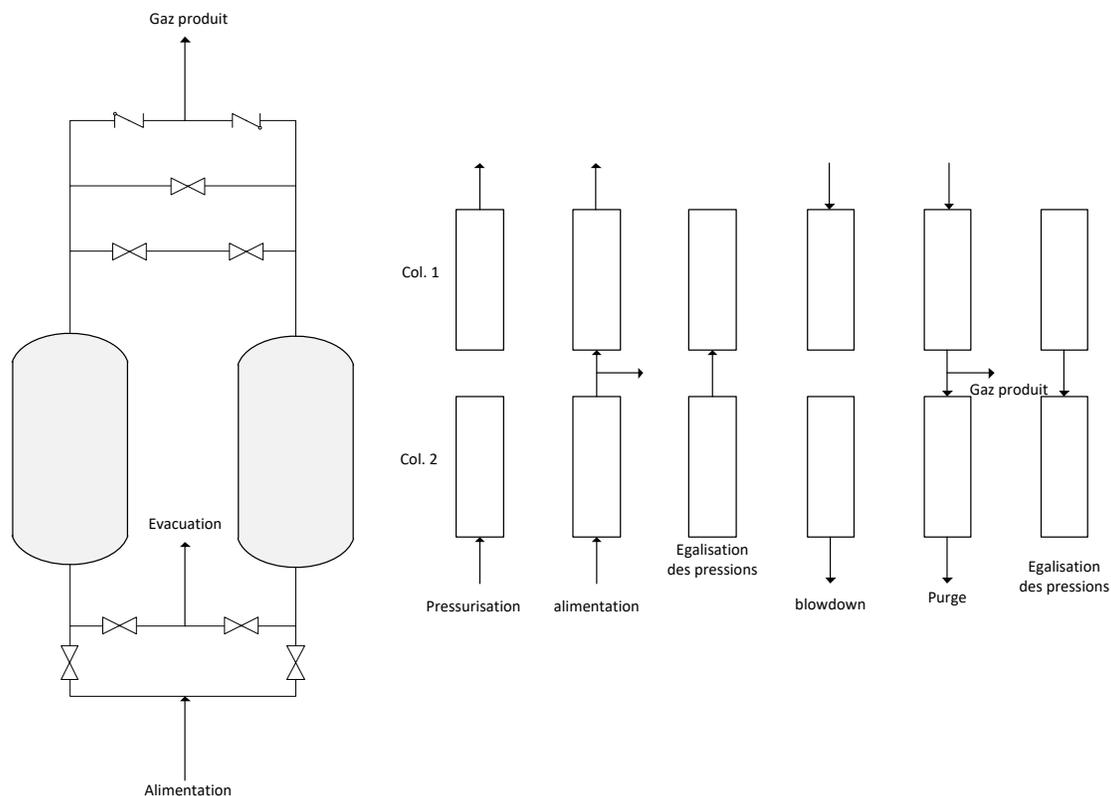


Figure 1-12. Procédé PSA avec deux étapes d'égalisation de pression (Ruthven et al., 1994).

Actuellement, les procédés PSA sont largement utilisés pour la séparation de l'air ou la production d'hydrogène. Il existe aujourd'hui des procédés PSA allant jusqu'à 16 colonnes d'adsorption et qui permettent d'atteindre un taux de récupération en gaz produit de 90% (De souza, 2009).

1.4 L'IMPORTANCE DES ADSORBANTS ET LA JUSTIFICATION DE L'ETUDE

Les procédés PSA sont généralement choisis lorsque la teneur (et pression partielle) des gaz à enlever est importante (Grande, 2012). Dans ces conditions, l'adsorbant se sature assez rapidement en composés lourds et comme la pression du système peut être changée assez rapidement, les temps d'adsorption et de régénération sont équilibrés. D'autre part, le temps de régénération d'un procédé TSA étant très long, l'équilibre entre les étapes d'adsorption et de régénération sera atteint lorsque la teneur (et pression partielle) des gaz à enlever est faible.

Les performances de ces procédés industriels dépendent à la fois des propriétés des adsorbants et de l'ingénierie du procédé. Cependant, il est évident que sans l'adsorbant adéquat, les objectifs au niveau industriel ne peuvent pas être atteints. De ce fait, le choix de l'adsorbant devient le facteur limitant. Les performances des procédés sont évaluées d'après quelques indicateurs de performance comme la pureté, la récupération, la productivité ou la consommation énergétique. Parallèlement, différentes études ont proposé des indicateurs de performances appliqués aux adsorbants. Un de ces premiers indicateurs de performance est apparu dans un brevet de *Notaro et al.* (1998) qui concernait exclusivement la séparation de l'air. Le paramètre, nommé AFM (*Adsorption Figure of Merit*), est calculé à partir de l'expression suivante :

$$AFM = \Delta N_2 \frac{\alpha_{ads}^2}{\alpha_{des}} \quad (1.5)$$

Où ΔN_2 est la différence sur la quantité adsorbée d'azote (le composé le plus adsorbé) entre la phase d'adsorption et la phase de régénération et α_{ads} et α_{des} sont respectivement les sélectivités d'adsorption et désorption. Le raisonnement théorique derrière ce paramètre n'a pas été expliqué et il semble qu'il suit un raisonnement expérimental. Un autre paramètre appliqué aux procédés PSA nommé « *PSA selection parameter, S* » a été proposé par Rege and Yang (Yang, 2003). Ce paramètre est calculé de la façon qui suit :

$$S = \frac{WC_1}{WC_2} \alpha_{12} \quad (1.6)$$

où WC_1 et WC_2 représentent la « capacité de travail » des composés plus et moins adsorbés respectivement et α_{12} est la sélectivité du composé 1 sur le composé 2. La capacité de travail représente la différence entre la quantité adsorbée dans la phase d'adsorption et de régénération, et dépend exclusivement de la forme de l'isotherme.

Plus récemment, en 2012, Wiersum (Wiersum, 2012) a présenté un nouveau paramètre de performance nommé API inspiré des deux précédents. L'API regroupe trois propriétés principales

d'un adsorbant vis-à-vis des procédés de séparation de gaz : la capacité d'adsorption, la sélectivité et la chaleur d'adsorption. Il est calculé de la façon qui suit :

$$API = \frac{(\alpha_{12} - 1)^A W C^B}{(-\Delta H)^C} \quad (1.7)$$

où A, B et C sont des coefficients qui dépendent du procédé d'adsorption étudié (PSA, TSA).

Il est bien connu que les procédés PSA nécessitent des adsorbants qui ne présentent pas des interactions trop importantes avec les molécules à séparer (Thomas and Crittenden, 1998). A titre d'exemple, trois types d'isothermes représentant trois types d'interaction gaz/solide sont illustrées sur la Figure 1-13. L'isotherme de couleur verte (haut) est typique d'un solide qui présente des interactions très fortes avec le gaz et donc des quantités adsorbées très importantes à très basse pression. Cela implique que pour régénérer l'adsorbant il faudrait descendre à des niveaux de pression proches du vide absolu. Par contre, l'isotherme intermédiaire présente une bonne différentielle sur la quantité adsorbée entre la pression d'adsorption et la pression de régénération ainsi qu'une capacité d'adsorption intéressante et serait une isotherme idéale pour un procédé PSA. En plus de l'équilibre thermodynamique, les effets cinétiques doivent être pris en compte dans la séparation.

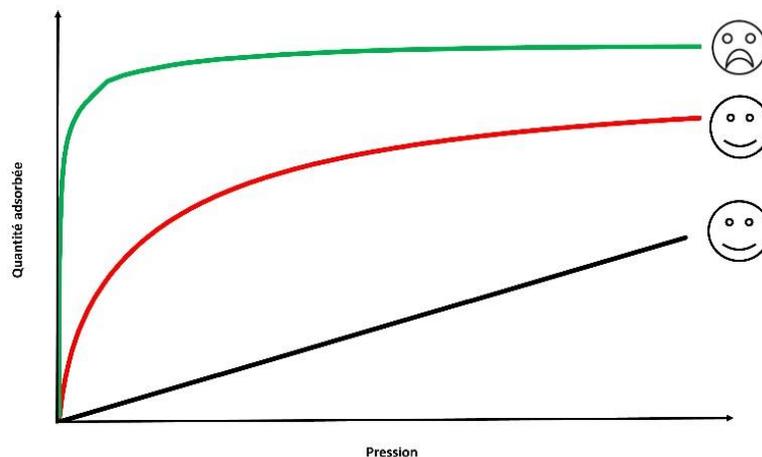


Figure 1-13. Différents types d'isothermes représentant trois types d'interaction gaz-solide et leur potentialité pour les procédés PSA (adapté de De souza, 2009)

Quant aux procédés TSA, comme la teneur en gaz et la pression partielle des gaz à séparer est faible, une isotherme similaire à celle en vert sur la Figure 1-13 serait plus adaptée, assurant une bonne capacité à très faible pression.

Toutes ces formes d'isotherme et les effets cinétiques dépendent des propriétés des adsorbants comme le volume poreux, la distribution en tailles de pore ainsi que leur morphologie, la surface spécifique ou bien la spécificité de la surface. Dans cette étude, toutes les étapes énumérées précédemment, qui constituent la démarche pour évaluer la performance des adsorbants, ainsi que la caractérisation des adsorbants, sont analysées avec un regard critique afin de comprendre les mécanismes d'adsorption, d'élaborer des modèles d'adsorption représentatifs et consistants d'un point de vue thermodynamique, et de pouvoir déterminer les propriétés microscopiques qui pilotent les performances des procédés industriels.

REFERENCES

- Belmabkhout, Y., Guillerm, V., Eddaoudi, M., 2016. Low concentration CO₂ capture using physical adsorbents: Are metal–organic frameworks becoming the new benchmark materials? *Chem. Eng. J.* 296, 386–397. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.124>
- Charles, W.S., 1960. Method and apparatus for fractionating gaseous mixtures by adsorption. US2944627A.
- De souza, G., 2009. Purification des gaz par le procédé PSA - Fondamentaux et cycles en pression.
- Do, D.D., 1998. Adsorption analysis: equilibria and kinetics, Series on chemical engineering. Imperial College Press, London.
- Freundlich, H.M.F., 1906. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem* 57, 395–471.
- Grande, C.A., 2012. Advances in Pressure Swing Adsorption for Gas Separation. *ISRN Chem. Eng.* 2012, 1–13. <https://doi.org/10.5402/2012/982934>
- Langmuir, I., 1918. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., Thommes, M., 2010. Characterization of porous solids and powders : surface area, pore size and density, in: *Particle Technologies*. Springer.
- M.Ruthven, D., 1984. Microporous Adsorbents, in: *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley & Sons.
- Myers, A.L., Prausnitz, J.M., 1965. Thermodynamics of mixed gas adsorption. *AIChE J.*
- Notaro, F., Mullhaupt, J.T., Leavitt, F.W., Ackley, M.W., 1998. Adsorption process and system using multilayer adsorbent beds. 5810909.
- Ruthven, D.M., Farooq, S., Knaebel, K.S., 1994. *Pressure swing adsorption*. VCH, New York.
- Siegelman, R.L., Milner, P.J., Kim, E.J., Weston, S.C., Long, J.R., 2019. Challenges and opportunities for adsorption-based CO₂ capture from natural gas combined cycle emissions. *Energy Environ. Sci.* 12, 2161–2173. <https://doi.org/10.1039/C9EE00505F>
- Sips, R., 1948. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. *J. Chem. Phys.* 16, 490–495.

- Solinas, V., Ferino, I., 1998. Microcalorimetric characterisation of acid–basic catalysts. *Catal. Today* 41, 179–189. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00048-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00048-0)
- Tagliabue, M., Farrusseng, D., Valencia, S., Aguado, S., Ravon, U., Rizzo, C., Corma, A., Mirodatos, C., 2009. Natural gas treating by selective adsorption: Material science and chemical engineering interplay. *Chem. Eng. J.* 155, 553–566. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.010>
- Thomas, W.J., Crittenden, B.D., 1998. *Adsorption technology and design*. Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 87. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Toth, J., 1971. State equations of the solid gas interface layer. *Acta Chem. Acad. Hung.* 69, 311–317.
- Wiersum, A., 2012. Developing a strategy to evaluate the potential of new porous materials for the separation of gases by adsorption. Laboratoire Madirel.
- William, D.M., Francis, S.P., Ronald, C.H., Charles, W.S., 1961. Pressure equalization depressuring in heatless adsorption. US3142547A.
- Yaghi, O.M., O’Keeffe, M., Ockwig, N.W., Chae, H.K., Eddaoudi, M., Kim, J., 2003. Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature* 423, 705–714. <https://doi.org/10.1038/nature01650>
- Yang, R.T., 2003. *Adsorbents: fundamentals and applications*. Wiley-Interscience, Hoboken, NJ.
- Yang, R.T., 1999. *Gas separation by adsorption processes*, Repr. ed, Series on chemical engineering. Imperial College Press, London.
- Z. Moghadam, P., 2017. Development of a Cambridge Structural Database Subset: A collection of Metal-Organic Frameworks for past, present and future. Presented at the EuroMof, Delft.
- Zhu, L., Liu, X.-Q., Jiang, H.-L., Sun, L.-B., 2017. Metal–Organic Frameworks for Heterogeneous Basic Catalysis. *Chem. Rev.* 117, 8129–8176. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00091>

Zukal, A., Mayerová, J., Kubů, M., 2010. Adsorption of Carbon Dioxide on High-Silica Zeolites with Different Framework Topology. *Top. Catal.* 53, 1361–1366.

<https://doi.org/10.1007/s11244-010-9594-5>

Chapitre 2

Revue bibliographique des zéolithes et sélection des adsorbants

Le deuxième chapitre de cette thèse est consacré à une revue bibliographique des zéolithes, matrice poreuse de référence considérée dans cette étude, appliquée aux séparations de gaz d'intérêt dont les conditions d'opération typiques et les gaz impliqués sont les suivants :

Tableau 2-1. Conditions d'opération typiques des séparations de gaz étudiées.

	Traitement du gaz naturel	Traitement de gaz de combustion
Séparation de gaz	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂
Composition (% mol)	CO ₂ [0 - 50]; CH ₄ [100 - 50]	CO ₂ [0 - 15] ; N ₂ [100 - 85]
Température (K)	[263 ; 313]	[293 ; 333]
Pression (bar)	[20 ; 70]	[1 ; 3]

La revue bibliographique conduit à la sélection de quelques adsorbants représentatifs qui fournissent les informations nécessaires pour l'étude. Ensuite, un état de l'art sur les données d'adsorption pour les adsorbants sélectionnés est présenté.

TABLE DES MATIERES - CHAPITRE 2

2.1	STRUCTURE ET CLASSIFICATION.....	41
2.1.1	Zéolithes LTA.....	43
2.1.2	Faujasite – Zéolithes X et Y.....	44
2.1.3	Zéolithes de type pentasil (ZSM-5).....	44
2.1.4	Mordénite.....	45
2.1.5	Chabazite.....	46
2.1.6	Zéolithe Rho.....	46
2.2	FACTEURS QUI INFLUENT SUR L'ADSORPTION DES GAZ.....	47
2.2.1	Basicité et champ électrique.....	47
2.2.1.1	Effet des cations.....	47
2.2.1.2	Effet du rapport Si/Al.....	48
2.2.1.3	Effet de la nature de l'adsorbat.....	48
2.2.2	Taille des pores.....	49
2.2.3	Formation de carbonates.....	50
2.3	ZEOLITHES SELECTIONNEES POUR L'ETUDE.....	50
2.3.1	Données d'équilibre et modèles d'adsorption.....	52
2.3.1.1	Traitement du gaz naturel.....	52
2.3.1.2	Traitement de gaz post-combustion.....	52
2.3.2	Zéolithes commerciales utilisées dans la thèse.....	59
2.4	SYNTHESE INDUSTRIELLE DES ZEOLITHES.....	60
	REFERENCES.....	61

2.1 STRUCTURE ET CLASSIFICATION

La structure des zéolithes peut être décrite à partir d'assemblages des unités composites (CBU, *Composite Building Units*). Ces CBU's sont elles-mêmes des polyèdres constitués par plusieurs tétraèdres SiO_4 et AlO_4 nommés SBU's (*Secondary Building Units*) (IZA, 2019). Sur la Figure 2-1 ci-dessous les SBU's et CBU's les plus communément retrouvées dans les structures zéolitiques sont présentées :

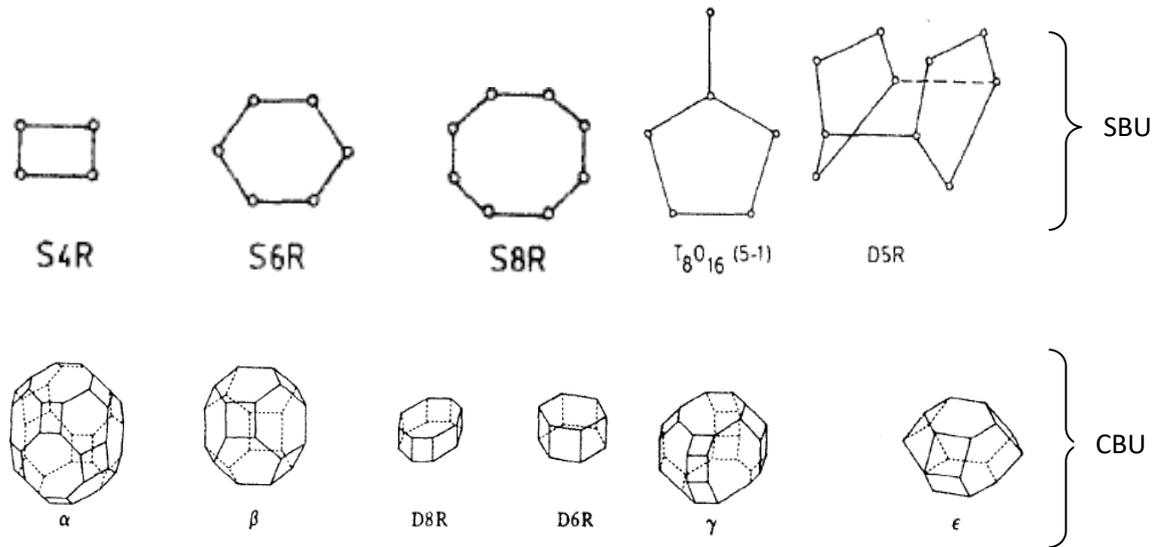


Figure 2-1. SBU's et CBU's les plus communes retrouvées dans les structures zéolitiques. (M.Ruthven, 1984).

Sur ces structures, chaque sommet représente un atome de silicium ou d'aluminium alors que les lignes représentent les atomes d'oxygène. Par exemple, la structure de la Faujasite X composée par l'assemblage des polyèdres D6R et des cages β est présentée sur la Figure 2-2.

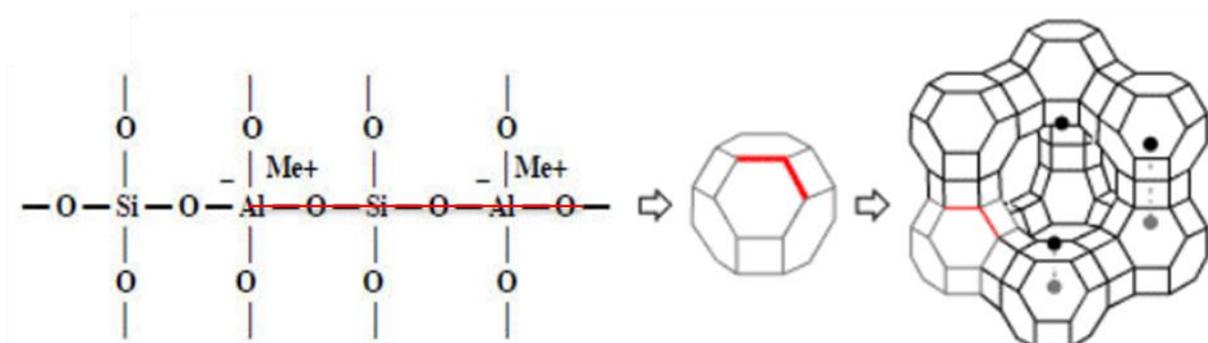


Figure 2-2. Structure de la Faujasite X (Poon, 2017).

Aujourd’hui, et d’après la « Database of Zeolite Structures » (IZA, 2019), 232 structures zéolithiques d’origine naturelle ou synthétique sont identifiées. Dans le cadre de cette étude, il serait impossible de réaliser une classification des zéolithes en se basant sur leur structure puisque seulement quelques substrats représentatifs seront considérés. Afin de simplifier ce point, une classification alternative est nécessaire.

La classification des zéolithes la plus commune est celle qui se base sur la dimension des ouvertures de pore (Tagliabue et al., 2009). D’après ce critère, quatre groupes différents sont identifiés comme indiqués dans le Tableau 2-2. Pour chaque groupe, les zéolithes les plus communes sont indiquées.

Tableau 2-2. Classification des zéolithes en fonction de la taille de pore (Tagliabue et al., 2009).

Famille	Ouverture de pore (Å)	Type de Zéolithe
Taille de pore petite	3-5	LTA, CHA*, SAPO-34, SSZ-13, Rho
Taille de pore moyenne	5-6	ZSM-5 et ferrierite
Taille de pore large	6-8	Faujasite (X et Y), β , MOR*
Taille de pore extra large	>8	CIT5 et ITQ-33

*CHA : Chabazite ; MOR : Mordénite

Différentes zéolithes ont été décrites comme des adsorbants très efficaces pour la séparation des mélanges de gaz contenant le dioxyde de carbone, le méthane et l’azote (Thomas and Crittenden, 1998 ; Yang, 1999). Avant 2011, la mordénite, les zéolithes X et Y, les zéolithes LTA, et la zéolithe ZSM-5 se démarquaient des autres pour ce type d’application. Plus récemment, de nouvelles zéolithes comme la SAPO-34, la SSZ-13 et la Rho sont également étudiées (Cheung and Hedin, 2014 ; Wang et al., 2014). Il faut remarquer que la structure des deux premières est similaire à celle de la Chabazite (CHA) et celle de la troisième est similaire aux zéolithes LTA.

Parmi ces zéolithes, certaines se composent de cages connectées par des fenêtres (ex : zéolithes LTA, Faujasite X et Y, CHA), et d’autres se composent de canaux interconnectés (ex : Zéolithe ZSM-5, mordénite). La structure de ces zéolithes représentatives est analysée dans les pages qui suivent.

2.1.1 Zéolithes LTA

La structure type d'une zéolithe LTA est montrée sur la Figure 2-3. La pseudo structure LTA se compose de huit cages β (ou sodalite) situées aux coins d'un cube et reliées par des anneaux composés par 4 atomes d'oxygène (D4R). Cet assemblage donne lieu à une large cage centrale polyédrique (cage α) avec un diamètre d'environ 11,4 Å. L'empilement de ces unités dans un réseau cubique donne lieu à une structure composée de canaux tridimensionnels avec des ouvertures de pore à huit atomes d'oxygène (en rouge sur la Figure 2-3) à travers lesquelles les différentes molécules de gaz peuvent pénétrer. Le ratio Si/Al pour ce type de zéolithes est toujours proche de 1 (Ruthven, 1984).

Les cages de type sodalite, parce qu'elles sont connectées par des canaux à 4 atomes d'oxygène (dont la taille est très petite), ne sont pas accessibles aux molécules de gaz d'intérêt. Le volume accessible est alors uniquement représenté par les cavités α du substrat.

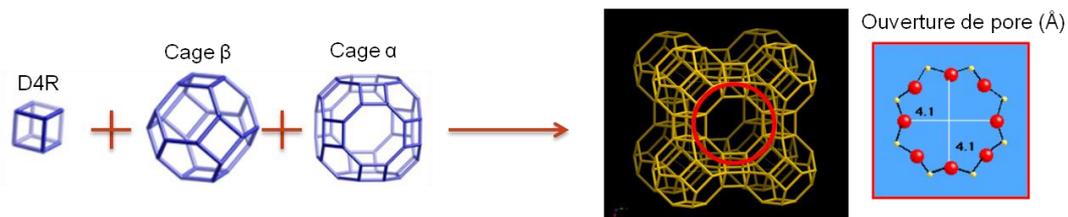


Figure 2-3. Structure des zéolithes LTA (adapté de (IZA, 2019)).

Différents cations peuvent être retrouvés à l'intérieur de la structure. Plusieurs noms ont été attribués à ces zéolithes en se basant sur l'ouverture de pore qui varie en fonction de la taille des cations présents dans la structure. Les différents types de zéolithes que l'on peut retrouver avec ce type de structure (Gomes, 2017 ; Yang, 2003) sont listées ci-dessous:

- Zéolithe 3A : Cation K^+ (2,7 Å) avec une ouverture de pore d'environ 3 Å.
- Zéolithe 4A : Cation Na^+ (1,9 Å) avec une ouverture de pore d'environ 3,8 Å.
- Zéolithe 5A : Cations Ca^{2+} , Na^+ (2 Å et 1,9 Å) avec une ouverture de pore d'environ 4,3 Å.

2.1.2 Faujasite – Zéolithes X et Y

La zéolithe naturelle Faujasite et celles synthétisées X et Y ont des structures similaires. La pseudo structure comprend un réseau tétraédrique composé par des cages sodalite liées les unes aux autres par des anneaux à 6 atomes d'oxygène. Cet assemblage présente une large cage centrale avec un diamètre d'environ 13 Å. Les fenêtres qui donnent accès aux cages (ouverture de pore) ont un diamètre de 7,4 Å. Leur structure est illustrée sur la figure ci-dessous :

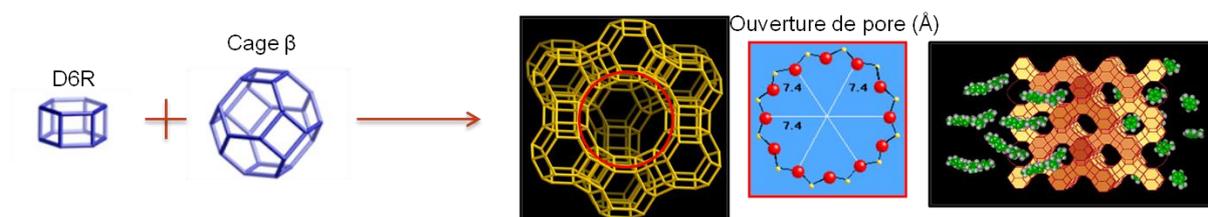


Figure 2-4. Structure des zéolithes Faujasite X et Y (adapté de (IZA, 2019)).

Comme dans le cas des zéolithes LTA, les cages sodalite ne sont pas accessibles aux molécules et le volume accessible est représenté par les cavités centrales et les fenêtres de 7,4 Å qui les connectent. La principale différence entre les zéolithes X et Y est donnée par le ratio Si/Al. Il est compris entre 1 et 1,5 Å pour la première et 1,5 et 3 Å pour la deuxième (Ruthven, 1984). Cela explique que le nombre des cations présents dans la zéolithe X soit supérieur.

2.1.3 Zéolithes de type pentasil (ZSM-5)

Cette famille comprend des zéolithes riches en silice dont la structure est basée sur un assemblage des CBU's de type MFI principalement (Figure 2-5). Les canaux se composent d'anneaux formés par 10 atomes d'oxygène, ce qui donne lieu à un diamètre de pore d'environ 5,3 – 5,6 Å (en rouge sur la Figure 2-5). Le rapport Si/Al typique est de 30 mais il peut être largement modifié, permettant des structures avec des ratios très élevés (900). La forme libre en aluminium est couramment appelée silicalite (Ruthven, 1984).

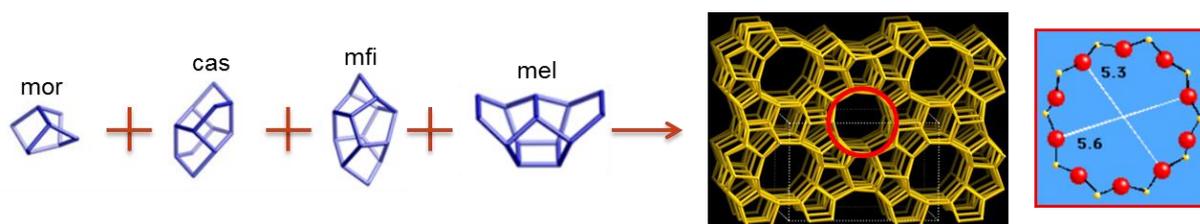


Figure 2-5. Structure des zéolithes Pentasil (ZSM-5) (adapté de (IZA, 2019)).

Les canaux de cette zéolithe sont droits dans la direction z et sinusoïdaux dans le plan x-y. Ces canaux se rejoignent comme indiqué sur la Figure 2-6 tous les 10 Å.

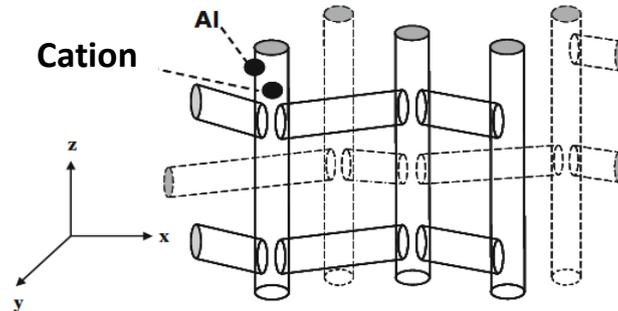


Figure 2-6. Structure des canaux dans la Zéolithe ZSM-5 (Newsome et al., 2014).

2.1.4 Mordénite

Cette zéolithe est à l'origine un substrat naturel dont la structure a été déterminée par Meier en 1961 (Meier, 1961) et synthétisée par Gramlich en 1971 (Volker, 1971). Elle peut être décrite comme un assemblage des CBU's de type mor (Figure 2-7) et contrairement aux autres zéolithes analysées précédemment, la structure des canaux de la mordénite est unidimensionnelle. Deux types de canaux sont présents dans cette structure : des canaux principaux formés par des anneaux à 12 atomes d'oxygène avec une taille d'environ $7 \times 6,5$ Å, et des canaux secondaires de taille plus petite ($5,7 \times 2,6$ Å) composés par des anneaux à 8 atomes d'oxygène. Le rapport Si/Al sous la forme naturelle et la forme synthétique est généralement proche de 5 mais il peut être diminué par lixiviation à l'acide sans perte significative de cristallinité (Ruthven, 1984).

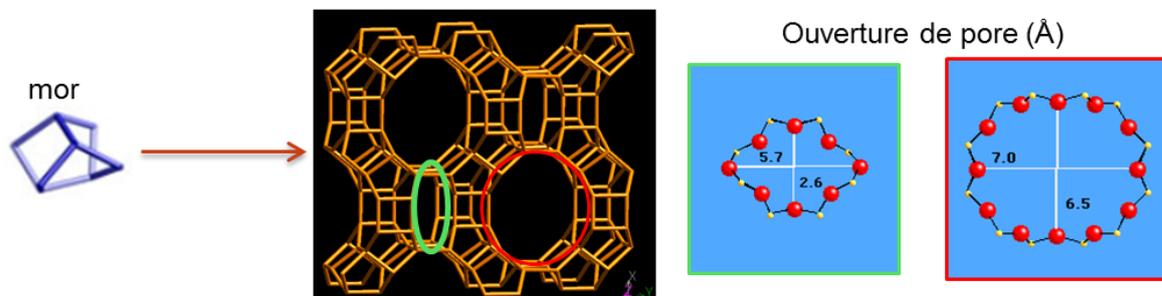


Figure 2-7. Structure de la Mordénite (adapté de (IZA, 2019)).

2.1.5 Chabazite

La structure de cette zéolithe naturelle a été définie par Wyart en 1933 (IZA, 2019). Il s'agit d'une structure tridimensionnelle qui se base sur un assemblage de cages de type Cha liées par des anneaux à 6 atomes d'oxygène. Cela donne lieu à des cages connectées par des fenêtres d'environ 3,8 Å. Les cations rencontrés sur cette zéolithe naturelle sont le Ca^{2+} et le Na^+ principalement avec des ratios Si/Al toujours supérieurs à 2.

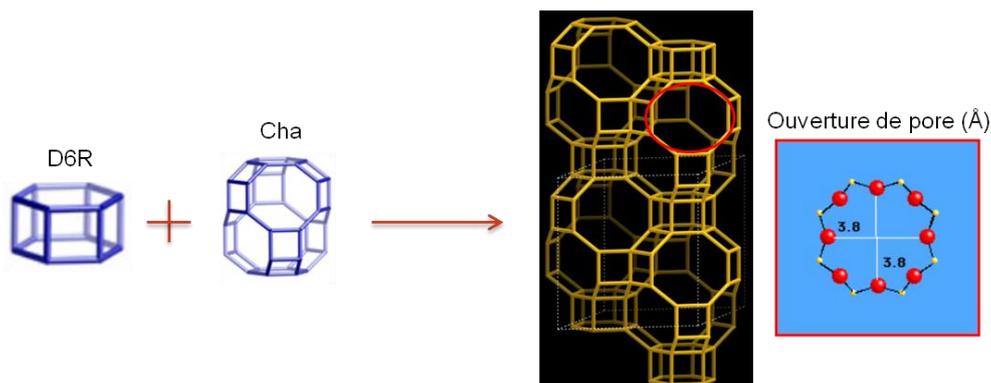


Figure 2-8. Structure de la Chabazite (adapté de (IZA, 2019)).

Comme cité précédemment, il est possible de trouver ce type de structure dans des nouvelles zéolithes synthétisées comme la SSZ-13 et la SAPO-34. Ces zéolithes synthétiques diffèrent de la chabazite en ce qui concerne le ratio Si/Al.

2.1.6 Zéolithe Rho

La structure de cette zéolithe est de type cubique similaire à celle des zéolithes LTA. La pseudo structure peut être envisagée comme un cube dont les huit sommets sont des cages α , lesquelles sont connectées par des anneaux à 8 atomes d'oxygène (D8R). L'empilement de ces unités forme une structure composée par des cages connectées par des canaux d'environ 3,6 Å de diamètre. Le ratio Si/Al typique de cette zéolithe est d'environ 4-5 (Cheung and Hedin, 2014).

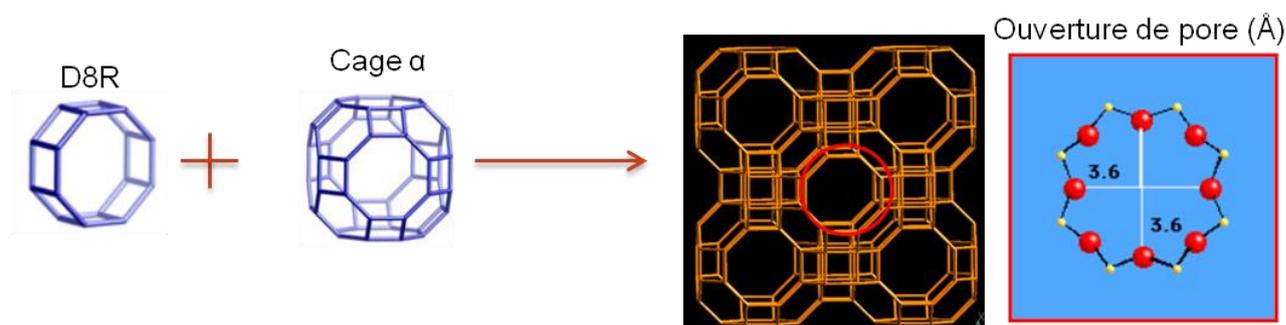


Figure 2-9. Structure de la zéolithe Rho (adapté de (IZA, 2019)).

2.2 FACTEURS QUI INFLUENT SUR L'ADSORPTION DES GAZ

Les facteurs qui influencent l'adsorption des gaz sur les zéolithes sont présentés sur la Figure 2-10. La zéolithe étant un adsorbant hydrophile, l'adsorption est influencée par la basicité et le champ électrique principalement, mais aussi la taille des pores et la formation de carbonates (Bonenfant et al., 2008). La basicité et le champ électrique sont directement liés à la nature des cations présents dans la structure, au rapport Si/Al et à la nature des molécules adsorbées (adsorbats) tandis que la taille de pore est définie par le type de structure zéolithique. Enfin, la formation de carbonates est largement influencée par le type de cations présents dans la structure et le rapport Si/Al.

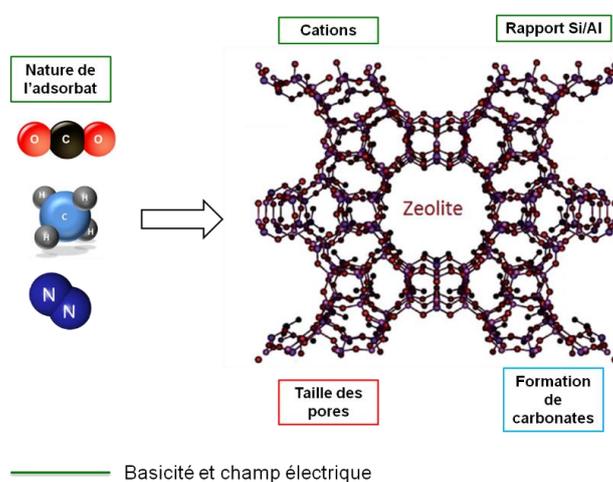


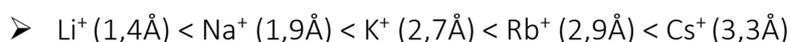
Figure 2-10. Propriétés qui influent sur l'adsorption des gaz dans le cas des zéolithes.

2.2.1 Basicité et champ électrique

La basicité et le champ électrique observés dans les zéolithes sont dus principalement à la présence des cations qui compensent la charge négative induite par la substitution du silicium par l'aluminium. Ces cations augmentent la densité électronique de l'oxygène de la structure, ce qui conduit à une augmentation de la basicité du substrat (Martra et al., 2002).

2.2.1.1 Effet des cations

La basicité des zéolithes augmente avec une augmentation de l'électropositivité des cations. Ainsi, l'effet des cations sur la basicité du substrat est directement proportionnel à leur taille (Bonenfant et al., 2008). Comme exemple, pour les cations du groupe 1A l'influence évolue comme suit (le diamètre est indiqué entre parenthèse) :



Cependant, l'adsorption de gaz est aussi influencée par le pouvoir de polarisation, la distribution, le nombre et la taille des cations contenus dans la structure zéolitique. De façon générale, le pouvoir de polarisation des cations est inversement proportionnel à leur rayon ionique (Bonenfant et al., 2008). Par exemple, les cations monovalents et divalents suivent l'ordre de polarisation suivant (le diamètre est indiqué entre parenthèse) :

- Monovalents : Li^+ (1,4Å) > Na^+ (1,9Å) > K^+ (2,7Å) > Rb^+ (2,9Å) > Cs^+ (3,3Å)
- Divalents : Be^{2+} (0,62Å) > Mg^{2+} (1,3Å) > Ca^{2+} (2Å) > Sr^{2+} (2,32Å) > Ba^{2+} (2,98Å)

La distribution des cations dans des sites différents de la structure est la cause de l'adsorption hétérogène des gaz.

2.2.1.2 Effet du rapport Si/Al

Cet effet est directement lié à l'effet des cations. Une diminution du rapport Si/Al implique plus de cations nécessaires pour neutraliser la charge négative induite par les atomes d'aluminium et donc une augmentation du pouvoir de polarisation et de la basicité du substrat. De cette façon, les zéolithes qui possèdent des ratios Si/Al faibles devraient avoir une capacité d'adsorption et une sélectivité plus élevée vis à vis des molécules avec un moment quadripolaire important comme le CO_2 . Les caractéristiques physico-chimiques des molécules jouent un rôle plus important quand le champ électrique dans la zéolithe est significatif.

2.2.1.3 Effet de la nature de l'adsorbat

Comme mentionné précédemment, l'adsorption sur les zéolithes est aussi affectée par les propriétés physico-chimiques des molécules adsorbées. L'adsorption du dioxyde de carbone et de l'azote sur les surfaces hydrophiles est principalement due aux interactions champ électrique – moment quadripolaire : les molécules qui possèdent un moment quadripolaire plus grand interagissent plus fortement avec le gradient du champ électrique induit par la présence des cations. Dans le cas des molécules comme le CH_4 , qui possèdent un moment quadripolaire quasi nul, l'adsorption est principalement due à la polarisabilité de la molécule. Le tableau ci-dessous regroupe les caractéristiques physico – chimiques des molécules :

Tableau 2-3. Moment quadripolaire des molécules considérées dans cette étude (Tagliabue et al., 2009).

Molécule	Polarisabilité [Å ³]	Moment dipolaire (D)	Moment quadripolaire (D.Å)
CO ₂	2,45	0	4,30
N ₂	1,71	0	1,54
CH ₄	2,51	0	0,02

Il faut remarquer que le moment quadripolaire du CO₂ est 3 fois supérieur à celui de l’azote et 215 fois supérieur à celui du CH₄. Le CO₂ est donc préférentiellement adsorbé comparative-ment à l’azote et au méthane dans les structures zéolitiques.

2.2.2 Taille des pores

La taille de pore joue un rôle très significatif dans l’adsorption de gaz. Pour les séparations où la sélectivité est déterminée par l’équilibre thermodynamique, il faut qu’elle soit suffisamment grande pour permettre le passage de molécules présentes dans la phase gaz mais pas excessivement grande pour que l’adsorption soit significative. Dans certains cas, la taille de pore est telle que la sélectivité est déterminée par exclusion de taille ou différence de diffusion. Un exemple est la séparation CO₂/CH₄ sur la zéolithe Rho dont la taille de pore (3,6 Å) est comprise entre le diamètre cinétique du CO₂ (3,3 Å) et du CH₄ (3,82 Å). Le graphique ci-dessous montre la taille de pores des différentes zéolithes et le diamètre cinétique des molécules d’intérêt pour cette étude.

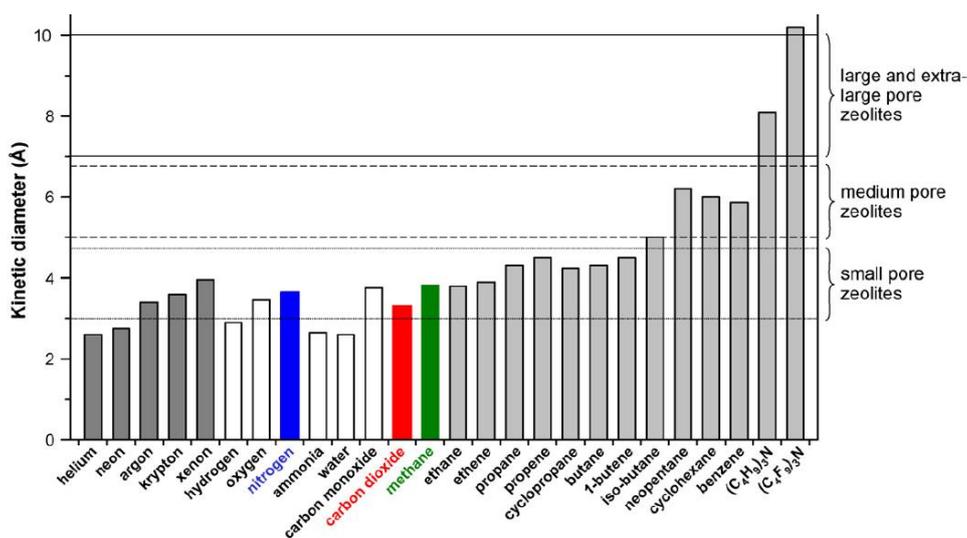


Figure 2-11. Taille de pore des zéolithes par rapport au diamètre cinétique des molécules d’intérêt pour cette étude (Tagliabue et al., 2009).

Zukal *et al.* (2010) ont évalué l'effet de la taille de pore sur l'adsorption du CO₂ avec des zéolithes isoréticulaires. Les résultats montrent qu'aux basses pressions, l'énergie d'interaction dépend fortement de la taille de pore. De façon générale, plus la taille de pore est petite et plus les interactions sont fortes.

2.2.3 Formation de carbonates

Lors de l'adsorption des molécules de CO₂, il peut se produire la formation de carbonates monodentates ou bidentates qui ont comme origine l'interaction entre la molécule de CO₂ et l'oxygène qui fait le lien entre les atomes de silicium et d'aluminium. Sur la Figure 2-12 ci-dessous on peut voir ce phénomène en trois étapes dans le cas d'une zéolithe CaY :

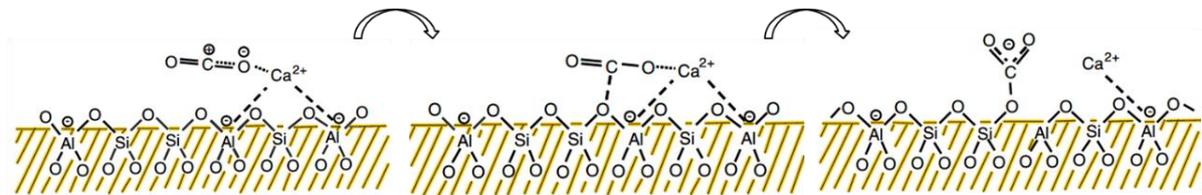


Figure 2-12. Mécanisme de formation des carbonates dans une zéolithe CaY (Bonenfant *et al.*, 2008).

Tout d'abord, la molécule de CO₂ interagit avec les cations présents dans la structure zéolitique. Dans un second temps, l'atome de carbone du CO₂ « attaque » l'atome d'oxygène qui fait le lien entre les atomes de silicium et d'aluminium. Le résultat est la rupture du lien Al-O et la formation d'un carbonate stable sur la surface de la zéolithe. La présence de ces carbonates peut alors faire diminuer l'accessibilité à d'autres molécules et limiter la capacité d'adsorption. Ce phénomène est plus marqué dans les zéolithes à haute teneur en aluminium (Bonenfant *et al.*, 2008).

2.3 ZEOLITHES SELECTIONNEES POUR L'ETUDE

Une fois étudiée la structure des zéolithes et les facteurs qui influent sur l'adsorption des gaz, différents critères ont été définis afin de sélectionner les adsorbants les plus appropriés pour l'étude. Ces critères sont les suivants :

- substrats de structure bien connue et étudiés dans le cadre des séparations de gaz d'intérêt (gaz, pression, température) ;
- substrats qui apportent une diversité structurale ;
- données disponibles sur l'adsorption, les mécanismes d'adsorption et la caractérisation ;
- substrats qui, par leur diversité, permettent d'étudier les facteurs qui influent sur l'adsorption ;
- facilité d'approvisionnement : simplicité des démarches à effectuer et quantités disponibles dans le marché.

En suivant ces critères, la démarche aboutit à une sélection de quelques zéolithes représentatives à partir desquelles il est possible de bien comprendre les mécanismes d'adsorption dans cette famille d'adsorbants et d'obtenir toutes les informations clés pour élaborer un modèle d'adsorption fiable. Cette démarche représente une étape essentielle pour obtenir un bon modèle macroscopique en partant de l'échelle microscopique.

Ainsi, les substrats sélectionnés et leurs caractéristiques sont présentés dans le Tableau 2-4. La comparaison entre les différentes zéolithes permet d'évaluer l'influence des facteurs cités précédemment.

Tableau 2-4. Zéolithes sélectionnées pour l'étude.

Adsorbant	Cation	Rapport Si/Al	Ouverture de pore (Å)	Cavités(Å)
4A	Na ⁺	≈1	≈3,8	11
5A	Ca ²⁺ , Na ⁺	≈1	≈4,3	11
13X	Na ⁺	≈1.5	≈7,4	13
ZSM-5	NH ₄ ⁺	Variable*	≈5,2	Pas de cavités (canaux)

La comparaison entre les zéolithes LTA (4A et 5A) qui ont des structures similaires permettra de comparer l'effet du cation (Na⁺, Ca²⁺) et l'ouverture de pore. De plus, la comparaison entre toutes les zéolithes donnera des informations sur l'influence de la morphologie et la taille des pores. Enfin, les différents échantillons ZSM-5 permettront d'évaluer l'influence du ratio Si/Al.

2.3.1 Données d'équilibre et modèles d'adsorption

Cette partie regroupe toutes les données d'équilibre concernant les composés purs et les mélanges d'intérêt ainsi que les modèles couramment utilisés pour la modélisation de ces équilibres trouvés dans la littérature. Ces informations sont regroupées dans les tableaux 2-5 à 2-9. A partir des données répertoriées, il est possible de tirer les conclusions suivantes pour chacun des systèmes d'intérêt :

2.3.1.1 Traitement du gaz naturel

- Composés purs : Les données sont abondantes et disponibles dans l'intervalle de pressions partielles et températures d'intérêt pour les zéolithes 13X et 5A. Pour la zéolithe 4A, les données pour les températures inférieures à 273 K ne dépassent pas 1,2 bar de pression. Enfin, pour la zéolithe ZSM5, il y a très peu de données pour le CH₄ et les données concernant le CO₂ ne sont pas disponibles pour des pressions supérieures à 10 bar et des températures inférieures à 273 K.
- Mélange : L'état de l'art des mesures expérimentales en mélange est très différent de celui des mesures des gaz purs. Des données sont disponibles pour les zéolithes 13X, 5A et ZSM5. Il faut remarquer que la pression maximale mesurée est de 10 bar et la température minimale est de 303 K.

2.3.1.2 Traitement de gaz post-combustion

- Composés purs : Des données sont disponibles pour tous les adsorbants dans les intervalles de pressions partielles et de températures d'intérêt.
- Mélange : Des données d'équilibre en mélange sont disponibles pour les zéolithes 13X et ZSM5 dans les intervalles de pression et de température représentatifs des cas industriels. Concernant les zéolithes 5A et 4A, aucune donnée concernant les mélanges n'a été trouvée.

Par rapport à la modélisation des isothermes d'adsorption de gaz pur, des modèles classiques comme ceux de Langmuir (Langmuir, 1918), Freundlich (Freundlich, 1906), Toth (Toth, 1971), Sips (Sips, 1948) et le modèle bi-Langmuir sont couramment utilisés. D'autre part, pour les mélanges, les théories IAS (Myers and Prausnitz, 1965) et RAS (Costa et al., 1981), ainsi que les modèles Langmuir étendu et Sips étendu sont très souvent utilisés. Ces modèles et d'autres sont largement analysés et testés dans le chapitre 5 de cette thèse, qui comprend la modélisation des isothermes d'adsorption des gaz purs et des mélanges. Il faut remarquer que ces modèles permettent, après ajustement de leurs coefficients, de modéliser généralement assez bien les données expérimentales. Cet aspect sera également discuté dans le chapitre 5.

Chapitre 2 : Revue bibliographique et sélection des adsorbants

Tableau 2-5. Données d'équilibre et modèles d'adsorption utilisés pour la zéolithe 4A.

ZEOLITHE	FOURNISSEUR	MORPHOLOGIE	EQUILIBRE GAZ PUR				EQUILIBRE MELANGE				REFERENCE
			Gaz	T (K)	P (bar)	Modèles	Gaz	T (K)	P (bar)	Modèles	
4A	CECA	Billes	CO ₂	293 323	0-0,6	Dual – Langmuir Sips	--	--	--	--	(Romero-Pérez and Aguilar-Armenta, 2010)
4A	UOP	Billes	CO ₂	273 283 293 303	0-1	Langmuir- Freundlich Langmuir	--	--	--	--	(Ahn et al., 2004)
4A	Merck	Billes	CO ₂ CH ₄	298	0-10	Langmuir Freundlich Langmuir- Freundlich Toth BET	--	--	--	--	(Golchoobi and Pahlavanzadeh, 2016)
4A	Fluka	Billes	CO ₂ CH ₄	198 208 223 248 279	0-1	Virial	--	--	--	--	(Grande and Blom, 2014)
4A	Synthétisée	Billes	CO ₂ CH ₄	273 298 323	0-40 0-70	Toth	--	--	--	--	(Wynnyk et al., 2017)
4A	Soda Polska Ciech	Billes	CO ₂ N ₂	303 323	0-10	--	--	--	--	--	(Majchrzak and Nowak, 2017)
4A	Sud Chemie Inc.	Billes	CO ₂ N ₂	298	0-20	--	--	--	--	--	(Siriwardane et al., 2001)
4A	--	Billes	N ₂ CH ₄	273 303	0-10	Langmuir	--	--	--	--	(Saleman et al., 2017)
4A	Sigma Aldrich	Billes	CO ₂ CH ₄ N ₂	248 273 302	0-1,2	Toth	--	--	--	--	(Jensen et al., 2012)

Chapitre 2 : Revue bibliographique et sélection des adsorbants

Tableau 2-6. Données d'équilibre et modèles d'adsorption utilisés pour la zéolithe 5A.

ZEOLITHE	FOURNISSEUR	MORPHOLOGIE	EQUILIBRE GAZ PUR				EQUILIBRE MELANGE				REFEREENCE
			Gaz	T (K)	P (bar)	Modèles	Gaz	T (K)	P (bar)	Modèles	
5A	Grace Davison	Billes	CO ₂	228	0-1	Toth	--	--	--	--	(Wang and LeVan, 2009)
				248							
				273							
				298							
				323							
				348							
				373							
				398							
5A	UOP	Billes	CO ₂ CH ₄	180	0-60 0-80	Toth bi-Langmuir	--	--	--	--	(2014)
				213							
				240							
				270							
				303							
				333							
				373							
				5A							
283											
303											
323											
343											
5A	Union Carbide Co.	Pellets cylindriques	CO ₂ CH ₄	303	0-10	Langmuir Sips	--	--	--	--	(Pakseresht, 2002)
				373							
				573							
5A	Axens	Billes	CO ₂ N ₂	298	0-5	--	--	--	--	--	(Merel et al., 2008)
				323							
5A	SINOPEC China	Billes	CO ₂ CH ₄ N ₂	298	0-1	--	--	--	--	--	(Saha et al., 2010)

Chapitre 2 : Revue bibliographique et sélection des adsorbants

Tableau 2-7. Données d'équilibre et modèles d'adsorption utilisés pour la zéolithe 13X.

ZEOLITHE	FOURNISSEUR	MORPHOLOGIE	EQUILIBRE GAZ PUR				EQUILIBRE MELANGE				REFEERENCE
			Gaz	T (K)	P (bar)	Modèles	Gaz	T (K)	P (bar)	Modèles	
13X	Aldrich Co.	Billes	CO ₂	273	0-1	Toth UNILAN Sips	--	--	--	--	(Lee et al., 2002)
				293							
				313							
				333							
				353							
13X	Grace Davison	Billes	CO ₂	228	0-1	Toth	--	--	--	--	(Wang and LeVan, 2009)
				248							
				273							
				298							
				323							
				348							
				373							
				398							
				423							
				448							
13X	--	--	CH ₄	120	0-14	GTSA Langmuir Sips Toth UNILAN Dubinin - Astakhov	--	--	--	--	(Llano-Restrepo, 2010)
				130							
				140							
				150							
				170							
				190							
				210							
				240							
				273							
13X	Axens	Billes	CO ₂	298	0-5	--	--	--	--	--	(Merel et al., 2008)
			N ₂	323							
13X	Zeochem Co.	Billes	CO ₂ N ₂	298	0-10	Sips	CO ₂ /N ₂	298 318	1,2/3/10	IAST RAST Extended Sips	(Hefti et al., 2015)
				318							
				338							
				373							
				413							

Chapitre 2 : Revue bibliographique et sélection des adsorbants

Tableau 2-8. Données d'équilibre et modèles d'adsorption utilisés pour la zéolithe 13X (suite).

ZEOLITHE	FOURNISSEUR	MORPHOLOGIE	EQUILIBRE GAZ PUR				EQUILIBRE MELANGE				REFERENCE
			Gaz	T (K)	P (bar)	Modèles	Gaz	T (K)	P (bar)	Modèles	
13X	UOP	Billes	CO ₂ CH ₄	180	0-60 0-80	Toth bi-Langmuir	--	--	--	--	(LSRE, 2014)
				213							
				240							
				270							
				303							
				333							
373											
13X	Zeochem Co.	Billes	CO ₂ CH ₄	273	0-10	Langmuir Freundlich Langmuir – Freundlich Toth	CO ₂ /CH ₄	303	4/6	RAST	(Gholipour and Mofarahi, 2016)
				283							
				303							
				323							
				343							
13X	Zeochem Co.	Billes	CH ₄ N ₂	273	0-10	PR-2D EOS Toth W-VSM FH-VSM	--	--	--	--	(Mofarahi and Bakhtyari, 2015)
				283							
				303							
				323							
				343							
13X	Linde	Billes	CO ₂ CH ₄ N ₂	304	0-1	--	--	--	--	--	(Dunne et al., 1996a)
13X	CECA	Billes	CO ₂ CH ₄ N ₂	313	0-5	Langmuir	CO ₂ / N ₂ CO ₂ /CH ₄	313	1	Langmuir étendu	(Mulgundmath et al., 2012)
				373							
				373							
13X	CECA	Billes	CO ₂ CH ₄ N ₂	298	0-40	Langmuir multisite Toth	--	--	--	--	(Cavenati et al., 2004)
				308	0-50						
				323	0-50						

Chapitre 2 : Revue bibliographique et sélection des adsorbants

Tableau 2-9. Données d'équilibre et modèles d'adsorption utilisés pour la zéolithe ZSM5.

ZEOLITHE	FOURNISSEUR	MORPHOLOGIE	EQUILIBRE GAZ PUR				EQUILIBRE MELANGE				REF.
			Gaz	T (K)	P (bar)	Modèles	Gaz	T (K)	P (bar)	Modèles	
ZSM5 Si/Al (15,30 et 60)	Synthétisée	Billes (poudre + bentonite)	CO ₂	281 293 301	0-1	--	--	--	--	--	(Calleja et al., 1998)
ZSM5 Si/Al (25,50 et 75)	Synthétisée	--	CO ₂	303	0-6	Langmuir bi-Langmuir	--	--	--	--	(Frantz et al., 2016)
ZSM5 Si/Al (35)	Zeolyst	Poudre	CO ₂	273 293 313 333	0-1	--	--	--	--	--	(Zukal et al., 2010)
H-ZSM5 Na-ZSM5 Ba-ZSM5 Si/Al (27)	Eka Chemicals	Poudre	CO ₂	323 373 473	0-1	Langmuir bi-Langmuir	--	--	--	--	(Wirawan and Creaser, 2006)
ZSM5 Si/Al (200)	Zeochem	Billes	CO ₂ N ₂	298 318 338 373	0-10	Sips	CO ₂ / N ₂	298 318	1,2/3/10	IAST Sips étendu RAST	(Hefti et al., 2015)
Na-ZSM5 Si/Al (25, 40,100, 400,900)	Zeochem LLC	Poudre	CH ₄ N ₂	288 303	0-1,2	Langmuir Virial	--	--	--	--	(Sethia et al., 2010)
ZSM5 Si/Al (30)	Chemie Uetikon AG.	Poudre	CO ₂ CH ₄ N ₂	297	0-1	--	--	--	--	--	(Dunne et al., 1996)
H-ZSM5 Si/Al (30,280)	Synthétisée	Billes (poudre + kaolin)	CO ₂ CH ₄ N ₂	313	0-1	Langmuir Freundlich VST	CO ₂ / CH ₄ CO ₂ / N ₂	313	1	Langmuir IAST FH-VST	(Harlick and Tezel, 2002,2001,2003)
Na-ZSM5 Si/Al (130)	Synthétisée	--	--	--	--	--	CO ₂ / CH ₄	308 323 358 393	1	IAST	(Ohlin and Grahn, 2014)

2.3.2 Zéolithes commerciales utilisées dans la thèse

Pour étudier les mécanismes d'adsorption, il est important de travailler sur un produit le plus pur possible. Ainsi, les adsorbants sous forme de poudre sont les plus adaptés pour l'étude du mécanisme d'adsorption. Par contre, les expériences pilotes en dynamique (front de percée et cycles d'adsorption) où les adsorbants sont introduits dans une colonne, requièrent d'utiliser ces derniers sous forme de billes afin de limiter au maximum les pertes de charge. La compaction de la poudre pour élaborer les billes est faite par action d'un liant qui pourrait ou non affecter la structure et les propriétés d'adsorption du substrat. De ce fait, les adsorbants ont été commandés sous deux morphologies différentes (poudre et billes) avec l'objectif de pouvoir quantifier la teneur en liant et son effet éventuel sur l'adsorption après une étape de caractérisation suffisamment complète et cohérente. Puisque le type de liant et sa teneur dans la zéolithe demeure un sujet très confidentiel pour les fournisseurs industriels d'adsorbants et puisque dans certains cas la caractérisation des adsorbants n'est pas accessible, les zéolithes ont été commandées en passant par un distributeur de produits chimiques (Fisher Scientific). Le Tableau 2-10 regroupe toutes les zéolithes commandées en indiquant le fournisseur, la taille des particules et la quantité disponible. Les zéolithes ZSM5 étaient uniquement disponibles sous forme de poudre.

Tableau 2-10. Zéolithes commandées pour l'étude expérimentale.

ADSORBANT	MORPHOLOGIE	FOURNISSEUR	TAILLE PARTICULE	QUANTITE (g)
Zéolithe 13X	Billes	Acros Organics	1-3 mm	500
	Billes	Honeywell Fluka	1-3 mm	1000
	Poudre	Alfa Aesar	≈2 μm	1000
Zéolithe 5A	Billes	Acros Organics	1-3 mm	500
	Poudre	Acros Organics	<50 μm	500
Zéolithe 4A	Billes	Acros Organics	1-3 mm	500
	Poudre	Acros Organics	<50 μm	500
ZSM5* (NH ₄ ⁺)	Poudre	Alfa Aesar	<50 μm	25

*Ratio Si/Al: 23, 33, 58, 85, 295

2.4 SYNTHÈSE INDUSTRIELLE DES ZEOLITHES

Les zéolithes commerciales sont généralement fabriquées en trois étapes : synthèse, pelletisation et calcination. La synthèse est réalisée dans des conditions hydrothermales (cristallisation à partir de systèmes aqueux contenant différents types de réactifs). Le gel cristallise à des températures comprises entre 25 et 175 °C mais des températures allant jusqu'à 300 °C sont atteintes dans certains cas pendant une durée qui peut aller de quelques heures à quelques jours. Les cristaux sont filtrés, lavés et soumis à une étape d'échange ionique si nécessaire. Ensuite, après une étape de calcination à 600 °C, ils sont agglomérés et extrudés à l'aide d'un liant pour former des granulés ou pellets. La Figure 2-13 montre un schéma de la synthèse et de la mise en forme au niveau industriel.

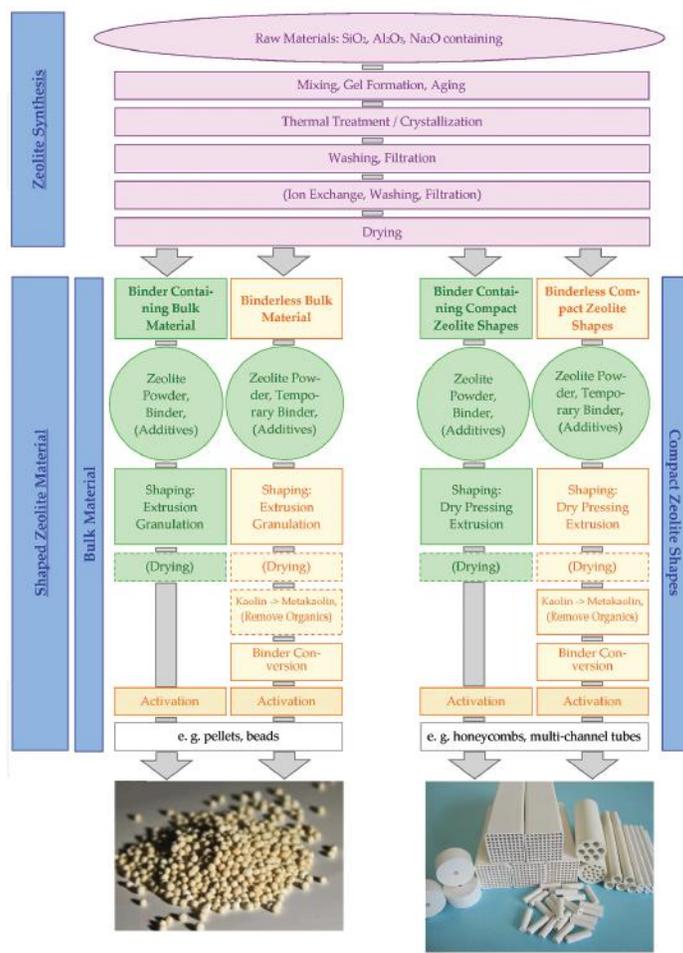


Figure 2-13. Schéma de la synthèse industrielle des zéolithes (Gleichmann et al., 2016).

REFERENCES

- Ahn, H., Moon, J.-H., Hyun, S.-H., Lee, C.-H., 2004. Diffusion mechanism of carbon dioxide in zeolite 4A and CaX pellets. *Adsorption* 10, 111–128.
- Bonenfant, D., Kharoune, M., Niquette, P., Mimeault, M., Hausler, R., 2008. Advances in principal factors influencing carbon dioxide adsorption on zeolites. *Science and Technology of Advanced Materials* 9, 013007. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/1/013007>
- Calleja, G., Pau, J., Calles, J.A., 1998. Pure and Multicomponent Adsorption Equilibrium of Carbon Dioxide, Ethylene, and Propane on ZSM-5 Zeolites with Different Si/Al Ratios. *Journal of Chemical & Engineering Data* 43, 994–1003. <https://doi.org/10.1021/je9702100>
- Cavenati, S., Grande, C.A., Rodrigues, A.E., 2004. Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures. *Journal of Chemical & Engineering Data* 49, 1095–1101. <https://doi.org/10.1021/je0498917>
- Cheung, O., Hedin, N., 2014. Zeolites and related sorbents with narrow pores for CO₂ separation from flue gas. *RSC Adv.* 4, 14480–14494. <https://doi.org/10.1039/C3RA48052F>
- Costa, E., Sotelo, J.L., Calleja, G., Marrón, C., 1981. Adsorption of binary and ternary hydrocarbon gas mixtures on activated carbon: Experimental determination and theoretical prediction of the ternary equilibrium data. *AIChE Journal* 27, 5–12. <https://doi.org/10.1002/aic.690270103>
- Dunne, J.A., Rao, M., Sircar, S., Gorte, R.J., Myers, A.L., 1996. Calorimetric Heats of Adsorption and Adsorption Isotherms. 2. O₂, N₂, Ar, CO₂, CH₄, C₂H₆, and SF₆ on NaX, H-ZSM-5, and Na-ZSM-5 Zeolites. *Langmuir* 12, 5896–5904. <https://doi.org/10.1021/la960496r>
- Frantz, T.S., Ruiz, W.A., da Rosa, C.A., Mortola, V.B., 2016. Synthesis of ZSM-5 with high sodium content for CO₂ adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials* 222, 209–217. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.10.022>
- Freundlich, H.M.F., 1906. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem* 57, 395–471.
- Gholipour, F., Mofarahi, M., 2016. Adsorption equilibrium of methane and carbon dioxide on zeolite 13X: Experimental and thermodynamic modeling. *The Journal of Supercritical Fluids* 111, 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.01.008>
- Gleichmann, K., Unger, B., Brandt, A., 2016. Industrial Zeolite Molecular Sieves, in: Belviso, C. (Ed.), *Zeolites - Useful Minerals*. InTech. <https://doi.org/10.5772/63442>

- Golchoobi, A., Pahlavanzadeh, H., 2016. Molecular simulation, experiments and modelling of single adsorption capacity of 4A molecular sieve for CO₂-CH₄ separation. *Separation Science and Technology* 51, 2318–2325. <https://doi.org/10.1080/01496395.2016.1206571>
- Gomes, L., 2017. Mise en oeuvre des procédés de séparation à l'échelle industrielle.
- Grande, C.A., Blom, R., 2014. Cryogenic Adsorption of Methane and Carbon Dioxide on Zeolites 4A and 13X. *Energy & Fuels* 28, 6688–6693. <https://doi.org/10.1021/ef501814x>
- Harlick, P.J.E., Tezel, F.H., 2003. Adsorption of carbon dioxide, methane and nitrogen: pure and binary mixture adsorption for ZSM-5 with SiO₂/Al₂O₃ ratio of 280. *Separation and Purification Technology* 33, 199–210. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(02\)00078-3](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00078-3)
- Harlick, P.J.E., Tezel, F.H., 2002. Adsorption of carbon dioxide, methane, and nitrogen: pure and binary mixture adsorption by ZSM-5 with SiO₂/Al₂O₃ ratio of 30. *Separation Science and Technology* 37, 33–60. <https://doi.org/10.1081/SS-120000320>
- Harlick, P.J.E., Tezel, F.H., 2001. CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ binary adsorption isotherms with H-ZSM5: The importance of experimental data regression with the concentration pulse method. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 79, 236–245. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450790206>
- Hefti, M., Marx, D., Joss, L., Mazzotti, M., 2015. Adsorption equilibrium of binary mixtures of carbon dioxide and nitrogen on zeolites ZSM-5 and 13X. *Microporous and Mesoporous Materials* 215, 215–228. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.05.044>
- IZA, 2019. Database of Zeolite Structures [WWW Document]. URL <http://www.iza-structure.org/databases/> (accessed 8.24.17).
- Jensen, N.K., Rufford, T.E., Watson, G., Zhang, D.K., Chan, K.I., May, E.F., 2012. Screening Zeolites for Gas Separation Applications Involving Methane, Nitrogen, and Carbon Dioxide. *Journal of Chemical & Engineering Data* 57, 106–113. <https://doi.org/10.1021/je200817w>
- Langmuir, I., 1918. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *Journal of the American Chemical Society* 40, 1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Lee, J.-S., Kim, J.-H., Kim, J.-T., Suh, J.-K., Lee, J.-M., Lee, C.-H., 2002. Adsorption Equilibria of CO₂ on Zeolite 13X and Zeolite X/Activated Carbon Composite. *Journal of Chemical & Engineering Data* 47, 1237–1242. <https://doi.org/10.1021/je020050e>
- Llano-Restrepo, M., 2010. Accurate Fit and Thermochemical Analysis of the Adsorption Isotherms of Methane in Zeolite 13X. *Adsorption Science & Technology* 28, 579–600. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.28.7.579>
- LSRE, 2014. CO₂ separation from natural gas at low temperature - DL1: Literature review.

- Majchrzak, A., Nowak, W., 2017. Separation characteristics as a selection criteria of CO₂ adsorbents. *Journal of CO₂ Utilization* 17, 69–79. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2016.11.007>
- Martra, G., Ocule, R., Marchese, L., Centi, G., Coluccia, S., 2002. Alkali and alkaline-earth exchanged faujasites: strength of Lewis base and acid centres and cation site occupancy in Na- and BaY and Na- and BaX zeolites. *Catalysis Today* 73, 83–93.
- Meier, W.M., 1961. The crystal structure of mordenite (ptilolite)*. *Zeitschrift für Kristallographie* 115, 439–450. <https://doi.org/10.1524/zkri.1961.115.5-6.439>
- Merel, J., Clause, M., Meunier, F., 2008. Experimental Investigation on CO₂ Post-Combustion Capture by Indirect Thermal Swing Adsorption Using 13X and 5A Zeolites. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47, 209–215. <https://doi.org/10.1021/ie071012x>
- Mofarahi, M., Bakhtyari, A., 2015. Experimental Investigation and Thermodynamic Modeling of CH₄/N₂ Adsorption on Zeolite 13X. *Journal of Chemical & Engineering Data* 60, 683–696. <https://doi.org/10.1021/je5008235>
- Mofarahi, M., Gholipour, F., 2014. Gas adsorption separation of CO₂/CH₄ system using zeolite 5A. *Microporous and Mesoporous Materials* 200, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.08.022>
- M. Ruthven, D., 1984. *Microporous Adsorbents*, in: *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley & Sons.
- Mulgundmath, V.P., Tezel, F.H., Saatcioglu, T., Golden, T.C., 2012. Adsorption and separation of CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ by 13X zeolite. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 90, 730–738. <https://doi.org/10.1002/cjce.20592>
- Myers, A.L., Prausnitz, J.M., 1965. Thermodynamics of mixed gas adsorption. *A.I.Ch.E Journal*.
- Newsome, D., Gunawan, S., Baron, G., Denayer, J., Coppens, M.-O., 2014. Adsorption of CO₂ and N₂ in Na-ZSM-5: effects of Na⁺ and Al content studied by Grand Canonical Monte Carlo simulations and experiments. *Adsorption* 20, 157–171. <https://doi.org/10.1007/s10450-013-9560-1>
- Ohlin, L., Grahn, M., 2014. Detailed Investigation of the Binary Adsorption of Carbon Dioxide and Methane in Zeolite Na-ZSM-5 Studied Using in Situ ATR-FTIR Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* 118, 6207–6213. <https://doi.org/10.1021/jp4110097>
- Pakseresht, S., 2002. Equilibrium isotherms for CO, CO₂, CH₄ and C₂H₄ on the 5A molecular sieve by a simple volumetric apparatus. *Separation and Purification Technology* 28, 53–60. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(02\)00012-6](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00012-6)

- Poon, T., 2017. Thomas Poon, Professor of Chemistry (Research Interests) [WWW Document]. URL http://www.ochem.com/tp_research.htm (accessed 8.24.17).
- Romero-Pérez, A., Aguilar-Armenta, G., 2010. Adsorption Kinetics and Equilibria of Carbon Dioxide, Ethylene, and Ethane on 4A(CECA) Zeolite. *Journal of Chemical & Engineering Data* 55, 3625–3630. <https://doi.org/10.1021/je100215c>
- Ruthven, D.M., 1984. Principles of adsorption and adsorption processes, A Wiley-Interscience publication. Wiley, New York.
- Saha, D., Bao, Z., Jia, F., Deng, S., 2010. Adsorption of CO₂, CH₄, N₂O, and N₂ on MOF-5, MOF-177, and Zeolite 5A. *Environmental Science & Technology* 44, 1820–1826. <https://doi.org/10.1021/es9032309>
- Saleman, T., Xiao, G., Li, G., May, E.F., 2017. A robust dynamic column breakthrough technique for high-pressure measurements of adsorption equilibria and kinetics. *Adsorption* 23, 671–684. <https://doi.org/10.1007/s10450-017-9884-3>
- Sethia, G., Pillai, R.S., Dangi, G.P., Somani, R.S., Bajaj, H.C., Jasra, R.V., 2010. Sorption of Methane, Nitrogen, Oxygen, and Argon in ZSM-5 with different SiO₂/Al₂O₃ Ratios: Grand Canonical Monte Carlo Simulation and Volumetric Measurements. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49, 2353–2362. <https://doi.org/10.1021/ie900280w>
- Sips, R., 1948. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. *J. Chem. Phys.* 16, 490–495.
- Siriwardane, R.V., Shen, M.-S., Fisher, E.P., Poston, J.A., 2001. Adsorption of CO₂ on Molecular Sieves and Activated Carbon. *Energy & Fuels* 15, 279–284. <https://doi.org/10.1021/ef000241s>
- Tagliabue, M., Farrusseng, D., Valencia, S., Aguado, S., Ravon, U., Rizzo, C., Corma, A., Mirodatos, C., 2009. Natural gas treating by selective adsorption: Material science and chemical engineering interplay. *Chemical Engineering Journal* 155, 553–566. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.010>
- Thomas, W.J., Crittenden, B.D., 1998. Adsorption technology and design. Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Toth, J., 1971. State equations of the solid gas interface layer. *Acta Chem. Acad. Hung.* 69, 311–317.
- Volker, G., 1971. Untersuchung und Verfeinerung pseudosymmetrischer Strukturen. ETH Zürich.
- Wang, J., Huang, L., Yang, R., Zhang, Z., Wu, J., Gao, Y., Wang, Q., O'Hare, D., Zhong, Z., 2014. Recent advances in solid sorbents for CO₂ capture and new development trends. *Energy Environ. Sci.* 7, 3478–3518. <https://doi.org/10.1039/C4EE01647E>

- Wang, Y., LeVan, M.D., 2009. Adsorption Equilibrium of Carbon Dioxide and Water Vapor on Zeolites 5A and 13X and Silica Gel: Pure Components. *Journal of Chemical & Engineering Data* 54, 2839–2844. <https://doi.org/10.1021/je800900a>
- Wirawan, S.K., Creaser, D., 2006. CO₂ adsorption on silicalite-1 and cation exchanged ZSM-5 zeolites using a step change response method. *Microporous and Mesoporous Materials* 91, 196–205. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.11.047>
- Wynnyk, K.G., Hojjati, B., Pirzadeh, P., Marriott, R.A., 2017. High-pressure sour gas adsorption on zeolite 4A. *Adsorption* 23, 149–162. <https://doi.org/10.1007/s10450-016-9841-6>
- Yang, R.T., 2003. *Adsorbents: fundamentals and applications*. Wiley-Interscience, Hoboken, NJ.
- Yang, R.T., 1999. *Gas separation by adsorption processes*, Repr. ed, Series on chemical engineering. Imperial College Press, London.
- Zukal, A., Mayerová, J., Kubů, M., 2010. Adsorption of Carbon Dioxide on High-Silica Zeolites with Different Framework Topology. *Topics in Catalysis* 53, 1361–1366. <https://doi.org/10.1007/s11244-010-9594-5>

Chapitre 3

Caractérisation des adsorbants par porosimétrie gaz

Ce chapitre est dédié à la caractérisation par porosimétrie gaz des différentes zéolithes sélectionnées dans le chapitre 2. En ce qui concerne les zéolithes ZSM5, uniquement 2 échantillons qui possèdent un ratio Si/Al très différent (58 et 295) ont été caractérisées. Tout d'abord, un état de l'art sur la technique de porosimétrie gaz et les modèles utilisés pour le calcul des propriétés texturales est présenté. Dans un second temps, l'appareil utilisé pour la réalisation des mesures ainsi que le mode opératoire est détaillé. Enfin, les différents résultats obtenus sont analysés.

TABLE DES MATIERES – CHAPITRE 3

3.1	PRINCIPES THEORIQUES.....	69
3.1.1	Pourquoi la porosimétrie gaz ?	69
3.1.2	La technique de mesure : la manométrie d'adsorption	69
3.1.3	Classification des isothermes d'adsorption	70
3.1.4	Propriétés texturales des adsorbants.....	73
3.1.4.1	Surface spécifique : théorie BET	73
3.1.4.2	Analyse du volume microporeux.....	75
3.1.4.3	Analyse du volume mésoporeux.....	77
3.1.4.4	Distribution en tailles de pore (PSD)	77
3.1.5	Adsorbats et conditions opératoires	80
3.2	PARTIE EXPERIMENTALE.....	82
3.2.1	Description du dispositif	82
3.2.2	Mode opératoire	85
3.3	RESULTATS OBTENUS.....	88
3.3.1	Limitations de l'azote à 77 K.....	89
3.3.2	Caractérisation à l'argon à 87 K.....	89
3.3.3	Impact de la mise en forme de l'adsorbant sur l'adsorption du CO ₂	93
3.4	CONCLUSIONS DU CHAPITRE	102
	REFERENCES	103

3.1 PRINCIPES THEORIQUES

3.1.1 Pourquoi la porosimétrie gaz ?

La porosimétrie gaz est un outil performant pour la détermination des propriétés texturales des solides poreux face à d'autres méthodes existantes comme la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), la diffusion des neutrons sous faibles angles (SANS), la porosimétrie au mercure, la microscopie électronique à balayage, la thermoporométrie, la caractérisation RMN et d'autres (Lowell et al., 2010). Chacune des méthodes a une échelle d'application limitée en termes de taille de pore. En se basant sur une analyse des différentes méthodes proposée par l'IUPAC (Thommes et al., 2015), l'adsorption de gaz permet de déterminer l'intervalle de tailles de pore le plus large (depuis 0,35 nm jusqu'à plus de 100 nm). De plus, cette technique est moins coûteuse que celles citées précédemment.

3.1.2 La technique de mesure : la manométrie d'adsorption

L'obtention des propriétés texturales des adsorbants par porosimétrie gaz nécessite la mesure des isothermes d'adsorption à des températures cryogéniques (voir adsorbats et conditions opératoires dans la partie 3.1.5). Un schéma simplifié d'un appareil manométrique avec les différentes parties principales est montré sur la Figure 3-1. Il se compose d'un volume de référence ou *manifold*, une entrée de gaz et une sortie vers une pompe à vide, un manomètre, et une cellule contenant l'échantillon, séparée du manifold par une vanne et régulée à une température « *sample* » ou température de l'isotherme. L'isotherme d'adsorption est mesurée par le dosage d'un volume de gaz dans la cellule de mesure à partir du manifold. A chaque dose de gaz injectée, la pression dans la cellule de mesure décroît jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Connaissant la quantité dosée, la quantité adsorbée est alors calculée par bilan de matière avant et après adsorption. La réalisation de ces mesures nécessite donc la connaissance très précise des volumes, des températures et des pressions du manifold et du volume « vide » (volume de la cellule moins le volume du squelette de l'adsorbant) de la cellule de mesure. Les différentes étapes de mesure sont détaillées dans ce chapitre dans la partie 3.2.2.

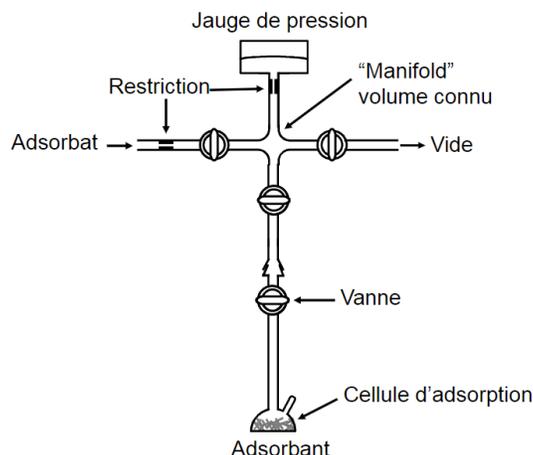


Figure 3-1. Schéma simplifié d'un appareil manométrique (Rouquerol et al., 2013).

3.1.3 Classification des isothermes d'adsorption

L'allure des isothermes d'adsorption des gaz purs sur la surface des matériaux poreux dépend des interactions solide-fluide et fluide-fluide ainsi que des effets du confinement sur l'état et la stabilité thermodynamique des molécules adsorbées dans les pores. L'IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) propose une classification des pores basée sur la largeur interne qui a été présentée dans le chapitre 1 de cette thèse. Le mécanisme d'adsorption dans les macropores est très différent de celui observé dans les mésopores et micropores. Alors que les macropores sont assez larges et peuvent être quasiment considérés comme des surfaces planes, l'adsorption dans les micropores est presque entièrement dominée par les interactions entre les molécules et la surface des pores. De plus, l'adsorption dans les mésopores ne dépend pas uniquement de l'interaction fluide – solide mais aussi des interactions attractives entre les molécules fluides, ce qui peut entraîner l'apparition de la condensation capillaire (Lowell et al., 2010).

Les potentiels d'interaction fluide-solide sur les différents types de pores sont représentés sur la Figure 3-2. Alors que dans le cas des micropores plans ces potentiels pour les deux parois opposées du pore se chevauchent, dans le cas des mésopores, leur intensité au centre du pore est négligeable.

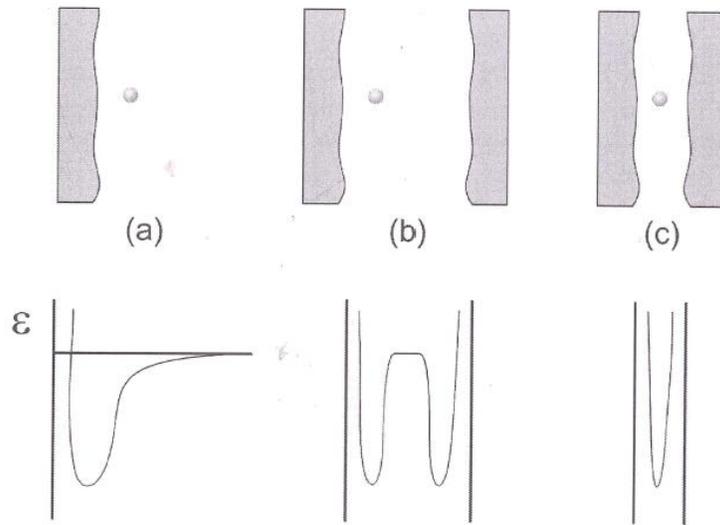


Figure 3-2. Illustration du potentiel d'adsorption ϵ sur une surface plane (a), un mésopore (b) et un micropore (c) (Lowell et al., 2010).

L'IUPAC a publié en 1985 une classification de six isothermes d'adsorption qui reflètent les mécanismes d'adsorption cités précédemment. Ensuite, cette classification a été affinée et étendue à huit isothermes en 2015. Ces isothermes peuvent être observées sur la Figure 3-3. Il est judicieux de remarquer quelques informations concernant chacune de ces isothermes (Lowell et al., 2010 ; Thommes et al., 2015 ; Rouquerol et al., 2017):

- **Type I** : l'isotherme est concave et la quantité adsorbée approche une valeur limite au fur et à mesure que P/P_0 tend vers 1. Ces isothermes correspondent au cas d'adsorbants microporeux. Le remplissage des pores est observé à basse pression relative, du fait des pores étroits et des potentiels d'adsorption élevés. La quantité adsorbée est limitée par le volume poreux plutôt que par la surface interne.
- **Type II** : Ces isothermes sont obtenues typiquement dans le cas d'adsorbants macroporeux. Le point d'inflexion indique le moment où la couverture monocouche est finalisée et l'adsorption multicouche démarre.

- **Type III** : Cette isotherme est convexe et ne présente pas de points d'inflexion. Dans ce cas, les interactions adsorbant – adsorbat sont assez faibles et les interactions adsorbat – adsorbat jouent un rôle important. Les isothermes de ce type sont très peu communes. Elle caractérise l'adsorption sur sites de solides macro- ou non poreux.
- **Type IV** : Cette forme d'isotherme est typique des adsorbants mésoporeux. La principale caractéristique est l'hystérèse associée à la condensation dans les pores. A des pressions relatives élevées, le plateau observé indique le remplissage complet des pores.
- **Type V** : Ces isothermes montrent également une hystérèse et donc le phénomène de condensation dans les pores. A la différence de celles du type IV, la partie initiale de l'isotherme est similaire à une isotherme de type III. C'est une isotherme typique de l'adsorption d'eau sur des substrats nanoporeux hydrophobes.
- **Type VI** : Ce type d'isotherme reflète une adsorption multicouche en plusieurs étapes sur une surface uniforme et non poreuse pour des adsorbats sphériques non polaires.

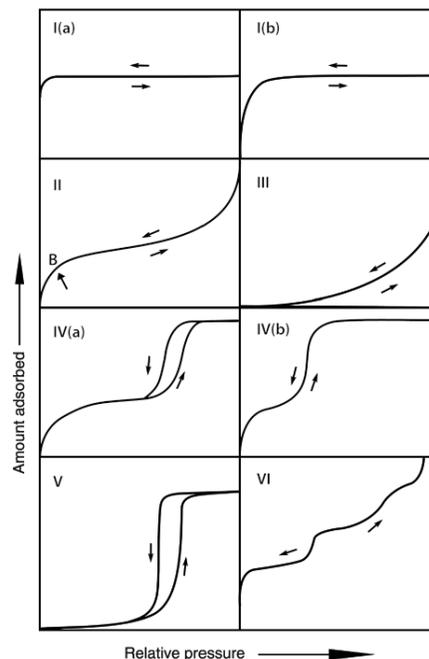


Figure 3-3. Classification des isothermes (Thommes et al., 2015).

3.1.4 Propriétés texturales des adsorbants

3.1.4.1 Surface spécifique : théorie BET

a) Fondements théoriques de la méthode BET

La théorie BET (Brunauer – Emmett – Teller)(Brunauer et al., 1938) est encore aujourd'hui la méthode la plus utilisée pour la détermination de la surface spécifique des matériaux poreux. La théorie, qui correspond à une extension du modèle d'adsorption monocouche de Langmuir (Langmuir, 1918), s'appuie sur les hypothèses suivantes :

- 1) L'adsorption a lieu sur une surface uniforme et les énergies d'adsorption de toutes les molécules adsorbées sur la première couche sont identiques.
- 2) Chaque molécule adsorbée sur la première couche est elle-même un site d'adsorption pour la couche suivante.
- 3) Il n'y a pas de limitation stérique sur l'épaisseur de la multicouche.
- 4) L'énergie différentielle d'adsorption de la première couche est supérieure à l'énergie de liquéfaction.
- 5) Il n'y a pas d'interaction entre les molécules d'une même couche.
- 6) Les différentes couches d'adsorption se construisent une fois que la couche précédente est complètement formée.
- 7) Toutes les molécules d'une même couche, couvrent la même surface.
- 8) L'arrangement de ces molécules est supposé hexagonal.
- 9) La surface transversale de la molécule est déduite de la densité de l'adsorbat à l'état liquide.

Brunauer, Emmett et Teller montrent que, dans un certain intervalle de pression relative, on peut obtenir la relation linéaire qui suit :

$$\frac{1}{n \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (3.1)$$

où P/P_0 est la pression relative ; n est la quantité adsorbée à la pression relative P/P_0 ; n_m est la capacité d'une monocouche et C est un paramètre exponentiellement lié à l'énergie d'adsorption d'une monocouche. Deux étapes sont ainsi nécessaires pour l'application de la méthode BET à partir d'une isotherme d'adsorption :

- 1) transformation de l'isotherme d'adsorption sous la forme linéaire BET et obtention de la valeur de la capacité d'une monocouche n_m à partir de l'équation 3.1 ;
- 2) calcul de la surface BET à partir de la valeur n_m

$$S_{BET} = \frac{n_m \cdot N_A \cdot \sigma_m}{M_m} \quad (3.2)$$

où N_A est le nombre d'Avogadro ; σ_m la surface de la molécule et M_m sa masse molaire.

b) Limitations de la méthode BET

La publication de *Rouquerol et al. (2007)* « *Is the BET equation applicable to microporous adsorbents ?* » analyse toutes les limitations de la méthode BET appliquée aux adsorbants microporeux. Les hypothèses 3, 6, 7, 8 et 9 n'étant pas représentatives des mécanismes d'adsorption sur les adsorbants microporeux, l'application de la méthode BET reste très ambiguë pour ceux-ci. L'intervalle de pressions relatives proposé par Brunauer pour l'obtention de la surface BET est [0,05 - 0,35]. Ceci est valable pour les solides qui ne contiennent pas des micropores ou des sites très actifs, comme par exemple, dans le cas des isothermes de type II ou IV. Cependant, dans le cas des adsorbants microporeux, cet intervalle excède l'intervalle réel de linéarité. En fait, sur les adsorbants microporeux plusieurs zones linéaires sont observées dans l'intervalle d'application et en l'absence d'autres critères, le choix de la région linéaire est purement subjectif. La publication présentée par *Rouquerol et al. (2007)* a pour but de fixer différents critères afin d'éliminer la subjectivité sur le choix de la région linéaire et de cette façon avoir des valeurs comparatives fiables entre les adsorbants microporeux. Ces critères ont été ensuite implantés dans les logiciels d'exploitation des appareils commerciaux classiques de porosimétrie gaz comme l'Autosorb de Quantachrome® ou l'ASAP de Micromeritics®.

3.1.4.2 Analyse du volume microporeux

Différentes méthodes ont été proposées pour l'analyse des isothermes d'adsorption caractéristiques des solides microporeux. Parmi ces méthodes on peut appliquer des modèles macroscopiques classiques ou des techniques plus modernes basées sur la mécanique statistique (par exemple : la simulation moléculaire et la théorie DFT). Dans cette partie les modèles macroscopiques sont analysés tandis que la théorie DFT est présentée dans le paragraphe dédié à la distribution en tailles de pore.

Si l'isotherme d'adsorption est du type I avec un plateau quasi horizontal, la capacité d'adsorption maximale peut être considérée comme une simple mesure de la capacité d'adsorption du substrat microporeux (pour un gaz en particulier à une température déterminée). Pour convertir cette capacité maximale en volume microporeux, on considère qu'à cette capacité maximale les pores sont saturés d'adsorbat présentant une densité similaire à celle de l'état liquide. Cette méthode est connue comme la loi de Gurvich. Il faut remarquer qu'en pratique, le plateau est très rarement horizontal car la plupart des adsorbants microporeux présentent des surfaces externes appréciables et certains d'entre eux ont des pores dans la gamme des mésopores. En conclusion, cette règle ne peut pas être appliquée directement dans la plupart des cas.

D'autres méthodes macroscopiques utilisées pour la détermination du volume microporeux sont la méthode α_s -plot et celles basées sur les théories du « *pore filling* », notamment les équations de Dubinin-Radushkevich (Dubinin and Radushkevich, 1947) et de Dubinin-Astakhov (Dubinin and Astakhov, 1971). D'après l'équation de Dubinin-Radushkevich (Dubinin and Radushkevich, 1947) qui se base sur la théorie du potentiel de Polanyi, le volume microporeux peut être calculé à partir de l'isotherme d'adsorption :

$$\log W = \log(\bar{V}_0 \rho) - \bar{K} \left[\log \left(\frac{P_0}{P} \right) \right]^2 \quad (3.3)$$

où W et ρ représentent respectivement la masse adsorbée et la densité de l'adsorbat à l'état liquide à la température d'essai ; \widetilde{V}_0 est le volume microporeux et \bar{K} est défini comme :

$$\bar{K} = 2,303K \left(\frac{RT}{\beta} \right)^2 \quad (3.4)$$

β est le coefficient d'affinité et K est une constante dépendant de la forme de la distribution en tailles de pore. Une représentation de $\log W$ par rapport à $[\log (P_0/P)]^2$ devrait être linéaire et le volume microporeux peut alors être calculé à partir de l'ordonnée à l'origine $\log (\widetilde{V}_0 \rho)$ en connaissant la densité de l'adsorbat à l'état liquide.

D'après *Lowell et al.*(2010), quelques charbons microporeux donnent lieu à des représentations linéaires sur une gamme assez étendue en P/P_0 . Par contre, il y a beaucoup d'exemples où la région linéaire est très restreinte. Cette région linéaire est habituellement trouvée à basses pressions relatives, $P/P_0 < 10^{-2}$. Pour des adsorbants comme les zéolithes, l'application de cette équation est problématique car la région linéaire correspond un intervalle très étroit en P/P_0 (ex : $2,1 \cdot 10^{-2}$ à $2,9 \cdot 10^{-2}$). Cette équation n'est pas capable de linéariser toutes les données quand le couple adsorbant – adsorbat est très hétérogène d'un point de vue énergétique. Pour surmonter ces difficultés, une équation plus générale a été proposée par Dubinin et Astakhov (Dubinin and Astakhov, 1971). Cette équation prend la forme suivante :

$$\ln W = \ln(\widetilde{V}_0 \rho) - K \left[\ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \right]^n \quad (3.5)$$

où K est toujours une constante empirique et n est le paramètre de Dubinin – Astakhov. Pour des adsorbants avec une surface chimique et une texture homogène ce paramètre est toujours proche de 2 (équation D-R), mais en fonction de l'hétérogénéité de l'adsorbant n peut varier entre 2 et 5. Les détails des interactions entre les molécules d'adsorbat et le matériau poreux et leur impact sur le mécanisme de remplissage des micropores n'ont pas été considérés jusqu'à l'apparition de la méthode de *Horvath et Kawazoe* (HK)(Horváth and Kawazoe, 1983). Bien que cette méthode

prenne en compte la géométrie des pores et la force d'attraction des interactions adsorbat – adsorbant dans le potentiel d'adsorption, elle suppose entre autres de manière incorrecte que les propriétés thermophysiques de la phase adsorbée confinée ne diffèrent pas de celles de la phase *bulk*. Ces obstacles sont surmontés par application des méthodes modernes de la mécanique statistique (DFT ou simulations moléculaires).

3.1.4.3 Analyse du volume mésoporeux

Si l'adsorbant étudié ne contient pas des macropores, l'isotherme de type IV reste horizontale pour des valeurs élevées de P/P_0 . Le volume poreux total peut être alors déterminé par application de la règle de Gurvich à des pressions relatives élevées ($\approx 0,95$) comme expliqué précédemment dans le cas des adsorbants microporeux. Si l'adsorbant présente des macropores, l'isotherme n'est plus horizontale à des pressions relatives élevées et le volume poreux total ne peut pas être évalué à partir de l'application de cette règle.

3.1.4.4 Distribution en tailles de pore (PSD)

Concernant les adsorbants microporeux, plusieurs méthodes semi-empiriques ont été proposées pour la détermination de la distribution en tailles de pore d'un solide microporeux à partir des isothermes d'adsorption. Parmi ces méthodes se démarquent celles proposées par *Horvath et Kawazoe* (méthode *HK*) (Horváth and Kawazoe, 1983), *Saito et Foley* (Saito and Foley, 1991) et *Cheng et Yang* (Cheng and Yang, 1995) pour l'évaluation de la PSD de pores respectivement plan-plan, cylindriques et sphériques. Il faut remarquer que ces méthodes semi-empiriques ont une tendance à sous-estimer la taille de pore, mais dans certains cas elles peuvent être utiles pour la comparaison des adsorbants microporeux.

Concernant les adsorbants mésoporeux, pendant beaucoup d'années l'analyse des mésopores s'est basée sur l'application de l'équation de Kelvin (Thommes et al., 2015). Cette équation relie la pression de vapeur sur une surface courbe (comme un liquide dans un capillaire ou dans un

pore) à la pression de vapeur du même liquide sur une surface plane. Pour un pore cylindrique l'équation de Kelvin a la forme suivante (Thomson, 1871):

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -2\gamma V_m / RT(r_p - t_c) \quad (3.6)$$

où γ est la tension superficielle du liquide ; V_m est le volume molaire du liquide condensé dans un pore de rayon r_p , et t_c est l'épaisseur de la multicouche adsorbée formée avant condensation.

D'autres modèles qui modifient l'équation de Kelvin sont apparus ultérieurement comme c'est le cas de ceux proposés par *Barret, Joyner et Halenda* (BJH)(Barrett et al., 1951) et *Broeckhoff et de Boer* (Broekhoff and de Boer, 1967). Dans ces modèles, afin de tenir compte de la multicouche préadsorbée, la méthode de Kelvin est combinée avec une isotherme standard (courbe t), déterminée sur certains solides non poreux bien connus. Cependant, pour l'analyse des mésopores plus étroits, la courbe t n'est pas satisfaisante car la courbure et les forces de surface ne sont pas prises en compte de façon adéquate (Thommes et al., 2015). De plus, la validité de l'équation de Kelvin est sujette à caution pour ces tailles de pores car les hypothèses utilisées ne sont plus totalement satisfaites. Il a été démontré que ces méthodes sous-estiment la taille des mésopores autour de 20-30% pour les mésopores de taille inférieure à 10 nm (Thommes et al., 2015).

Par ailleurs, les traitements microscopiques comme la théorie NLDFT (Non Local Density Functional Theory) et la simulation moléculaire (Monte Carlo et Dynamique Moléculaire) fournissent une approche plus précise de la distribution en tailles de pore et du volume poreux. Ces méthodes permettent de décrire les profils de densité à l'équilibre d'un fluide à l'intérieur d'un pore, et à partir de ces profils de densité, d'obtenir les isothermes d'adsorption- désorption et les chaleurs d'adsorption pour un système donné. Dans cette partie, la théorie NLDFT est brièvement présentée. C'est uniquement cette théorie microscopique qui est appliquée dans ce travail.

La NLDFT ou Non Local Density Functional Theory fournit une description très précise d'un fluide confiné dans des nanopores et est également capable de prévoir les oscillations sur le profil de densité d'un fluide à l'interface solide – fluide. La première publication de cette théorie qui a été utilisée pour l'analyse de la taille de pore des charbons microporeux a été publiée en 1993 (Latoskie et al., 1993). Après cela, cette méthode a été fréquemment utilisée pour la détermination de la PSD de matériaux micro et mésoporeux. Neimark *et al.* (Neimark, 1995; Neimark et al., 1998), ont confirmé la validité de la théorie NLDFT en comparant la PSD obtenue pour des matériaux mésoporeux et des zéolithes avec la PSD obtenue par des techniques de caractérisations directes comme la DRX (Diffusion des Rayons X) ou la TEM (Microscopie Electronique en Transmission).

Dans la théorie NLDFT, un ensemble d'isothermes calculées pour un ensemble de tailles de pore concernant un adsorbat donné constituent une base de données (ces isothermes sont calculées par intégration du profil de densité à l'équilibre du fluide dans un type de pore donné). Cet ensemble d'isothermes est appelé *Kernel* et est la base de l'analyse de la PSD par la théorie NLDFT. Le calcul de la distribution en tailles de pore se base sur la solution de l'équation des isothermes d'adsorption généralisée ou « Generalized Adsorption Equation (GAE) » qui corrèle le *kernel* avec l'isotherme d'adsorption expérimentale :

$$N\left(\frac{P}{P_0}\right) = \int_{W_{MIN}}^{W_{MAX}} N\left(\frac{P}{P_0}, W\right) f(W) dW \quad (3.7)$$

où $N(P/P_0)$ représente la quantité totale adsorbée dans le matériau (mesurée) ; W la taille accessible d'un pore ; $N(P/P_0, W)$ le kernel des isothermes théoriques pour chacune des tailles de pore et $f(W)$ la fonction de distribution en tailles de pore.

L'équation GAE considère l'hypothèse que l'isotherme d'adsorption est la somme des isothermes individuelles « *single pore* » multipliées par leur distribution relative $f(W)$, dans un intervalle de tailles de pore donné (W_{max}, W_{min}) et donc ne tient pas compte de la connectivité du réseau poreux.

Puisque les profils de densité à l'équilibre sont connus pour toutes les pressions sur une isotherme, il n'est pas nécessaire de faire des hypothèses sur le mécanisme de remplissage des pores comme dans le cas des méthodes macroscopiques. En conclusion, la théorie NLDFT permet de décrire complètement l'isotherme d'adsorption et d'obtenir la PSD dans l'intervalle micropores – mésopores ainsi que le volume microporeux et mésoporeux. Cette théorie et la simulation moléculaire de type Monte Carlo peuvent être appliquées sur un certain nombre de couples adsorbat-adsorbant.

3.1.5 Adsorbats et conditions opératoires

L'IUPAC préconise trois protocoles expérimentaux pour la caractérisation des matériaux poreux (Thommes et al., 2015):

- Adsorption d'azote à 77 K : du vide secondaire jusqu'à P/P_0 égale à 1 ($P_0 = 760$ torr).
- Adsorption d'argon à 87 K : du vide secondaire jusqu'à P/P_0 égale à 1 ($P_0 = 760$ torr).
- Adsorption de CO_2 à 273 K : du vide secondaire jusqu'à P/P_0 égale à $3 \cdot 10^{-2}$ ($P_0 = 26141$ torr).

L'analyse à l'azote 77 K est uniquement préconisée pour la détermination de la surface BET tandis que les analyses à l'argon à 87 K et au CO_2 à 273 K sont préconisées pour la détermination de la PSD et du volume microporeux.

Le remplissage des micropores a toujours lieu à très basses pressions relatives dont l'intervalle dépend de la morphologie et des dimensions des micropores, de la taille de l'adsorbat et de ses interactions avec la surface du solide. Pendant plusieurs années, l'utilisation de l'azote à 77 K a été généralement acceptée par la communauté scientifique comme la méthode standard pour l'analyse de la microporosité et la mésoporosité. Mais pour des raisons diverses, il est de plus en plus évident que l'azote n'est pas entièrement adapté pour la détermination de la microporosité. En effet, il est bien connu que le moment quadripolaire de l'azote est largement responsable des interactions avec les groupes fonctionnels et les ions exposés. Cela influe sur l'orientation des molécules d'azote sur la surface des adsorbants mais aussi sur la pression de remplissage des

micropores (Thommes et al., 2015) et ce n'est pas pris en compte dans le calcul du kernel. Par ailleurs, dans le cas de plusieurs adsorbants comme par exemple les zéolithes ou les MOF's, le remplissage des micropores par l'azote à 77 K commence à $P/P_0 = 10^{-7}$, un domaine de pression où la diffusion est extrêmement lente et les temps d'équilibre sont très longs pour être atteints expérimentalement.

A l'inverse de l'azote, l'argon ne présente pas d'interactions spécifiques avec les groupes fonctionnels ou les ions exposés. De plus, à 87 K l'argon remplit les micropores à des pressions relatives environ cent fois plus élevées que l'azote. La diffusion dans les micropores étant plus rapide dans ces conditions, les temps d'équilibre sont plus courts et la mesure des isothermes à haute résolution est plus facilement accessible qu'avec de l'azote à 77 K. Cependant, dû au fait de la taille de la molécule d'argon, des limitations diffusionnelles importantes et d'encombrement moléculaire sont rencontrées pour des tailles de pores inférieures à 0,45 nm (Thommes et al., 2015).

Une alternative pour surmonter ce problème est l'utilisation du CO_2 à 273 K. A cette température, la pression de saturation du CO_2 est assez élevée (≈ 34 bar) et les pressions relatives nécessaires pour le remplissage des micropores se trouvent dans un intervalle modéré (de $1 \cdot 10^{-3}$ bar à 1 bar). Le diamètre cinétique de la molécule de CO_2 est de 0,33 nm et, compte tenu des taux de diffusion plus rapides dans ces conditions, les pores de taille inférieure à 0,45 nm peuvent être accessibles. En revanche, dans les appareils commerciaux standard pour lesquels la pression d'utilisation maximale est de 1 bar, la pression relative maximale atteignable pour le CO_2 est alors de $3 \cdot 10^{-2}$, ce qui limite l'analyse de la microporosité à des tailles de pore inférieures à 1 nm (Thommes et al., 2015). De plus, la corrélation de la pression de remplissage avec la taille de pore devient très compliquée du fait des interactions entre la molécule et les groupes fonctionnels et les cations exposés, ce qui fait que cet adsorbat n'est pas adapté pour la détermination de la PSD dans le cas des adsorbants qui présentent ce type de groupes spécifiques d'adsorption comme par exemple les zéolithes.

3.2 PARTIE EXPERIMENTALE

La mesure des isothermes d'adsorption à basse pression (jusqu'à 1 bar) est réalisée en utilisant l'Autosorb iQ de Quantachrome®, et repose sur la technique volumétrique ou manométrique. Cette méthode se base sur la mesure de volumes et pressions et l'application de l'équation des gaz parfaits pour la phase *bulk* environnante. Dans les parties qui suivent, le dispositif et les calculs nécessaires pour accéder à la quantité adsorbée sont détaillés.

3.2.1 Description du dispositif

Un aperçu de la partie extérieure et un schéma du montage sont présentés sur la Figure 3-4. L'installation se compose de deux parties différentes connectées à une pompe à diaphragme (vide primaire) et à une pompe turbomoléculaire (vide secondaire) : une partie dédiée au dégazage et une partie dédiée à l'analyse.

La partie « dégazage » est celle située à droite sur l'aperçu et le schéma, et a pour objectif de prétraiter l'échantillon afin d'enlever les impuretés pour les analyses ultérieures. Elle est composée de deux postes dans lesquels les tubes contenant l'échantillon sont connectés et d'une zone submergée dans de l'azote liquide (*cold trap*) dont l'objectif est de condenser les impuretés dégagées par effet de la température et du vide. Les tubes sont chauffés par deux manchons électriques pouvant atteindre une température maximale de 450 °C.

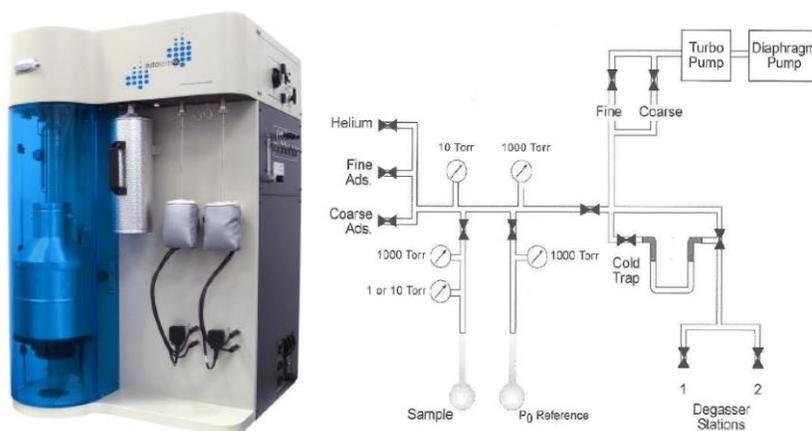


Figure 3-4. Aperçu de l'autosorb iQ et schéma de l'installation.

La partie « analyse » se compose d'un manifold, d'un poste d'analyse, des alimentations de gaz et d'un système de régulation en température :

- Le manifold ou volume dosant est un volume calibré qui permet d'injecter différentes doses de gaz afin de mesurer les différents points d'une isotherme d'adsorption. Deux capteurs de pression (10 torr et 1000 torr) permettent de mesurer la pression.
- Le poste d'analyse est composé de plusieurs capteurs de pression fonctionnant sur différentes plages de pressions dont les valeurs maximales sont 1 torr, 10 torr et 1 k torr et de trois stations : une dédiée à l'échantillon, une autre dédiée à l'installation d'une sonde P_0 afin de mesurer la pression de saturation de l'adsorbat et une dernière dédiée à la connexion d'un système de régulation du niveau du Dewar utilisé pour la régulation en température.
- Le système d'alimentation permet d'introduire jusqu'à 5 adsorbats différents en plus de l'hélium, lequel est utilisé pour la calibration des volumes.
- Le système de régulation en température utilisé pour les essais avec de l'azote à 77 K est composé d'un Dewar dans lequel est introduit de l'azote liquide. Le Dewar s'appuie sur un support réglable en hauteur dont la position est gérée grâce à un régulateur de niveau. Ce système doit être remplacé pour les essais à l'Argon 87 K et au CO_2 273 K comme détaillé dans la partie qui suit.

a) Mesures à l'argon 87 K – Utilisation du Cryosync™

Afin de réaliser les mesures à l'argon à 87 K, il est nécessaire de modifier le système de régulation en température. Le système CryoSync™ breveté par Quantachrome est intégré dans le dewar classique utilisé pour réguler la température à 77 K et permet de réguler les essais à 87 K en utilisant de l'azote liquide, lequel est moins cher que l'argon liquide. Le CryoSync™ fonctionne en contrôlant un bloc thermostatique très stable, dans lequel est placé l'échantillon à analyser. La température du bloc thermostatique est mesurée par une sonde de température, qui est contrôlée par un algorithme de contrôle avancé régulant un appareil de chauffage. Ce système est capable de maintenir la température dans le bloc thermostatique avec une variation standard de moins de 0,01 K pendant 50 heures à la température de l'argon liquide. Un aperçu de l'Autosorb

iQ avec le système CryoSync intégré ainsi que du propre système CryoSync est présenté sur la Figure 3-5.



Figure 3-5. Système de régulation Cryosync™.

b) Mesures au CO_2 273 K – Utilisation du Dewar à double enveloppe

Pour la réalisation de ces mesures, il est nécessaire de remplacer le dewar classique par un dewar à double enveloppe. Ce dewar est connecté à un bain thermostatique qui permet de réguler la température du fluide caloporteur introduit dans le dewar. L'image ci-dessous montre le dewar à double enveloppe et son intégration dans l'Autosorb iQ.



Figure 3-6. Système de régulation avec le Dewar à double enveloppe.

3.2.2 Mode opératoire

3.2.2.1 Conditionnement de l'échantillon

Dans un premiers temps, l'échantillon introduit dans un tube en verre est dégazé à haute température sous vide secondaire. Chacune des zéolithes est prétraitée à 300 °C pendant 12 heures. Les conditions appliquées sont celles qui sont conseillées dans la littérature (Lowell et al., 2010). Dans cette partie il est nécessaire de faire trois pesées dont le résultat doit être renseigné avant de lancer une analyse :

- pesée 1 : tube en verre vide
- pesée 2 : tube en verre avec adsorbant avant prétraitement
- pesée 3 : tube en verre avec adsorbant après prétraitement

Il est nécessaire de programmer également la rampe en température. Une valeur comprise entre 5 et 10 °C / min est conseillée pour éviter un phénomène d'élutriation. Une fois la période de dégazage terminée, le tube contenant l'échantillon est rempli avec de l'hélium à la pression atmosphérique afin de pouvoir le déconnecter et le transférer sur le poste d'analyse. Ce transfert doit être rapide et réalisé à l'aide d'un bouchon afin d'empêcher la prise en humidité et en CO₂ ambiant de l'échantillon.

3.2.2.2 Analyse par porosimétrie gaz

Avant de démarrer une analyse, il faut sélectionner l'adsorbat dont l'isotherme d'adsorption va être mesurée et programmer les différents points d'adsorption – désorption souhaités. Les points P/P_0 sont programmés avec un temps d'équilibre et un certain niveau de tolérance (entre 0 et 10). A très basse pression, dans le domaine des micropores, la tolérance est utilisée pour contrôler la taille de la dose lorsque l'algorithme Maxidose est actif. Ainsi, pour les gammes de pression où une adsorption importante est attendue, la tolérance fixée est plus élevée que pour le reste de l'isotherme. Il est à noter qu'une tolérance plus élevée permet une mesure plus rapide qu'une tolérance plus faible, mais au risque de dépasser la pression cible. Avant le démarrage d'une analyse, la procédure automatique comprend quelques étapes préalables nécessaires:

- test de fuites à l'hélium,
- mesure du volume « à chaud » de la cellule contenant l'échantillon. Cette mesure est réalisée avec de l'hélium par détente à partir du volume du manifold. Le support du système de régulation en température est en position « basse ».

$$\frac{P_1 V_m}{T_m} = \frac{P_2 (V_m + V_v)}{T_m} \quad (3.8)$$

où T_m est la température du manifold ; V_m le volume du manifold ; P_1 la pression dans le manifold avant détente ; P_2 la pression dans le manifold et dans la cellule contenant l'échantillon après détente et V_v est le volume à déterminer. Tous les volumes de gaz sont ramenés aux conditions standard ($T_{std} = 273.15$ K, $P_{std} = 760$ torr) de telle façon que les quantités de gaz adsorbé sont exprimées en volume standard (STP). Un volume peut être converti aux conditions standard d'après l'expression suivante : $V_{STP} = V (P/P_{std}) (T_{std}/T)$. En appliquant cette conversion à l'expression précédente on obtient:

$$\frac{P_1 V_m}{T_m} = P_2 \left(\frac{V_m}{T_m} + \frac{V_v}{T_{std}} \right) \quad (3.9)$$

- le support du système de régulation en température monte de telle façon que la partie du tube contenant l'échantillon est immergée dans le liquide caloporteur. Le volume libre apparent V_{vf} quand l'échantillon est immergé dans le liquide caloporteur est déterminé en utilisant à nouveau de l'hélium car, théoriquement, ce dernier n'est pas adsorbé et présente un comportement idéal dans les conditions de mesure. Ainsi l'expression qui permet le calcul du volume V_{vf} est:

$$\frac{P_1 V_m}{T_m} = P_3 \left(\frac{V_m}{T_m} + \frac{V_{vf}}{T_{std}} \right) \quad (3.10)$$

Une fois ces opérations finalisées, l'appareil mesure l'isotherme d'adsorption d'après un algorithme appelé Maxidose. Tout d'abord, la pression dans le tube en verre est mesurée. Ensuite, la pression dans le manifold est incrémentée de telle façon que, quand la vanne qui connecte le manifold avec le tube en verre s'ouvre, la pression résultante doit être égale à la valeur de P/P_0 programmée plus la tolérance fixée. Quand la pression dans le manifold atteint la valeur désirée, la vanne s'ouvre afin de mettre en contact le gaz avec l'adsorbant. Si la pression décroît et se situe en dessous de la pression fixée initialement du fait du phénomène d'adsorption après le temps d'équilibre sélectionné, une nouvelle dose est injectée. Pendant le temps d'équilibrage, la pression dans le tube contenant l'échantillon est mesurée toutes les six secondes. Ces valeurs de pression sont enregistrées et comparées avec la valeur P/P_0 moins la tolérance. Si la pression est inférieure, une nouvelle dose est injectée. Autrement, les conditions d'équilibre sont vérifiées. Un palier de pression est considéré à l'équilibre quand la pression change de moins d'une certaine valeur fixée dans l'appareil pendant le temps d'équilibrage sélectionné par l'opérateur. Le volume d'adsorbant introduit dans la cellule contenant l'échantillon est calculé de la façon suivante :

$$V_d = \left(\frac{P_m V_m}{T_m} - \frac{P V_m}{T_{me}} \right) \cdot \left(\frac{T_{std}}{P_{std}} \right) \quad (3.11)$$

où V_d est le volume total de la dose ; P la pression d'équilibre après la dose et T_{me} la température du manifold au moment où l'équilibre est atteint. Le volume de gaz adsorbé V_s après la première dose est calculé avec:

$$V_s = V_d - \left(\frac{P V_{vf}}{P_{std}} \right) \quad (3.12)$$

Le volume de gaz adsorbé $V_{s,i}$ correspondant à la dose i est donné par l'expression $V_{s,i} = V_{d,i} - (P_i V_{vf} / P_{std})$, où $V_{d,i}$ est le volume dosé dans la $i^{\text{ème}}$ dose. Les erreurs dans la méthode volumétrique ont comme origine principale la méthode des restes. Les incertitudes de mesure dans cette technique étant cumulatives, la calibration des différents volumes doit être très précise.

Dans les conditions cryogéniques utilisées pour la caractérisation par adsorption physique, la correction de non idéalité des gaz réels ne peut pas être négligée. De cette façon, le volume du gaz contenu dans la partie de la cellule immergée dans le fluide caloporteur doit être corrigé pour tenir compte de la non idéalité. Le volume total de la cellule immergée partiellement dans le fluide caloporteur consiste en une zone chaude V_{vw} (à la température ambiante) et en une zone froide V_{vc} (à la température du fluide caloporteur) :

$$V_v = V_{vw} + V_{vc} \rightarrow V_{vc} = \frac{(V_{vf} - V_v)}{\left(1 - \frac{T_{cold}}{T_{amb}}\right)} \quad (3.13)$$

où V_{vc} est le volume d'adsorbat immergé dans le fluide caloporteur, T_{cold} est la température du fluide caloporteur et T_{amb} est la température ambiante. Le volume de gaz adsorbé est alors déterminé de la façon suivante :

$$V_s = V_d - \left(\frac{PV_{vf}}{P_{std}} + \frac{P^2 V_{vc} \alpha}{P_{std}} \right) \quad (3.14)$$

où α est le facteur de non idéalité caractéristique de chacun des adsorbats. Les valeurs de ce facteur utilisées dans le logiciel d'analyse sont celles déterminées par Emmett et Brunauer pour un gaz satisfaisant l'équation de van der Waals.

3.3 RESULTATS OBTENUS

Dans cette partie sont présentés les différents résultats obtenus par porosimétrie gaz. Quelques expériences complémentaires et nécessaires comme le choix de l'adsorbat et l'influence de la masse d'échantillon sont d'abord analysées. Ensuite, les résultats obtenus à l'argon à 87K pour les adsorbants sous forme de poudre sont présentés. Enfin, une étude basée sur la porosimétrie gaz pour l'évaluation de l'impact de la mise en forme sur l'adsorption du CO_2 est détaillée.

3.3.1 Limitations de l'azote à 77 K

La Figure 3-7 illustre une comparaison entre l'adsorption d'azote à 77 K et celle de l'argon à 87 K dans le cas d'une zéolithe 13X. Cette dernière a été sélectionnée comme exemple car c'est celle qui possède les pores de plus grande taille parmi les zéolithes sélectionnées. Cette figure montre que l'azote remplit les pores à des pressions relatives plus faibles que l'argon. Dans ces conditions les limitations diffusionelles sont plus importantes ce qui se traduit par un temps d'équilibrage et de manipulation plus long. Par exemple, pour cette analyse, la durée est de 98 heures pour l'azote à 77 K et de 34 heures pour l'argon à 87 K.

Etant donné que la zéolithe 13X est celle qui contient les pores les plus larges, il est cohérent de penser que ce temps de manipulation sera encore plus long dans le cas des autres zéolithes. Du fait de ces constatations, la caractérisation de toutes les zéolithes a été uniquement réalisée avec l'argon à 87K.

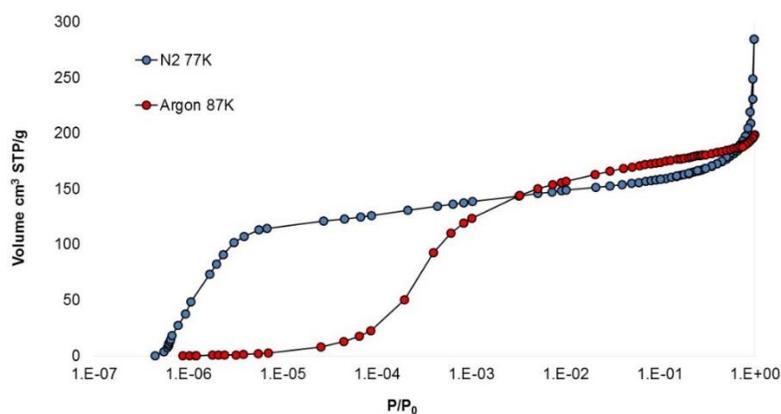


Figure 3-7. Isothermes d'adsorption de l'azote à 77K et de l'argon à 87 K pour la zéolithe 13X.

3.3.2 Caractérisation à l'argon à 87 K

3.3.2.1 Influence de la masse d'échantillon

Quantachrome préconise au minimum 15 m² de surface d'échantillon pour obtenir des mesures reproductibles. L'ordre de grandeur de la surface spécifique d'une zéolithe est de 300-800 m²/g donc au minimum 0,05 g sont nécessaires pour la réalisation de ce type de mesures. Sur la Figure

3-8 sont représentées trois isothermes mesurées avec trois masses différentes. La courbe nommée 13X a été obtenue avec une masse de 0,1 g alors que les deux autres ont été obtenues avec +50% et -50% de masse par rapport à cette valeur. L'axe des X est en échelle semi-logarithmique afin de mieux distinguer l'évolution des isothermes à basse pression. Comme cela peut être constaté sur cette figure, les trois courbes sont confondues sur tout l'intervalle de pressions relatives, ce qui montre que la masse n'a pas une influence significative sur les résultats à condition que la surface disponible soit suffisamment importante ($> 15 \text{ m}^2$). **De façon générale, la masse d'échantillon utilisée pour l'obtention des résultats présentés dans cette partie est d'environ 0,1 g.**

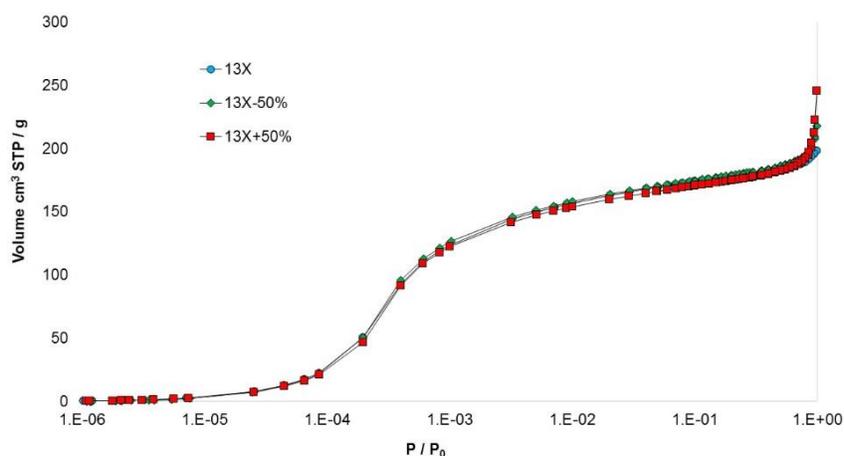


Figure 3-8. Influence de la masse sur les mesures d'adsorption à l'argon 87 K.

3.3.2.2 Limitations de l'argon à 87 K

Malgré tous les avantages que présente l'argon pour la caractérisation des solides poreux, son utilisation trouve également des limitations. Sur la Figure 3-9, sont représentées les isothermes à l'argon à 87 K des zéolithes 5A et 4A. Ces courbes montrent que l'argon n'est pas capable de pénétrer dans les pores de la zéolithe 4A dans ces conditions, ce qui conforte l'information trouvée dans la littérature qui affirme que l'argon n'est pas adapté pour caractériser des matériaux avec une taille de pore inférieure à $4,5\text{Å}$ (Lowell et al., 2010), (Thommes et al., 2015). Suite à ces observations, la zéolithe 4A peut être uniquement caractérisée par adsorption du CO_2 à 273K ou bien par adsorption de vapeur d'eau.

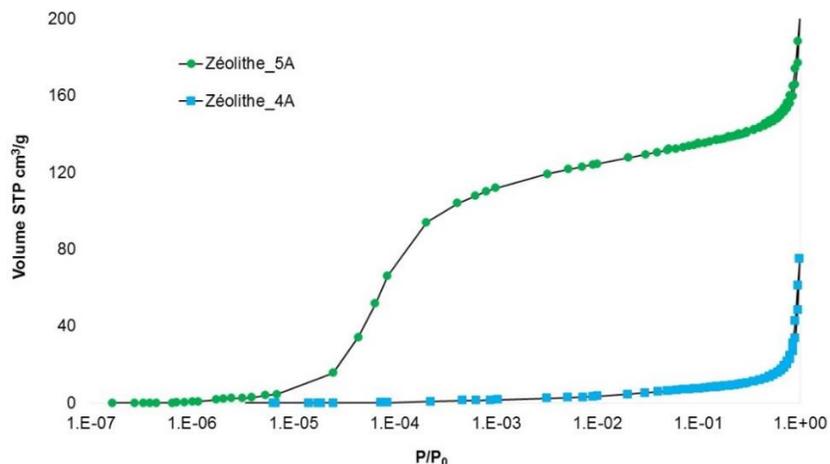


Figure 3-9. Isothermes à l'Argon 87K sur les zéolithes 5A et 4A.

3.3.2.3 Caractérisation des différentes zéolithes sous forme de poudre

Les isothermes d'adsorption - désorption à l'argon à 87 K sur les différentes zéolithes sous forme de poudre sont illustrées sur la Figure 3-10. Bien que les zéolithes 13X et 5A se composent de fenêtres et de cages de différentes tailles, un mécanisme de remplissage à deux étapes n'est pas observé. La partie à basse pression présente une légère pente qui peut être interprétée comme l'adsorption des molécules d'argon autour des fenêtres. Pour les pressions supérieures, une pente beaucoup plus raide représente le remplissage du reste de la structure poreuse.

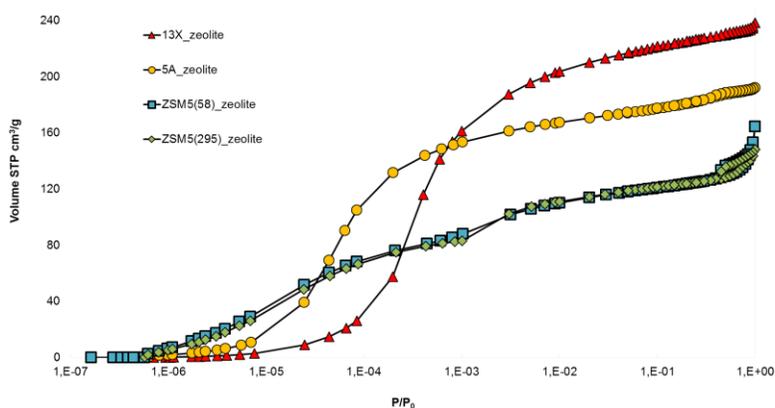


Figure 3-10. Isothermes d'argon 87K sur les différentes zéolithes sélectionnées dans cette étude.

Les pressions relatives de remplissage de pores plus élevées indiquent une taille de pore plus large dans le cas de la zéolithe 13X. De la même façon, la capacité d'adsorption plus élevée de la zéolithe

13X suggère un volume poreux plus élevé. L'isotherme de l'argon sur les zéolithes ZSM5 montre une augmentation régulière de la quantité adsorbée, typique des structures contenant des canaux. Le chevauchement des isothermes des zéolithes ZSM5 avec un ratio Si/Al très différent confirme que la molécule d'argon n'est pas sensible aux différences sur les propriétés chimiques de surface (nombre des cations) (Thommes et al., 2012). Il faut remarquer qu'un changement de pente est observé à des pressions relatives voisines de 10^{-3} . Ce phénomène n'est pas totalement compris aujourd'hui et a été attribué soit à une transition de la phase zéolitique (orthorhombique à monocyclique) soit à une transition de la phase adsorbée (d'un état désordonné (type liquide) à un état plus ordonné (type solide)) (Llewellyn et al., 1993).

La distribution en tailles de pore (PSD) de chaque échantillon, obtenue par application des modèles NLDFT disponibles dans le logiciel de l'Autosorb pour l'adsorption d'argon à 87K sur les zéolithes, est présentée sur la Figure 3-11. Le modèle « pores sphériques (< 2 nm)/cylindriques (>2 nm) » a été appliqué aux zéolithes 13X et 5A et celui des pores cylindriques aux zéolithes ZSM5. La taille de pore obtenue dans le cas des zéolithes ZSM5 coïncide avec la taille de pore théorique de 5,2 Å. En outre, la taille de pore additionnelle qui apparaît à 9 Å n'est pas une taille de pore réelle mais est liée à l'éventuelle transition de phase citée précédemment. Du fait du remplissage continu des fenêtres et des cages des zéolithes 13X et 5A, la PSD obtenue est centrée sur une taille de pore intermédiaire entre celle des fenêtres et des cages. Ainsi, la taille de pore calculée est respectivement de 10 Å et 8 Å pour les zéolithes 13X et 5A.

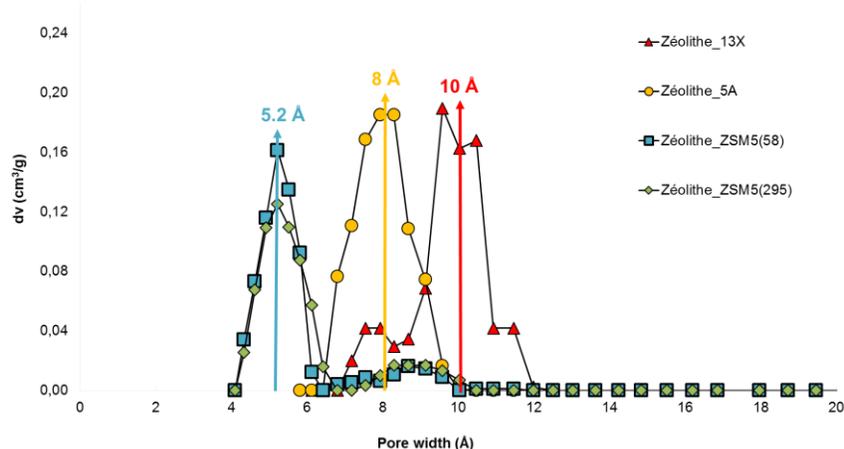


Figure 3-11. Distribution de tailles de pore des différentes zéolithes.

Sur la Figure 3-12 la comparaison entre l'isotherme prédite par le modèle NLDFT et l'isotherme expérimentale est illustrée pour chacune des zéolithes. Dans tous les cas, les modèles NLDFT donnent des représentations très fidèles des isothermes d'adsorption expérimentales. L'isotherme d'adsorption de la zéolithe ZSM5(58) n'est pas représentée sur le graphe pour une question de visibilité, mais l'ajustement est similaire à celui de la zéolithe ZSM5 (295).

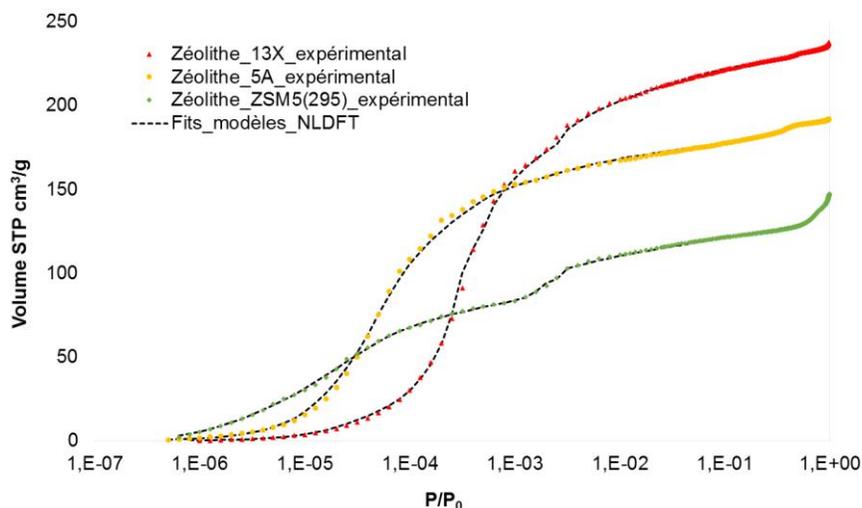


Figure 3-12. Comparaison entre l'isotherme obtenue par la théorie NLDFT et l'isotherme expérimentale.

Le volume de pore calculé par les modèles NLDFT ainsi que la surface BET obtenue d'après la procédure définie par Rouquerol *et al.* (2007) sont présentés dans Tableau 3-1.

Tableau 3-1. Propriétés texturales des différentes zéolithes déterminées avec l'argon à 87 K.

	Zéolithe 13X	Zéolithe 5A	Zéolithe ZSM-5 (58)	Zéolithe ZSM-5 (295)
Taille de pore (Å)	10	8	5,2	5,2
V _p (cm³/g)	(NLDFT) 0,37	0,35	0,22	0,21
S _{BET} (m²/g)	799	641	434	435

3.3.3 Impact de la mise en forme de l'adsorbant sur l'adsorption du CO₂

Dans cette partie, l'impact de la mise en forme sur les propriétés des adsorbants et sur l'adsorption du CO₂ est investiguée par couplage des tests de porosimétrie gaz à l'argon à 87 K et au CO₂ à 273 K sur les différentes zéolithes mises en forme. Les zéolithes 13X, 5A et 4A ont été caractérisées pour deux morphologies différentes : (i) poudre pure de zéolithe et (ii) granulés composés de la poudre pure de zéolithe et d'un liant utilisé pendant le processus de fabrication (voir chapitre 2

de la thèse) dont la teneur et la nature sont inconnues. Les résultats ont été complétés avec des analyses de Diffraction de Rayons X (DRX), de spectroscopie IR et ICP-AES (Spectrométrie d'émission atomique) réalisées en collaboration avec le centre de Géosciences de Mines ParisTech et l'équipe IC2MP de l'Université de Poitiers. Les échantillons utilisés sont ceux détaillés à la fin du chapitre 2 de ce document. En outre, un nouvel échantillon 5A sous forme de billes disponible au PERL a été rajouté pour cette partie de l'étude. Cet échantillon est nommé ici zéolithe_5A_billes. Le reste des échantillons est identifié avec le nom du fournisseur.

3.3.3.1 Isothermes d'adsorption – désorption à l'argon 87 K : comparaison des échantillons sous forme de poudre et mis en forme

La Figure 3-13 compare les isothermes d'adsorption – désorption (réversibles) de l'argon à 87 K sur les zéolithes 13X et 5A dans tout l'intervalle de pressions relatives. En ce qui concerne les zéolithes 13X et 5A, un écart respectivement de 22 – 24 wt% (pourcentage en masse) et de 24-28 wt% est observé entre les volumes poreux de la poudre et des adsorbants mis en forme.

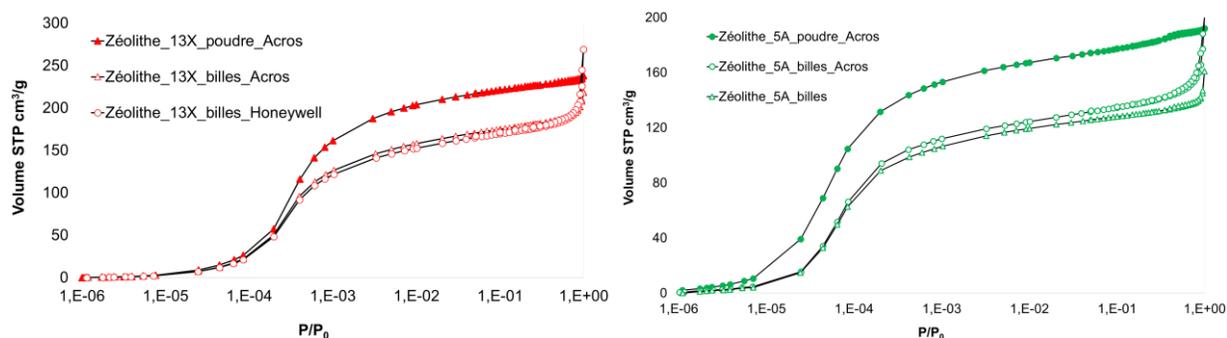


Figure 3-13. Isothermes adsorption – désorption de l'argon à 87 K sur les différents échantillons zéolitiques : zéolithe 13X (gauche) et zéolithe 5A (droite).

La distribution en tailles de pore obtenue en appliquant les modèles NLDFT cités précédemment dans ce chapitre lors de l'analyse des isothermes correspondantes aux adsorbants sous forme de poudre, et la surface BET calculée d'après la procédure proposée par Rouquerol *et al.* (2007) sont montrés sur la Figure 3-14 et dans le Tableau 3-2.

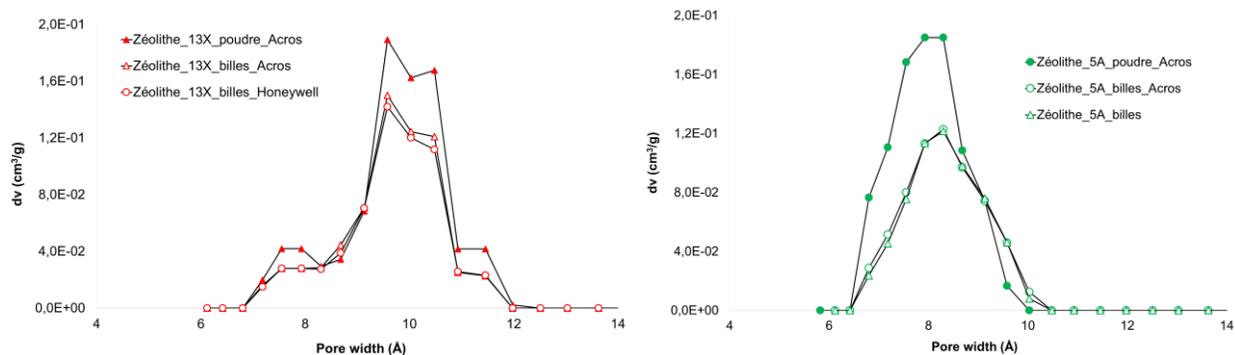


Figure 3-14. Distribution en tailles de pore des différents échantillons zéolitiques : zéolithe 13X (gauche) et zéolithe 5A (droite).

Tableau 3-2. Surface BET et volume microporeux des différents échantillons zéolitiques.

Echantillon	Zéolithe 13X			Zéolithe 5A		
	Poudre Acros	Billes Acros	Billes Honeywell	Poudre Acros	Billes Acros	Billes
S_{BET} (m ² /g)	799	624	607	641	482	461
V_p (NLDFT) (cm ³ /g)	0.37	0.28	0.28	0.35	0.25	0.23

La quantité adsorbée, le volume poreux et la surface BET sont mesurés sur la base d'une masse d'échantillon sec. De ce fait, la différence observée sur la Figure 3-13 et dans le Tableau 3-2 entre les poudres et les granulés/pellets peut être attribuée à la présence du liant contenu dans les adsorbants mis en forme. La teneur de ce liant peut varier en fonction du fournisseur. La différence observée pour les surfaces BET et pour les volumes poreux entre les échantillons en poudre et mis en forme est la même, ce qui prouve que la mise en forme de l'adsorbant n'affecte pas la porosité des échantillons (pas de blocage des pores). De cette façon, la teneur en liant peut être estimée à 22-24 wt% pour les zéolithes 13X et à 24 – 28 wt% pour les zéolithes 5A. Ces résultats sont en très bon accord avec l'information disponible dans la littérature (Gleichmann et al., 2016 ; Bingre et al., 2018 ; Pfenninger, 1999). Enfin, l'augmentation rapide de la quantité adsorbée d'argon lorsque la pression relative s'approche de 1, indique que la fabrication des adsorbants mis en forme donne lieu à un certain degré de méso et/ou macroporosité interparticulaire.

La distribution en tailles de pore est identique entre la poudre et les adsorbants mis en forme. De plus, les PSD des échantillons mis en forme se superposent, ce qui montre que le volume poreux de ces échantillons est très similaire. D'après la porosimétrie gaz, il est cohérent de dire que le

processus de mise en forme ne modifie pas la structure de la zéolithe mais que cela impacte la surface et le volume microporeux disponible par unité de masse du fait de la présence du liant.

3.3.3.2 Isothermes d'adsorption – désorption du CO₂ à 273 K : comparaison des échantillons sous forme de poudre et mis en forme

La Figure 3-15 montre les isothermes d'adsorption-désorption du CO₂ à 273 K obtenues pour tous les échantillons zéolitiques. Toutes les mesures ont été réalisées jusqu'à la pression atmosphérique (pression relative de CO₂ égale à $3 \cdot 10^{-2}$).

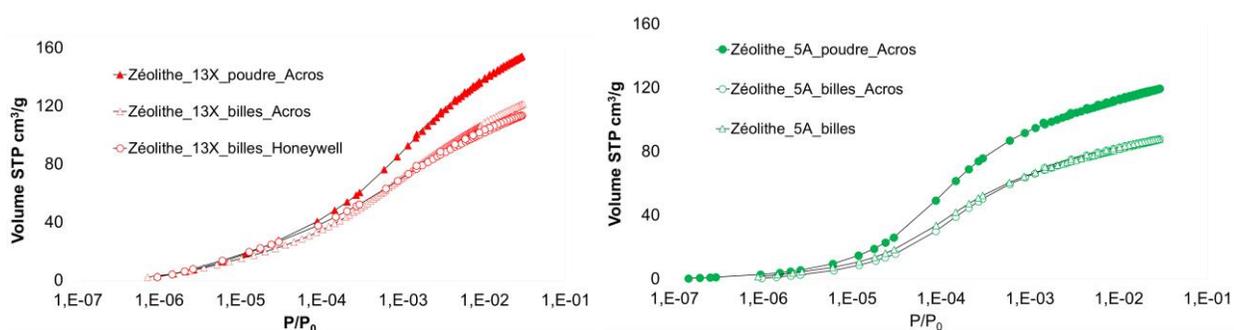


Figure 3-15. Isothermes d'adsorption – désorption du CO₂ à 273 K sur les différents échantillons zéolitiques : Zéolithe 13X (gauche) et Zéolithe 5A (droite).

Les isothermes du CO₂ à 273 K permettent d'évaluer si la différence entre les poudres et les adsorbants mis en forme observée à partir des isothermes à l'argon est retrouvée ou si la mise en forme a un impact sur l'adsorption du CO₂. De plus, comme évoqué plus tôt dans ce chapitre, dans le cas de certains matériaux comme la zéolithe 4A, l'adsorption du CO₂ est la seule possibilité d'évaluer les informations structurales clés par utilisation de la porosimétrie gaz. En ce qui concerne les isothermes d'adsorption-désorption sur les zéolithes 13X et 5A présentées sur la Figure 3-15, la différence sur la quantité adsorbée observée est d'environ 22 – 24 wt% pour les échantillons de zéolithe 13X et d'environ 24 – 28 wt% pour les échantillons de zéolithe 5A. Ainsi, il peut être conclu qu'à partir des expériences à l'argon 87 K et au CO₂ 273 K, la mise en forme ne semble pas avoir une influence significative sur l'adsorption du CO₂ (indépendamment des effets de diffusion).

Dans le cas de la zéolithe 4A (Figure 3-16), l'isotherme du CO₂ à 273 K est réversible dans le cas de l'échantillon poudre mais irréversible en ce qui concerne l'échantillon mis en forme (sur la Figure 3-16, l'adsorption et la désorption ont été représentées avec des symboles différents afin de remarquer ce phénomène). Ce fait suggère que le liant utilisé pour la mise en forme interagit fortement avec les molécules de CO₂. De plus, la quantité adsorbée du CO₂ est décalée vers des pressions relatives plus élevées, ce qui signifie que le liant a un impact sur la pression de remplissage des pores et donc sur la PSD. Afin d'évaluer d'un point de vue qualitatif l'effet du liant, les PSD issues de ces isothermes de CO₂ ont été calculées par application d'un modèle NLDFT représentatif de l'adsorption du CO₂ sur un charbon (du fait de la non disponibilité des modèles NLDFT adaptés à l'adsorption du CO₂ sur les zéolithes). A partir de la Figure 3-16, il peut être conclu que le liant utilisé pour la mise en forme de cette zéolithe bloque une partie de la microporosité et induit une taille de pore additionnelle, ce qui se traduit par un décalage sur la pression de remplissage de pores.

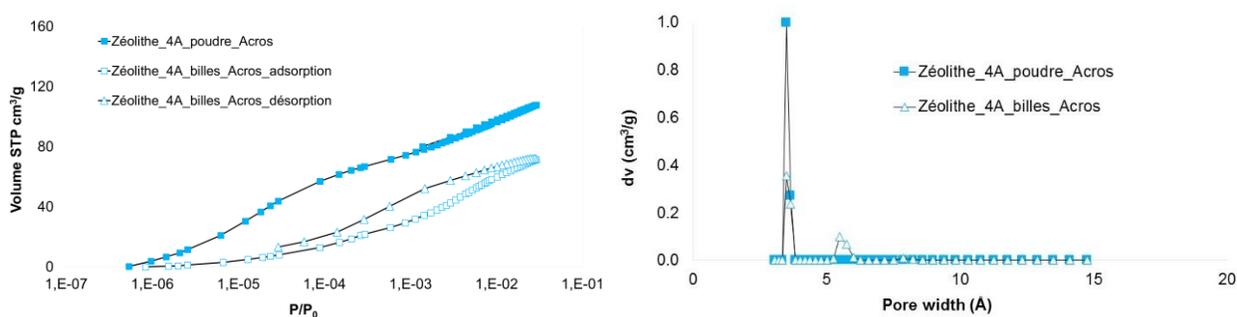


Figure 3-16. Isothermes d'adsorption – désorption du CO₂ à 273 K sur les échantillons de zéolithe 4A (gauche) et distribution en tailles de pore obtenue avec un modèle NLDFT CO₂ – charbon actif.

Avec l'objectif de vérifier si l'irréversibilité de l'isotherme d'adsorption du CO₂ sur l'échantillon mis en forme est due aux conditions de prétraitement, trois isothermes ont été mesurées après une étape de prétraitement à trois températures différentes (523 K, 593 K et 723 K) sous vide secondaire. Ces résultats sont montrés sur la Figure 3-17 et confirment qu'une étape de prétraitement incomplète n'est pas la cause de cette irréversibilité. De plus, une augmentation de la température ne semble pas influencer l'irréversibilité de l'isotherme. Afin d'essayer de comprendre ces différences, des analyses complémentaires (DRX, IR et ICP-AES) ont été effectuées.

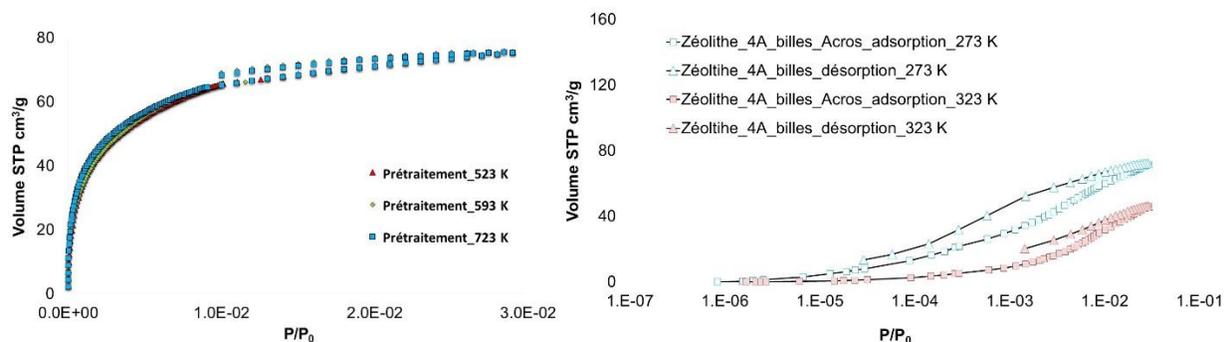
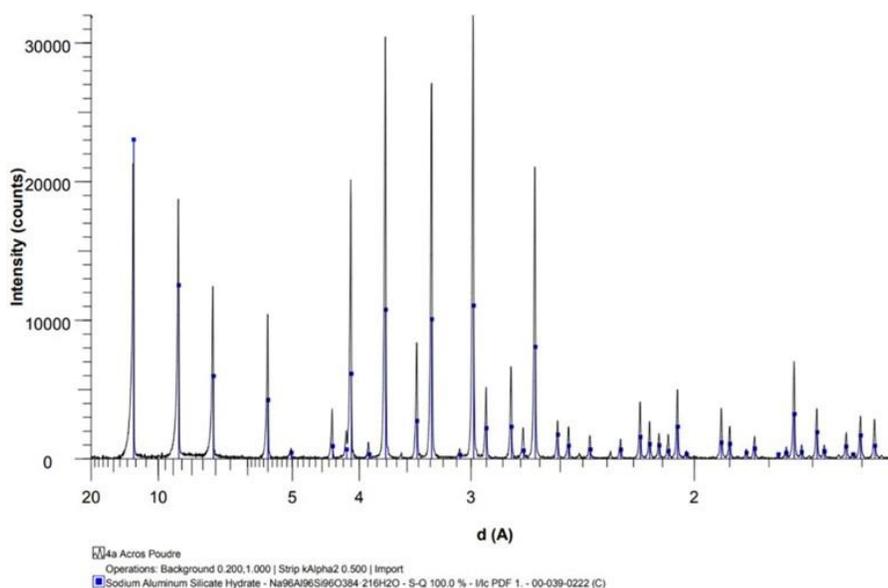


Figure 3-17. Isothermes d'adsorption-désorption du CO₂ sur la zéolithe 4A mis en forme : après trois étapes de prétraitement à différentes températures (gauche) et à deux températures différentes (droite).

3.3.3.3 Analyse DRX

Les diffractogrammes RX sur les différents échantillons ont été mesurés avec un appareil PANalytical X'Pert équipé d'une radiation Cu et un détecteur X'celerator. Les analyses ont été réalisées sur des échantillons secs homogénéisés et orientés de manière aléatoire en balayant un intervalle angulaire compris entre 2 et 60 ° en 2θ. Les résultats ont été interprétés avec le logiciel EVA qui contient la base de données ICDD (International Center for Diffraction Data) PDF2 pour l'identification des phases minérales. Les diffractogrammes obtenus permettent d'identifier tous les pics caractéristiques des phases LTA et FAU. La Figure 3-18 montre les diffractogrammes des échantillons 4A. Ceux des zéolithes 13X et 5A sont regroupés dans l'Annexe A3.



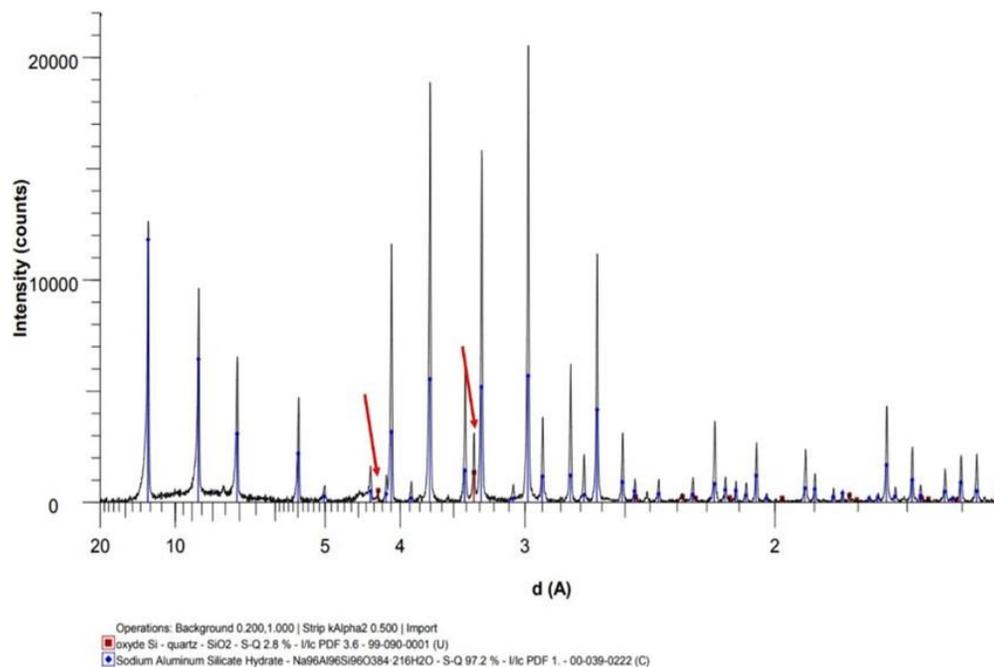


Figure 3-18. Comparaison des diffractogrammes RX des zéolithes 4A : échantillon sous forme de poudre (haut) et échantillon mis en forme (bas)

A partir des diffractogrammes montrés sur la Figure 3-18, des pics additionnels qui appartiennent à une phase SiO_2 identifiée comme du quartz sont observés dans le cas de l'échantillon mis en forme. Il y a deux explications possibles pour expliquer la présence de ces pics : soit il reste dans les pores du SiO_2 résiduel provenant de l'étape de synthèse, soit le liant contient du quartz. Dans le premier cas, les échantillons en poudre devraient en contenir aussi, donc la deuxième hypothèse semble la plus cohérente. D'après les résultats obtenus, le quartz identifié uniquement sur l'échantillon mis en forme pourrait faire partie du liant, probablement associé à d'autres composés qui n'ont pas été détectés avec cette technique. Aucune autre différence n'a pas été constatée entre les diffractogrammes de la poudre et de l'échantillon contenant le liant.

3.3.3.4 Spectroscopie IR

Les spectres infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont été mesurés en mode transmission à une résolution de 4 cm^{-1} , dans la plage de 4000 à 400 cm^{-1} , à l'aide d'un spectromètre Magna-IR 7600 Nicolet équipé d'une source EverGlo, d'un séparateur de faisceau KBr et d'un convertisseur DTGS-KBr. Les spectres ont été mesurés à partir de granulés pressés de KBr séchés pendant une

nuit à 110 °C pour éliminer l'eau adsorbée. Les pellets ont été préparés en mélangeant 100 mg de KBr avec 0,5 mg (faible concentration) ou 1 mg (haute concentration) d'échantillon en poudre (concentration élevée). La faible concentration de l'échantillon permet d'éviter la sursaturation dans les régions à forte absorption de silicate entre 1000-1100 cm^{-1} et 400-550 cm^{-1} , tandis que la haute concentration permet une résolution plus élevée des petites bandes. Les soustractions spectrales ont été effectuées avec le logiciel Omnic. Les spectres FTIR ont également été mesurés en mode de spectroscopie infrarouge à réflexion diffuse (DRIFTS) avec un spectromètre Agilent 4100 ExoScan. Ce spectromètre FTIR équipé d'une sonde de réflectance externe permet de mesurer les spectres de réflectance diffuse de poudres ainsi que des billes sphériques sans aucune préparation spécifique. Dans les DRIFTS, au contact de l'échantillon, la lumière infrarouge traverse la surface de l'échantillon avant d'être réfléchi de l'échantillon vers le détecteur du spectromètre. Même si les distorsions dues aux artefacts de réflectance spéculaire ne peuvent pas être exclus, des comparaisons spectrales qualitatives peuvent être effectuées. Le fond a été réalisé sur une plaquette de silicium de référence, le temps d'acquisition était de 30 s et la résolution de 4 cm^{-1} . Les spectres FTIR en mode transmission de la zéolithe 4A sous les deux morphologies sont présentés sur la Figure 3-19.

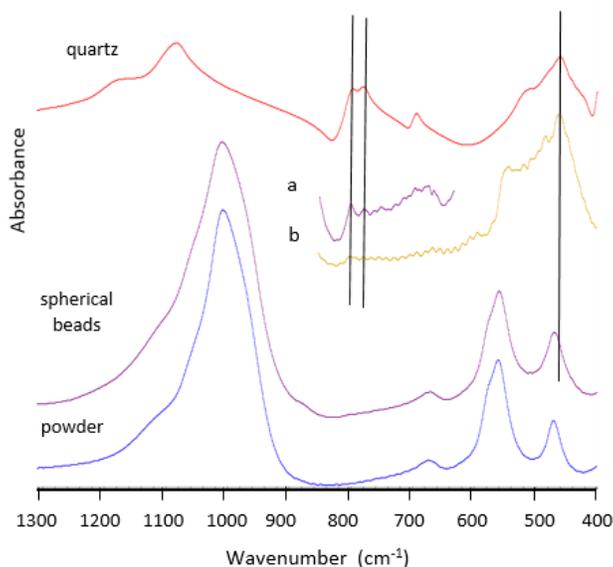


Figure 3-19. Spectres FTIR en mode transmission des échantillons 4A (échantillons à basse concentration) et résultats de la soustraction des spectres : a (échantillons concentrés), b (échantillons à basse concentration) et comparaison avec le spectre du quartz.

La soustraction du spectre (échantillon mis en forme moins poudre) met en évidence la présence de quartz, ce qui confirme les résultats de l'analyse DRX. En effet, les deux pics caractéristiques du quartz à 800 et 780 cm^{-1} sont clairement observés après soustraction du spectre obtenu avec des pellets de KBr préparés avec une haute concentration d'échantillon (spectre soustrait *a* dans la Figure 3-19). Le spectre obtenu après soustraction à partir des échantillons à basse concentration est également compatible avec la présence du quartz, avec une bande caractéristique complémentaire à 460 cm^{-1} (spectre soustrait *b* dans la Figure 3-19).

La Figure 3-20 montre les spectres IR en mode DRIFT. Ces spectres révèlent un réseau de silicate hydraté pour toutes les zéolithes. Pour tous les échantillons, une bande à 3740 cm^{-1} , présente dans le cas des adsorbants mis en forme mais pas dans les poudres, indique la présence de sites protonés en surface.

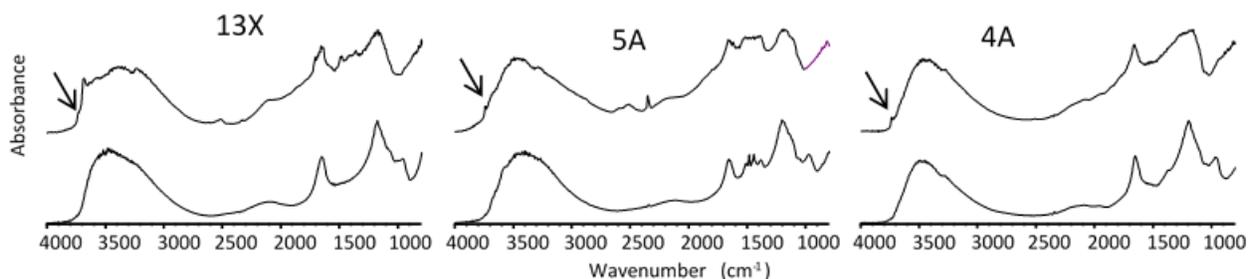


Figure 3-20. Comparaison entre le spectre DRIFT des différentes zéolithes (13X, 5A et 4A) sous forme de poudre (bas) et mises en forme (haut).

3.3.3.5 Analyse ICP-AES

La composition chimique des échantillons zéolitiques 4A obtenue par des analyses ICP-AES confirme les résultats obtenus par les autres techniques. En effet, la composition chimique de la poudre correspond à celle attendue d'une zéolithe LTA, avec des ratios Si/Al et Na/Al proches de l'unité. L'échantillon mis en forme présente des quantités plus élevées de silicium et sodium comme cela peut être observé à partir des valeurs des ratios Si/Al et Na/Al dans le Tableau 3-3. La présence des traces de calcium dans l'échantillon indique que les billes n'ont pas été fabriquées à partir de la poudre étudiée ici. La teneur plus élevée en silicium de l'échantillon mis en forme est cohérente avec la détection du pic de quartz à partir des techniques DRX et DRIFT.

Tableau 3-3. Résultats des analyses ICP AES pour les échantillons de zéolithe 4A.

Echantillon	Al (396.152 nm)		Na (396.152 nm)		Si (396.152 nm)		Ca (396.152 nm)		Ratio Si/Al molaire	Ratio Na/Al molaire
	% masse	%RSD								
4A_poudre	9.38	0.54	6.99	0.81	15.8	1.03	0.29	0.98	1.6	0.9
4A_billes	5.56	3.14	11.4	0.60	17.2	0.58	-	-	3	2.4

3.4 CONCLUSIONS DU CHAPITRE

Les différentes zéolithes sélectionnées pour cette étude ont été caractérisées à l'argon à 87 K sous forme de poudre dans un premier temps. La structure de la zéolithe 4A ne peut pas être analysée du fait des limitations des analyses à l'argon. L'application des modèles NLDFT représentatifs de l'adsorption d'argon sur les structures considérées permet d'obtenir la PSD et le volume poreux tandis que la surface BET a été calculée par la procédure implantée dans l'appareil. Le volume poreux et la surface BET suivent l'ordre 13X > 5A > ZSM5(58) > ZSM5(295). Dans un second temps, un protocole de contrôle basé sur la porosimétrie gaz a été proposé pour évaluer l'impact de la mise en forme des différentes zéolithes sur l'adsorption du CO₂. Le protocole consiste en une combinaison des tests à l'argon et au CO₂ à 87 et 273 K respectivement. Les résultats montrent que le liant présent dans les zéolithes 13X et 5A n'interagit pas avec le CO₂ et que sa teneur est d'environ 25 %wt. Cependant, les billes de zéolithe 4A contiennent un liant qui a un effet significatif sur l'adsorption de CO₂. Cet effet se manifeste par un déplacement des pressions relatives de remplissage des pores de CO₂ et par l'irréversibilité de l'isotherme d'adsorption. L'irréversibilité ne semble pas être sensible à la température de prétraitement (entre 523 K et 723 K) ni à la température d'opération (entre 273 K et 323 K). Les résultats ont été comparés à d'autres techniques expérimentales telles que la DRX, la spectroscopie IR et des analyses ICP-AES. Il a été démontré que la combinaison de ces techniques analytiques classiques ne permet pas d'identifier pleinement la nature du liant (ce qui n'était pas l'objectif de ce travail). Des investigations supplémentaires sont nécessaires à cette fin. De manière générale, les résultats globaux sont très cohérents et les différences observées entre les poudres et les échantillons mis en forme valident le protocole de contrôle proposé dans ce travail.

REFERENCES

- Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., 1951. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society* 73, 373–380. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>
- Broekhoff, J.C.P., de Boer, J.H., 1967. . *J. Catal* 9.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* 60, 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Cheng, L.S., Yang, R.T., 1995. Predicting isotherms in micropores for different molecules and temperatures from a known isotherm by improved Horvath-Kawazoe equations. *Adsorption* 1, 187–196. <https://doi.org/10.1007/BF00704222>
- Dubinín, M.M., Astakhov, V.A., 1971. Description of Adsorption Equilibria of Vapors on Zeolites over Wide Ranges of Temperature and Pressure, in: Flanigen, E.M., Sand, L.B. (Eds.), *Molecular Sieve Zeolites-II*. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, D. C., pp. 69–85. <https://doi.org/10.1021/ba-1971-0102.ch044>
- Dubinín, M.M., Raduskevich, L.V., 1947. Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal. *Prod.Acad.Sci. USSR* 55.
- Gleichmann, K., Unger, B., Brandt, A., 2016. Industrial Zeolite Molecular Sieves, in: Belviso, C. (Ed.), *Zeolites - Useful Minerals*. InTech. <https://doi.org/10.5772/63442>
- Horváth, G., Kawazoe, K., 1983. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 16, 470–475. <https://doi.org/10.1252/jcej.16.470>
- Latoskie, christian, E.Gubbins, keith, Quirke, N., 1993. Pore size distribution analysis of microporous carbons: a density functional theory approach. *J. Phys. Chem* 97, 4786–4796.
- Llewellyn, P.L., Coulomb, J.P., Grillet, Y., Patarin, J., Lauter, H., Reichert, H., Rouquerol, J., 1993. Adsorption by MFI-type zeolites examined by isothermal microcalorimetry and neutron diffraction. 1. Argon, krypton, and methane. *Langmuir* 9, 1846–1851.
- Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., Thommes, M., 2010. Characterization of porous solids and powders : surface area, pore size and density, in: *Particle Technologies*. Springer.
- Morel, P.-Y., 2016. Généralités sur les surfaces Systèmes moléculaires organisés [WWW Document]. <https://slideplayer.fr/slide/10244992/>. URL (accessed 1.10.19).

- Neimark, A.V., 1995. The Method of Indeterminate Lagrange Multipliers in Nonlocal Density Functional Theory. *Langmuir* 11, 4183–4184. <https://doi.org/10.1021/la00010a090>
- Neimark, A.V., Ravikovitch, P.I., Grün, M., Schüth, F., Unger, K.K., 1998. Pore Size Analysis of MCM-41 Type Adsorbents by Means of Nitrogen and Argon Adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science* 207, 159–169. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5748>
- Pfenninger, A., 1999. *Manufacture and Use of Zeolites for Adsorption Processes*, in: *Molecular Sieves*. Springer.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Lewellyn, P., Maurin, G., King, K.S.W., 2013. *Adsorption by powders and porous solids : principles, methodology and applications (2nd edition)*. Elsevier.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Beurrois, I., Lewellyn, P., Denoyel, R., 2017. *Texture des matériaux divisés - Aire spécifique des matériaux pulvérulents ou nanoporeux*.
- Rouquerol, J., Llewellyn, P., Rouquerol, F., 2007. Is the bet equation applicable to microporous adsorbents?, in: *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, pp. 49–56. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80008-5)
- Saito, A., Foley, H.C., 1991. Curvature and parametric sensitivity in models for adsorption in micropores. *AIChE Journal* 37, 429–436. <https://doi.org/10.1002/aic.690370312>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., 2015. *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. *Pure and Applied Chemistry* 87. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Thommes, M., Mitchell, S., Pérez-Ramírez, J., 2012. Surface and Pore Structure Assessment of Hierarchical MFI Zeolites by Advanced Water and Argon Sorption Studies. *The Journal of Physical Chemistry C* 116, 18816–18823. <https://doi.org/10.1021/jp3051214>
- Thomson, W., 1871. LX. *On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science 42, 448–452. <https://doi.org/10.1080/14786447108640606>

Chapitre 4

Mesure de l'adsorption des gaz purs et des mélanges et de la chaleur différentielle d'adsorption

Ce chapitre est consacré à la détermination expérimentale de l'adsorption des gaz purs et des mélanges ainsi que de la chaleur différentielle d'adsorption sur chacune des zéolithes sélectionnées. Ces mesures expérimentales fournissent toutes les données nécessaires pour l'évaluation et l'identification des mécanismes d'adsorption ainsi que pour l'élaboration d'un modèle macroscopique représentatif. Dans un premier temps, le programme expérimental défini en accord avec les conditions opératoires des cas d'étude rappelées dans le Tableau 4-1 est présenté. Ensuite la description de chaque technique expérimentale et les résultats obtenus sont détaillés et analysés.

Tableau 4-1. Conditions d'opération typiques des séparations de gaz étudiées.

	Traitement du gaz naturel	Traitement de gaz de combustion
Séparation de gaz	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂
Composition (% mol)	CO ₂ [0 - 50]; CH ₄ [100 - 50]	CO ₂ [0 - 15]; N ₂ [100 - 85]
Température (K)	[263 ; 313]	[293 ; 333]
Pression (bar)	[20 ; 70]	[1 ; 3]

TABLE DES MATIERES - CHAPITRE 4

4.1	PROGRAMME EXPERIMENTAL.....	108
4.2	CONCEPT DES QUANTITES ADSORBEES ABSOLUES ET D'EXCES.....	109
4.3	MESURE DE L'ADSORPTION DES GAZ PURS : COUPLAGE DES TECHNIQUES GRAVIMETRIQUE ET MANOMETRIQUE.....	111
4.3.1	Technique gravimétrique.....	112
4.3.1.1	Description du dispositif et principe de mesure.....	112
4.3.1.2	Mode opératoire.....	115
4.3.1.3	Calcul des incertitudes.....	120
4.3.2	Méthode manométrique.....	121
4.3.3	Résultats obtenus.....	121
4.3.3.1	Exemple de calcul d'incertitudes.....	121
4.3.3.2	Isothermes d'adsorption des gaz purs.....	123
a)	Zéolithe 13X.....	124
b)	Zéolithe 5A.....	124
c)	Zéolithe 4A.....	125
d)	Zéolithe ZSM-5(58).....	125
e)	Zéolithe ZSM-5(295).....	126
4.4	MESURE DE LA CHALEUR DIFFERENTIELLE D'ADSORPTION DES GAZ PURS PAR UN SYSTEME COUPLE MANOMETRIQUE - CALORIMETRIQUE.....	126
4.4.1	Description du dispositif et principe de mesure.....	126
4.4.2	Mode opératoire.....	129
4.4.2.1	Calibration des volumes.....	130
4.4.2.2	Calcul de la quantité adsorbée.....	131
4.4.2.3	Détermination de l'enthalpie différentielle d'adsorption.....	133

4.4.2.4	Calcul des incertitudes	134
4.4.3	Résultats obtenus.....	136
4.4.3.1	Comparaison des isothermes obtenues par les différentes techniques	136
4.4.3.2	Chaleur différentielle d'adsorption	136
a)	Zéolithe 13X	137
b)	Zéolithe 5A	138
4.5	MESURE DE L'EQUILIBRE D'ADSORPTION DES MELANGES BINAIRES PAR UN SYSTEME COUPLE MANOMETRIQUE - GRAVIMETRIQUE.....	138
4.5.1	Description du dispositif et principe de mesure	138
4.5.2	Mode opératoire	141
4.5.2.1	Calibration et vérification des différents volumes.....	144
4.5.2.2	Mise au point du système d'analyse	146
4.5.3	Commentaire sur les incertitudes de mesure	149
4.5.4	Résultats obtenus.....	150
4.5.4.1	Zéolithe 13X	151
4.5.4.2	Zéolithe 5A	151
4.5.4.3	Zéolithe ZSM5(58).....	152
4.6	CONCLUSIONS DU CHAPITRE	154
	REFERENCES	155

4.1 PROGRAMME EXPERIMENTAL

Le Tableau 4-2 montre les domaines de température et pression couverts dans ce travail par chaque technique expérimentale. Ces conditions thermodynamiques correspondent aux conditions opératoires typiques des différentes séparations de gaz considérées dans cette étude, présentées dans le chapitre 2. Du fait des fortes interactions électrostatiques du CO₂ avec les sites cationiques des zéolithes, la quantité adsorbée pour des pressions inférieures à 1 bar est assez conséquente. De ce fait, la manométrie à basse pression et haute résolution a été couplée à la gravimétrie haute pression afin d'obtenir des points expérimentaux représentatifs du mécanisme d'adsorption du CO₂ sur plusieurs décades de pression.

Tableau 4-2. Mesures effectuées avec chacune des techniques expérimentales pour les gaz purs.

Echantillon		Manométrie basse pression et haute résolution		Gravimétrie haute pression		Calorimétrie	
		T(K)	P(bar)	T(K)	P(bar)	T(K)	P(bar)
13X	CO ₂	273-363	0-1	273 - 363	1-20	313 - 383	
	N ₂	----	----	293-363	0-10	313	0 - 9
	CH ₄	----	----	273-363	1-80	313	
5A	CO ₂	253 - 353	0-1	253 - 343	1-20	313 - 383	
	N ₂	----	----	293 - 353	0-10	313	0 - 9
	CH ₄	----	----	253 -343	1-80	313	
ZSM5(58)	CO ₂	273 - 363	0-1	273 - 363	1-20		----
	N ₂	----	----	273-363	0-10		----
	CH ₄	----	----	273-363	1-80		----
4A ZSM5(295)	CO ₂	273 - 363	0-1	273 - 363	1-20		----
	N ₂	----	----	293-363	0-10		----
	CH ₄	----	----	273-363	1-80		----

Le Tableau 4-3 montre les différentes expériences réalisées pour les mélanges de gaz sur les zéolithes 13X, 5A et ZSM5(58). Les conditions de température, pression et composition ont été définies en fonction des cas d'étude et des limitations du dispositif expérimental. Ces mesures visent à valider la prédiction de l'adsorption d'un mélange de gaz à partir des modèles présentés dans le chapitre 5 de cette thèse.

Tableau 4-3. Mesures d'adsorption des mélanges de gaz effectuées sur les différentes zéolithes.

Echantillon	Mélange	Fraction molaire CO ₂	Pression (bar)	Température (°C)
13X	CO ₂ /N ₂	0-1	3,7	40
5A	CO ₂ /N ₂	0-1	4,4	40
	CO ₂ /CH ₄	0-0,15	13,2	10
ZSM(58)	CO ₂ /N ₂	0-1	4,8	40
	CO ₂ /CH ₄	0-0,15	7	10

4.2 CONCEPT DES QUANTITES ADSORBEES ABSOLUES ET D'EXCES

L'introduction des concepts des quantités adsorbées absolues et d'excès est nécessaire pour comprendre les résultats obtenus à partir des dispositifs gravimétriques et manométriques. La Figure 4-1 présente le profil de densité d'un composé adsorbé dans un pore de l'ordre du nanomètre avec les phases *bulk* et adsorbée et leurs densités respectives. Si le pore est suffisamment large, plus on s'éloigne de la paroi, plus la densité diminue pour atteindre celle de la phase *bulk* à une certaine distance de la paroi.

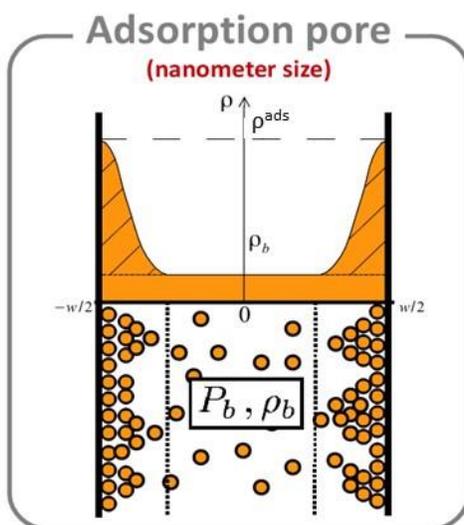


Figure 4-1. Représentation de la quantité d'excès (Perrier, 2015).

Le système peut être analysé comme un système à deux phases où une phase adsorbée coexiste avec une phase *bulk* :

$$n^g = n_{bulk} + n_{ads}^{absolue} \quad (4.1)$$

$$V^g = V_{bulk} + V_{ads} \quad (4.2)$$

où n^g , n_{bulk} et $n_{ads}^{absolue}$ sont respectivement le nombre de moles totales dans la phase *bulk* et dans la phase adsorbée. V^g , V_{bulk} et V_{ads} sont les volumes de chacune des phases. La quantité adsorbée absolue peut être exprimée de la façon suivante :

$$n_{ads}^{absolue} = n^g - n_{bulk} = n^g - \rho^b V_{bulk} \quad (4.3)$$

où ρ^b est la densité de la phase *bulk*. Sans aucune information sur les propriétés de la phase adsorbée, il est impossible de déterminer expérimentalement le volume de gaz dont la densité est égale à celle de la phase *bulk*. De ce fait, les techniques gravimétriques et manométriques ne permettent pas de mesurer la quantité adsorbée absolue dans les solides poreux. Pour surmonter ce problème, le concept de quantité adsorbée d'excès fut introduit par Gibbs, avec l'objectif de décrire la quantité de fluide autour de la surface de l'adsorbant ayant une densité supérieure à celle de la phase *bulk* (Gibbs, 1877).

Ainsi, la quantité adsorbée d'excès obtenue expérimentalement à partir d'un appareil manométrique peut être exprimée de façon simplifiée à partir d'un bilan de matière de la façon suivante :

$$n^\sigma = \underbrace{n^g}_{\text{Quantité de matière avant adsorption}} - \underbrace{\rho^b V^g}_{\text{Quantité de matière finale après adsorption}} \quad (4.4)$$

En combinant cette expression avec les équations 4.1 et 4.2 on obtient :

$$\begin{aligned} n^\sigma &= n_{bulk} + n_{ads}^{absolue} - \rho^b (V_{bulk} + V_{ads}) = n_{ads}^{absolue} - \rho^b V_{ads} \\ &= (\rho^{ads} - \rho^b) V_{ads} \end{aligned} \quad (4.5)$$

où ρ^{ads} est la densité de la phase adsorbée. D'autre part, avec la technique gravimétrique pour laquelle l'adsorbant est introduit dans un système de pesée déterminé, l'effet de la poussée d'Archimède doit être considéré. La masse adsorbée d'excès peut être alors calculée à partir de l'expression suivante :

$$m_r = (m_{ads}^{absolue} + m_{système}) - [(V_{ads} + V_{système})\rho^b] \quad (4.6)$$

où m et V dénotent respectivement la masse et le volume des différents composants du système et de la phase adsorbée et m_r la masse mesurée sur la balance. Du fait de la non connaissance des propriétés de la phase adsorbée, la quantité d'excès est calculée d'après l'équation 4.7 :

$$n^\sigma = m_{ads}^{absolue} - \rho^b V_{ads} = m_r - m_{système} + V_{système}\rho^b \quad (4.7)$$

Cette expression est similaire à celle obtenue par l'équation 4.5 et correspond à la zone rayée dans la Figure 4-1 qui détermine la quantité d'excès mesurée expérimentalement. A des températures et pressions suffisamment faibles, la densité *bulk* est très petite devant la densité du gaz près de la surface ($\rho^b \ll \rho^{ads}$). Ainsi, la quantité mesurée d'excès est équivalente à la quantité absolue. *A contrario*, à des pressions suffisamment élevées, lorsque les pores de l'adsorbant sont saturés et que la densité de la phase *bulk* continue d'augmenter avec la pression, une décroissance de la quantité adsorbée d'excès est observée sur l'isotherme d'adsorption. C'est par exemple le cas des isothermes à haute pression du méthane présentées dans ce chapitre. **Comme règle générale, toutes les quantités adsorbées présentées désormais sont des quantités d'excès.**

4.3 MESURE DE L'ADSORPTION DES GAZ PURS : COUPLAGE DES TECHNIQUES GRAVIMETRIQUE ET MANOMETRIQUE

Les isothermes du CO₂, N₂ et CH₄ obtenues par la méthode gravimétrique ont été mesurées à l'aide d'une balance à suspension magnétique (Rubotherm, Allemagne). D'autre part, les isothermes du CO₂ à basse pression et haute résolution ont été mesurées avec l'Autosorb IQ (Quantachrome, EU). Les montages expérimentaux, ainsi que le mode de fonctionnement et les

différentes étapes nécessaires pour la mesure des isothermes d'adsorption sont présentés dans cette partie.

4.3.1 Technique gravimétrique

4.3.1.1 Description du dispositif et principe de mesure

Le diagramme de flux du pilote utilisé dans cette thèse est présenté dans la Figure 4-2. Cette installation permet de travailler du vide primaire jusqu'à une pression de 150 bar et dans une gamme de températures comprise entre -20 et 400 °C. Le pilote se compose de deux unités : un Système de Dosage de Gaz (SDG) et la Balance à Suspension Magnétique (BSM). La particularité de cet équipement réside dans le fait que, grâce à la suspension magnétique, la partie électronique de la balance n'est pas soumise aux conditions de mesure des isothermes d'adsorption, ce qui permet de travailler dans des conditions de pression et température élevées ainsi que dans des atmosphères corrosives.

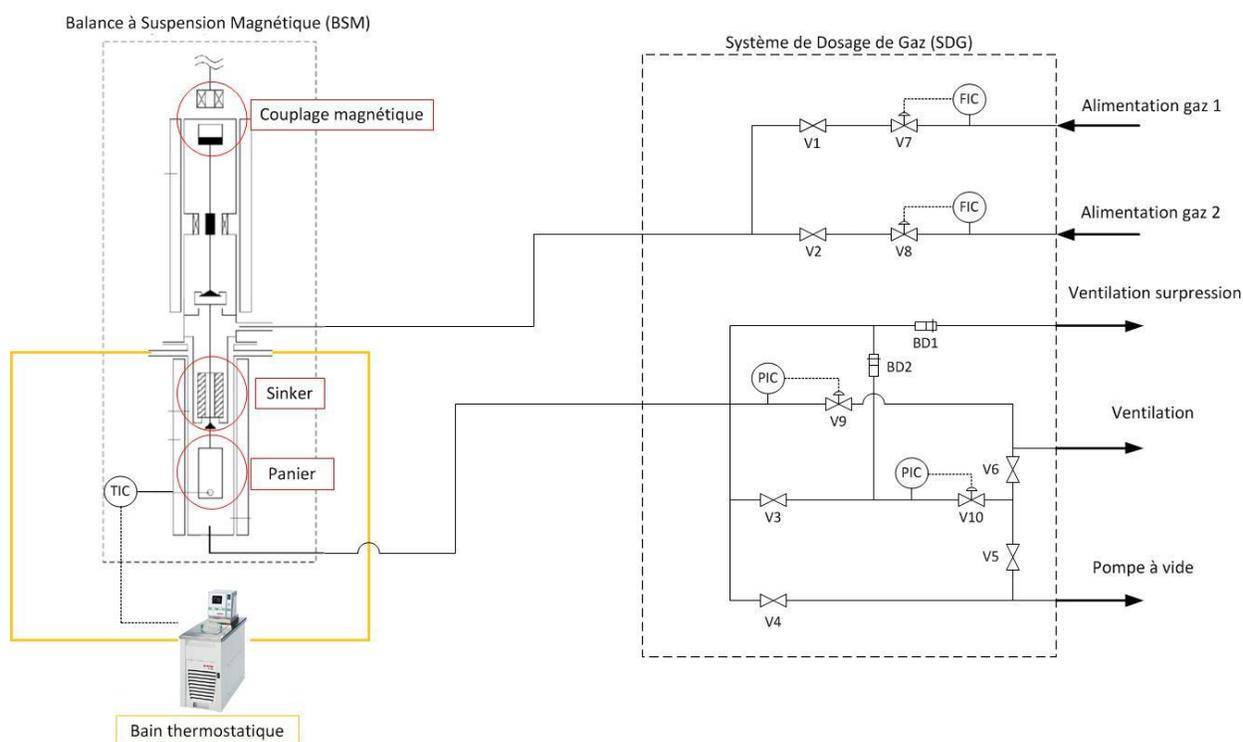


Figure 4-2. Diagramme de flux du pilote Balance à Suspension Magnétique en mode « équilibre gaz pur ».

Sur l'unité de dosage de gaz une partie amont (entrée) et une partie aval (sortie) sont différenciées. La partie amont se compose d'un système de deux débitmètres de gaz qui permet l'alimentation en gaz à chacune des étapes de mesure. La partie aval contient deux régulateurs de pression qui opèrent dans deux plages de valeurs différentes et une sortie vers la pompe à vide. Le système est protégé par la présence de deux disques de rupture.

La partie balance à suspension magnétique se compose d'une chambre de mesure régulée en température par une double enveloppe dans laquelle circule un fluide frigo/caloporteur et d'une microbalance de résolution égale à $10 \mu\text{g}$. Ces deux parties sont connectées grâce à un couplage magnétique. Le couplage magnétique est composé d'un électro-aimant lié à un aimant permanent qui tient en suspension l'assemblage d'une tige, d'un panier où l'adsorbant est introduit et d'un sinker (volume métallique de densité connue) qui permet la mesure de la densité du gaz qui surnage. La suspension magnétique bascule entre trois positions: ZP (*Zero Point*), MP1 (*Measuring Point 1*) et MP2 (*Measuring Point 2*). Dans la position ZP, seule la tige est soulevée. En position MP1, le panier est aussi soulevé et en position MP2 la masse affichée correspond à l'ensemble de la suspension magnétique, sinker inclus. Les différentes positions du couplage magnétique ainsi que le schéma du bilan des forces du système sont illustrés sur la Figure 4-3.

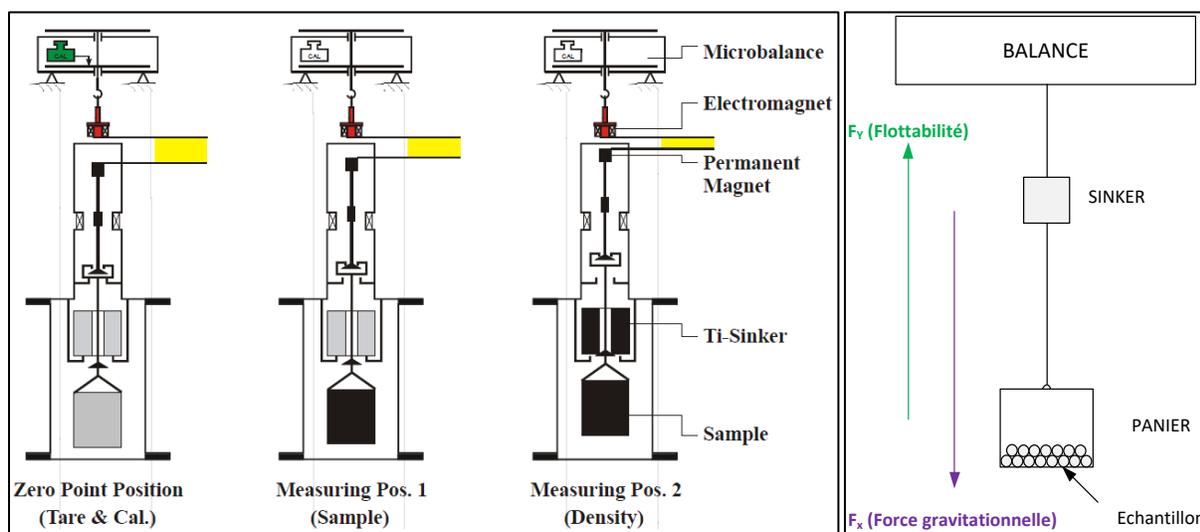


Figure 4-3. Différentes positions du couplage magnétique et bilan de forces du système.

Pour exemple, la flottabilité et la force gravitationnelle correspondant à la position MP2 dans un système contenant un échantillon avec du gaz adsorbé peuvent être calculées de la façon suivante :

$$(Flottabilité) : F_y = [(V_{panier} + V_{ads} + V_{échantillon} + V_{sinker})\rho^b]g \quad (4.8)$$

$$(Force gravitationnelle) : F_x = (m_{panier} + m_{ads}^{absolue} + m_{échantillon} + m_{sinker})g \quad (4.9)$$

où m et V sont respectivement la masse et le volume des différents composants du couplage magnétique et de la phase adsorbée et g la constante gravitationnelle. La force résultante est calculée à partir de la soustraction de la flottabilité à la force gravitationnelle :

$$F_r = (m_{panier} + m_{ads}^{absolue} + m_{échantillon} + m_{sinker})g - [(V_{panier} + V_{ads} + V_{échantillon} + V_{sinker})\rho^b]g \quad (4.10)$$

Sur la position MP1, l'expression est similaire mais sans la masse et le volume du sinker. En raison de la flottabilité, la masse du sinker dépend de la pression et la température du fluide environnant. Cela peut être utilisé pour la détermination de la densité *bulk* du fluide :

$$\rho_i^b = \frac{(m_{sinker} - m_{sinker,i})}{V_{sinker}} \quad (4.11)$$

où V_{sinker} et m_{sinker} sont le volume et la masse du sinker et $m_{sinker,i}$ est la masse du sinker sous l'effet du phénomène de flottabilité correspondant à la pression et la température d'étude. Elle peut être calculée à partir des positions MP1 et MP2 comme suit:

$$m_{sinker,i} = MP2_i - MP1_i \quad (4.12)$$

4.3.1.2 Mode opératoire

Le principe de fonctionnement de la balance à suspension magnétique n'est pas d'enregistrer le poids absolu mais d'enregistrer la différence de poids. Pendant la mesure, les valeurs absolues du poids sont mesurées et soustraites les unes des autres. Avant soustraction, les valeurs absolues sont corrigées par rapport à la dérive de la ligne de base de la balance. Par conséquent, le système bascule sur ZP après un intervalle de temps défini par l'opérateur et calcule une pente entre les valeurs ZP avant et après cet intervalle de temps. L'intervalle de temps généralement admis entre deux points ZP est de 5 minutes. Ainsi entre deux points ZP, la balance bascule entre les positions MP1 et MP2 de façon continue. Ce mode de fonctionnement est illustré sur la Figure 4-4, où les points verts sont les valeurs de ZP, les points bleus sont les valeurs de MP1 et le point rouge la valeur de MP2.

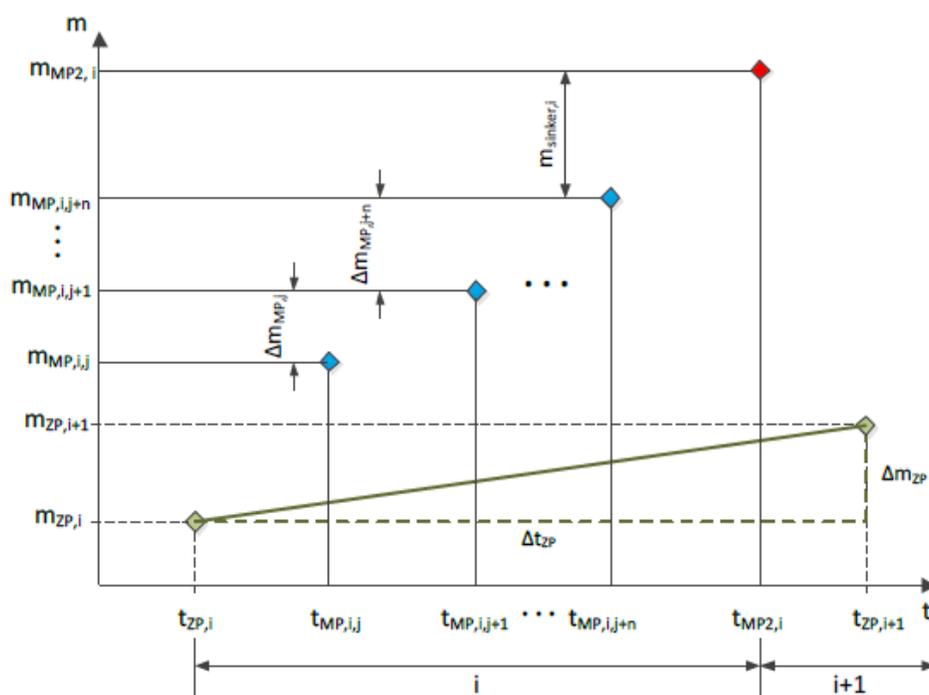


Figure 4-4. Mode fonctionnement de la Balance à Suspension Magnétique (Rubotherm, 2014).

Chaque intervalle de mesure démarre avec la mesure du poids en position ZP. Ce point combiné à la valeur de ZP à la fin d'un intervalle de mesure permet de calculer une pente liée à la dérive de la ligne de base de la balance :

$$\frac{\Delta m_{ZP}}{\Delta t_{ZP}} = \frac{m_{ZP,i+1} - m_{ZP,i}}{t_{ZP,i+1} - t_{ZP,i}} = K \quad (4.13)$$

où Δm_{ZP} et Δt_{ZP} sont respectivement la différence entre deux positions ZP dans l'intervalle de temps donné et l'intervalle de temps considéré. Les valeurs des positions MP sont corrigées comme suit :

$$m_{MP,i,j,corr} = m_{MP,i,j} - (t_{MP,i,j} - t_{ZP,i})K - m_{ZP,i} \quad (4.14)$$

La différence de poids affichée par la balance correspond à la valeur de MP corrigée à laquelle est retranchée la valeur de MP de référence prise au début de la mesure :

$$\Delta m_{MP,i,j+1} = m_{MP,i,j+1,corr} - m_{MP,ref} \quad (4.15)$$

Les différentes étapes nécessaires pour la mesure d'une isotherme d'adsorption nécessitent la réalisation de plusieurs paliers de pression. Pour passer d'un palier de pression à un autre, différents critères sur la stabilité du système sont nécessaires. Ainsi, des valeurs de déviation standard sont fixées sur la pression, la température et la masse. **Les valeurs utilisées pour la réalisation des mesures présentées dans ce chapitre sont respectivement de 0,1 bar, 0,1 °C, et 50 µg.** La procédure en série pour la mesure d'une isotherme d'adsorption est la suivante et est détaillée ci-après: mesure à blanc, prétraitement, flottabilité et enfin, mesure de l'isotherme d'adsorption.

a) Mesure à blanc

L'objectif de cette étape est de déterminer la masse et le volume du panier. Pour cela, plusieurs paliers de pression entre 0 et 40 bar sont appliqués au système (panier sans échantillon) avec de l'hélium. D'autres gaz plus denses comme le CO₂ et l'azote peuvent également être utilisés. L'équation 4.16 ci-dessous représente la masse mesurée en position MP1 pendant l'étape de blanc :

$$m_{MP1,i,corr} = (m_{panier} + m_{ads}^{absolue} + m_{echantillon}) - [(V_{panier} + V_{ads} + V_{echantillon})\rho_i^b] \quad (4.16)$$

La représentation de $m_{MP,i,corr}$ en fonction de la densité du gaz est donc une droite de pente négative. Cette pente est due à l'effet de flottabilité sur le panier vide. La masse et le volume du panier sont ainsi obtenus à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de l'équation 4.16. Dans cette étude, de façon générale, ces mesures ont été réalisées à plusieurs températures au moins trois fois pour chacune des températures avec l'objectif d'évaluer l'incertitude sur la masse et le volume du panier dans toute la gamme de températures. Pour toutes les zéolithes testées dans cette étude, l'incertitude relative sur la masse et le volume du panier dans la plage de températures considérée est voisine de 0,005% et 0,5% respectivement. Comme exemple, la Figure 4-5 montre trois blancs effectués entre 273 et 363 K.

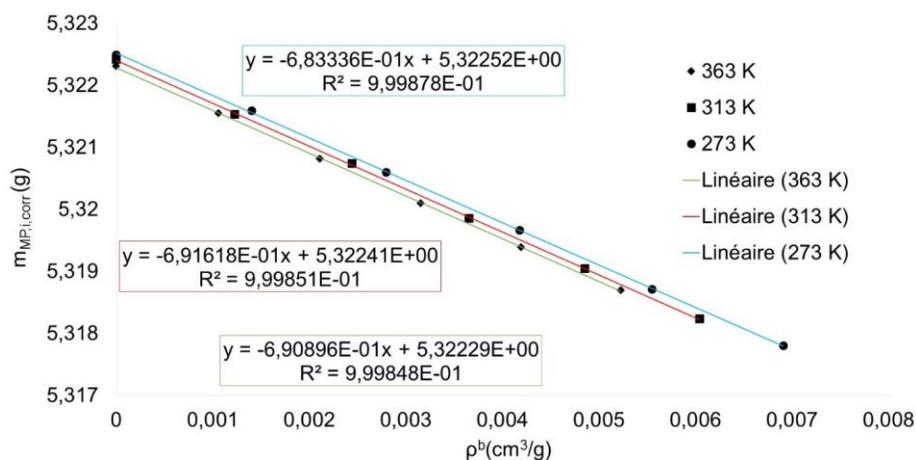


Figure 4-5. Mesures à blanc à plusieurs températures dans le cas de cette étude.

b) Prétraitement

Cette étape est nécessaire afin principalement de retirer l'humidité adsorbée dans les pores de l'échantillon. Pour cela, les mêmes conditions que celles appliquées dans la partie caractérisation ont été considérées (300°C sous vide pendant quelques heures). Le démontage de la double enveloppe autour de la chambre de mesure et le montage d'un chauffage électrique permet

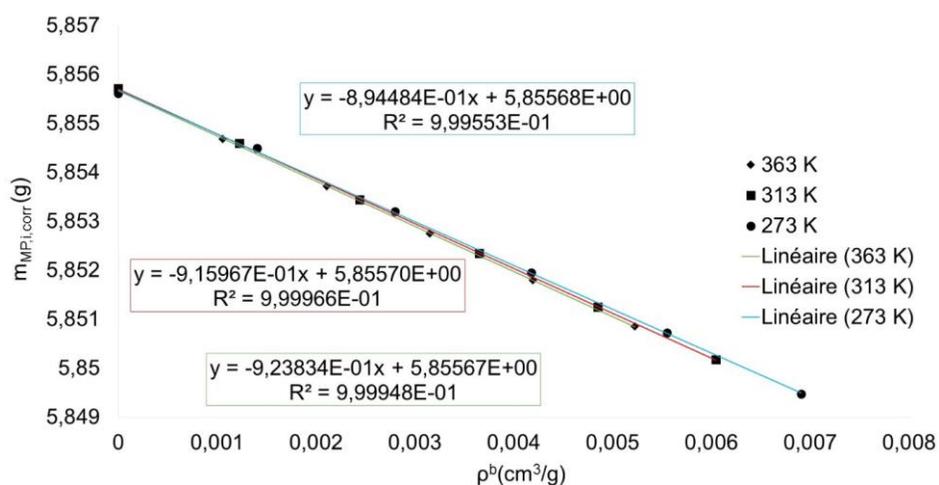
d'atteindre la température souhaitée. Un suivi en continu de la masse d'échantillon permet d'arrêter cette étape quand celle-ci devient stable (pas de perte de masse).

c) Flottabilité

L'objectif est de déterminer la masse et le volume du squelette de l'échantillon. La procédure est identique à celle détaillée pour les mesures à blanc. Puisque c'est un gaz qui ne s'adsorbe pas (ou de façon négligeable), l'hélium est utilisé pour la réalisation de cette étape. L'équation 4.16 se transforme en l'équation 4.17, en considérant que l'hélium n'est pas adsorbé par l'échantillon :

$$m_{MP1,i,corr} = (m_{panier} + m_{ads}^{absolue} + m_{échantillon}) - [(V_{panier} + V_{ads} + V_{échantillon})\rho_i^b] \quad (4.17)$$

La relation de $m_{MP,i,corr}$ avec la densité du gaz est linéaire de pente décroissante. La pente et l'ordonnée à l'origine de la droite correspondent respectivement cette fois au volume et à la masse du « panier + échantillon ». La même procédure que dans le cas des mesures à blanc a été suivie et les incertitudes sur la masse et le volume de l'échantillon sont du même ordre que celles du panier. Comme exemple, la Figure 4-6 montre les résultats des mesures de flottabilité à plusieurs températures entre 273 et 363 K dans le cas de la zéolithe ZSM5(58).



d) Isotherme d'adsorption

L'objectif de cette étape est de déterminer la masse adsorbée en fonction de la pression à une température donnée. La procédure est identique à celle détaillée pour le blanc et la flottabilité, mais en utilisant le gaz dont l'adsorption veut être étudiée. L'équation 4.18 montre l'expression représentative de cette étape en position MP1 :

$$m_{MP1,i,corr} = (m_{panier} + m_{ads}^{absolue} + m_{échantillon}) - [(V_{panier} + V_{ads} + V_{échantillon})\rho_i^b] \quad (4.18)$$

La Figure 4-7 illustre l'évolution de $m_{MP1,i,corr}$ avec la densité du gaz pour différentes isothermes de CO₂ sur la zéolithe ZSM5(58). A partir d'une certaine pression, le phénomène de flottabilité devient plus significatif et la masse affichée en position MP1 décroît.

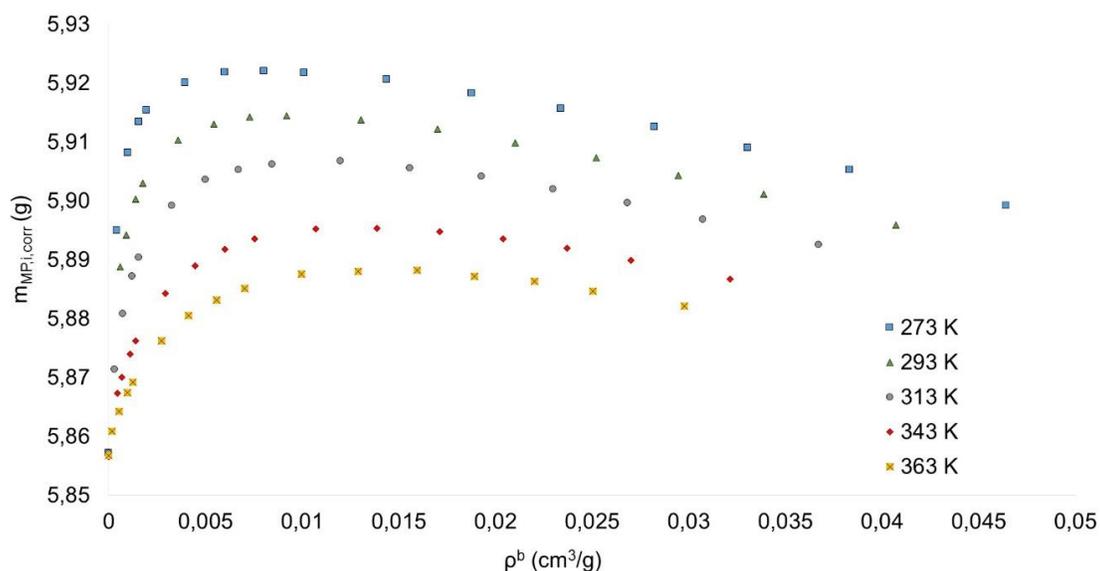


Figure 4-7. Adsorption du CO₂ à plusieurs températures sur la zéolithe ZSM5(58).

A partir de l'expression 4.18, la masse absolue adsorbée peut être calculée avec :

$$m_{ads}^{absolue} = (m_{MP1,i,corr} - m_{panier} - m_{échantillon}) + \rho_i^b (V_{panier} + V_{échantillon} + V_{ads}) \quad (4.19)$$

Comme cité précédemment dans ce chapitre, du fait de la non connaissance de la densité de la phase adsorbée, il est impossible de connaître la quantité adsorbée absolue. De ce fait, le concept de quantité d'excès introduit par Gibbs (Gibbs, 1877) est adopté :

$$m_i^\sigma = m_{ads}^{absolue} - \rho_i^b V_{ads} = (m_{MP1,i,corr} - m_{panier} - m_{\text{échantillon}}) + \rho_i^b (V_{panier} + V_{\text{échantillon}}) \quad (4.20)$$

4.3.1.3 Calcul des incertitudes

Les incertitudes de mesure avec la balance à suspension magnétique ont été évaluées d'après la méthode GUM (Guide to the expression of Uncertainty in Measurement, 2008). Cette méthode liste toutes les variables qui influencent la mesure et les combine à partir du modèle mathématique de la mesure. L'incertitude est alors évaluée en accord avec la loi de propagation des incertitudes et un coefficient multiplicateur déterminé par la loi de probabilité qui indique le niveau de confiance.

Les équations 4.11, 4.12 et 4.20 constituent le modèle de mesure et contiennent les principales variables qui peuvent avoir un impact sur la mesure. L'incertitude type de chacune des variables est évaluée comme indiqué dans le Tableau 4-4.

Tableau 4-4. Incertitudes typiques de chacune des variables.

Variable	Incertitude
m_{MP1}, m_{MP2}	Critère de stabilité de la balance fixé à 50 µg
m_{panier}	Répétabilité des mesures de blanc à plusieurs températures
$m_{\text{échantillon}}$	Répétabilité des mesures de flottabilité à plusieurs températures
V_{panier}	Répétabilité des mesures de blanc à plusieurs températures
$V_{\text{échantillon}}$	Répétabilité des mesures de flottabilité à plusieurs températures
m_{sinker}	Donnée par le fournisseur
V_{sinker}	Donné par le fournisseur

D'après la loi de propagation des incertitudes, les incertitudes de m_i^σ , ρ^b et $m_{sinker,i}$ peuvent être évaluées comme suit :

$$\Delta m_{sinker,i} = K \sqrt{\left| \frac{\delta m_{sinker,i}}{\delta m_{MP2_i}} \right|^2 (\Delta m_{MP2_i})^2 + \left| \frac{\delta m_{sinker,i}}{\delta m_{MP1_i}} \right|^2 (\Delta m_{MP1_i})^2} \quad (4.21)$$

$$\Delta \rho_i^b = K \sqrt{\left| \frac{\delta \rho_i^b}{\delta m_{sinker}} \right|^2 (\Delta m_{sinker})^2 + \left| \frac{\delta \rho_i^b}{\delta m_{sinker,i}} \right|^2 (\Delta m_{sinker,i})^2 + \left| \frac{\delta \rho_i^b}{\delta V_{sinker}} \right|^2 (\Delta V_{sinker})^2} \quad (4.22)$$

$$\begin{aligned} \Delta m_i^\sigma \\ = K \sqrt{\left| \frac{\delta m_i^\sigma}{\delta m_{MP1,i,corr}} \right|^2 (\Delta m_{MP1,i,corr})^2 + \left| \frac{\delta m_i^\sigma}{\delta m_{panier}} \right|^2 (\Delta m_{panier})^2 + \left| \frac{\delta m_i^\sigma}{\delta m_{échantillon}} \right|^2 (\Delta m_{échantillon})^2 \\ + \left| \frac{\delta m_i^\sigma}{\delta \rho_i^b} \right|^2 (\Delta \rho_i^b)^2 + \left| \frac{\delta m_i^\sigma}{\delta V_{panier}} \right|^2 (\Delta V_{panier})^2 + \left| \frac{\delta m_i^\sigma}{\delta V_{échantillon}} \right|^2 (\Delta V_{échantillon})^2} \end{aligned} \quad (4.23)$$

Dans ces trois équations, K est un facteur de pondération égal à 2 qui permet d'établir une valeur de l'incertitude avec un niveau de confiance de 95 %.

4.3.2 Méthode manométrique

L'appareil de mesure est le même que celui utilisé pour la caractérisation des adsorbants, l'Autosorb iQ de Quantachrome. Le montage utilisé est celui adapté au CO₂, avec un *dewar* à double enveloppe régulé en température à l'aide d'un bain thermostatique. Le mode opératoire ainsi que le schéma du montage ont été détaillés dans le chapitre 3. Cette méthode utilise pour la mesure des isothermes un algorithme appelé Maxidose qui gère les doses successives de gaz entre le manifold et la cellule de mesure auquel l'utilisateur n'a pas accès. De ce fait, il n'a pas été possible de faire un calcul détaillé des incertitudes comme pour la méthode gravimétrique.

4.3.3 Résultats obtenus

4.3.3.1 Exemple de calcul d'incertitudes

Le Tableau 4-5 montre un exemple du calcul de l'incertitude de la méthode gravimétrique pour l'adsorption des différents gaz sur la zéolithe 5A à 313 K. A partir de l'équation 4.23, il est possible de calculer la somme des différents termes présents dans la racine carrée et par conséquent

d'évaluer la contribution de chaque variable à la valeur finale de l'incertitude. Deux exemples sont montrés, à basse et à haute pression, pour chaque gaz afin de déterminer comment chaque terme évolue avec la pression. De façon générale, l'incertitude relative est très faible. Puisque les valeurs de l'incertitude totale sont similaires pour tous les gaz avec un intervalle de confiance de 95%, l'incertitude relative dépend principalement de la valeur de la quantité adsorbée. Ainsi, l'azote étant le gaz plus faiblement adsorbé, les incertitudes relatives sont plus importantes. Plus précisément, à basse pression, lorsque l'effet de flottabilité est négligeable, les principales contributions à l'incertitude proviennent des masses du panier et de l'échantillon déterminées à partir des étapes de mesure à blanc et de flottabilité. A haute pression, lorsque l'influence de la flottabilité est significative, les incertitudes correspondantes aux volumes du panier et de l'échantillon deviennent importantes.

Tableau 4-5. Exemple du calcul d'incertitudes pour la méthode gravimétrique (entre parenthèses le poids de chaque terme sur l'incertitude finale). Adsorption des différents gaz à 313 K sur la zéolithe 5A.

	CO ₂		N ₂		CH ₄	
	2 bar	15 bar	3 bar	10 bar	5 bar	70 bar
$\left \frac{\delta m_i^\sigma}{\delta m_{MP1,i,corr}} \right ^2 * (\Delta m_{MP1,i,corr})^2$	1.8E-9 (3.2%)	1.2E-10 (0.2%)	2.7E-11 (0%)	3.2E-11 (0.1%)	1.3E-10 (0.2%)	3.6E-10 (0.3%)
$\left \frac{\delta m_i^\sigma}{\delta m_{panier}} \right ^2 * (\Delta m_{panier})^2$	3.4E-8 (59.7%)	3.4E-8 (41.7%)	3.4E-8 (62%)	3.4E-8 (60.6%)	3.4E-8 (61.7%)	3.4E-8 (24.4%)
$\left \frac{\delta m_i^\sigma}{\delta m_{échantillon}} \right ^2 * (\Delta m_{échantillon})^2$	1.6E-8 (28.1%)	1.6E-8 (19.6%)	1.6E-8 (29.2%)	1.6E-8 (28.4%)	1.6E-8 (29%)	1.6E-8 (11.5%)
$\left \frac{\delta m_i^\sigma}{\delta \rho^b} \right ^2 * (\Delta \rho_i^b)^2$	4.6E-9 (8%)	4.6E-9 (5.6%)	4.4E-9 (8%)	4.5E-9 (8%)	4.6E-9 (8.3%)	6.2E-9 (4.4%)
$\left \frac{\delta m_i^\sigma}{\delta V_{panier}} \right ^2 * (\Delta V_{panier})^2$	1.2E-10 (0.2%)	7.8E-9 (9.6%)	1.1E-10 (0.2%)	4.4E-10 (0.9%)	1.1E-10 (0.2%)	2.4E-8 (17.2%)
$\left \frac{\delta m_i^\sigma}{\delta V_{échantillon}} \right ^2 * (\Delta V_{échantillon})^2$	4.3E-10 (0.8%)	1.9E-8 (23.3%)	2.7E-10 (0.6%)	1.1E-9 (2%)	2.7E-10 (0.6%)	5.9E-8 (42.3%)
	5.8E-8	8.2E-8	5.5E-8	5.7E-8	5.5E-8	1.4E-7
Incertitude totale (g) (95%)	4.80E-4	5.8E-4	4.7E-4	4.8E-4	4.7E-4	7.5E-4
Masse adsorbée (g)	8.20E-2	9.2E-2	8.9E-3	1.4E-2	1.2E-2	2.4E-2
Incertitude relative (%)	0.59	0.62	5.31	3.45	3.9	3.15

4.3.3.2 Isothermes d'adsorption des gaz purs

Les mesures de flottabilité permettent de déterminer les valeurs de la masse et du volume de l'échantillon et par conséquent d'accéder à la densité du squelette de chacune des zéolithes. Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 4-6.

Tableau 4-6. Densité du squelette des différentes zéolithes.

	Zéolithe 13X	Zéolithe 5A	Zéolithe 4A	Zéolithe ZSM5(58)	Zéolithe ZSM5(295)
Masse du squelette (g)	0,26	0,37	0,57	0,53	0,55
Volume du squelette (cm ³)	0,1	0,14	0,24	0,22	0,22
Densité du squelette (g/cm ³)	2,54	2,65	2,35	2,38	2,46

Les figures 4-8 à 4-12 montrent les isothermes d'adsorption des différents gaz sur chacune des zéolithes d'après le programme expérimental présenté au début du chapitre. Les isothermes du CO₂ se composent des données obtenues par la méthode manométrique (jusqu'à 1 bar) et des points expérimentaux obtenus par la méthode gravimétrique (jusqu'à 20 bar) et sont présentées en échelle semi logarithmique afin de bien apprécier la partie très basse pression. Il faut remarquer que la différence entre les données gravimétriques et manométriques est voisine de 2% lorsqu'elles se recouvrent (≈ 1 bar), ce qui montre un très bon accord entre les deux techniques. A partir de cette information, on peut supposer que l'incertitude de la méthode manométrique, qui peut être élevée et surestimée lorsqu'elle est évaluée avec la propagation d'erreurs (Wiersum, 2012), est aussi relativement faible en ce qui concerne les quantités adsorbées des corps purs. Le couplage des deux méthodes permet d'observer les mécanismes successifs d'adsorption du CO₂ sur sept décades de pression avec précision. Comme le montre les différentes figures, toutes les isothermes sont typiques des adsorbants microporeux et l'azote et le méthane remplissent les pores à des pressions plus élevées que le CO₂. En effet, les interactions gaz/zéolithe plus intenses dans le cas du CO₂ (présence des sites spécifiques d'adsorption sur la surface de la zéolithe et moment quadripolaire plus élevé des molécules du CO₂), décalent l'adsorption à des pressions plus faibles. La même tendance est observée pour toutes les zéolithes.

a) Zéolithe 13X

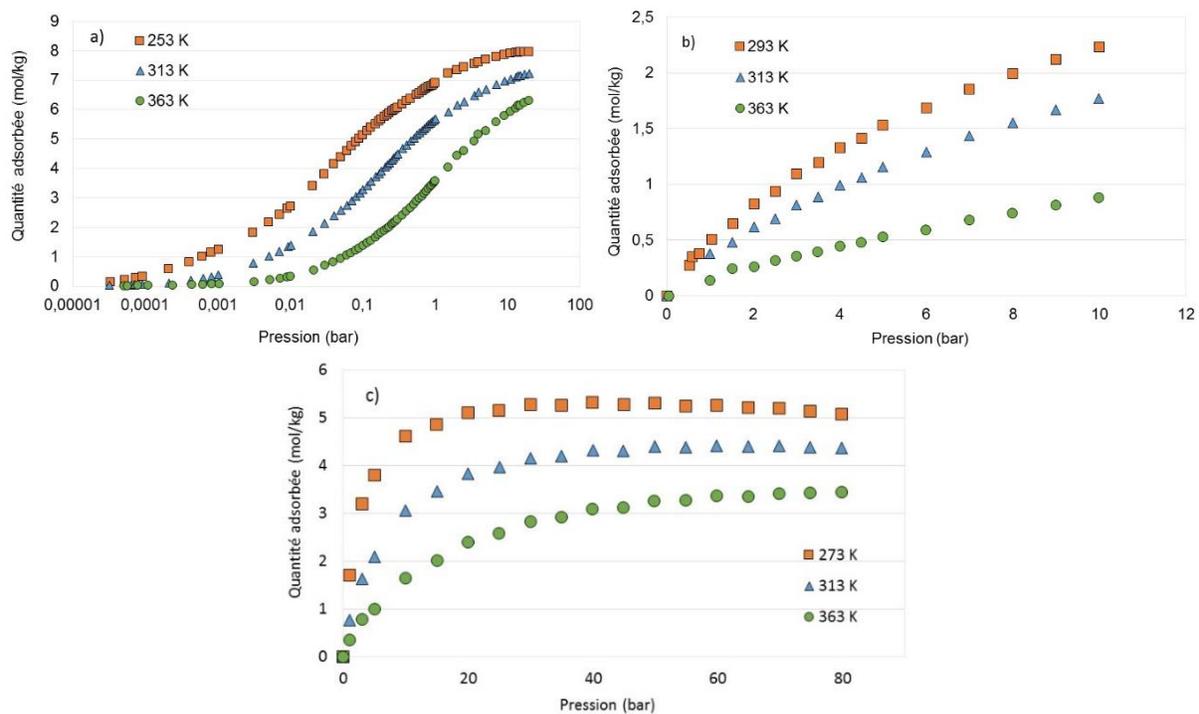


Figure 4-8. Isothermes d'adsorption des purs sur la zéolithe 13X. a) CO₂, b) N₂ et c) CH₄.

b) Zéolithe 5A

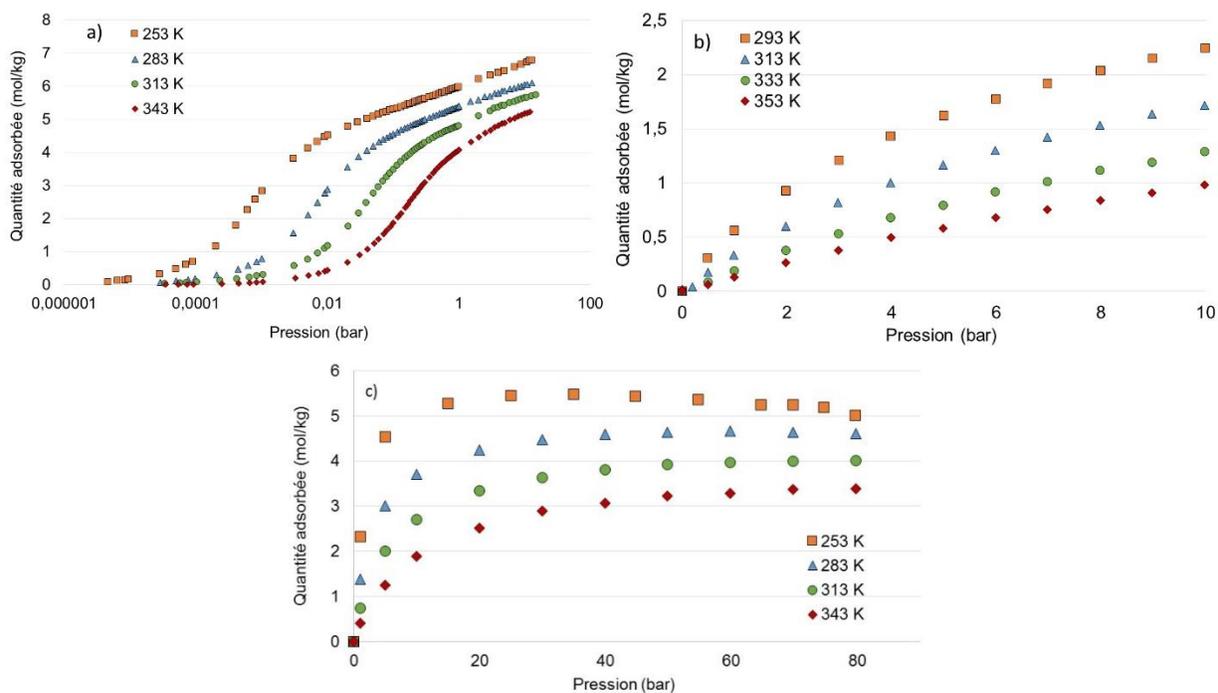


Figure 4-9. Isothermes d'adsorption des gaz purs sur la zéolithe 5A. a) CO₂, b) N₂ et c) CH₄.

c) Zéolithe 4A

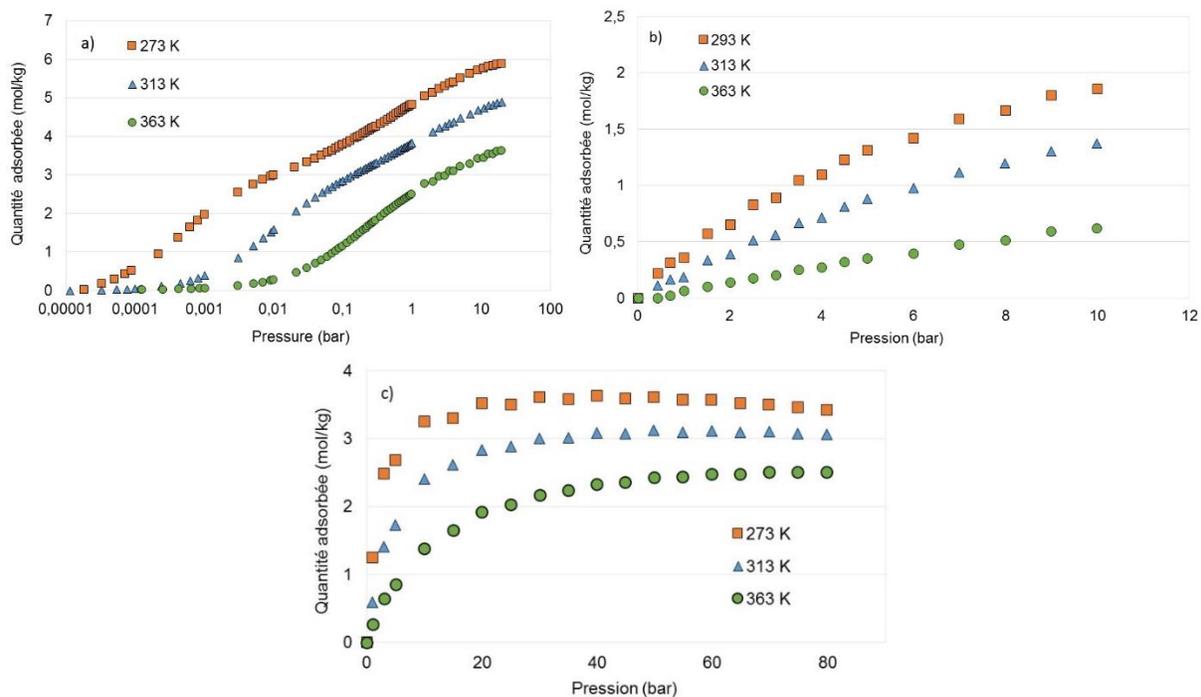


Figure 4-10. Isothermes d'adsorption des gaz purs sur la zéolithe 4A. a) CO₂, b) N₂ et c) CH₄.

d) Zéolithe ZSM-5(58)

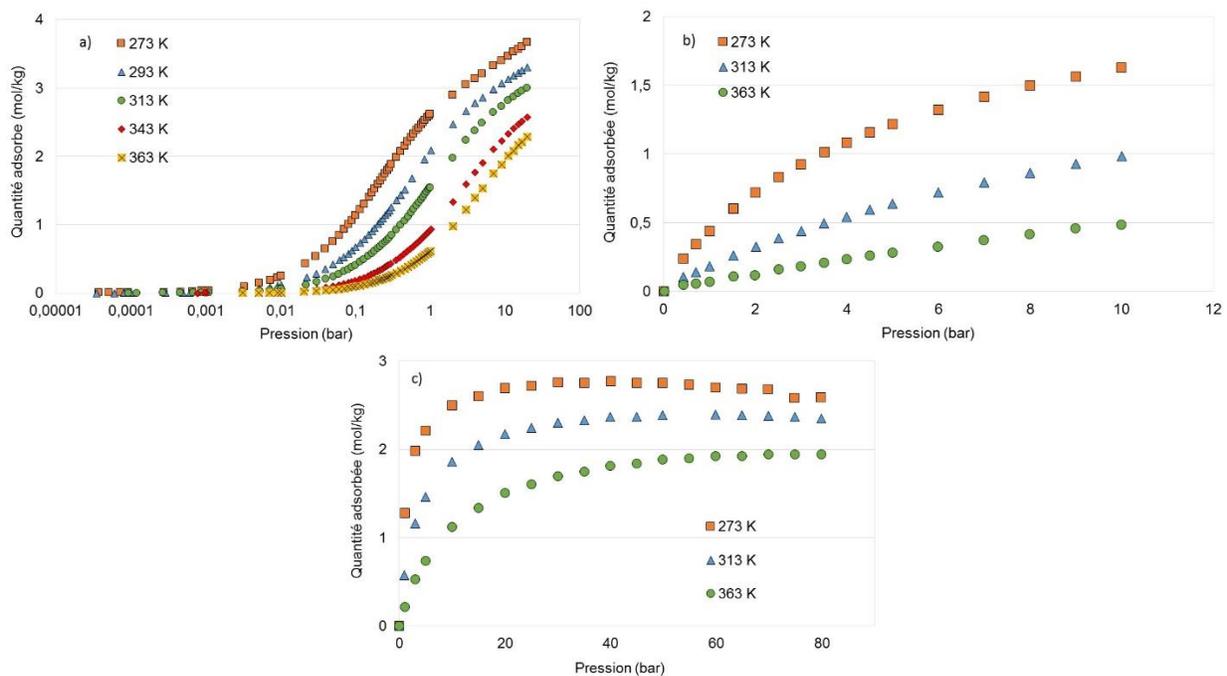


Figure 4-11. Isothermes d'adsorption des gaz purs sur la zéolithe ZSM-5(58). a) CO₂, b) N₂ et c) CH₄.

e) Zéolithe ZSM-5(295)

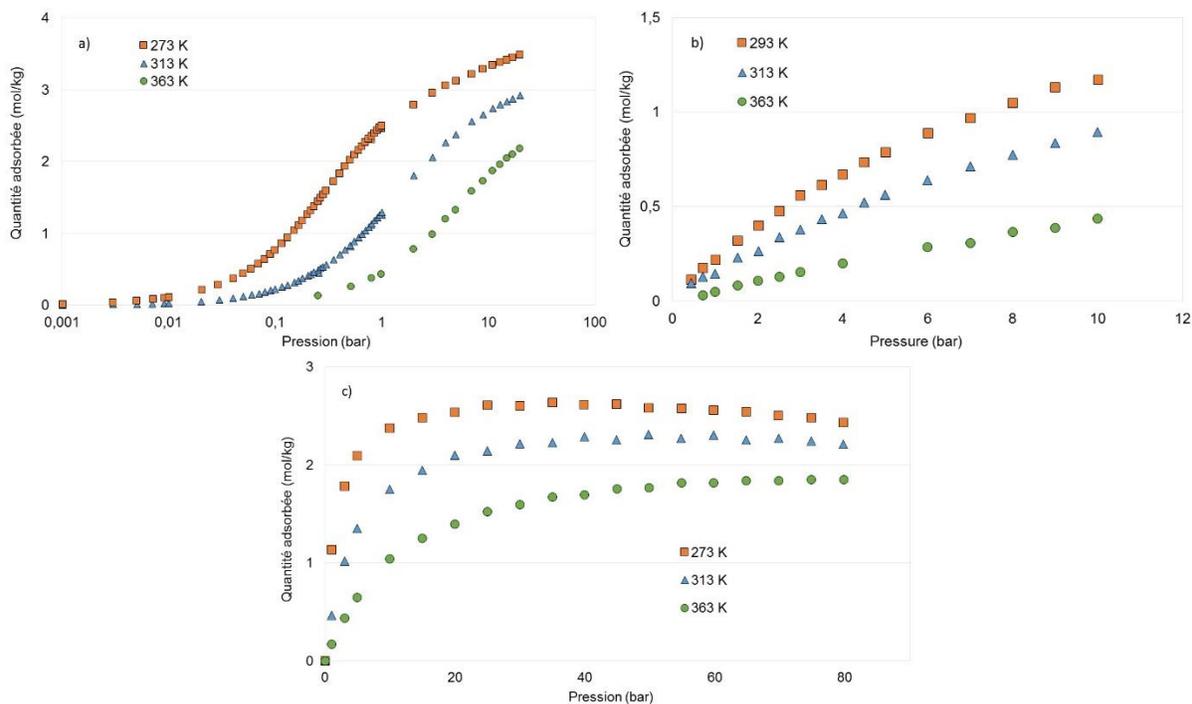


Figure 4-12. Isothermes d'adsorption des gaz purs sur la zéolithe ZSM-5(295). a) CO₂, b) N₂ et c) CH₄.

4.4 MESURE DE LA CHALEUR DIFFERENTIELLE D'ADSORPTION DES GAZ PURS PAR UN SYSTEME COUPLE MANOMETRIQUE - CALORIMETRIQUE

Le montage couplé manométrique – calorimétrique utilisé dans cette partie du chapitre a été mis au point lors de la thèse d'Adil Mouahid (Mouahid, 2011 ; Mouahid et al., 2012). Les détails de l'équipement ainsi que le mode opératoire et les résultats obtenus sont montrés dans ce chapitre.

4.4.1 Description du dispositif et principe de mesure

Le dispositif est fait en acier inox et se compose d'une partie volumétrique - qui permet de mesurer la quantité adsorbée - située principalement dans la partie supérieure du calorimètre, couplée à une partie calorimétrique - qui permet d'obtenir la chaleur différentielle d'adsorption de façon simultanée - située dans la partie inférieure. Ce dispositif permet la réalisation des mesures dans une gamme de pressions comprise entre le vide primaire et 25 bar, et dans une gamme de températures comprise entre 303 et 423 K.

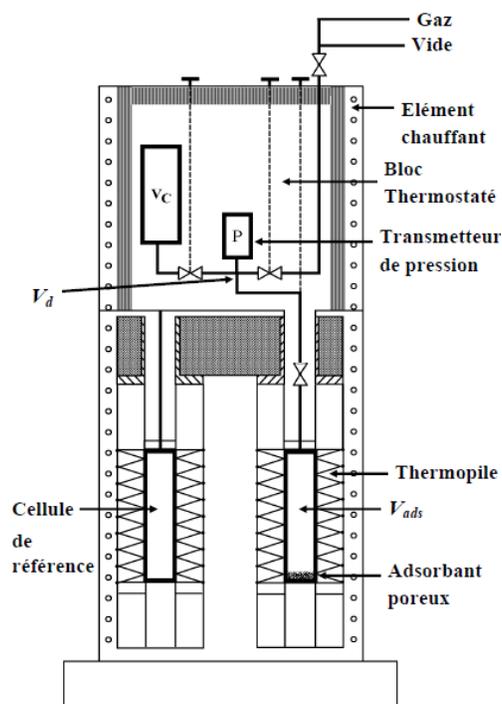


Figure 4-13. Système couplé manométrique – calorimétrique pour la mesure des chaleurs différentielles d'adsorption des gaz purs (Mouahid, 2011).

L'ensemble du dispositif est thermostaté par un élément chauffant périphérique avec une régulation PID externe de façon à ce que la partie manométrique soit à la même température que la partie calorimétrique. La température régulée est celle du bloc calorimétrique, qui régule en température les cellules expérimentales. Un calorifuge permet l'isolation thermique de l'ensemble du dispositif. Le contrôle des vannes qui gèrent l'ensemble du système a été placé à l'extérieur du bloc thermostaté afin de ne pas perturber l'isothermicité du système pendant les opérations de mesure.

Le dispositif manométrique a été installé dans un bloc en aluminium en substitution du bouchon calorifuge du calorimètre. Dans cette partie (dont le principe de mesure a été détaillé dans le chapitre 3), un volume de calibration (V_c), un capteur de pression (P), un volume dosant (V_a) et une cellule d'adsorption où l'adsorbant est introduit (V_{ads} , partie commune des dispositifs manométrique et calorimétrique) sont identifiés. Le système est connecté à l'extérieur par une ligne qui sert comme alimentation en gaz ou comme sortie vers une pompe à vide.

La partie calorimétrique est du type Tian Calvet Setaram C80. Deux puits symétriques contenus dans un cylindre métallique sont identifiés. L'un contient une cellule de référence pour stabiliser le flux thermique et l'autre contient la chambre d'adsorption commune à la partie manométrique. Chacune des cellules est entourée par des fluxmètres qui permettent de mesurer le flux thermique échangé entre la cellule et le bloc calorimétrique mais également de lier thermiquement la cellule au bloc. Les fluxmètres sont constitués de neuf galettes de 18 thermocouples (162 thermocouples au total). Deux jonctions soudées de deux fils métalliques en cuivre constantan lient les thermocouples avec le bloc et les cellules. Ces thermocouples sont isolés électriquement du reste de l'environnement. Un différentiel de température entre les deux extrêmes du thermocouple provoque l'apparition de la force électromotrice.

Lorsqu'un flux de chaleur q est généré dans la cellule d'adsorption, il est transmis au bloc calorimétrique grâce à la conductance des thermocouples par établissement d'un régime stationnaire. Chacun des thermocouples transmettant un flux de chaleur q_i , un écart élémentaire de température existe entre les deux extrémités du thermocouple :

$$q_i = \gamma_i \Delta T_i \quad (4.24)$$

où γ_i est la conductance thermique et ΔT_i l'écart de températures. Une force électromotrice est induite par l'écart de températures :

$$e_i = \epsilon_i \Delta T_i \quad (4.25)$$

où ϵ_i est le pouvoir thermoélectrique du thermocouple. Sachant que ϵ_i et γ_i sont les mêmes pour tous les thermocouples montés en série, l'ensemble fournit la force électromotrice totale suivante :

$$E = \frac{\epsilon}{\gamma} \sum q_i \text{ soit } q = kE \quad (4.26)$$

k est la sensibilité du calorimètre calculée à partir de l'expression suivante (Mouahid, 2011):

$$\frac{1}{k} = 32,194 - 4,603 \cdot 10^{-3}T - 1,3165 \cdot 10^{-4}T^2 + 2,735 \cdot 10^{-8}T^3 + 5,466 \cdot 10^{-10}T^4 \quad (4.27)$$

4.4.2 Mode opératoire

Avant de démarrer une mesure d'adsorption, l'adsorbant doit être prétraité. Ne pouvant pas atteindre la température nécessaire dans le dispositif, toutes les zéolithes ont été prétraitées à 300°C pendant 12h sous vide secondaire en utilisant la partie dégazage d'un porosimètre à gaz ASAP 2020 de Micromeritics. Le transfert de l'échantillon entre le porosimètre gaz et le dispositif couplé manométrique – calorimétrique a été réalisé à l'aide d'un bouchon étanche pour empêcher la prise en humidité. Une étape de prétraitement complémentaire à 150 °C sous vide primaire a été réalisée dans le dispositif couplé manométrique – calorimétrique.

Une fois l'étape de prétraitement finalisée, l'ensemble du système est mis sous vide primaire. Dans un premier temps, une certaine quantité de gaz est introduite dans le volume dosant et les conditions de température et pression sont enregistrées. Dans un second temps, le gaz est détendu dans la cellule d'adsorption à partir du volume dosant et le phénomène d'adsorption a lieu. Du fait de la chaleur libérée, le calorimètre enregistre la réponse calorimétrique E (V) donnée par les thermopiles due à l'adsorption et à la compression du gaz dans la cellule de mesure. Une fois que le système est à l'équilibre, la pression et la température sont à nouveau enregistrées. La quantité adsorbée peut être calculée par bilan de matière avant et après adsorption en utilisant une équation d'état adaptée au système pour le calcul des densités *bulk*. Ensuite, une nouvelle dose de gaz est injectée dans le volume dosant et le gaz est détendu à nouveau dans la cellule d'adsorption. L'isotherme d'adsorption est alors décrite « pas à pas » suivant un processus cumulatif. Avant de réaliser les mesures d'adsorption, il est nécessaire de calibrer les différents volumes du système.

4.4.2.1 Calibration des volumes

L'application de la méthode manométrique pour la détermination des quantités adsorbées nécessite des opérations préalables comme la calibration des différents volumes du dispositif. Pour cela, la réalisation de plusieurs détente de gaz à partir du volume de calibration permet de déterminer le volume dosant. Ensuite, des expansions de gaz successives du volume dosant à la cellule de mesure permettent de connaître le volume de cette dernière. Le volume de la cellule de mesure doit être déterminé à vide et avec adsorbant. Le dernier sera utilisé pour les calculs des quantités adsorbées et la différence entre les deux permet de calculer le volume du squelette de l'adsorbant.

Le volume de calibration fourni par *Swagelok* a été vérifié par quatre pesées successives en remplissant celui-ci avec du CO₂ à différentes pressions et à la température ambiante. La mesure de la température grâce à une sonde Pt100 et celle de la pression grâce à un capteur de pression étalonné à la température ambiante permettent de calculer la densité du CO₂ dans ces conditions par application d'une équation d'état adaptée disponible sur le site du NIST (National Institute of Standards and Technology) (Span and Wagner, 1996). Le volume est alors calculé à partir de l'expression suivante :

$$V_c = \frac{m_{CO_2}}{\rho_{CO_2}(P_i, T)} \quad (4.28)$$

où m_{CO_2} est la masse du CO₂ et ρ_{CO_2} la densité du même gaz. Le volume dosant a été obtenu par plusieurs détente de l'hélium à partir du volume de calibration à différentes pressions. Pour cela, l'ensemble du système est initialement sous vide et régulé à 313,15 K. Ensuite, le volume de calibration est pressurisé avec de l'hélium à des pressions comprises entre 10 et 40 bar. Après détente, la valeur de la pression est enregistrée. Le volume dosant est calculé comme suit :

$$\frac{\rho_{HE}(P_{init}, T)V_c - \rho_{HE}(P_{finale}, T)V_c}{\rho_{HE}(P_{finale}, T)} = V_d \quad (4.29)$$

où P_{init} et P_{finale} sont respectivement les pressions avant et après détente. La densité de l'hélium a été calculée à une température et pression données avec une équation d'état adaptée donnée par le NIST (McCarty and Arp, 1990).

Une fois calculé le volume dosant, de façon similaire, le volume de la cellule de mesure est calculé par plusieurs détentes d'hélium à partir du volume dosant. Cette opération doit être faite deux fois : une fois sans échantillon où le volume obtenu correspond à celui de la cellule de mesure et une autre fois avec l'échantillon prétraité où le volume calculé correspond à celui de la cellule de mesure diminuée de celui du squelette de l'échantillon. Ces volumes peuvent être calculés à partir de l'équation suivante :

$$\frac{\rho_{HE}(P'_{init},T)V_d - \rho_{HE}(P'_{finale},T)V_d}{\rho_{HE}(P'_{finale},T)} = V_{ads} \quad (4.30)$$

où P'_{init} et P'_{finale} sont respectivement les pressions avant et après détente. La valeur obtenue des différents volumes du dispositif est présentée dans le tableau ci-dessous :

Tableau 4-7. Différents volumes du système manométrique – calorimétrique.

$V_{calibration}$ (cm ³)	V_{dosage} (cm ³)	$V_{adsorption}$ (cm ³) sans échantillon
24,81	16,66	5,96

4.4.2.2 Calcul de la quantité adsorbée

Le gaz est détendu dans la cellule d'adsorption à partir du volume dosant et le phénomène d'adsorption a lieu. La quantité adsorbée $n^{\sigma 1}$ après l'injection de la première dose de gaz peut être calculée par bilan de matière avant et après adsorption en utilisant une équation d'état adaptée au système pour le calcul des densités. De la même façon que pour l'hélium et le CO₂, les équations d'état utilisées pour l'azote et le méthane dans cette étude sont celles disponibles sur le site du NIST (Span et al., 2000 ; Setzmann and Wagner, 1991):

$$n^{\sigma 1}(T, P_1) = \underbrace{\rho_{1d}(T, P_{1d})V_d}_{\text{Avant adsorption}} - \underbrace{\rho^{b1}(T, P_1)(V_d + V_{ads})}_{\text{Après adsorption}} \quad (4.31)$$

où ρ_{1d} est la densité du gaz dans le volume dosant à la pression initiale P_{1d} et ρ^{b1} est la densité en phase *bulk* à la pression finale P_1 . Pour la réalisation d'un nouveau point d'adsorption, une nouvelle dose de gaz est introduite dans le volume dosant à une pression P_{2d} . La quantité de matière avant adsorption sur le deuxième point de mesure correspond alors à la quantité de gaz contenue dans le volume dosant et dans la cellule de mesure. Ensuite, le gaz est à nouveau détendu dans la cellule de mesure et de nouvelles molécules viennent s'adsorber et se rajoutent à celles adsorbées lors de la mesure précédente. Lorsque le nouvel état d'équilibre est atteint, la pression est à nouveau mesurée. La quantité adsorbée lors de ce nouveau différentiel de pression est la suivante :

$$dn^{\sigma 2}(T, P_2) = \underbrace{\rho_{2d}(T, P_{2d})V_d + \rho^{b1}(T, P_1)V_{ads}}_{\text{Avant adsorption}} - \underbrace{\rho^{b2}(T, P_2)(V_d + V_{ads})}_{\text{Après adsorption}} \quad (4.32)$$

Le nouveau point d'équilibre est alors calculé d'après l'équation 4.33 :

$$n^{\sigma 2}(T, P_2) = n^{\sigma 1}(T, P_1) + dn^{\sigma 2} \quad (4.33)$$

De façon plus générale :

$$n^{\sigma i}(T, P_i) = n^{\sigma 1} + \underbrace{\rho_{2d}(T, P_{2d})V_d + \rho^{b1}(T, P_1)V_{ads}}_{\text{Avant adsorption}} - \underbrace{\rho^{b2}(T, P_2)(V_d + V_{ads})}_{\text{Après adsorption}} \quad (4.34)$$

Cette procédure est réalisée successivement et l'isotherme d'adsorption est décrite « pas à pas » suivant un processus cumulatif. La quantité adsorbée d'excès après i doses de gaz est alors calculée à partir de l'expression suivante :

$$n^{\sigma i}(T, P_i) = V_d \left(\sum_{k=1}^i \rho_{kd}(T, P_{dk}) - \sum_{k=1}^i \rho^{bk}(T, P_k) \right) - V_{ads} \rho(T, P_i) \quad (4.35)$$

4.4.2.3 Détermination de l'enthalpie différentielle d'adsorption

Lorsque le gaz provenant du volume dosant est détendu dans la cellule d'adsorption, le phénomène d'adsorption a lieu et la chaleur d'adsorption est libérée. Le calorimètre enregistre alors la réponse calorimétrique E (V) donnée par les thermopiles due à la chaleur d'adsorption et à la compression du gaz dans la cellule de mesure. Le pic calorimétrique généré est enregistré et son intégration permet de connaître la chaleur libérée. De façon à connaître uniquement la chaleur d'adsorption, il est nécessaire de différencier les deux contributions :

$$Q_g = Q_{ads} + Q_{comp} \quad (4.36)$$

$$Q_g = k \int_{t_1}^{t_2} E(t) dt \quad (4.37)$$

où Q_g est la chaleur totale mesurée par les thermopiles ; Q_{ads} est la chaleur d'adsorption ; Q_{comp} la chaleur de compression ; $E(t)$ est le signal calorimétrique enregistré et k est la constante d'étalonnage du calorimètre mesurée au préalable. La chaleur Q_{comp} peut être déterminée à partir de l'équation de Maxwell :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\alpha_p V \quad (4.38)$$

où α_p est le coefficient d'expansion isobare défini par $1/V (\partial V / \partial T)_p$. La quantité de chaleur dissipée δQ_{comp} par différence de pression dans des conditions isothermes est la somme de deux contributions, une résultant du gaz et l'autre de la paroi du récipient :

$$\delta Q_{comp} = \alpha_{ss} V_E T dp - \alpha_p V_E T dp \quad (4.39)$$

où α_{SS} est le coefficient d'expansion isobare de l'acier inox et V_E est le volume pris en compte par les thermopiles. Du fait des petits pas de pression considérés dans les mesures présentées dans ce chapitre, la chaleur dissipée par le gaz comprimé peut être calculée comme suit :

$$Q_{comp} = \alpha_{SS}V_E T \Delta p - \alpha_P V_E T \Delta p = -V_E(\alpha_P - \alpha_{SS})T \Delta p \quad (4.40)$$

Comme l'hélium est un gaz considéré comme non adsorbé, le volume pris en compte par les thermopiles V_E peut être calculé à partir des détentes d'hélium entre le volume dosant et la cellule d'adsorption. Le signal calorimétrique enregistré correspond uniquement à la chaleur dissipée par le gaz comprimé dans la cellule d'adsorption. Connaissant le coefficient isobare de l'hélium et en intégrant le signal calorimétrique, V_E peut être calculé à partir de l'équation suivante :

$$V_E = \frac{k \int_{t_1}^{t_2} E(t) dt}{-(\alpha_P - \alpha_{SS})T \Delta p} \quad (4.41)$$

V_E ainsi déterminé, la chaleur différentielle d'adsorption peut être calculée pour chaque pas de pression comme suit :

$$\Delta_{ads}H = \frac{Q_{ads}}{\Delta n^\sigma} = \frac{k \int_{t_1}^{t_2} E(t) dt + V_E(\alpha_P - \alpha_{SS})T \Delta p}{\Delta n^\sigma} \quad (4.42)$$

4.4.2.4 Calcul des incertitudes

L'incertitude sur la quantité adsorbée obtenue à partir de la technique manométrique peut être obtenue avec un niveau de confiance de 95% par application de la méthode GUM à partir de l'expression 4.35 :

$$\Delta n^{\sigma i}(T, P_i) = 2 \sqrt{\left(\frac{\partial n^{\sigma i}}{\partial V_d}\right)^2 (\Delta V_d)^2 + \left(\frac{\partial n^{\sigma i}}{\partial V_{ads}}\right)^2 (\Delta V_{ads})^2 + \sum_{k=1}^i \left(\frac{\partial n^{\sigma i}}{\partial \rho_{kd}(T, P_{kd})}\right)^2 (\Delta \rho_{kd}(T, P_{kd}))^2 + \sum_{k=1}^i \left(\frac{\partial n^{\sigma i}}{\partial \rho^{bk}(T, P_k)}\right)^2 (\Delta \rho^{bk}(T, P_k))^2 + \left(\frac{\partial n^{\sigma i}}{\partial \rho}\right)^2 (\Delta \rho)^2} \quad (4.43)$$

De la même façon, l'incertitude sur la chaleur différentielle d'adsorption obtenue à partir de la technique calorimétrique peut être obtenue par application de la méthode GUM à partir de l'expression 4.42 :

$$\Delta(\Delta_{ads}H) = 2 \sqrt{\left(\frac{\partial \Delta_{ads}H}{\partial Q_{Total}}\right)^2 (\Delta Q_{Total})^2 + \left(\frac{\partial \Delta_{ads}H}{\partial Q_{comp}}\right)^2 (\Delta Q_{comp})^2 + \left(\frac{\partial \Delta_{ads}H}{\partial \Delta n^{\sigma}}\right)^2 (\Delta(\Delta n^{\sigma}))^2} \quad (4.44)$$

Les équations 4.43 et 4.44 contiennent les principales variables qui peuvent avoir un impact sur la mesure. L'incertitude type de chacune des variables est évaluée comme indiqué dans le Tableau 4-8.

Tableau 4-8. Incertitudes de chacune des variables (méthode manométrique – calorimétrique).

Variable	Incertitude	Valeur (% relatif)
V_d	Différence entre le min et max de plusieurs mesures	0,8
V_{ads}	Différence entre le min et max de plusieurs mesures	0,2
ρ_{kd} et ρ^{bk}	Calculés à partir d'une équation d'état (NIST) en fonction des d'incertitudes de P et de T	0,2
Q_{total}	Intégration du pic sur Labview	2
Q_{comp}	Précision sur la calibration de V_E	5
Δn^{σ}	Incertitude sur la quantité adsorbée	(eq. 4.43)

Compte tenu des chaleurs d'adsorption élevées, la valeur de la chaleur de compression est assez faible par rapport à la valeur de la chaleur totale (entre 0,02 et 9%). Ainsi, l'incertitude sur la chaleur différentielle d'adsorption calculée d'après les procédures décrites précédemment est généralement comprise entre 2 et 6 %.

4.4.3 Résultats obtenus

4.4.3.1 Comparaison des isothermes obtenues par les différentes techniques

La Figure 4-14 illustre la comparaison des isothermes obtenues par les différentes techniques à 313 K sur la zéolithe 5A entre 0 et 10 bar. L'ensemble des techniques donne des résultats très cohérents, ce qui valide les différents modes opératoires détaillés précédemment. Compte tenu de l'incertitude calculée pour la méthode gravimétrique et le très bon accord entre les différentes méthodes, il peut être conclu que l'incertitude de la méthode manométrique – calorimétrique sur la mesure des quantités adsorbées est également faible.

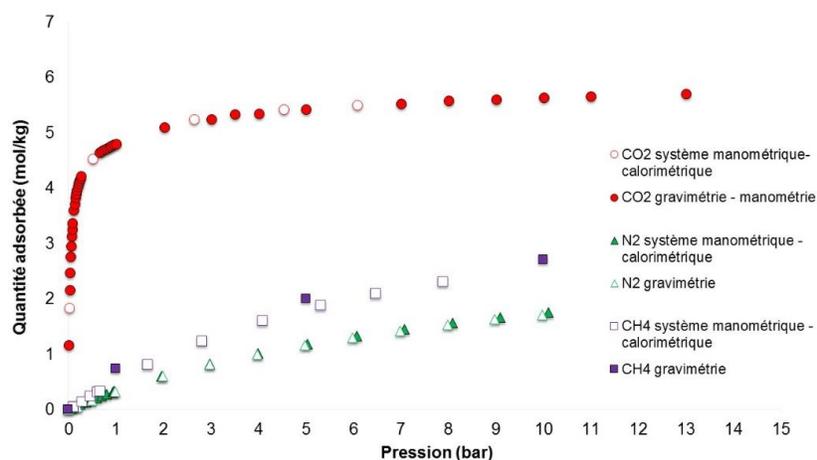


Figure 4-14. Comparaison des isothermes obtenues par les différentes techniques sur la zéolithe 5A à 313 K.

4.4.3.2 Chaleur différentielle d'adsorption

Des informations plus détaillées sur les mécanismes d'adsorption peuvent être obtenues à partir des données de calorimétrie. Les figures 4-15 et 4-16 montrent les résultats expérimentaux de la chaleur différentielle d'adsorption des différents gaz en fonction de la pression sur les zéolithes 13X et 5A respectivement. Les expériences qui concernent le CO₂ ont été réalisées à trois températures différentes (entre 313 et 383 K) avec l'objectif d'évaluer l'influence de cette variable sur la chaleur différentielle d'adsorption. Les résultats obtenus sur la zéolithe 13X ont pu être comparés avec d'autres sources bibliographiques (Zimmermann and Keller, 2003 ; Bourrelly et al., 2005 ; Dunne et al., 1996) pour la température la plus faible. Un très bon accord est constaté entre les différentes mesures.

Toutes les mesures montrent une décroissance de la chaleur d'adsorption à basse pression. Cette variation à bas taux de remplissage est attribuée à l'hétérogénéité provoquée par la présence des sites spécifiques d'adsorption. Une fois que ces sites sont occupés et saturés, l'adsorbat remplit l'espace vide des pores et les interactions adsorbat – adsorbat – adsorbant deviennent prédominantes, ce qui induit une chaleur d'adsorption constante avec la pression. En effet, les cations présents dans les structures zéolitiques ont été identifiés comme les sites spécifiques d'adsorption dans plusieurs études microscopiques (Zukal et al., 2011 ; Montanari and Busca, 2008 ; Newsome et al., 2014 ; Maurin et al., 2005). Les interactions entre les molécules et les sites cationiques sont de type électrostatique et sont largement contrôlées par le moment quadripolaire des molécules. Comme le moment quadripolaire du CO₂ est plus élevé que celui de l'azote et du méthane, l'interaction avec le champ électrique induit par la présence des cations et par conséquent la valeur de la chaleur différentielle est plus élevée dans le cas du CO₂ (Bonenfant et al., 2008 ; Tagliabue et al., 2009). De faibles différences ont été observées entre les chaleurs différentielles d'adsorption à 313 K et 383 K dans la région des interactions entre le CO₂ et les cations. Ces variations peuvent être dues à la variation de la capacité calorifique de la phase adsorbée. Dans le cas du méthane, qui ne possède pas de moment quadripolaire, l'adsorption est principalement pilotée par sa polarisabilité.

a) Zéolithe 13X

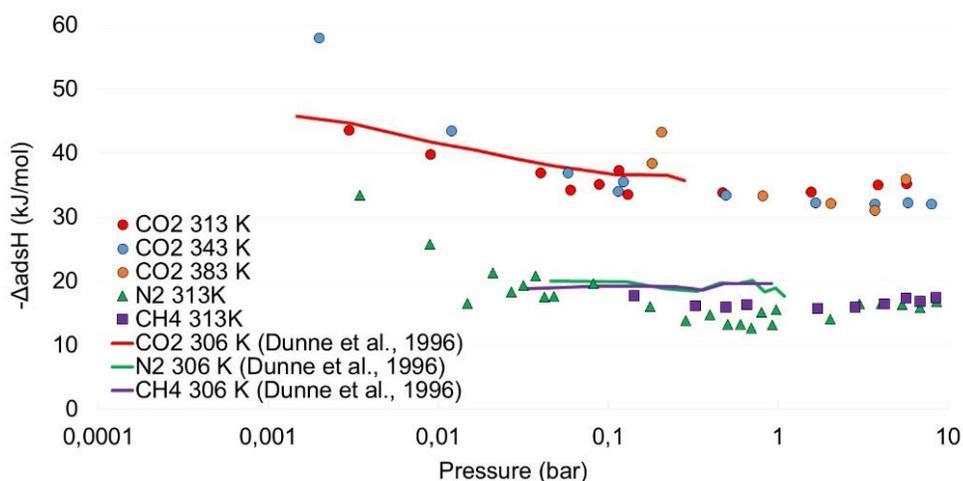


Figure 4-15. Chaleur différentielle d'adsorption expérimentale (en échelle semilogarithmique) du CO₂ à différentes températures et de l'azote et du méthane à 313 K sur la zéolithe 13X.

b) Zéolithe 5A

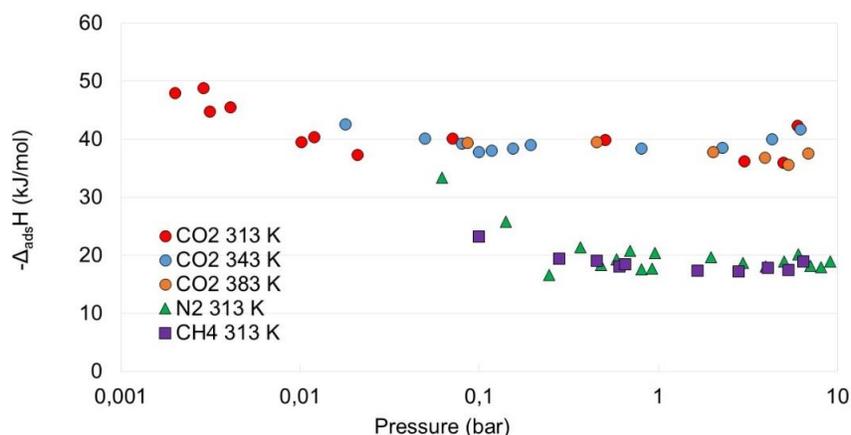


Figure 4-16. Chaleur différentielle d'adsorption expérimentale (en échelle semilogarithmique) du CO₂ à différentes températures et de l'azote et du méthane à 313 K sur la zéolithe 5A.

4.5 MESURE DE L'EQUILIBRE D'ADSORPTION DES MELANGES BINAIRES PAR UN SYSTEME COUPLE MANOMETRIQUE - GRAVIMETRIQUE

4.5.1 Description du dispositif et principe de mesure

Le système gravimétrique utilisé pour la mesure des équilibres d'adsorption des gaz purs peut être alimenté par un mélange binaire mais il permet uniquement la mesure de la quantité totale adsorbée et non celle de chaque composé indépendamment. De ce fait, l'incorporation d'une unité complémentaire est nécessaire. Cette unité est appelée ici Unité de Mélange (UM) et est un système manométrique couplé à un analyseur gaz (microGC) qui permet de connaître la quantité de gaz avant et après adsorption et de calculer la quantité adsorbée de chaque composé par un bilan de matière. Cette unité est également fournie par Rubotherm (Allemagne). La Figure 4-17 illustre le diagramme de flux du dispositif couplé manométrique – gravimétrique utilisé pour la mesure de l'adsorption des mélanges binaires.

L'unité de mélange est placée à l'intérieur d'une étuve régulée à une température de 333 K et connectée à la balance à suspension magnétique avec des tubes également chauffés à 333 K. Le capteur de pression PI101 situé après la vanne V17 permet de mesurer la pression dans la chambre d'adsorption dans une gamme 0 – 150 bar, tandis que les capteurs PI102 (basse pression) et PI103 (haute pression) enregistrent la pression dans l'unité de mélange. Trois disques de rupture

protègent le système des éventuelles surpressions. Le volume « utile » de l'UM pour les mesures d'adsorption en mélange est celui compris entre les vannes V12, V14, V17 et V19 et contient une pompe de recirculation dont sa fonction est d'homogénéiser le mélange. Le volume de calibration situé après la vanne V16 permet de déterminer le volume « utile » de l'UM par détentes successives de gaz. La partie entre les vannes V25 et V22 constitue le volume d'échantillonnage. Ce volume est régulé en pression et connecté directement à un microGC par action de la V22. Les vannes V23 et V24 permettent de purger le volume d'échantillonnage entre deux analyses successives. Le reste du système est identique à celui détaillé dans la partie 4.3.1.1.

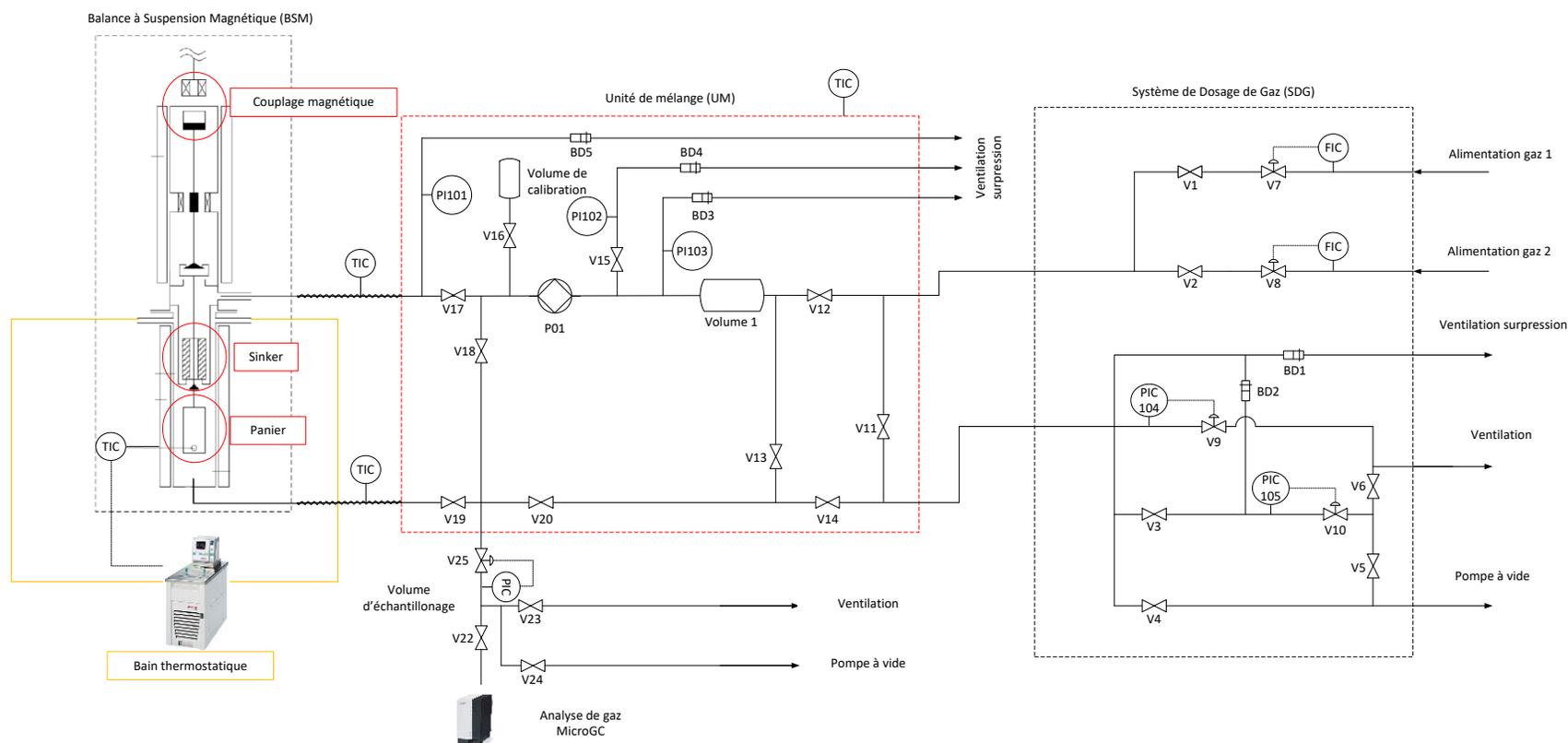


Figure 4-17. Diagramme de flux du pilote Balance à Suspension Magnétique en mode « adsorption de mélanges ».

4.5.2 Mode opératoire

La réalisation d'un point d'adsorption d'un mélange de gaz nécessite l'enchaînement de 6 étapes principales complètement automatisées représentées sur la Figure 4-18. Ces étapes sont les suivantes :

1) Pressurisation du système

Le volume « utile » de l'UM ainsi que le volume de tuyauterie compris entre le SDG et l'UM est pressurisé avec le mélange binaire d'intérêt grâce au système de deux débitmètres par ouverture des vannes V12, V18, V20 et V14. La pression est régulée par les régulateurs situés en aval dans le SDG.

2) Dépressurisation du volume compris entre l'UM et le SDG

Le volume « utile » de l'UM est isolé par fermeture des vannes V12 et V14 et le volume compris entre l'UM et le SDG est dépressurisé par ouverture de la vanne V11.

3) Analyse de la phase gaz avant adsorption

Le gaz est transmis au chromatographe par action de la vanne V25. Le volume d'échantillonnage est pressurisé dans un premier temps à la pression désirée et ensuite l'échantillon est transmis à l'analyseur par action de la vanne V22. Du fait de la perte de gaz dans l'UM, une baisse de la pression définie par le rapport entre les volumes de l'UM et de l'échantillonnage est observée. Le nombre maximum d'analyses permis par l'équipement est de 5 par point d'équilibre.

4) Expansion du gaz vers la chambre de mesure de la balance à suspension magnétique

Le gaz est alors détendu dans la chambre de mesure de façon progressive par ouverture intermittente des vannes V17 et V19. La pression enregistrée par le PI101 augmente lentement jusqu'à ce que les pressions dans l'UM et dans la chambre de mesure s'égalisent.

5) Adsorption des gaz

Lorsque le gaz est détendu dans la chambre de mesure et entre en contact avec l'adsorbant, le phénomène d'adsorption a lieu. Ceci est visible sur la courbe bleue de la Figure 4-18 qui représente la masse affichée par la balance en position MP1. Au fur à mesure que l'adsorption a lieu, la pompe de recirculation s'active de façon intermittente afin d'homogénéiser la composition du gaz. L'adsorption est considérée finalisée lorsque les critères de déviation standard sur la masse, la température et la pression sont accomplis.

6) Analyse de gaz après adsorption

De la même façon qu'avant l'adsorption, le gaz est analysé 5 fois maximum par détente de gaz dans le volume d'échantillonnage. Avant le point suivant d'adsorption, le système est mis sous vide et l'adsorbant est régénéré.

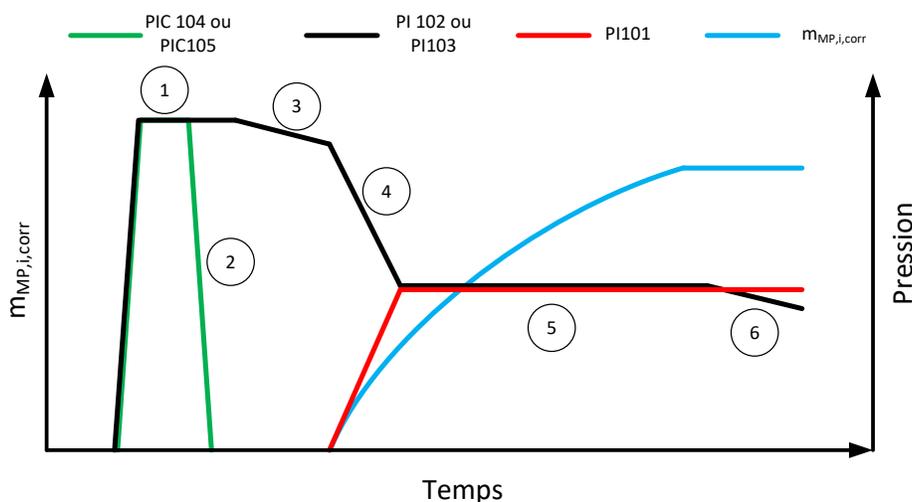


Figure 4-18. Différentes étapes nécessaires pour l'obtention d'un point d'adsorption en mélange.

La connaissance des volumes, pressions, températures et compositions de gaz avant et après adsorption permet de calculer la quantité adsorbée de chaque composé par bilan de matière. La quantité de gaz adsorbée totale est également mesurée par la balance à suspension magnétique. Un point de coadsorption sera alors bien mesuré lorsque la quantité totale adsorbée calculée par manométrie est cohérente avec celle mesurée par la balance. Afin de connaître la masse totale adsorbée avec la balance, il est nécessaire de réaliser les mêmes étapes préliminaires que dans le cas des gaz purs : blanc, prétraitement et flottabilité. La procédure est exactement la même que

celle détaillée dans la partie traitant des gaz purs. Les quantités adsorbées à partir des données de manométrie d'adsorption peuvent être calculées comme suit :

- quantité de matière initiale :

$$n_T^i = V_{UM} \rho_{UM}^i (P_{UM}^i, T_{UM}^i, X_1^i, X_2^i) \quad (4.45)$$

$$n_1^i = n_T^i X_1^i \quad (4.46)$$

$$n_2^i = n_T^i X_2^i \quad (4.47)$$

où n_T^i est la quantité de matière totale ; V_{UM} est le volume de l'UM ; ρ_{UM}^i est la densité du mélange et n_1^i et n_2^i sont les quantités de matière initiales de chaque composé.

- quantité de matière finale :

La partie de la chambre de mesure contenant une partie régulée à 333 K et une partie régulée à la température de l'isotherme par le bain thermostatique, il est nécessaire de dissocier ces deux volumes. La quantité finale dans la phase gaz peut être calculée comme suit :

$$n_T^f = V_{UM} \rho_{UM}^f (P_{UM}^f, T_{UM}^f, X_1^f, X_2^f) + V_{CM-333} \rho_{CM-333}^f (P_{CM-333}^f, T_{CM-333}^f, X_1^f, X_2^f) + V_{CM} \rho_{CM}^f (P_{CM}^f, T_{CM}^f, X_1^f, X_2^f) \quad (4.48)$$

$$n_1^f = n_T^f X_1^f \quad (4.49)$$

$$n_2^f = n_T^f X_2^f \quad (4.50)$$

où n_T^f est la quantité de matière totale ; ρ_{UM}^f est la densité du gaz dans l'UM ; V_{CM-333} est le volume de la tuyauterie chauffé à 333 K ; V_{CM} est le volume de la cellule de mesure ; ρ_{CM-333}^f et ρ_{CM}^f sont respectivement les densités du mélange dans la tuyauterie et dans la cellule de mesure et n_1^f et n_2^f sont les quantités de matière finales de chaque composé.

- quantité adsorbée :

Par bilan de matière avant et après adsorption il est possible de déterminer la quantité adsorbée de chaque composé :

$$n_1^{ads} = n_1^i - n_1^f \quad (4.51)$$

$$n_2^{ads} = n_2^i - n_2^f \quad (4.52)$$

où n_1^{ads} et n_2^{ads} sont les quantités adsorbées de chaque composé.

4.5.2.1 Calibration et vérification des différents volumes

La calibration des différents volumes du dispositif est nécessaire pour le calcul des quantités adsorbées. Le volume « utile » de l'UM est mesuré à partir de plusieurs détente d'azote depuis le volume de calibration. Ces procédures sont complètement automatisées dans le dispositif avec la possibilité de réaliser 5 détente maximum. Il faut remarquer que deux volumes « utiles » sont identifiés dans l'unité de mélange, un à basse pression avec la vanne V15 vers le PI102 ouverte et un autre à haute pression avec la vanne V15 fermée. Ces volumes sont référencés respectivement comme V1.3 et V1.2 dans ce chapitre. Le tableau ci – dessous montre les valeurs obtenues pour les différents volumes du dispositif :

Tableau 4-9. Calibration des différents volumes du dispositif manométrique-gravimétrique.

Détentes	V _{calibration} (cm ³) (Donnée fournisseur)	Volume V1.2 (cm ³)	Volume V1.3 (cm ³)
1	181,37	122,05	132,53
2		122,18	132,53
3		122,39	132,66
4		122,49	132,60
5		122,51	132,54
Moyenne		122,32	132,57

Ensuite, les volumes de la chambre de mesure et de la tuyauterie chauffée à 333 K peuvent être mesurés à partir de la détente d'hélium (gaz « non adsorbé ») à différentes températures à partir des expressions suivantes :

$$\rho_{He}(T_{UM}, P_1)V_{MU} = \rho_{He}(T_{UM}, P_2)V_{UM} + \rho_{He}(T_{CM-333}, P_2)V_{CM-333} + \rho_{He}(T_{CM1}, P_2)V_{CM} \quad (4.53)$$

$$\rho_{He}(T_{UM}, P_1)V_{MU} = \rho_{He}(T_{UM}, P_2)V_{UM} + \rho_{He}(T_{CM-333}, P_2)V_{CM-333} + \rho_{He}(T_{CM2}, P_2)V_{CM} \quad (4.54)$$

où T_{CM1} et T_{CM2} sont les deux températures différentes de la chambre de mesure. Les équations 4.53 et 4.54 constituent un système de deux équations à deux inconnues. Le Tableau 4-10 ci-dessous montre les valeurs moyennes obtenues pour chacun des volumes avec les différents adsorbants testés en présence d'un mélange de gaz :

Tableau 4-10. Volume de la tuyauterie chauffée à 333 K et de la chambre de mesure avec les différents adsorbants.

$V_{CM-333}(cm^3)$	$V_{CM}(cm^3) - 13X$	$V_{CM}(cm^3) - 5A$	$V_{CM}(cm^3) - ZSM(58)$
18,09	141,8	142,1	144,2

Il est à noter que seul le volume de l'UM pourrait être modifié si nécessaire. En effet, un volume trop faible de l'UM implique une perte de pression élevée lors de l'expansion de gaz dans la chambre de mesure. D'autre part, lors de l'analyse de la phase gaz, si le volume de l'UM est très grand par rapport à la quantité d'échantillon, le changement de composition avant et après adsorption peut être insignifiant. Le volume d'origine a pu être conservé pour la réalisation des expériences faites dans cette thèse.

Les différents volumes ont été vérifiés par la mesure d'un point d'adsorption du CO_2 à 313 K en utilisant uniquement la partie manométrique et la comparaison avec les résultats obtenus par le couplage de la méthode gravimétrique et manométrique à basse pression. La Figure 4-19 montre les résultats obtenus sur les différents adsorbants. Les résultats sont très cohérents entre eux et valident la procédure de mesure des différents volumes.

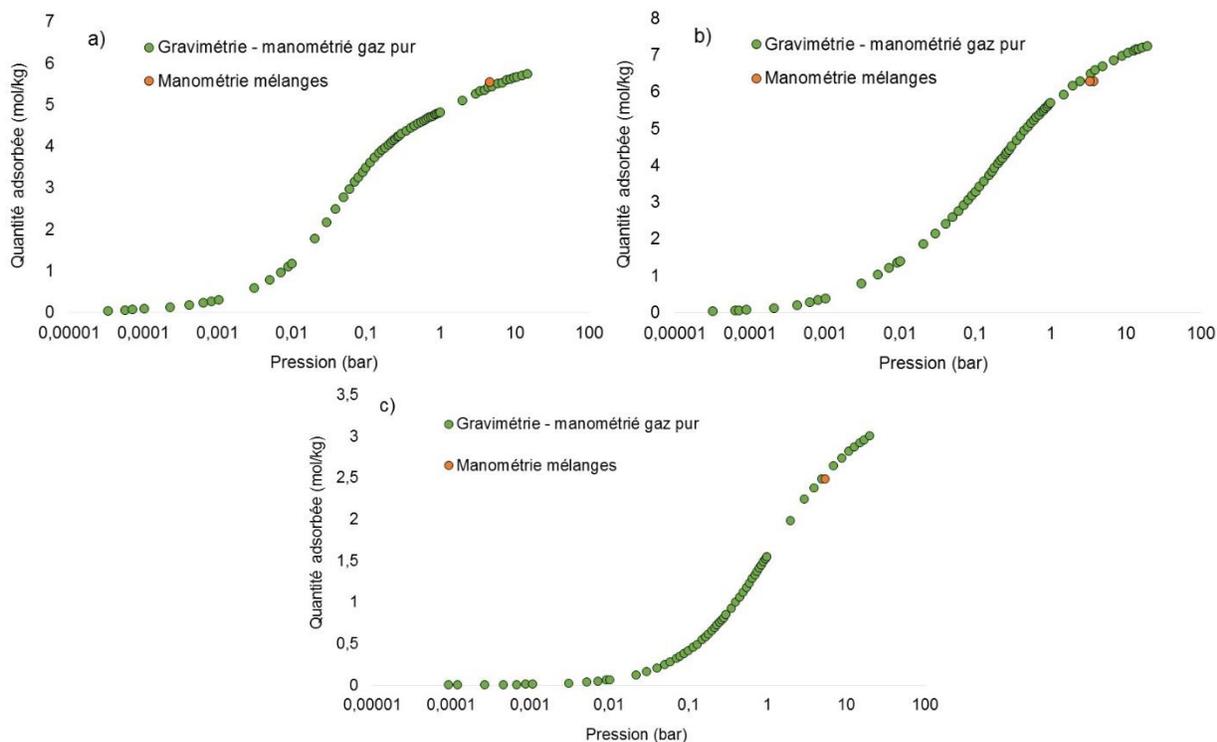


Figure 4-19. Comparaison entre les isothermes du CO₂ à 313 K obtenues par le couplage de la gravimétrie et la manométrie basse pression avec les points calculés avec le système manométrique du dispositif des mélanges. a) zéolithe 5A, b) zéolithe 13X et c) zéolithe ZSM5 (58).

4.5.2.2 Mise au point du système d'analyse

Le système d'échantillonnage est un des points critiques de ce dispositif. Le nombre limité d'analyses avant et après d'adsorption nécessite un système d'échantillonnage où le volume mort de gaz à purger entre deux analyses doit être très faible afin d'éviter un effet de dilution. Pour cela, la quantité de gaz injectée dans le volume d'échantillonnage entre les vannes V25 et V22 doit être suffisamment importante pour balayer toute la boucle d'échantillonnage. De même, la pression injectée dans le volume d'échantillonnage est limitée par la pression dans l'unité de mélange. Ce fait implique l'impossibilité de faire des essais en mélange à très basse pression (< 2 bar).

Afin de connecter idéalement le microGC au dispositif, il est nécessaire de comprendre son fonctionnement interne. L'injecteur comporte une boucle d'échantillonnage intégrée de 10 µL remplie d'échantillon gazeux. La pression et la température de l'échantillon doivent être comprises entre 0 et 1 barg et entre 278 et 383 K respectivement. Un détendeur avec un très petit

volume interne a été placé entre la vanne V22 et le microGC afin de porter l'échantillon dans les conditions de pression adéquates. Lorsque l'UM envoie le signal pour démarrer une analyse, la pompe à vide aspire l'échantillon gazeux à travers la boucle et ce dernier est injecté par action de l'injecteur dans la colonne de chromatographie pour ensuite être transmis au détecteur TCD. Le temps d'injection typique est de 40 millisecondes et équivaut à un volume d'injection moyen de 200 nL. Le schéma du système d'échantillonnage interne au GC est illustré sur la Figure 4-20.

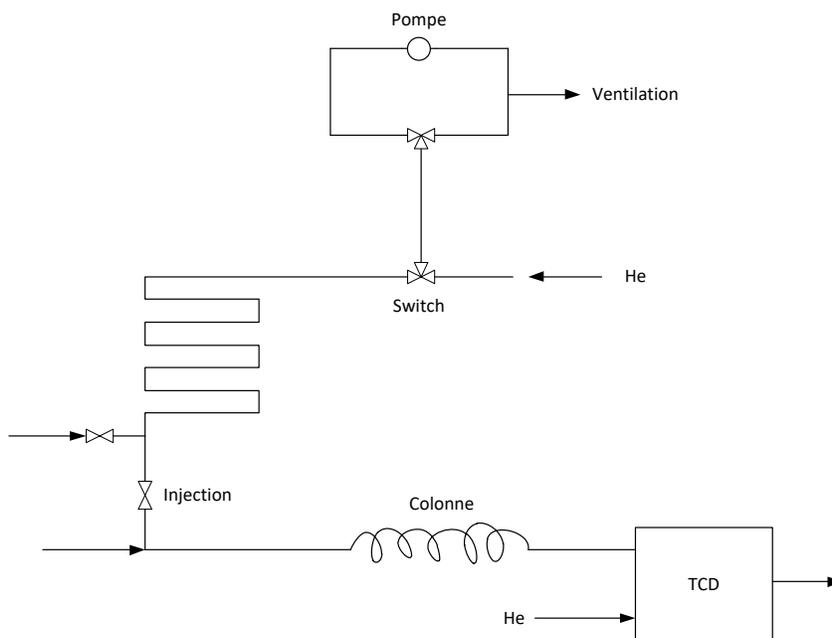


Figure 4-20. Boucle d'échantillonnage interne au microGC.

Le temps d'aspiration de la pompe peut être configuré par l'opérateur et jouera un rôle important pour purger tout le volume d'échantillonnage. Entre deux analyses, le volume à purger est constitué par la partie comprise entre les vannes V25 et V22 et entre la vanne V22 et le microGC, en plus de la boucle interne à l'appareil. Le volume entre les vannes V25 et V22 est purgé et mis sous vide dans la procédure automatique du dispositif. Le volume entre la vanne V22 et le microGC a été minimisé en plaçant l'appareil au plus près de l'UM. De ce fait, le temps de pompage doit être suffisamment important pour balayer toute la boucle entre la vanne V22 et l'injecteur. Au niveau de l'UM, le temps d'ouverture de la vanne V22 et la pression dans le volume d'échantillonnage peuvent être réglés. La pression a été fixée à 2,5 bar de façon à ne pas trop

limiter la pression la plus faible des expériences et le temps d'ouverture de la vanne a été réglé en fonction du débit de la pompe.

Ainsi, plusieurs tests préliminaires ont été réalisés afin de vérifier l'analyseur et le système d'échantillonnage. Le microGC a été étalonné avec un système externe (et non avec les débitmètres du pilote) dans la gamme de concentration de CO₂ 0 – 80 %. Comme exemple, les résultats pour la matrice CO₂-N₂ sont montrés sur la Figure 4-21. Deux droites, une à faible et une à haute teneur en CO₂ ont été utilisées pour améliorer la précision.

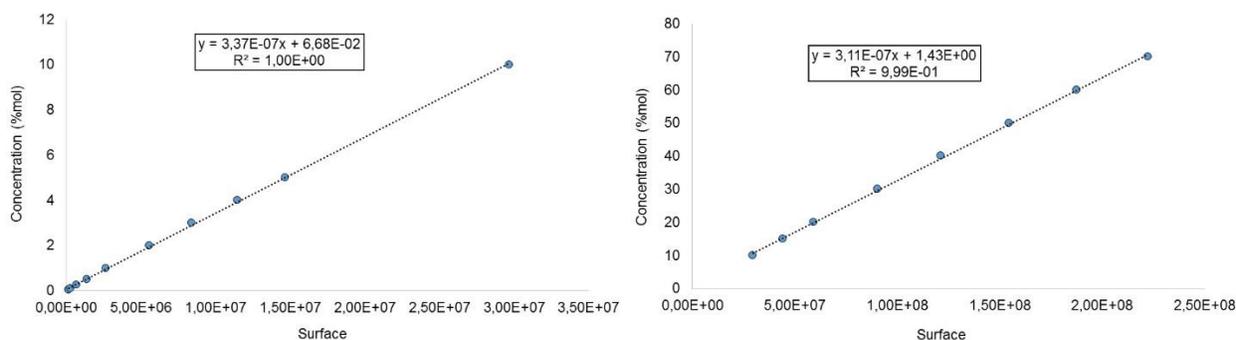


Figure 4-21. Droites d'étalonnage du CO₂ dans la matrice CO₂-N₂ à basse concentration (gauche) et haute concentration (droite) en CO₂.

De plus, le dispositif offre la possibilité de tester le couplage avec le microGC sans passer par une analyse d'adsorption complète. Le mélange de gaz est alimenté par le système de débitmètres dans l'UM, pour être ensuite transféré dans le microGC. Différent paliers de concentration ont été réalisés à haute et basse teneur en CO₂ dans la matrice CO₂-N₂ afin d'analyser le comportement du système. Sur les différentes analyses présentées sur la Figure 4-22, il peut être observé que, de façon générale, la composition mesurée par le microGC correspond bien à la composition fixée à l'aide des débitmètres. De plus, on peut remarquer que le premier point de chaque analyse n'est pas à la bonne composition, ce qui veut dire qu'au moins une analyse est nécessaire pour purger tout le volume. Au total 5 analyses avant et après adsorption minimum seront nécessaires pour avoir une composition représentative du mélange.

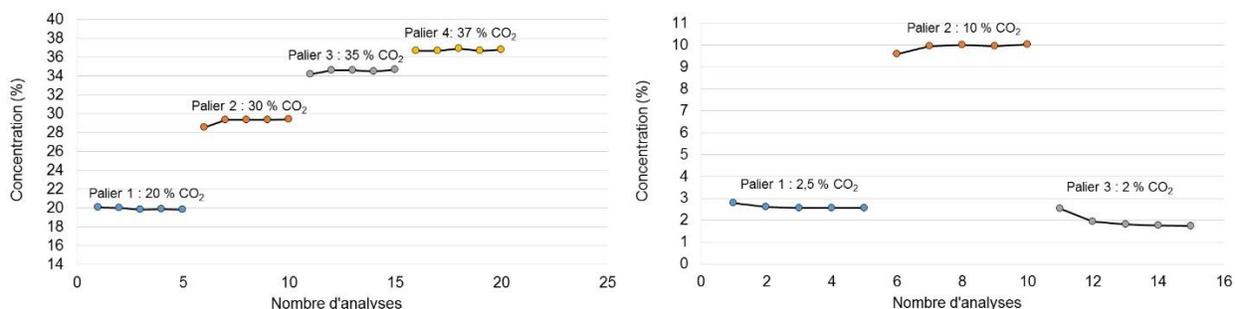


Figure 4-22. Différents paliers de concentration réalisés à partir du système de débitmètres du SDG.

4.5.3 Commentaire sur les incertitudes de mesure

La complexité de la mesure expérimentale des équilibres d'adsorption des mélanges a été déjà mise en évidence dans plusieurs travaux et des nombreux questionnements ont été soulevés concernant l'incertitude de mesure (Billemont et al., 2017 ; Wiersum, 2012) . Les limitations imposées par le système étudié ici en termes de quantité d'échantillon et de réduction des différents volumes empêchent d'avoir un changement de composition très important dans la phase gaz avant et après adsorption. L'application de la méthode GUM sur les expressions 4.45 à 4.52 permet d'estimer l'incertitude sur les quantités adsorbées obtenues avec un intervalle de confiance de 95% telle qu'elle a été appliquée sur les techniques précédentes.

A titre d'exemple, l'incertitude de mesure a été estimée pour l'adsorption d'un mélange binaire contenant initialement 10% CO₂ et 90% N₂ sur la zéolithe 13X à 3,7 bar et 313 K (point numéro 2 sur le Tableau 4-11). Pour cela, l'incertitude des analyses chromatographiques a été estimée à 1% (répétabilité des analyses réalisées pendant l'étalonnage) et l'incertitude sur le volume a été considérée égale à 0,4% (différence entre la valeur maximale et minimale des différentes mesures réalisées (Tableau 4-9)). L'incertitude sur la densité du gaz a été considérée négligeable en comparaison avec celles des analyses chromatographiques et du volume. Avec ces valeurs estimées, l'incertitude sur les quantités initiales et finales est voisine de 3%. Cependant, lorsque les quantités adsorbées sont calculées par soustraction des quantités finales aux quantités initiales, d'après la loi de propagation des incertitudes, l'incertitude sur la quantité de matière initiale s'additionne à celle sur la quantité finale. Par conséquent, si le changement de composition dans

la phase gaz n'est pas très important, l'incertitude relative sur les quantités finales adsorbées peut atteindre des valeurs très élevées. La valeur d'incertitude obtenue est alors de 20 % pour la quantité adsorbée du CO_2 . D'autre part, la quantité adsorbée d'azote étant très faible, l'incertitude relative atteint 100 %. Cela est en accord avec les incertitudes observées dans d'autres travaux récents (Billemont et al., 2017).

Connaissant l'ordre de grandeur des incertitudes de mesures et sachant que l'incertitude du système gravimétrique est très faible (voir partie 4.3.1.3), les différents points expérimentaux d'adsorption en mélange n'ont été considérés que lorsque l'écart entre la masse totale adsorbée calculée par le bilan de matière et celle mesurée par le système gravimétrique est inférieure à 10%. De plus, les points d'adsorption en gaz pur à une pression partielle équivalente et à la même température ont été rajoutés à titre de comparaison.

4.5.4 Résultats obtenus

Les figures 4-23 à 4-27 et les tableaux 4-11 à 4-15 montrent les courbes d'adsorption et les diagrammes d'équilibre du CO_2 concernant l'adsorption des mélanges binaires $\text{CO}_2\text{-N}_2$ et $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ sur les zéolithes 13X, 5A et ZSM5 (58) d'après les conditions opératoires présentées au début de ce chapitre. A titre indicatif et afin de chercher la cohérence des résultats obtenus, les quantités adsorbées du CO_2 et N_2 en gaz pur à une pression partielle et à la température considérée ont été rajoutées dans les courbes d'adsorption et sont représentées par des symboles vides. De même, les différents tableaux comprennent une comparaison entre les densités obtenues par la BSM et par une équation d'état ainsi qu'une comparaison entre la masse totale adsorbée mesurée avec les systèmes manométrique et gravimétrique. L'équation d'état de GERG-2008 (Kunz and Wagner, 2012) a été utilisée pour le calcul des densités des systèmes $\text{CO}_2\text{-N}_2$ et $\text{CO}_2\text{-CH}_4$.

4.5.4.1 Zéolithe 13X

- Mélange binaire CO₂-N₂ à 3,7 bar et 313 K

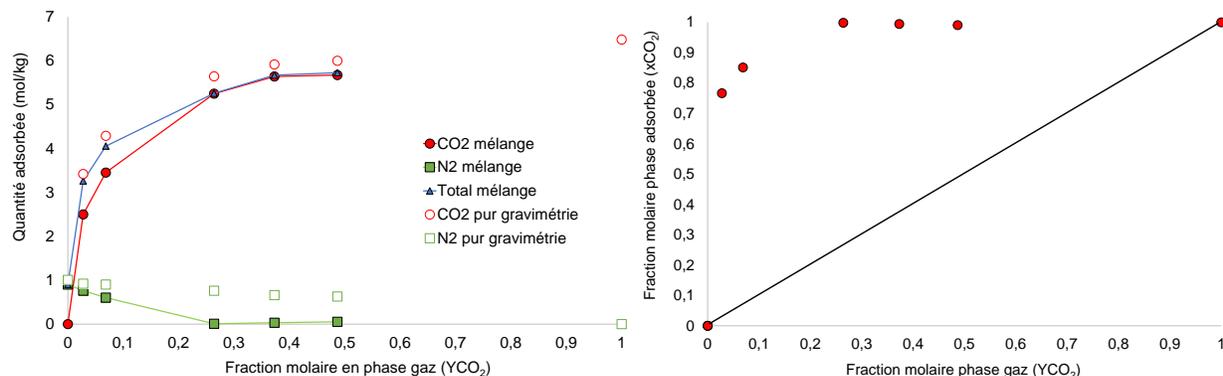


Figure 4-23. Evolution de la sélectivité du mélange CO₂-N₂ sur la zéolithe 13X : quantités adsorbées en fonction de la fraction molaire du CO₂ dans la phase gaz (gauche) et diagramme d'équilibre du CO₂ (droite).

Tableau 4-11. Détails des points expérimentaux mesurés concernant le mélange binaire CO₂-N₂ sur la zéolithe 13X.

Mesure	Y _{CO₂} (initiale)	Y _{CO₂} (finale)	Densité BSM (g/cm ³)	Densité (GERG) (g/cm ³)	Ecart (%)	Masse adsorbée manométrie (g)	Masse adsorbée BSM (g)	Ecart (%)
1	0,056	0,030	4,19.10 ⁻³	4,10.10 ⁻³	2	0,132	0,148	4,9
2	0,106	0,068	4,23.10 ⁻³	4,16.10 ⁻³	1,6	0,173	0,190	8,7
3	0,309	0,264	4,71.10 ⁻³	4,65.10 ⁻³	1,2	0,238	0,249	4,6
4	0,354	0,312	4,69.10 ⁻³	4,63.10 ⁻³	1,2	0,244	0,255	4,3
5	0,520	0,487	5,21.10 ⁻³	5,15.10 ⁻³	1,2	0,257	0,263	6,0

4.5.4.2 Zéolithe 5A

- Mélange binaire CO₂-N₂ à 4,4 bar et 313 K

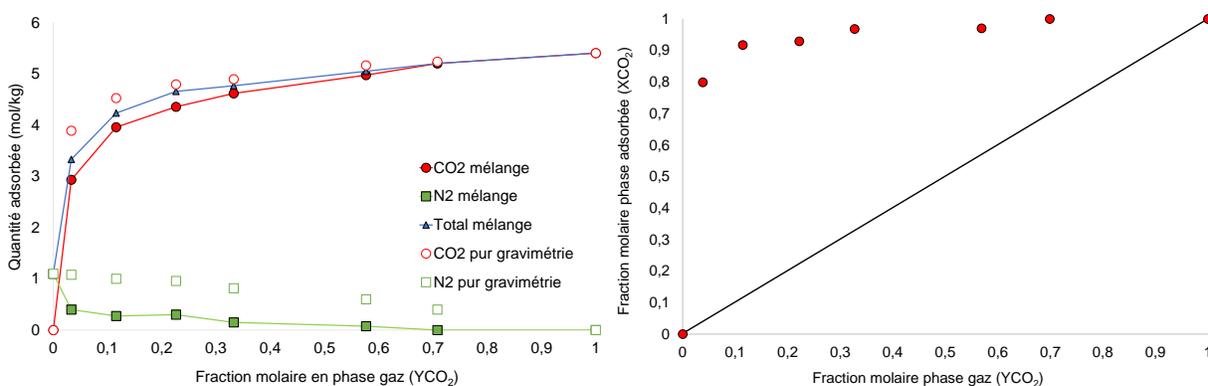


Figure 4-24. Evolution de la sélectivité du mélange CO₂-N₂ sur la zéolithe 5A : quantités adsorbées en fonction de la fraction molaire du CO₂ dans la phase gaz (gauche) et diagramme d'équilibre du CO₂ (droite).

Tableau 4-12. Détails des points expérimentaux mesurés concernant le mélange binaire CO₂-N₂ sur la zéolithe 5A.

Mesure	YCO ₂ (initiale)	YCO ₂ (finale)	Densité BSM (g/cm ³)	Densité (GERG) (g/cm ³)	Ecart (%)	Masse adsorbée manométrie (g)	Masse adsorbée BSM (g)	Ecart (%)
1	0,735	0,698	7,06.10 ⁻³	6,74.10 ⁻³	4,6	0,283	0,276	2,6
2	0,616	0,569	6,35.10 ⁻³	6,36.10 ⁻³	0,1	0,276	0,272	1,5
3	0,401	0,327	5,42.10 ⁻³	5,40.10 ⁻³	0,3	0,252	0,265	4,9
4	0,299	0,222	5,40.10 ⁻³	5,37.10 ⁻³	0,5	0,251	0,255	1,5
5	0,198	0,114	5,05.10 ⁻³	4,98.10 ⁻³	1,4	0,228	0,237	4,2
6	0,101	0,038	4,95.10 ⁻³	4,88.10 ⁻³	1,3	0,172	0,189	8,9

- Mélange binaire CO₂-CH₄ à 13,2 bar et 283 K

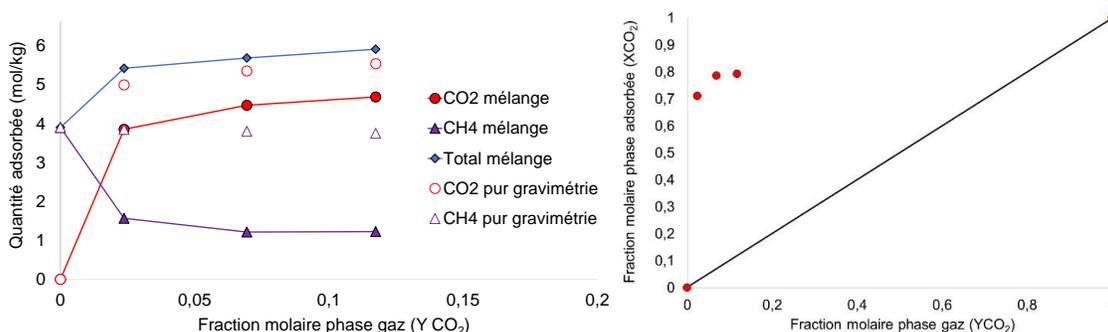


Figure 4-25. Evolution de la sélectivité du mélange CO₂-CH₄ sur la zéolithe 5A : quantités adsorbées en fonction de la fraction molaire du CO₂ dans la phase gaz (gauche) et diagramme d'équilibre du CO₂ (droite).

Tableau 4-13. Détails des points expérimentaux mesurés concernant le mélange binaire CO₂-CH₄ sur la zéolithe 5A.

Mesure	YCO ₂ (initiale)	YCO ₂ (finale)	Densité BSM (g/cm ³)	Densité (GERG) (g/cm ³)	Ecart (%)	Masse adsorbée manométrie (g)	Masse adsorbée BSM (g)	Ecart (%)
1	0,148	0,117	1,11.10 ⁻²	1,12.10 ⁻²	0,6	0,282	0,281	0,2
2	0,100	0,069	1,06.10 ⁻²	1,05.10 ⁻²	0,4	0,270	0,271	0,3
3	0,051	0,024	1,00.10 ⁻²	9,99.10 ⁻³	0,2	0,243	0,245	0,7

4.5.4.3 Zéolithe ZSM5(58)

- Mélange binaire CO₂-N₂ à 4,8 bar et 313 K

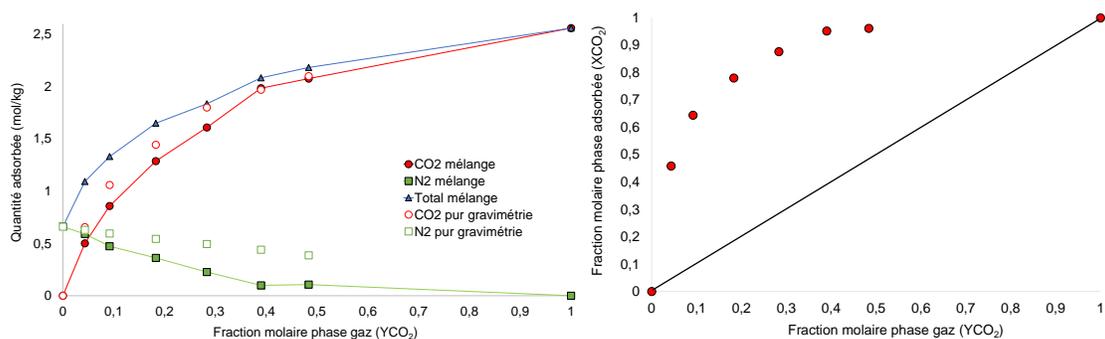


Figure 4-26. Evolution de la sélectivité du mélange CO₂-N₂ sur la zéolithe ZSM5(58) : quantités adsorbées en fonction de la fraction molaire du CO₂ dans la phase gaz (gauche) et diagramme d'équilibre du CO₂ (droite).

Tableau 4-14. Détails des points expérimentaux mesurés concernant le mélange binaire CO₂-N₂ sur la zéolithe ZSM5(58).

Mesure	YCO ₂ (initiale)	YCO ₂ (finale)	Densité BSM (g/cm ³)	Densité (GERG) (g/cm ³)	Ecart (%)	Masse adsorbée manométrie (g)	Masse adsorbée BSM (g)	Ecart (%)
1	0,493	0,484	7,31.10 ⁻³	7,35.10 ⁻³	0,6	0,074	0,077	3,9
2	0,408	0,389	6,37.10 ⁻³	6,32.10 ⁻³	0,7	0,075	0,071	5,5
3	0,300	0,286	6,07.10 ⁻³	5,99.10 ⁻³	1,2	0,064	0,065	0,3
4	0,198	0,183	6,75.10 ⁻³	5,69.10 ⁻³	1,0	0,056	0,057	0,4
5	0,104	0,092	5,29.10 ⁻³	5,17.10 ⁻³	2,2	0,042	0,043	1,3
6	0,051	0,044	5,20.10 ⁻³	5,05.10 ⁻³	2,8	0,032	0,033	4,1

- **Mélange binaire CO₂-CH₄ à 7 bar et 283 K**

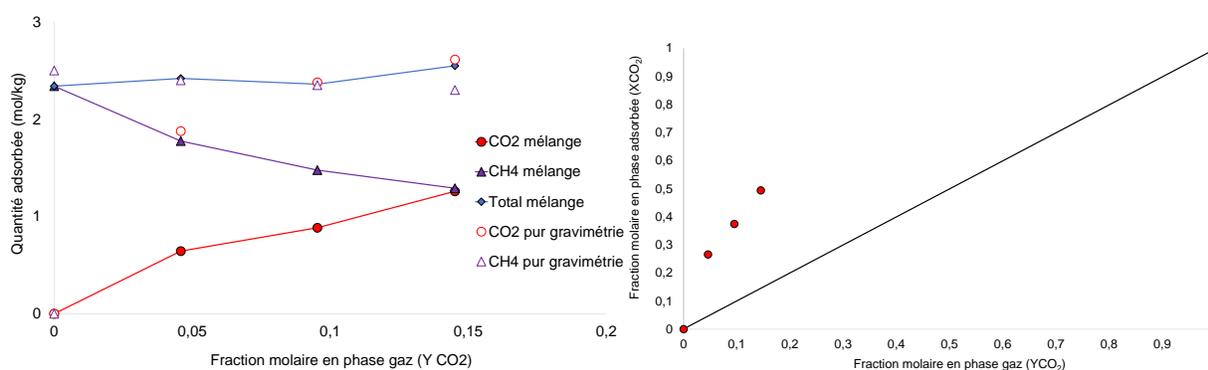


Figure 4-27. Evolution de la sélectivité du mélange CO₂-CH₄ sur la zéolithe ZSM5(58) : quantités adsorbées en fonction de la fraction molaire du CO₂ dans la phase gaz (gauche) et diagramme d'équilibre du CO₂ (droite).

Tableau 4-15. Détails des points expérimentaux mesurés concernant le mélange binaire CO₂-CH₄ sur la zéolithe ZSM5(58).

Mesure	YCO ₂ (initiale)	YCO ₂ (finale)	Densité BSM (g/cm ³)	Densité (GERG) (g/cm ³)	Ecart (%)	Masse adsorbée manométrie (g)	Masse adsorbée BSM (g)	Ecart (%)
1	0,154	0,145	6.05.10 ⁻³	6.08.10 ⁻³	0,5	0,065	0,070	7,7
2	0,010	0,090	5.07.10 ⁻³	5.06.10 ⁻³	0,4	0,055	0,060	9,9
3	0,051	0,046	5.54.10 ⁻³	5.53.10 ⁻³	0,1	0,048	0,048	0,5

De façon générale, les différentes figures montrent que les différentes zéolites sont sélectives au CO₂ dans les deux systèmes binaires. Concernant le mélange CO₂-N₂, à des pressions autour de 4 bar, les diagrammes d'équilibre du CO₂ montrent que les zéolites 13X et 5A sont plus sélectives que la zéolithe ZSM5(58). En effet, pour des fractions molaires de CO₂ dans la phase gaz très faibles (environ 0,1), la composition dans la phase adsorbée est proche de 0,9 pour les deux premières. Compte tenu des différences sur les rapports Si/Al entre les différents échantillons et des moments quadripolaires des deux molécules impliquées, ce fait met en évidence que les cations

jouent un rôle fondamental sur la sélectivité. D'autre part, la sélectivité observée du système CO₂-CH₄ à des températures plus faibles (283 K) et des pressions plus élevées (7 et 10 bar) est considérablement plus faible. Cela indique que la sélectivité n'est pas uniquement influencée par l'adsorption sur site (cations) mais aussi par le mécanisme de remplissage de pores.

4.6 CONCLUSIONS DU CHAPITRE

Dans ce chapitre, les mesures expérimentales de l'adsorption du CO₂, de l'azote et du méthane sur les zéolithes 13X, 5A et ZSM5(58) ont été présentées dans un premier temps. Ces données ont été obtenues sur une plage très large de pressions (1.10^{-5} à 80 bar) et de températures (253 à 363 K) par couplage de la manométrie à basse pression et haute résolution à la gravimétrie haute pression. Ces résultats ont été complétés avec la mesure de la chaleur différentielle d'adsorption et de l'adsorption des mélanges binaires de gaz. Les résultats montrent que les interactions gaz/zéolithe plus intenses dans le cas du CO₂ décalent l'adsorption à des pressions plus faibles. Ces interactions sont responsables également de la sélectivité très élevée observée dans le cas de la séparation CO₂/N₂ à basse pression. Cependant, pour la séparation CO₂/CH₄ où les pressions sont plus élevées, la sélectivité n'est pas uniquement influencée par l'adsorption sur site mais aussi par le mécanisme de remplissage des pores (qui est lié à la taille des pores). Enfin, ces résultats constituent les données de base pour l'identification des mécanismes d'adsorption et l'élaboration des modèles macroscopiques représentatifs (sujet abordé dans le chapitre 5).

REFERENCES

- Billemont, P., Heymans, N., Normand, P., De Weireld, G., 2017. IAST predictions vs co-adsorption measurements for CO₂ capture and separation on MIL-100 (Fe). *Adsorption* 23, 225–237. <https://doi.org/10.1007/s10450-016-9825-6>
- BIPM's, 2008. Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement.
- Bonenfant, D., Kharoune, M., Niquette, P., Mimeault, M., Hausler, R., 2008. Advances in principal factors influencing carbon dioxide adsorption on zeolites. *Science and Technology of Advanced Materials* 9, 013007. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/1/013007>
- Bourrelly, S., Maurin, G., Llewellyn, P.L., 2005. Adsorption microcalorimetry of methane and carbon dioxide on various zeolites, in: *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, pp. 1121–1128. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(05\)80456-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(05)80456-2)
- Dunne, J.A., Rao, M., Sircar, S., Gorte, R.J., Myers, A.L., 1996. Calorimetric Heats of Adsorption and Adsorption Isotherms. 2. O₂, N₂, Ar, CO₂, CH₄, C₂H₆, and SF₆ on NaX, H-ZSM-5, and Na-ZSM-5 Zeolites. *Langmuir* 12, 5896–5904. <https://doi.org/10.1021/la960496r>
- Gibbs, J.W., 1877. On the Equilibrium of Heterogeneous Substances, in: Second Part. *Trans. of the Connecticut Academy of Arts and Sciences*.
- Kunz, O., Wagner, W., 2012. The GERG-2008 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures: An Expansion of GERG-2004. *J. Chem. Eng. Data* 57, 3032–3091. <https://doi.org/10.1021/je300655b>
- Maurin, G., Llewellyn, P.L., Bell, R.G., 2005. Adsorption Mechanism of Carbon Dioxide in Faujasites: Grand Canonical Monte Carlo Simulations and Microcalorimetry Measurements. *The Journal of Physical Chemistry B* 109, 16084–16091. <https://doi.org/10.1021/jp052716s>
- McCarty, R.D., Arp, V.D., 1990. A New Wide Range Equation of State for Helium. *Advances in Cryogenic Engineering* 35, 1465–1475.
- Montanari, T., Busca, G., 2008. On the mechanism of adsorption and separation of CO₂ on LTA zeolites: An IR investigation. *Vibrational Spectroscopy* 46, 45–51. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2007.09.001>
- Mouahid, A., 2011. Mise au point d'un dispositif couple manométrique calorimétrique pour l'étude de l'adsorption de fluides supercritiques dans des milieux microporeux et mesoporeux. Université de Pau et Pays de l'Adour (UPPA), Anglet.

- Mouahid, A., Bessieres, david, Plantier, F., Pijauder-Cabot, G., 2012. A thermostated coupled apparatus for the simultaneous determination of adsorption isotherms and differential enthalpies of adsorption at high pressure and high temperature. *J Therm Anal Calorim* 109, 1077–1087. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1820-2>
- Newsome, D., Gunawan, S., Baron, G., Denayer, J., Coppens, M.-O., 2014. Adsorption of CO₂ and N₂ in Na-ZSM-5: effects of Na⁺ and Al content studied by Grand Canonical Monte Carlo simulations and experiments. *Adsorption* 20, 157–171. <https://doi.org/10.1007/s10450-013-9560-1>
- Perrier, L., 2015. Couplage entre adsorption et déformation en milieux microporeux : expérimentations et modélisations. UPPA.
- Rubotherm, 2014. Rubotherm System Control Software (RSCS) manual.
- Setzmann, U., Wagner, W., 1991. A New Equation of State and Tables of Thermodynamic Properties for Methane Covering the Range from the Melting Line to 625 K at Pressures up to 100 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 20, 1061. <https://doi.org/10.1063/1.555898>
- Span, R., Lemmon, E.W., Jacobsen, R.T., Wagner, W., Yokozeki, A., 2000. A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Nitrogen for Temperatures from 63.151 to 1000 K and Pressures to 2200 MPa. *J. Phys. & Chem. Ref. Data* 29.
- Span, R., Wagner, W., 1996. A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 25, 1509. <https://doi.org/10.1063/1.555991>
- Tagliabue, M., Farrusseng, D., Valencia, S., Aguado, S., Ravon, U., Rizzo, C., Corma, A., Mirodatos, C., 2009. Natural gas treating by selective adsorption: Material science and chemical engineering interplay. *Chemical Engineering Journal* 155, 553–566. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.010>
- Wiersum, A., 2012. Developing a strategy to evaluate the potential of new porous materials for the separation of gases by adsorption. Laboratoire Madirel.
- Zimmermann, W., Keller, J.U., 2003. A new calorimeter for simultaneous measurement of isotherms and heats of adsorption. *Thermochimica Acta* 405, 31–41. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00133-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00133-3)
- Zukal, A., Arian, C.O., Delgado, M.R., Nachtigall, P., Pulido, A., Mayerová, J., Čejka, J., 2011. Combined volumetric, infrared spectroscopic and theoretical investigation of CO₂ adsorption on Na-A zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 146, 97–105. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.03.034>

Chapitre 5

Modélisation des équilibres d'adsorption des gaz purs et de la chaleur isostérique d'adsorption

Ce chapitre vise à l'identification des limitations des modèles d'adsorption classiques utilisés dans la modélisation des séparations de gaz concernées par cette étude et à l'élaboration d'une nouvelle stratégie de modélisation représentative des mécanismes d'adsorption des composés purs et des mélanges. Le couplage des isothermes d'adsorption expérimentales avec la chaleur isostérique d'adsorption et avec des études microscopiques publiées dans la littérature permet d'identifier les mécanismes d'adsorption dans un premier temps. Ensuite, les fondements théoriques et la justesse des modèles d'équilibre classiques sont évalués sur les mécanismes d'adsorption identifiés et l'ensemble des données expérimentales obtenues afin de détecter leurs limitations. Enfin, une nouvelle stratégie est proposée pour la modélisation de l'adsorption des composés purs et des mélanges et la prédiction de la chaleur isostérique d'adsorption.

Pour des questions de confidentialité, quelques informations sur la nouvelle stratégie de modélisation sont masquées dans ce chapitre. L'ensemble de l'information est disponible dans une annexe confidentielle sous signature d'un NDA (« Non-Disclosure Agreement »)

TABLE DES MATIERES - CHAPITRE 5

5.1	IDENTIFICATION DES MECANISMES D'ADSORPTION- COUPLAGE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION ET DES DONNEES CALORIMETRIQUES AVEC DES ETUDES MICROSCOPIQUES	160
5.1.1	Zéolithe X - 13X.....	160
5.1.2	Zéolithe LTA - 5A.....	162
5.1.3	Zéolithe pentasil – ZSM5	164
5.1.4	Comparaison des différentes zéolithes.....	165
5.2	IDENTIFICATION DES LIMITATIONS DES MODELES THERMODYNAMIQUES CLASSIQUES D'ADSORPTION.....	166
5.2.1	Fondements théoriques.....	167
5.2.1.1	Modèles de Langmuir et bi-Langmuir.....	167
5.2.1.2	Modèle de Toth.....	169
5.2.1.3	Modèle de Sips ou de Langmuir - Freundlich	170
5.2.2	Évaluation des différents modèles thermodynamiques:exemple sur la zéolithe 5A	170
5.3	NOUVELLE STRATEGIE DE MODELISATION PROPOSEE	175
5.3.1	Fondements théoriques et choix des modèles d'adsorption des gaz purs	176
5.3.1.1	Approche thermodynamique de Gibbs	176
a)	Equation de Volmer	179
b)	Equations de Hill-deBoer et Fowler-Guggenheim.....	181
5.3.1.2	Théorie du remplissage des micropores.....	184
a)	Modèle de Dubinin – Raduskevich (DR)	186
5.3.1.3	Évaluation de la nouvelle méthodologie de modélisation proposée	187
a)	Zéolithe 13X.....	189
b)	Zéolithe 5A	192
c)	Zéolithe ZSM5(58)	196

5.3.2	Modélisation de l'adsorption des mélanges	200
5.3.2.1	Théorie IAST (Ideal Adsorbed Solution Theory)	200
a)	La théorie IAST appliquée à un mélange binaire	201
b)	Effet de la modélisation de l'adsorption des composés purs sur la prédiction de l'adsorption des mélanges	202
5.3.2.2	Évaluation de la nouvelle méthodologie de modélisation proposée	203
a)	Zéolithe 13X	204
b)	Zéolithe 5A	205
c)	Zéolithe ZSM5(58)	205
5.4	CONCLUSIONS DU CHAPITRE	206
	REFERENCES	207

5.1 IDENTIFICATION DES MECANISMES D'ADSORPTION - COUPLAGE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION ET DES DONNEES CALORIMETRIQUES AVEC DES ETUDES MICROSCOPIQUES

De nombreux auteurs se sont intéressés au mécanisme d'adsorption du CO_2 sur les zéolithes sélectionnées dans cette étude. Afin de comprendre ce processus, la méthode très souvent utilisée est la combinaison de simulations moléculaires (Monte Carlo Grand Canonique (GCMC) et Dynamique Moléculaire) avec des analyses spectrales et macroscopiques.

5.1.1 Zéolithe X - 13X

Le mécanisme d'adsorption du CO_2 sur la zéolithe 13X a été étudié par *Maurin et al.* (2005) et *Plant et al.* (2007) à partir des résultats expérimentaux d'adsorption et de calorimétrie combinés avec des simulations moléculaires de type Monte Carlo Grand Canonique (GCMC) et de Dynamique Moléculaire (MD). D'après ces études, l'adsorption du CO_2 sur la zéolithe 13X (NaX) a lieu sur deux sites différents d'un point de vue énergétique et est donc hétérogène. Les sites d'adsorption sont localisés près des cations Na^+ placés sur les sites II et III (Mortier, 1982), comme illustré sur la Figure 5-1. Ces résultats ont été validés également avec une étude basée sur la spectroscopie infrarouge (DRIFT) réalisée par *Kazansky et al.* (1999). Les sites I' et I ne sont pas accessibles aux molécules de CO_2 .

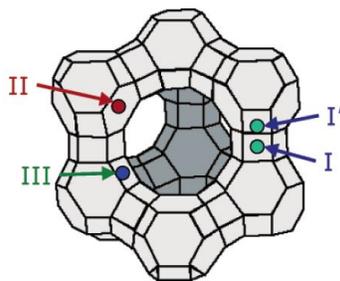


Figure 5-1. Sites d'adsorption dans la zéolithe 13X (*Plant et al.*, 2007).

D'après ces travaux, les molécules de CO_2 sont adsorbées suivant un mécanisme d'adsorption en série. A très basse pression, elles interagissent préférentiellement avec les cations situés sur les sites III. Au fur et à mesure que la pression augmente et que l'environnement autour des sites III

Chapitre 5 : Méthodologie de modélisation proposée

est occupé, l'adsorbat occupe les sites de plus faible énergie (les cations Na^+ présents sur les sites II) et les interactions adsorbat – adsorbat augmentent du fait d'une augmentation de la densité du CO_2 adsorbé. Une fois que les sites cationiques sont saturés, les molécules remplissent l'espace poral et les interactions adsorbat – adsorbat – adsorbant contrôlent le mécanisme d'adsorption. Comme cité dans le chapitre 4, l'hétérogénéité d'adsorption se caractérise par une décroissance de la chaleur d'adsorption due à la solvation des sites d'adsorption. D'autre part, la stabilisation de la chaleur d'adsorption est caractéristique du remplissage des pores et d'une augmentation des interactions entre les molécules.

La Figure 5-2 illustre la comparaison entre les isothermes et la chaleur isostérique d'adsorption expérimentales pour les différents gaz sur la zéolithe 13X. La chaleur isostérique a été représentée plutôt que la chaleur différentielle car la première est la grandeur utilisée pour évaluer la performance des modèles dans la partie 5.2.2. La chaleur isostérique est calculée à partir de la chaleur différentielle comme présenté dans le chapitre 1.

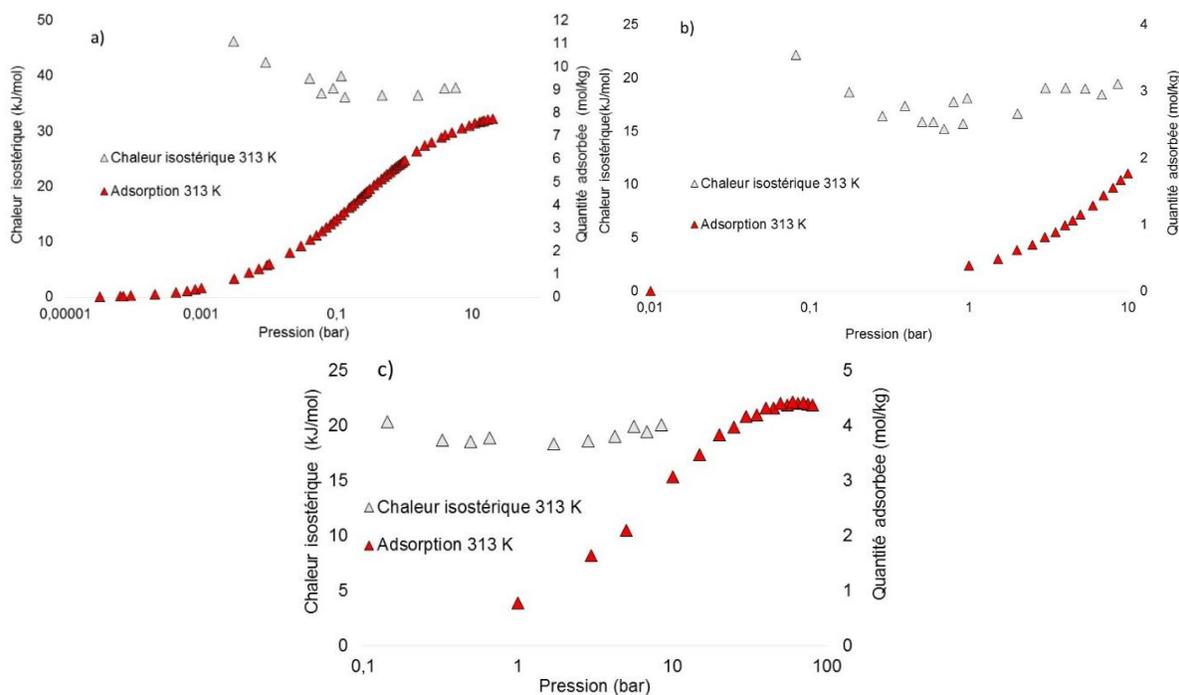


Figure 5-2. Comparaison entre la chaleur isostérique expérimentale et les isothermes d'adsorption à 313 K sur la zéolithe 13X. a) CO_2 , b) N_2 et c) CH_4 .

A partir de la Figure 5-2, il est possible de déterminer les mécanismes d'adsorption à prendre en compte dans la modélisation pour chacune des molécules. Dans le cas du CO_2 , on observe sur l'intervalle de pressions considéré, une partie décroissante et une partie stable de la chaleur d'adsorption. Cela signifie que dans la modélisation de l'isotherme complète du CO_2 , les mécanismes d'adsorption sur site et de remplissage des pores doivent être successivement pris en compte. D'autre part, pour l'azote et pour le méthane, seul le mécanisme de remplissage des pores doit être considéré.

5.1.2 Zéolithe LTA - 5A

Dans le cas des zéolithes de type LTA, les molécules de CO_2 sont adsorbées majoritairement dans les supercages. *Zukal et al.* (2011), *Montanari and Busca* (2008), *Martin-Calvo et al.* (2014), et *Jaramillo and Chandross* (2004) ont étudié le mécanisme d'adsorption du CO_2 sur les zéolithes LTA en combinant la spectroscopie IR, des simulations moléculaires et des expériences macroscopiques comme la volumétrie.

La zéolithe 5A contient des cations Ca^{2+} et Na^+ placés à quatre endroits différents (*Martin-Calvo et al.*, 2014), comme indiqué sur la Figure 5-3 : dans les fenêtres qui connectent les supercages (orange), dans les supercages (rouge), dans les fenêtres qui connectent les cages sodalites et les supercages (violet), et dans les cages sodalites (bleu). Les cations situés dans les cages sodalites ne sont pas accessibles aux molécules étudiées.

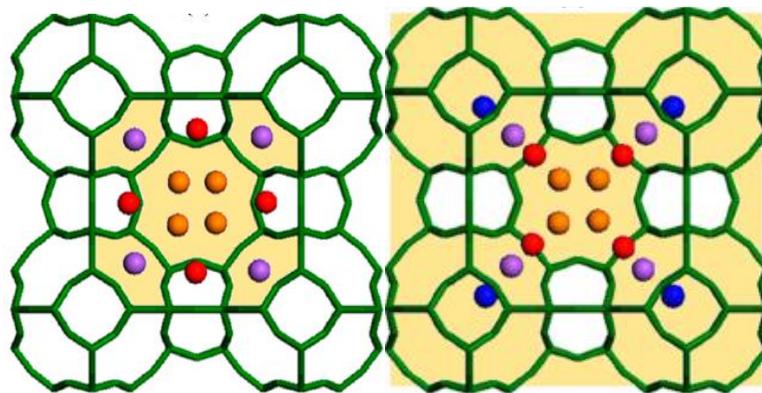


Figure 5-3. Sites cationiques dans les zéolithes 4A (gauche) et 5A (droite) (*Martin-Calvo et al.*, 2014).

D'autre part, dans la zéolithe 4A, les cations se situent dans les supercages à trois endroits différents (Martin-Calvo et al., 2014) (cf. figure 5-3) : dans les fenêtres qui connectent les cages sodalites et les supercages (violet), dans les fenêtres qui connectent les supercages (orange) et dans les fenêtres qui connectent les prismes cubiques avec les supercages (rouge).

Puisque les zéolithes LTA sont des substrats à haute teneur en aluminium, l'adsorption à basse pression et les interactions avec les cations sont associées avec la formation de carbonates. D'après l'étude réalisée par *Montanari et Busca* (2008) qui concerne l'adsorption sur la zéolithe 4A, le CO₂ forme des complexes linaires OCO-Na⁺ qui perturbent le lien Si-O-Al pour ensuite former des carbonates. Alors que la désorption des molécules de CO₂ physisorbées s'effectue facilement à température ambiante, il faut atteindre une température d'au moins 420 K pour éliminer les carbonates formés. Enfin, les mêmes phénomènes sont observés pour la zéolithe 5A. Le CO₂ est adsorbé en formant des complexes linaires OCO-Ca²⁺ et OCO-Na⁺ perturbant les liens Si-O-Al. Cependant, la quantité de carbonates formés est bien inférieure dans le cas de la zéolithe 5A.

Aucune étude microscopique détaillant les différentes étapes du mécanisme d'adsorption du CO₂ en fonction du taux remplissage des pores sur la zéolithe 5A n'a été trouvée dans la littérature. Cependant, les travaux de *Jaramillo et Chandross* (2004) et *Zukal et al.* (2011) se focalisent sur le mécanisme d'adsorption du CO₂ sur la zéolithe 4A. D'après ces travaux, trois sites spécifiques d'adsorption bien localisés en fonction du taux de remplissage peuvent être considérés.

La Figure 5-4 montre la comparaison entre les isothermes d'adsorption à 313 K et la chaleur isostérique expérimentale à 313 K des trois gaz considérés sur la zéolithe 5A. A partir de ces graphiques, il est possible de conclure que dans l'intervalle de pressions considéré dans l'étude, l'adsorption sur sites et le remplissage des pores doivent être considérés successivement pour la modélisation de l'adsorption du CO₂ sur la zéolithe 5A alors que seul le mécanisme de remplissage de pores doit être pris en compte pour modéliser l'adsorption de l'azote et du méthane.

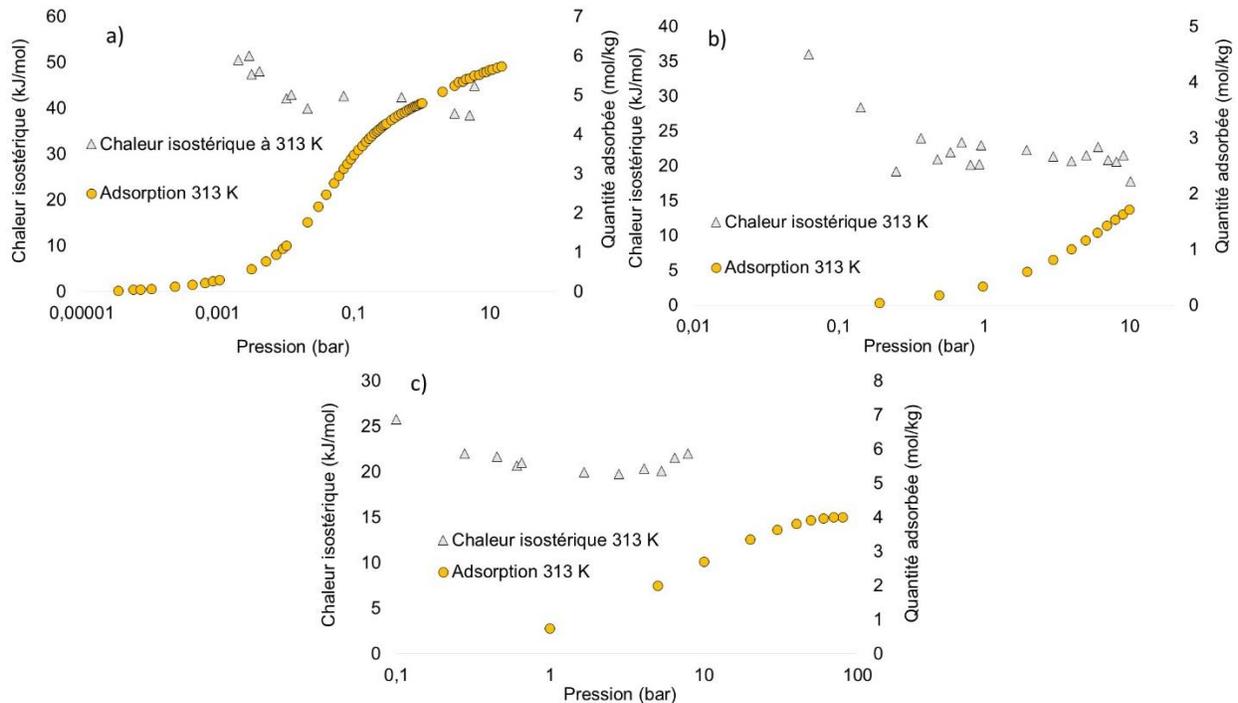


Figure 5-4. Comparaison entre la chaleur isostérique expérimentale et les isothermes d'adsorption à 313 K sur la zéolithe 5A. a) CO₂, b) N₂ et c) CH₄.

5.1.3 Zéolithe pentasil – ZSM5

Le mécanisme d'adsorption du CO₂ sur ce type de zéolithe a été étudié par *Bonelli et al.* (2000), *Newsome et al.* (2014) et *Dunne et al.* (1996) de façon à comprendre le rôle des cations dans ce type de structure ainsi que l'effet du rapport Si/Al en combinant la simulation moléculaire (GCMC) avec des expériences de microcalorimétrie, de spectroscopie IR et d'équilibre d'adsorption. Les cations sur cette zéolithe sont distribués majoritairement dans les canaux droits et sinusoidaux de la structure et minoritairement dans les intersections de ceux-ci (*Newsome et al.*, 2014).

Le mécanisme d'adsorption du CO₂ identifié a lieu en deux étapes réversibles. D'abord, les molécules sont adsorbées sur les sites cationiques vides, puis les molécules s'adsorbent sur des sites contenant au moins une molécule de CO₂ et, enfin, les sites spécifiques d'adsorption étant saturés, les molécules de CO₂ remplissent l'espace vide des pores. L'adsorption est donc hétérogène et l'évolution de la chaleur isostérique est similaire aux zéolithes X et A. Le rapport Si/Al étant plus élevé, la chaleur d'adsorption est bien plus faible.

Chapitre 5 : Méthodologie de modélisation proposée

La Figure 5-5 montre la comparaison entre les isothermes d'adsorption à 313 K sur la zéolithe NH₄-ZSM5(58) et la chaleur isostérique sur une zéolithe Na-ZSM5(30) obtenue à partir de la publication de *Dunne et al.* (1996) pour les différents gaz. Le ratio Si/Al étant assez proche, la comparaison avec la chaleur isostérique de cette zéolithe est cohérente. La différence entre les cations des deux zéolithes influe sur la valeur de la chaleur isostérique (énergie d'interaction) mais pas sur l'allure de la courbe. De la même façon que pour les zéolithes précédentes, l'adsorption sur site et le remplissage des pores doivent être considérés pour le CO₂ et seul le remplissage des pores doit être considéré pour l'azote et le méthane.

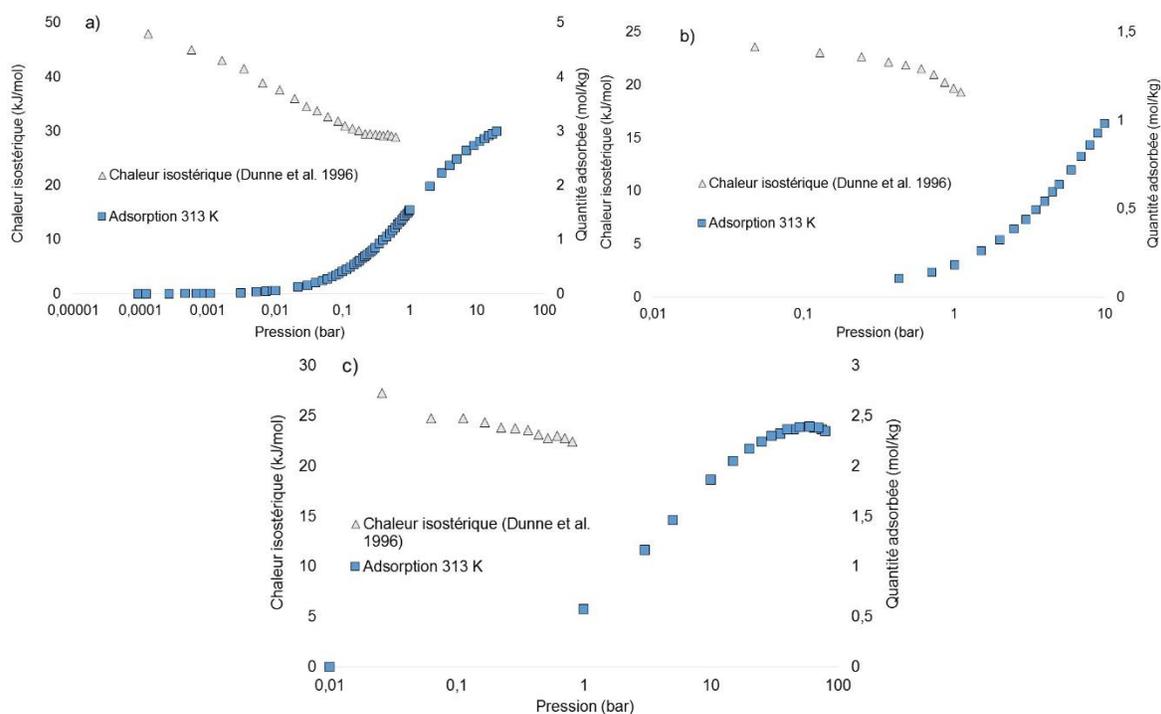


Figure 5-5. Comparaison entre la chaleur isostérique obtenue à partir de *Dunne et al.* (1996) et les isothermes d'adsorption à 313 K sur la zéolithe ZSM5(58). a) CO₂, b) N₂ et c) CH₄.

5.1.4 Comparaison des différentes zéolithes

La comparaison des isothermes d'adsorption des trois gaz sur les différentes zéolithes à 313 K et sa confrontation avec la chaleur d'adsorption, confirme ce qui a été présenté précédemment. Deux régions sont clairement identifiées sur les isothermes du CO₂. Dans la région des basses pressions (jusqu'à 0,1 bar environ), le mécanisme d'adsorption est piloté par les interactions avec

les sites cationiques et la quantité adsorbée est directement liée au ratio Si/Al et donc à la concentration de cations. A plus haute pression, le mécanisme d'adsorption est piloté par le remplissage des espaces vides des pores et la quantité adsorbée dépend du volume poreux des adsorbants (voir chapitre 3). D'autre part, les quantités adsorbées d'azote et de méthane sont corrélées au volume poreux des adsorbants suggérant qu'uniquement le mécanisme de remplissage de pores doit être considéré.

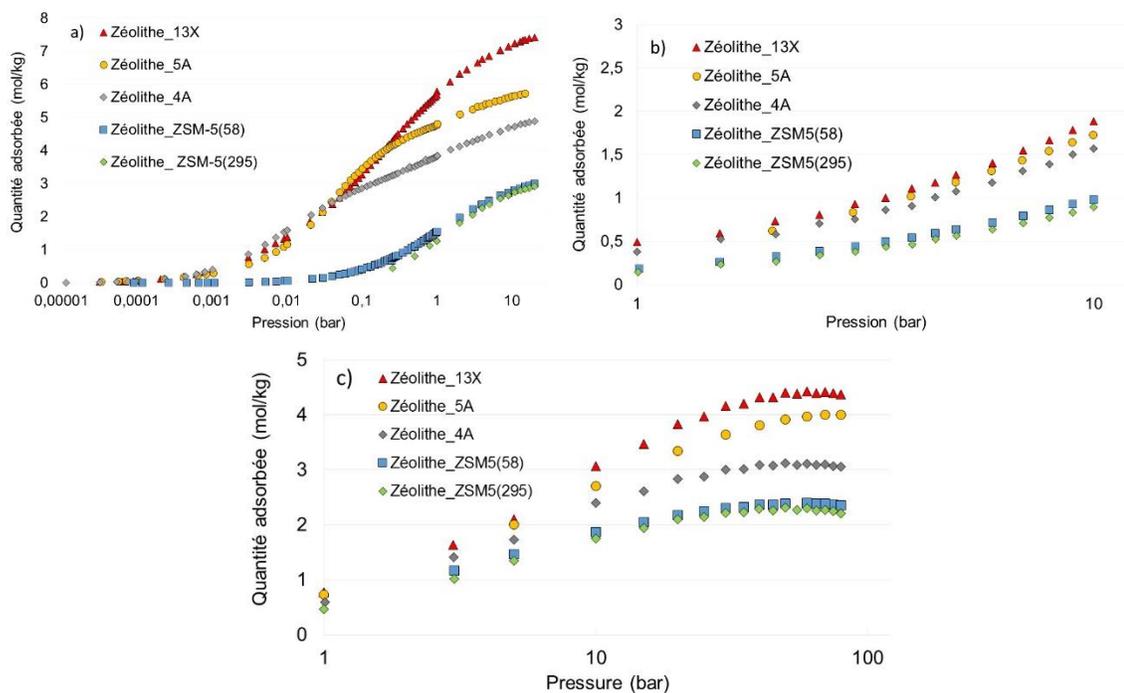


Figure 5-6. Isothermes d'adsorption – désorption sur les différentes zéolites à 313 K. a) CO₂, b) N₂ et c) CH₄.

5.2 IDENTIFICATION DES LIMITATIONS DES MODELES THERMODYNAMIQUES CLASSIQUES D'ADSORPTION

La recherche bibliographique présentée dans le chapitre 2 de cette thèse montre que les modèles d'équilibre couramment utilisés pour la modélisation de la séparation de gaz par adsorption sont les modèles cinétiques et semi-empiriques (Do, 1998), en particulier ceux de Langmuir, bi-Langmuir, Toth et Sips. Leur capacité pour ajuster les données expérimentales à haute et basse pression et la facilité d'implémentation dans les simulations numériques des procédés industriels

d'adsorption font de ces modèles des outils idéaux pour le screening des adsorbants pour une séparation de gaz donnée. L'objectif de cette partie de l'étude est l'identification des limitations qui feraient de ces modèles des outils non adaptés pour le développement de la méthodologie de sélection.

5.2.1 Fondements théoriques

5.2.1.1 Modèles de Langmuir et bi-Langmuir

Dans sa forme habituelle, le modèle de Langmuir (Langmuir, 1918) est utilisé pour la description de l'adsorption de monocouches sur des surfaces homogènes. Il est basé sur quatre hypothèses principales : l'adsorption d'une molécule est localisée, chaque site d'adsorption peut accommoder uniquement une molécule, l'énergie d'adsorption est identique sur tous les sites d'adsorption et il n'y a pas d'interaction entre des sites d'adsorption voisins. Le modèle de Langmuir adopte la forme suivante :

$$q_e = \frac{q_m b P}{1 + b P} \quad (5.1)$$

où q_e est la quantité adsorbée; q_m est la capacité de saturation (couverture d'une monocouche); b est la constante d'affinité et P la pression du gaz. Le modèle de Langmuir peut être aussi utilisé pour décrire l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. On suppose alors que la surface de l'adsorbant contient plusieurs régions d'un point de vue énergétique et que chaque région suit les hypothèses habituelles de Langmuir. Si par exemple deux régions sont considérées, le modèle s'appelle bi-Langmuir et consiste en deux termes de Langmuir, chacun correspondant à une région différente :

$$q_e = \underbrace{\frac{q_{m,1} b_1 P}{1 + b_1 P}}_{\text{région 1}} + \underbrace{\frac{q_{m,2} b_2 P}{1 + b_2 P}}_{\text{région 2}} \quad (5.2)$$

où $q_{m,1}$ et $q_{m,2}$ sont respectivement les capacités de saturation de la première et la deuxième région et b_1 et b_2 sont les constantes d'affinité de chacune des régions. La constante d'affinité évolue avec la température comme suit :

$$b = b_0 e^{\left(\frac{Q}{RT}\right)} \quad (5.3)$$

où b_0 est la constante d'affinité à une température de référence donnée; Q est un paramètre représentatif de la chaleur isostérique d'adsorption.

La capacité de saturation varie également avec la température puisqu'il en est de même avec le volume molaire de la phase adsorbée. En absence d'information sur la phase adsorbée, la variation de la capacité de saturation avec la température est généralement déduite de l'évolution du volume molaire de l'adsorbat à l'état liquide en fonction de la température :

$$\frac{1}{V_M} \frac{dV_M}{dT} = \gamma \quad (5.4)$$

où γ est l'expansion thermique de la phase adsorbée. En supposant que le volume poreux de l'adsorbant ne varie pas avec la température, la dépendance en température de la capacité de saturation peut être calculée comme suit :

$$\frac{1}{q_m} \frac{dq_m}{dT} = -\gamma \quad (5.5)$$

$$q_m = q_0 \exp(-\gamma(T - T_0)) \quad (5.6)$$

où q_0 est la capacité de saturation à une température de référence et T_0 est la température de référence.

En appliquant l'équation de Van't Hoff à l'équation de Langmuir, la prédiction de la chaleur isostérique d'adsorption est obtenue avec :

$$\frac{\Delta H}{RT^2} = - \left(\frac{d \ln P}{dT} \right)_{q_e} \rightarrow (-\Delta H) = \frac{\sum_{j=1}^N q_{m,j} \frac{b_j Q_j}{(1+b_j P)^2}}{\sum_{j=1}^N q_{m,j} \frac{b_j}{(1+b_j P)^2}} \quad (5.7)$$

où N est le nombre de termes de Langmuir considérés.

5.2.1.2 Modèle de Toth

Le modèle semi – empirique de Toth (Toth, 1971) est basé sur l'équation de Langmuir. Le paramètre t (qui est normalement inférieur à 1), a été ajouté par Toth au modèle de Langmuir pour tenir compte de l'hétérogénéité du système (adsorbant – adsorbat). Lorsque la valeur de t est égale à 1, le système est considéré comme homogène et l'expression se réduit à l'équation de Langmuir.

$$q_e = \frac{q_m b P}{1 + [(bP)^t]^{1/t}} \quad (5.8)$$

La variation du paramètre t avec la température est empirique et est donnée par l'expression suivante:

$$t = t_0 + \alpha \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (5.9)$$

où t_0 est le paramètre d'hétérogénéité à une température de référence et α est une constante. La chaleur isostérique d'adsorption correspondant à ce modèle peut être obtenue directement à partir de l'équation de Van't Hoff :

$$(-\Delta H) = Q - \frac{1}{t} (\alpha R T_0) \left\{ \ln(bP) - [1 + (bP)^t] \ln \left[\frac{bP}{(1+(bP)^t)^{\frac{1}{t}}} \right] \right\} \quad (5.10)$$

5.2.1.3 Modèle de Sips ou de Langmuir - Freundlich

L'équation de Sips (Sips, 1948) fut proposée comme une alternative à l'équation de Freundlich de façon à retrouver une limite finie à des pressions élevées. Cette équation adopte la forme suivante :

$$q_e = \frac{q_m (bP)^{1/n}}{1 + (bP)^{1/n}} \quad (5.11)$$

De la même façon que le modèle de Toth, cette équation est similaire à celle de Langmuir, avec l'addition du paramètre n qui tient compte de l'hétérogénéité du système. Lorsque ce paramètre est égal à 1 (surface idéale), l'équation de Langmuir est retrouvée. Le paramètre n évolue avec la température suivant la relation empirique :

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_0} + \alpha \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \quad (5.12)$$

où n_0 est le paramètre d'hétérogénéité à une température de référence et α est une constante. La chaleur isostérique peut être calculée d'après l'expression suivante :

$$(-\Delta H) = Q - (\alpha RT_0)n \ln(bP) \quad (5.13)$$

5.2.2 Évaluation des différents modèles thermodynamiques : exemple sur la zéolithe 5A

L'ajustement des données expérimentales avec les équations de Toth, Sips et bi-Langmuir a été réalisé par minimisation de la fonction objectif SOR (somme des résidus au carré) à chaque température :

$$SOR = \sum_{i=1}^n (q_{e_{th}} - q_{e_{exp}})^2 \quad (5.14)$$

où n est le nombre de points expérimentaux (P, qe_{exp}) ; qe_{th} est la quantité adsorbée prédite par le modèle et qe_{exp} la quantité adsorbée expérimentale. Il faut remarquer qu'à des pressions suffisamment élevées, lorsque les pores sont saturés et la densité de la phase *bulk* devient élevée, il est habituel de voir une décroissance de la quantité adsorbée d'excès. C'est le cas du méthane dans cette étude. Ainsi, la quantité adsorbée d'excès plutôt que la quantité adsorbée absolue doit être modélisée. Pour cela, l'équation (4.7) présentée dans le chapitre 4 peut être transformée comme suit:

$$m^\sigma = m_{ads}^{absolue} - \rho^b \frac{m_{ads}^{absolue}}{\rho_{ads}} \rightarrow m^\sigma = m_{ads}^{absolue} \left(1 - \frac{\rho^b}{\rho_{ads}}\right) \quad (5.15)$$

où ρ_{ads} est la densité de la phase adsorbée. De façon générale, cette densité est approchée comme celle du liquide saturant à une température donnée. Cette hypothèse étant trop forte à notre avis, **dans cette étude, la densité de la phase adsorbée est estimée à partir de la capacité à saturation et le volume poreux calculé à partir des isothermes à l'argon à 87 K:**

$$m^\sigma = m_{ads}^{absolue} \left(1 - \frac{\rho^b}{\frac{q_m M_m}{V_p}}\right) \quad (5.16)$$

où V_p est le volume poreux. Ainsi,

$$qe_{th} = \frac{m^\sigma}{m_{\text{échantillon}}} = \underbrace{qe_{th}^{absolue}}_{\text{calculée par le modèle}} \left(1 - \frac{\rho^b}{\frac{q_m M_m}{V_p}}\right) \quad (5.17)$$

où $qe_{th}^{absolue}$ est la quantité adsorbée absolue calculée par le modèle d'équilibre. En faisant l'hypothèse que la compressibilité de la phase adsorbée peut être considérée similaire à celle de la phase liquide (hypothèse moins forte que $\rho_{ads} \approx \rho_{liq}$), la densité de la phase adsorbée est supposée constante avec la pression à une température donnée.

Chapitre 5 : Méthodologie de modélisation proposée

La comparaison de l'ajustement des données d'adsorption expérimentales du CO₂ sur la zéolithe 5A à 253 K, 283 K et 313 K par les différents modèles est illustrée sur Figure 5-7. A partir de cette comparaison, il peut être déduit qu'aucun des modèles n'est capable d'ajuster l'ensemble des données expérimentales (en particulier à basse pression) sur tout l'intervalle de conditions opératoires. Cependant, le modèle bi-Langmuir, qui permet de prendre en compte deux étapes d'adsorption, est logiquement plus performant que ceux de Toth et Sips. De façon générale, l'erreur relative décroît avec la température de l'isotherme.

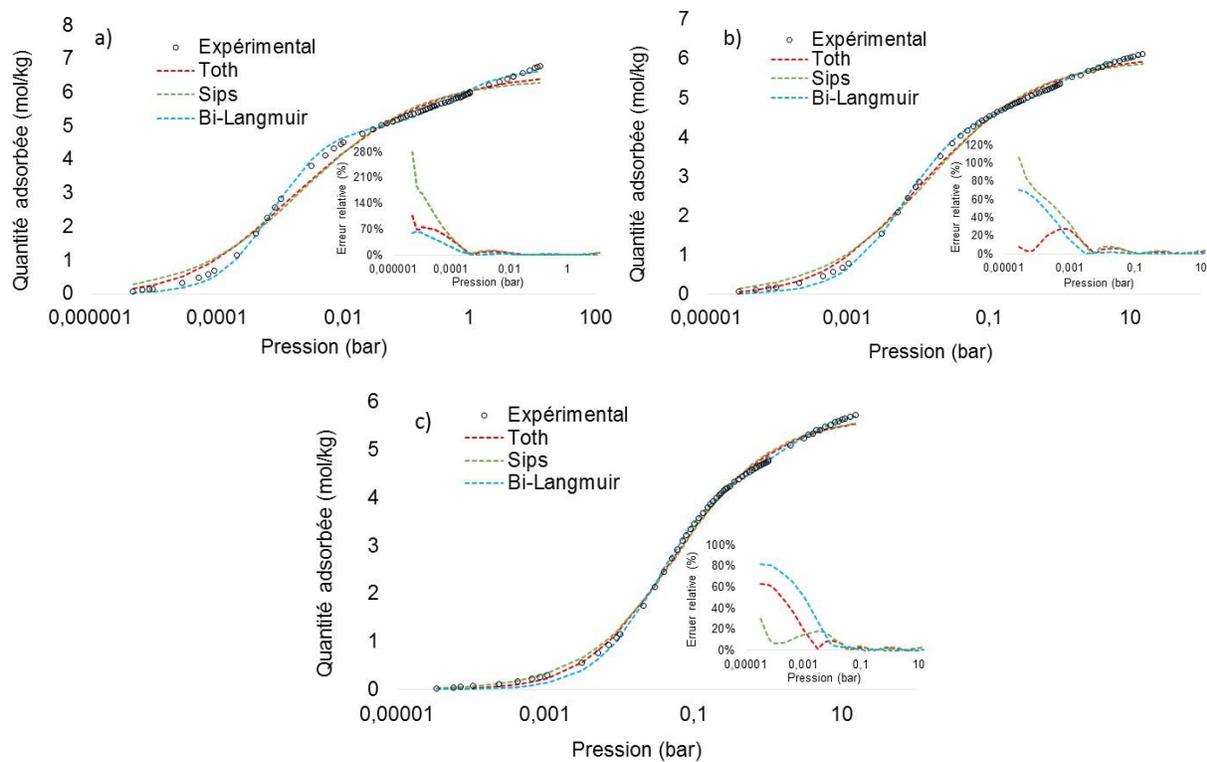


Figure 5-7. Modélisation par Toth, Sips et bi-Langmuir de l'adsorption du CO₂ sur la zéolithe 5A à plusieurs températures. a) 253 K, b) 283 K et c) 313 K.

Cependant, à partir de la comparaison de la modélisation des isothermes d'adsorption de l'azote et du méthane à 293 K et 253 K sur la zéolithe 5A présentée sur la Figure 5-8, il peut être conclu que les modèles sont capables de reproduire les données expérimentales avec plus de précision pour ces deux gaz.

Chapitre 5 : Méthodologie de modélisation proposée

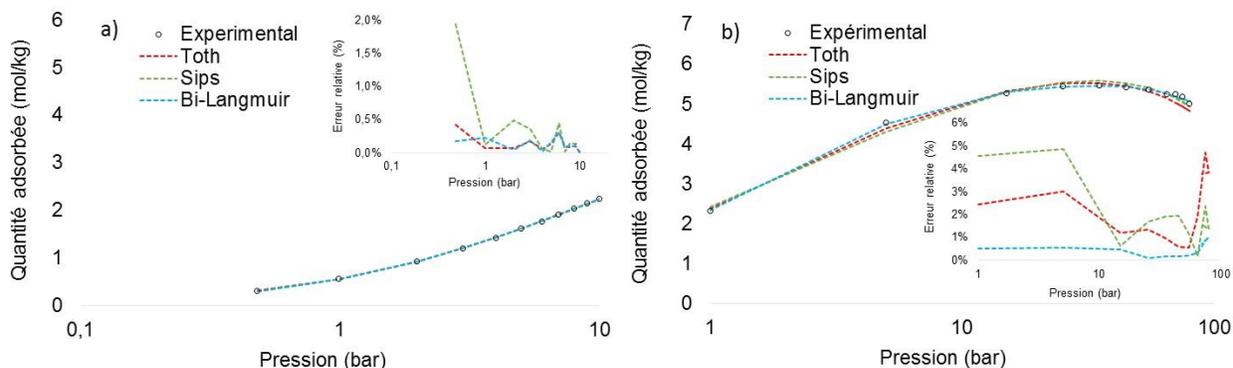


Figure 5-8. Modélisation par Toth, Sips et bi-Langmuir de l'adsorption d'azote et du méthane sur la zéolithe 5A. a) adsorption d'azote à 293 K et b) adsorption du méthane à 253 K.

Comme énoncé précédemment, le mécanisme d'adsorption du CO_2 est contrôlé par les interactions avec les sites cationiques de différents niveaux d'énergie à basse pression et par les interactions adsorbat – adsorbat – adsorbant à moyenne et haute pression. Ainsi, les fondements théoriques des modèles thermodynamiques classiques évalués ici ne décrivent pas les mécanismes physico – chimiques observés. Cela est confirmé par la prédiction de la chaleur isostérique présentée sur la Figure 5-9. Même lorsqu'un seul mécanisme de remplissage de pores est considéré et que les isothermes expérimentales sont bien reproduites (comme c'est le cas pour l'azote et le méthane), la chaleur isostérique n'est pas correctement restituée.

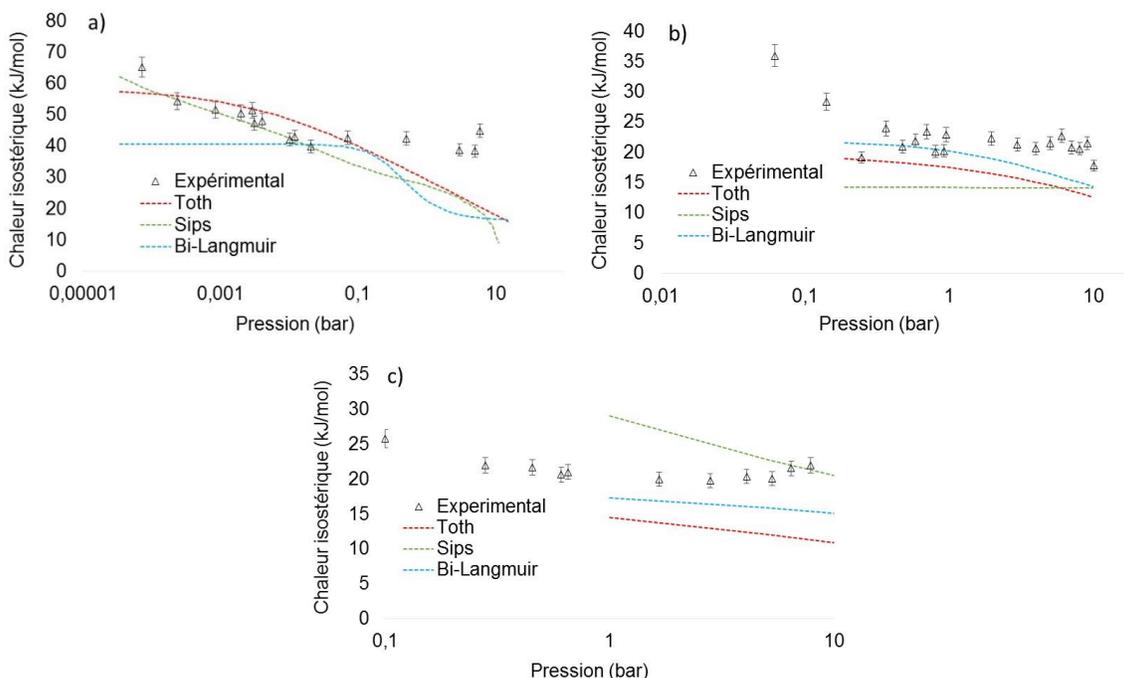


Figure 5-9. Modélisation par Toth, Sips et bi-Langmuir de la chaleur isostérique sur la zéolithe 5A. a) CO_2 , b) N_2 et c) CH_4 .

Chapitre 5 : Méthodologie de modélisation proposée

Les paramètres obtenus et la valeur de la fonction objectif pour chacune des isothermes sont regroupés dans le Tableau 5-1. De manière générale, la variation des paramètres avec la température est cohérente avec ce qui est attendu dans les modèles (par exemple, les équations 5.3 et 5.6 pour les paramètres b et q_m respectivement). Cependant, dans certains cas, spécialement pour les paramètres t et n des modèles de Toth et Sips, l'évolution de ces paramètres avec la température est assez aléatoire et les variations théoriques de ces paramètres avec la température (équations 5.9 et 5.12) ne sont pas retrouvées (Figure 5-10). Cela confirme que les modèles traditionnels, même s'ils sont largement utilisés dans la modélisation des procédés de séparation de gaz par adsorption, ne sont pas suffisamment cohérents pour reproduire fidèlement les données expérimentales et ne devraient pas être extrapolés à des conditions opératoires qui n'ont pas été considérées pour l'ajustement des paramètres.

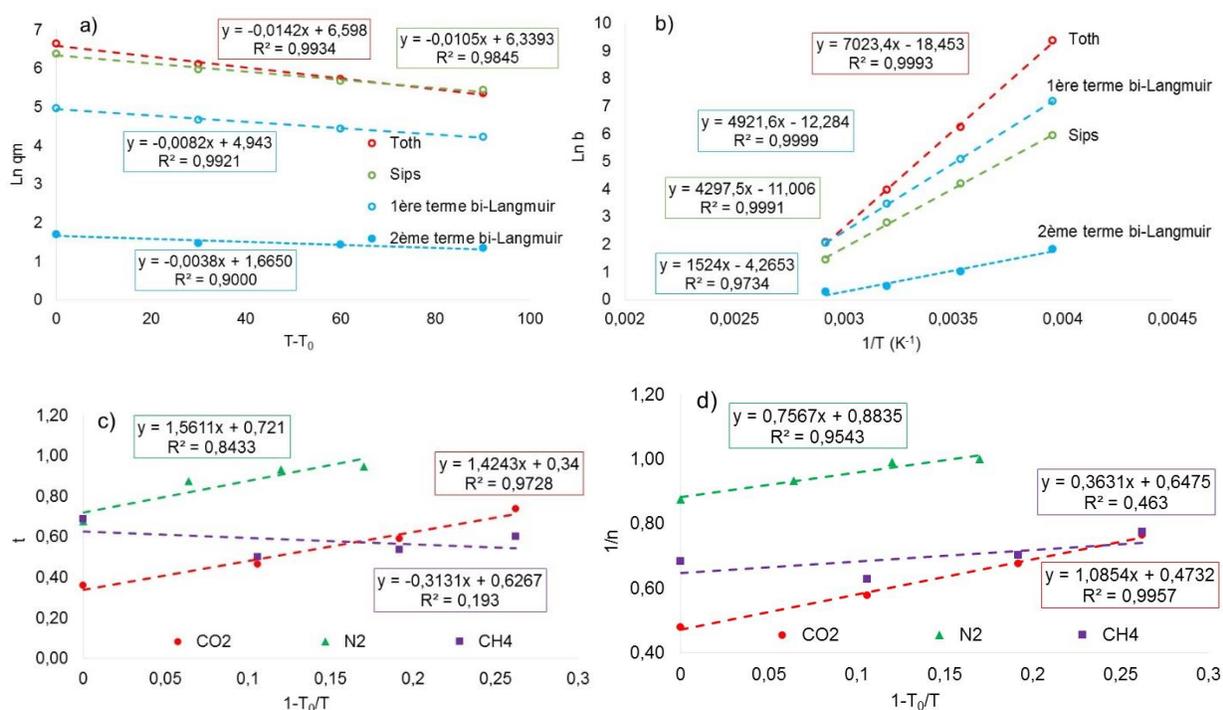


Figure 5-10. Évolution des paramètres de Toth, Sips et bi-Langmuir avec la température sur la zéolithe 5A. a) capacité de saturation du CO₂, b) constante d'affinité du CO₂, c) paramètre d'hétérogénéité du modèle de Toth pour le CO₂, l'azote et le méthane et d) paramètre d'hétérogénéité du modèle de Sips pour le CO₂, l'azote et le méthane.

Tableau 5-1. Paramètres des modèles de Toth, Sips et bi-Langmuir et de la fonction objectif de la modélisation de l'adsorption du CO₂, de l'azote et du méthane sur la zéolithe 5A à plusieurs températures.

	CO ₂				N ₂				CH ₄			
T(K)	253	283	313	343	293	313	333	353	253	283	313	343
Toth												
q _m (mol/kg)	6.64	6.12	5.72	5.35	4.90	3.68	3.54	3.30	6.97	7.28	6.88	6.31
b (bar ⁻¹)	11797.91	522.21	52.87	8.00	0.17	0.11	0.06	0.04	0.88	0.62	0.22	0.09
t	0.36	0.47	0.59	0.74	0.68	0.88	0.93	0.95	0.69	0.50	0.54	0.60
SOR	2.2	0.8	2.3	0.3	5.10 ⁻⁵	9.10 ⁻⁴	1.10 ⁻³	5.10 ⁻⁵	5.10 ⁻²	1.10 ⁻²	6.10 ⁻³	3.10 ⁻³
Sips												
q _m (mol/kg)	6.39	5.97	5.68	5.44	4.11	3.75	3.37	3.10	7.19	7.06	6.41	5.82
b (bar ⁻¹)	383.62	66.54	16.34	4.32	0.12	0.09	0.06	0.05	0.38	0.12	0.06	0.04
n	2.08	1.73	1.48	1.31	1.14	1.07	1.01	1.00	1.46	1.59	1.42	1.29
SOR	3.6	1.4	0.6	0.2	2.10 ⁻⁴	5.10 ⁻³	1.10 ⁻³	6.10 ⁻⁴	1.10 ⁻¹	3.10 ⁻²	2.10 ⁻²	5.10 ⁻³
Bi-Langmuir												
q _{m,1} (mol/kg)	4.97	4.66	4.44	4.22	3.25	2.50	1.59	1.28	5.89	4.66	4.07	3.60
b ₁ (bar ⁻¹)	1304.17	161.33	32.25	7.76	0.09	0.08	0.07	0.06	0.65	0.38	0.19	0.10
q _{m,2} (mol/kg)	1.71	1.48	1.44	1.34	0.81	0.90	1.76	1.97	3.07	5.47	5.14	4.45
b ₂ (bar ⁻¹)	1.84	1.03	0.50	0.29	0.57	0.19	0.05	0.03	0.0026	0.0025	0.0024	0.0024
SOR	0.6	0.2	0.2	0.1	6.10 ⁻⁵	8.10 ⁻⁴	1.10 ⁻³	6.10 ⁻⁴	8.10 ⁻³	2.10 ⁻²	9.10 ⁻³	6.10 ⁻³

5.3 NOUVELLE STRATEGIE DE MODELISATION PROPOSEE

Une fois les différents mécanismes d'adsorption et les limitations des modèles classiques identifiés, une revue exhaustive parmi les 3 grands groupes des modèles d'adsorption (approche cinétique, thermodynamique et théorie du remplissage des micropores) a été réalisée. Parmi tous ces modèles, l'approche thermodynamique semble la plus judicieuse pour reproduire l'adsorption sur les sites spécifiques. D'autre part, la théorie du remplissage des micropores semble plus adaptée pour reproduire le remplissage des espaces vides des micropores. Cette partie du chapitre se focalise sur la description des fondements théoriques de ces modèles et sur la définition d'une nouvelle méthodologie pour la modélisation de l'adsorption des composés purs et des mélanges.

5.3.1 Fondements théoriques et choix des modèles d'adsorption des gaz purs

5.3.1.1 Approche thermodynamique de Gibbs

En considérant un système à l'équilibre formé par une phase gaz (1) et une phase solide (2) séparées par une surface plane, la différentielle de l'énergie libre d'Helmholtz (F) peut être exprimée pour chacune des phases par :

$$dF^1 = -S^1 dT^1 - P^1 dV^1 + \sum_{i=1}^N \mu_i^1 dn_i^1 \quad (5.18)$$

$$dF^2 = -S^2 dT^2 - P^2 dV^2 + \sum_{i=1}^N \mu_i^2 dn_i^2 \quad (5.19)$$

où S est l'entropie de chacune des phases ; N est le nombre de composés et μ_i et n_i sont respectivement le potentiel chimique et le nombre de molécules du composé i .

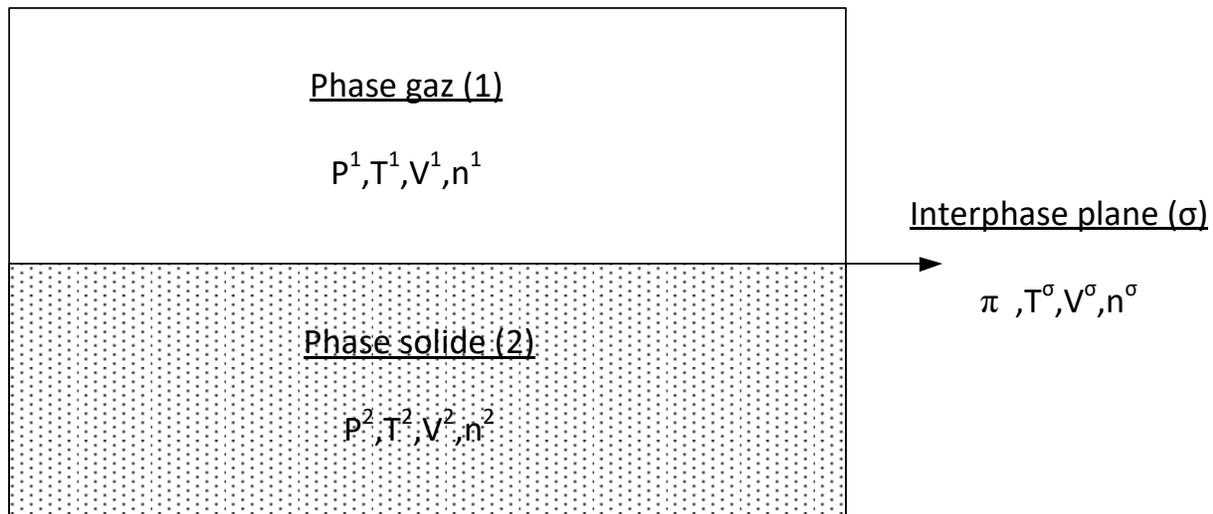


Figure 5-11. Différentes phases différenciées lors du phénomène d'adsorption dans l'approche thermodynamique de Gibbs (adapté de Do (1998)).

Si les deux phases sont en équilibre avec une interface plane, on a :

$$P^1 = P^2; T^1 = T^2; \mu_i^1 = \mu_i^2 \quad (5.20)$$

Pour une température, pression et potentiel chimique donnés, l'intégration de l'équation 5.18 en gardant constante la valeur de ces trois variables donne lieu à l'énergie libre de Helmholtz (donnée ci-après pour la phase 1 mais similaire pour la phase 2) :

$$F^1 = -PV^1 + \sum_{i=1}^N \mu_i^1 n_i^1 \quad (5.21)$$

Par différentiation de l'équation 5.21 et soustraction du résultat à l'équation 5.18, l'équation de Gibbs – Duhem est obtenue :

$$-V^1 dP - S^1 dT + \sum_{i=1}^N \mu_i^1 n_i^1 = 0 \quad (5.22)$$

Dans le cas spécifique où la pression et la température sont constantes, l'équation 5.22 se réduit aux expressions 5.23 et 5.24 pour les deux phases :

$$\sum_{i=1}^N \mu_i^1 n_i^1 = 0 \quad (5.23)$$

$$\sum_{i=1}^N \mu_i^2 n_i^2 = 0 \quad (5.24)$$

Le même traitement thermodynamique peut être appliqué à l'interface plane qui est en équilibre avec les phases 1 et 2. Lorsque la phase adsorbée es traitée comme un système à deux dimensions,

les équations fondamentales de la thermodynamique classique peuvent être appliquées (Do, 1998). Cela aboutit à l'obtention de l'équation d'adsorption de Gibbs. La différentiation de l'énergie libre de la surface adopte une forme similaire aux expressions 5.18 et 5.19 avec le terme PdV remplacé par le terme πdA :

$$dF^\sigma = -S^\sigma dT - \pi dA + \sum_{i=1}^N \mu_i^\sigma dn_i^\sigma \quad (5.25)$$

où le potentiel chimique μ_i^σ a la même valeur que celui des deux phases en équilibre et π est la *spreading pressure* (pression d'étalement ou superficielle) qui joue le même rôle que la pression en phase gaz. L'intégration de l'équation 5.25 en gardant T, π et μ_i^σ constants et la différentiation du résultat donne lieu aux expressions 5.26 et 5.27 :

$$F^\sigma = -\pi A + \sum_{i=1}^N \mu_i^\sigma n_i^\sigma \quad (5.26)$$

$$dF^\sigma = -Ad\pi - \pi dA + \sum_{i=1}^N \mu_i^\sigma dn_i^\sigma + \sum_{i=1}^N n_i^\sigma d\mu_i^\sigma \quad (5.27)$$

Par soustraction de l'équation 5.27 à l'équation 5.25, on obtient l'équation de Gibbs pour une surface plane :

$$-Ad\pi - S^\sigma dT + \sum_{i=1}^N n_i^\sigma d\mu_i^\sigma = 0 \quad (5.28)$$

Puisque les expériences d'adsorption sont réalisées à température et pression constantes, l'équation d'adsorption de Gibbs devient (où N=1 pour un gaz pur) :

$$-Ad\pi + \sum_{i=1}^N n_i^\sigma d\mu_i^\sigma = 0 \quad (5.29)$$

Dans les conditions d'équilibre, le potentiel chimique de la phase adsorbée est similaire au potentiel chimique de la phase gaz :

$$\mu^\sigma = \mu^1 = \mu_0^1 + RT \ln P \quad (5.30)$$

En substituant l'expression du potentiel chimique (5.30) dans l'expression 5.29 pour les composés purs, l'expression finale de l'équation de l'isotherme de Gibbs est obtenue :

$$\left(\frac{d\pi}{d \ln P} \right) = \frac{n}{A} RT \quad (5.31)$$

Cette équation met en relation la pression de gaz, la *spreading pressure* et la quantité adsorbée. L'équation de Gibbs est très générale et avec un choix approprié de l'équation d'état liant la *spreading pressure* et le nombre de moles adsorbées, l'isotherme exprimée comme le nombre de moles adsorbées en fonction de la pression de gaz peut être obtenue. Les isothermes les plus connues obtenues à partir de cette approche sont celles de Volmer, Fowler – Guggenheim et Hill-deBoer. Ces trois isothermes sont analysées dans cette partie du chapitre.

a) Equation de Volmer

Si la relation entre la *spreading pressure* et la quantité adsorbée suit la loi des gaz parfaits, l'équation finale obtenue est appelée équation de Volmer. La démonstration de cette équation est montrée à titre d'exemple (Do, 1998). L'équation d'état pour une surface où des molécules de taille finie sont adsorbées prend la forme suivante :

$$\pi(A - A_0) = nRT \quad (5.32)$$

Chapitre 5 : Méthodologie de modélisation proposée

où A_0 est la surface minimale occupée par n molécules. L'équation de Gibbs peut être alors écrite en terme de surface occupée par une molécule comme suit :

$$\sigma = \frac{A}{n} \rightarrow \left(\frac{d\pi}{d \ln P} \right) = \frac{RT}{\sigma} \quad (5.33)$$

L'expression 5.34 montre la forme intégrale de l'équation de Gibbs :

$$\ln P = \frac{1}{RT} \int \sigma d\pi \quad (5.34)$$

En remplaçant la *spreading pressure* obtenue à partir de l'équation d'état dans la forme intégrale de l'équation de Gibbs , il vient :

$$\ln P = - \int \frac{\sigma}{(\sigma - \sigma_0)^2} d\sigma \quad (5.35)$$

Cette relation peut être écrite avec le taux de remplissage (sachant que cette variable est la surface minimale occupée par n molécules divisée par la surface occupée par le même nombre de molécules):

$$\theta = \frac{A_0}{A} = \frac{(A_0/n)}{(A/n)} = \frac{\sigma_0}{\sigma} = \frac{q_e}{q_m} \rightarrow \ln P = \int \frac{d\theta}{\theta(1-\theta)^2} \quad (5.36)$$

En intégrant cette expression l'équation de Volmer est obtenue.

$$bP = \frac{\theta}{1-\theta} e^{\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)} \quad (5.37)$$

où la constante d'affinité b varie avec la température d'après l'équation 5.3. L'équation de Volmer décrit l'adsorption sur des surfaces sur lesquelles les molécules adsorbées sont mobiles.

Cependant, les interactions entre ces molécules ne sont pas prises en compte. Le facteur qui tient compte de la mobilité des molécules est le terme $\exp(\theta/(1-\theta))$. L'équation de Volmer peut être exprimée comme suit :

$$be^{\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)}P = \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \rightarrow b_{app}P = \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \quad (5.38)$$

Cette équation est similaire à l'équation de Langmuir (adsorption localisée sans mobilité et sans interaction entre les molécules) avec une différence : la constante d'affinité reste constante dans le mécanisme de Langmuir tandis que dans l'équation de Volmer la constante apparente diminue avec la pression ou le taux de remplissage. Cela veut dire que l'augmentation de la quantité adsorbée avec la pression est plus faible dans le cas de l'équation de Volmer.

b) Equations de Hill-deBoer et Fowler-Guggenheim

Ces équations partent du choix d'une équation d'état tenant compte du co-volume et de la force d'attraction entre les molécules de gaz. Ainsi, l'équation de van der Waals en 2D est choisie :

$$\left(\pi + \frac{a}{\sigma^2}\right)(\sigma - \sigma_0) = RT \quad (5.39)$$

L'équation de Hill deBoer est alors obtenue :

$$bP = \frac{\theta}{1-\theta} e^{\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)} e^{(-c\theta)} \quad (5.40)$$

où la constante d'affinité b varie avec la température d'après l'équation 5.3, et c est un paramètre qui tient compte des interactions entre les molécules. Ce paramètre est calculé en fonction de la température d'après l'équation 5.41 :

$$c = \frac{2a}{RT\sigma_0} = \frac{zw}{RT} \quad (5.41)$$

où z est le nombre coordination (habituellement 4 ou 6 selon le *packing* des molécules) et w est l'énergie d'interaction latérale entre les molécules. Une valeur positive de w se traduit par une attraction entre les molécules tandis qu'une valeur négative se traduit par un effet de répulsion. L'équation de Hill-deBoer décrit un cas d'adsorption mobile où il y a des interactions entre les molécules. Si le premier terme exponentiel de l'équation de Hill-deBoer qui représente la mobilité des molécules est supprimé, le modèle de Fowler-Guggenheim qui tient compte uniquement des interactions latérales entre les molécules est obtenu :

$$bP = \frac{\theta}{1 - \theta} e^{(-c\theta)} \quad (5.42)$$

Ce modèle d'isotherme d'adsorption peut être également obtenu à partir de la thermodynamique statistique (Rudziński and Everett, 1992).

Le Tableau 5-2 montre un récapitulatif des différentes isothermes obtenues à partir de l'approche thermodynamique de Gibbs avec l'équation d'état et le mécanisme d'adsorption représenté par chacune des isothermes. D'après les mécanismes d'adsorption du CO₂ observés sur chacune des zéolithes décrits au début de ce chapitre, le modèle de Fowler-Guggenheim semble le plus adapté pour décrire l'adsorption localisée sur les sites cationiques et la solvation de ceux-ci tenant compte des interactions entre les molécules adsorbées. De plus, la chaleur isostérique calculée par ce modèle décroît avec le taux de remplissage (ou la pression) dans le cas où il existe une répulsion entre les molécules, ce qui correspond à l'évolution de la chaleur d'adsorption observée à partir des expériences de calorimétrie.

Chapitre 5 : Méthodologie de modélisation proposée

Tableau 5-2. Différents modèles d'adsorption issus de l'approche thermodynamique de Gibbs (adapté de Do (1998)).

Equation d'état	Isotherme	Nom de l'isotherme	Chaleur isostérique	Mécanisme d'adsorption
$\pi\sigma = RT$	$bP = \theta$	Henry		
$\pi\sigma = RT \frac{\sigma}{\sigma_0} \ln\left(\frac{\sigma}{\sigma - \sigma_0}\right)$	$bP = \frac{\theta}{1 - \theta}$	Langmuir	$(-\Delta H) = Q$	Adsorption sur site sans interaction entre les molécules
$\pi(\sigma - \sigma_0) = RT$	$bP = \frac{\theta}{1 - \theta} e^{\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right)}$	Volmer	$(-\Delta H) = Q$	Adsorption mobile sans interaction entre les molécules
$\pi\sigma = RT \frac{\sigma}{\sigma_0} \ln\left(\frac{\sigma}{\sigma - \sigma_0}\right) - \frac{cW}{2} \frac{\sigma_0}{\sigma}$	$bP = \frac{\theta}{1 - \theta} e^{(-c\theta)}$	Fowler-Guggenheim	$(-\Delta H) = Q + zw\theta$	Adsorption sur site avec des interactions entre molécules
$\left(\pi + \frac{a}{\sigma^2}\right)(\sigma - \sigma_0) = RT$	$bP = \frac{\theta}{1 - \theta} e^{\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right)} e^{(-c\theta)}$	Hill-deBoer	$(-\Delta H) = Q + zw\theta$	Adsorption mobile avec des interactions entre molécules

5.3.1.2 Théorie du remplissage des micropores

Cette théorie est connue comme la théorie de remplissage des micropores ou la théorie de remplissage du volume des micropores de *Dubinin-Polanyi* et est une adaptation de la théorie du potentiel d'adsorption de *Polanyi* (1914,1932). Les bases de la théorie du remplissage ont été posées par les nombreux travaux de *Dubinin* (1975,1967), *Dubinin et Astakhov* (1971), *Dubinin et Raduskevich* (1947) et *Bering et al.* (1966,1972) suggérant que l'adsorption dans les micropores d'une taille inférieure à 15 Å suit un mécanisme de remplissage plutôt que de couverture de surface (formation de couches successives). La distinction entre ces deux types de mécanismes a été exprimée d'un point de vue thermodynamique. Dans le cas de la formation de couches d'adsorption, le potentiel chimique de l'adsorbant est indépendant de la quantité adsorbée tandis que dans le cas du remplissage des pores le potentiel chimique de l'adsorbant est fonction de la quantité adsorbée (Do, 1998).

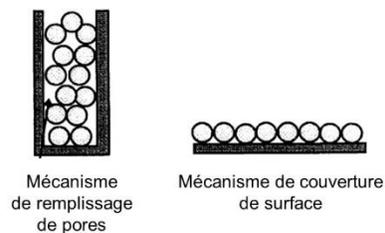


Figure 5-12. Mécanismes d'adsorption de remplissage de pores (gauche) et couverture de surface (droite).

La grandeur fondamentale de cette théorie est le travail différentiel molaire d'adsorption (A), qui correspond à la variation de l'énergie libre d'adsorption. L'état standard est considéré comme la phase *bulk* à l'état liquide à l'équilibre avec sa vapeur saturante à une température T . Il faut remarquer que les molécules adsorbées dans les micropores sont supposées se comporter comme à l'état liquide, bien que, sous l'effet du champ de force de l'adsorbant, il est bien connu que les propriétés de la phase adsorbée sont différentes de celles de la phase *bulk* à l'état liquide à la même température. L'énergie libre d'adsorption est égale à la différence entre le potentiel chimique de l'adsorbant à l'état liquide (μ_L) et le potentiel chimique à l'état adsorbé (μ_a) à la même température. Pour des fluides idéaux le potentiel d'adsorption est alors donné par :

$$A = \mu_L - \mu_a = [\mu_L^0 + RT \ln P_0] - [\mu_a^0 + RT \ln P] = RT \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (5.43)$$

où P et P_0 représentent respectivement la pression d'équilibre d'adsorption et la pression de saturation à une température T . La caractéristique principale du remplissage des micropores est l'invariance du travail différentiel molaire d'adsorption avec la température pour un taux de remplissage constant :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_\theta = 0 \quad (5.44)$$

En intégrant l'équation 5.44 et en supposant que l'équation réciproque existe, l'expression suivante est obtenue :

$$A = H(\theta) \rightarrow \theta = H^{-1}(A) \quad (5.45)$$

Cette équation est la base de la théorie du remplissage des micropores proposée par *Bering et al.* (1966) (1972). Comme le potentiel d'adsorption A a l'unité d'une énergie molaire, il peut être redimensionné en fonction d'une énergie caractéristique dénommée E . Le remplissage des pores peut donc être exprimé comme suit :

$$\theta = f \left(\frac{A}{E}, n \right) \quad (5.46)$$

où l'énergie caractéristique E est une grandeur indicative de la force des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat, f est la fonction de distribution de remplissage des micropores qui dépend du travail molaire d'adsorption et n est un paramètre caractéristique de la fonction de distribution.

a) Modèle de Dubinin – Raduskevich (DR)

Le développement de cette équation a été poussé par l'échec à étendre les théories régissant l'adsorption sur solides non poreux à celle sur les solides poreux tels que les charbons, les zéolithes ou les gels inorganiques. L'équation de la fonction de distribution étant arbitraire, Dubinin et Raduskevich (1947) ont choisi la forme de la distribution de Weibull :

$$f\left(\frac{A}{E}, n\right) = e\left[-\left(\frac{A}{E}\right)^n\right] \quad (5.47)$$

En supposant que la distribution en tailles de pore est gaussienne, *Dubinin et Raduskevich* ont assigné une valeur égale à 2 au paramètre n et l'équation finale devient comme suit :

$$\theta = e\left[-\left(\frac{A}{E}\right)^2\right] \quad (5.48)$$

soit,

$$\frac{q_e}{q_m} = e\left[-\left(\frac{RT \ln \frac{P_0}{P}}{E}\right)^2\right] \quad (5.49)$$

La dépendance de cette équation à la température est intégrée dans la pression de saturation et le terme T qui apparaît dans la définition du potentiel d'adsorption. A juger par cette équation, si l'énergie caractéristique est indépendante de la température, la représentation du taux de remplissage par rapport au potentiel d'adsorption à différentes températures doit donner lieu à une relation unique appelée courbe caractéristique (θ vs A^2). D'autre part, il faut souligner que le potentiel d'adsorption tel qu'il est exprimé dans cette équation comprend des contributions énergétiques et entropiques. Pour les systèmes où l'adsorption est complètement pilotée par des forces de van der Waals indépendantes de la température, le fait d'avoir une seule courbe caractéristique indépendante de la température a une justification théorique, même si cela

nécessite une hypothèse complémentaire selon laquelle la contribution du terme entropique au potentiel d'adsorption est négligeable, c'est-à-dire que l'entropie à l'état adsorbé est similaire à celle de l'adsorbat à l'état de liquide saturé à la même température. Cependant, dans le cas des systèmes où les énergies électrostatiques contribuent de manière significative au potentiel d'adsorption, une courbe caractéristique indépendante de la température ne devrait pas être attendue et pourrait être obtenue uniquement s'il y a un haut degré de compensation entre les termes enthalpique et entropique.

L'équation de Dubinin – Raduskevich telle que présentée précédemment où P_0 est la pression de saturation à la température d'adsorption, est valable uniquement pour les systèmes avec des adsorbats dans un état bulle sous-critique. Les expériences d'adsorption sur des solides microporeux avec des adsorbats supercritiques ne montrant pas de changements drastiques sur l'adsorption lors de la transition entre les états sous et supercritiques, l'équation de Dubinin – Raduskevich peut être également appliquée aux systèmes supercritiques. Dans ce cas, la façon la plus classique de calculer la pression de saturation P_0 est l'extrapolation de l'équation d'Antoine à des températures supérieures à la température critique :

$$\log P_0 = A - \left(\frac{B}{(T + C)} \right) \quad (5.50)$$

où A , B et C sont les coefficients de l'équation d'Antoine pour un adsorbat donné.

5.3.1.3 Évaluation de la nouvelle méthodologie de modélisation proposée

D'après les différentes théories précédemment présentées et les mécanismes d'adsorption représentés par chacun des modèles, il est judicieux de choisir le modèle de Fowler – Guggenheim (FG) pour la représentation de l'adsorption localisée sur les sites cationiques et la solvation de ceux-ci du fait des interactions entre les molécules adsorbées et le modèle de Dubinin – Raduskevich (DR) pour représenter le remplissage des pores. Les figures 5-13 à 5-36 montrent l'ajustement des données d'adsorption des gaz purs sur chacune des zéolithes (13X, 5A

et ZSM5(58)) par les différents modèles ainsi que l'évolution des différents paramètres avec la température :

- Fowler – Guggenheim : constante d'affinité et interactions entre les molécules comme indiqué dans les équations 5.3 et 5.41.
- Dubinin – Raduskevich : capacité à saturation d'après l'équation 5.6 et courbe caractéristique (θ vs A^2).

Il faut remarquer que le paramètre c du modèle de Fowler - Guggenheim dépend de a/T dans l'équation 5.41, et que a dépend également de $1/T$ d'après l'équation cubique de Berthelot. De ce fait, l'évolution du paramètre c avec la température a été évalué par rapport à $1/T^2$. Ce paramètre s'est avéré négatif dans tous les systèmes étudiés, indiquant en moyenne des forces de répulsion entre les molécules de CO_2 dans les pores de la zéolithe.

De façon générale, l'ajustement des données expérimentales pour les différents couples gaz - adsorbant ainsi que la prédiction de la chaleur isostérique du CO_2 sont très satisfaisants. De plus, l'évolution des différents paramètres avec la température est parfaitement cohérente avec ce qui est attendu dans les modèles. Puisque l'un des objectifs de l'étude est de limiter le nombre d'essais à réaliser dans le laboratoire, la tendance observée avec la température permet de limiter au maximum le nombre d'isothermes expérimentales nécessaires.

a) Zéolithe 13X

- Adsorption du CO₂

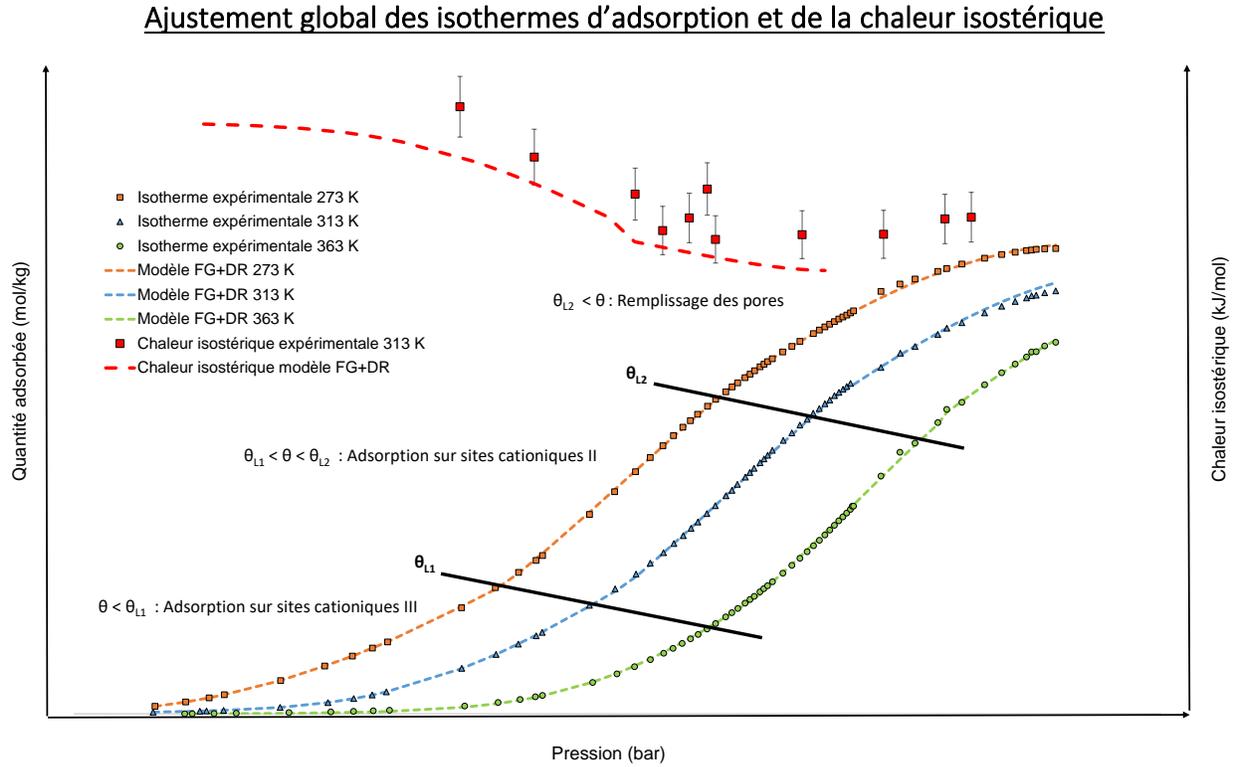


Figure 5-13. Ajustement des isothermes d'adsorption expérimentales et de la chaleur isostérique d'adsorption du système CO₂ – zéolithe 13X à plusieurs températures avec le modèle proposé FG + DR.

Évolution des paramètres des modèles de Fowler-Guggenheim avec la température

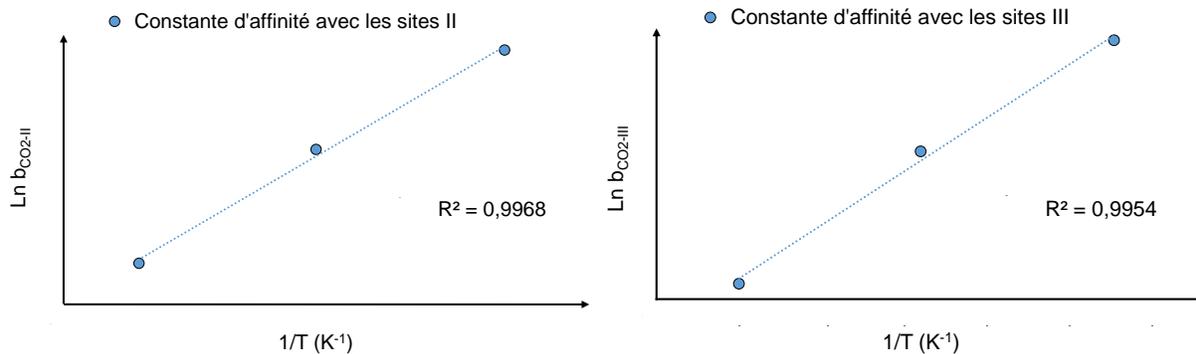


Figure 5-14. Évolution en température de la constante d'affinité représentant les interactions du CO₂ avec les sites cationiques II et III de la zéolithe 13X.

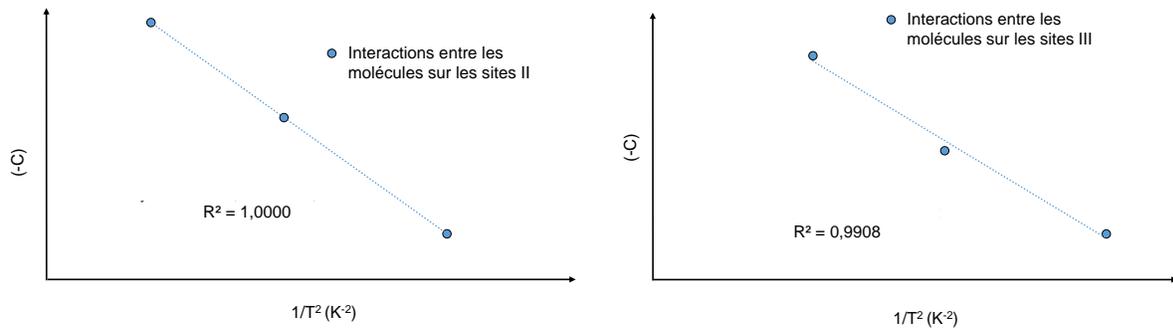


Figure 5-15. Évolution en température du paramètre représentant les interactions entre les molécules du CO₂ autour des sites cationiques II et III de la zéolithe 13X.

Évolution des paramètres du modèle de Dubinin – Raduskevich avec la température

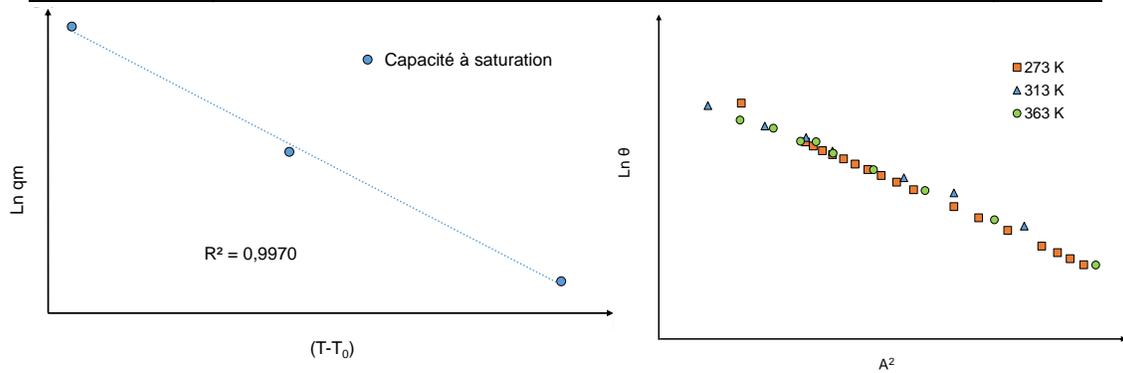


Figure 5-16. Évolution en température de la capacité à saturation du système CO₂-zéolithe 13X et de la courbe caractéristique calculées à partir du modèle DR.

- Adsorption d'azote

Ajustement global des isothermes d'adsorption

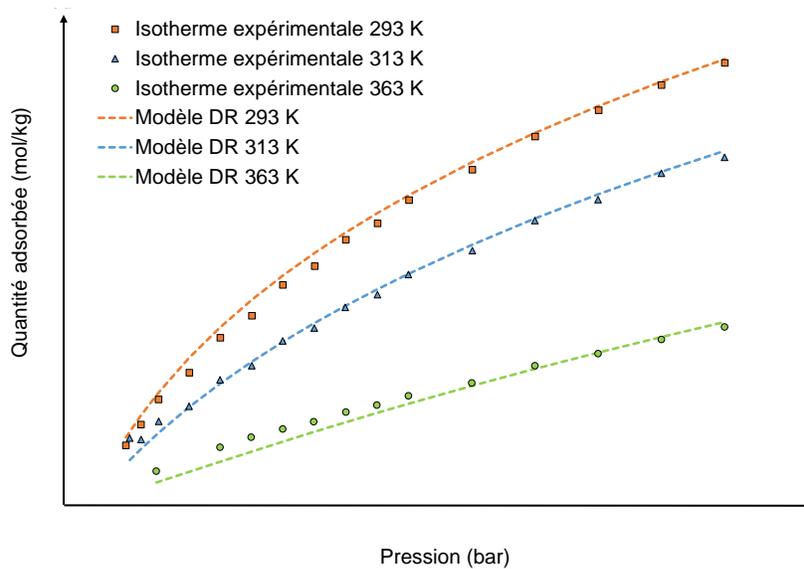


Figure 5-17. Ajustement des isothermes d'adsorption expérimentales du système N₂ – zéolithe 13X à plusieurs températures avec le modèle proposé DR.

Évolution des paramètres du modèle de Dubinin – Raduskevich avec la température

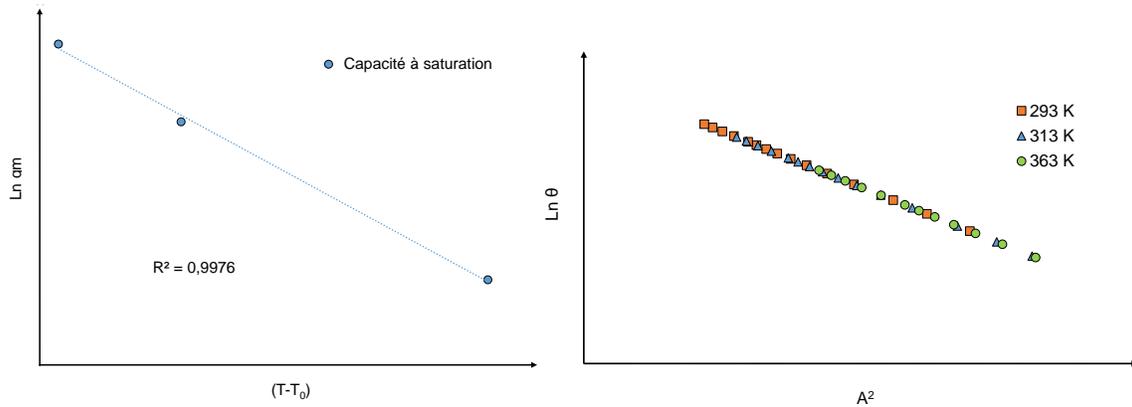


Figure 5-18. Variation avec la température de la capacité à saturation du système N_2 -zéolithe 13X et de la courbe caractéristique calculées à partir du modèle DR.

- Adsorption du méthane

Ajustement global des isothermes d'adsorption

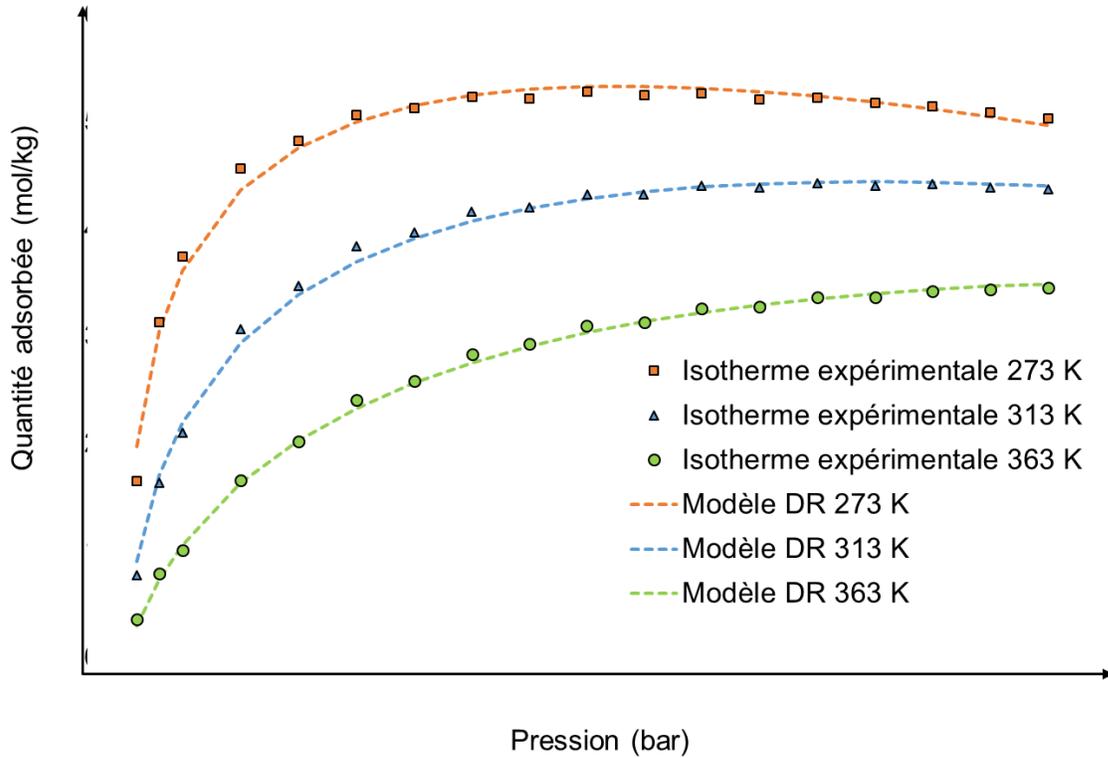


Figure 5-19. Ajustement des isothermes d'adsorption expérimentales du système CH_4 – zéolithe 13X à plusieurs températures avec le modèle proposé DR.

Évolution des paramètres du modèle de Dubinin – Raduskevich avec la température

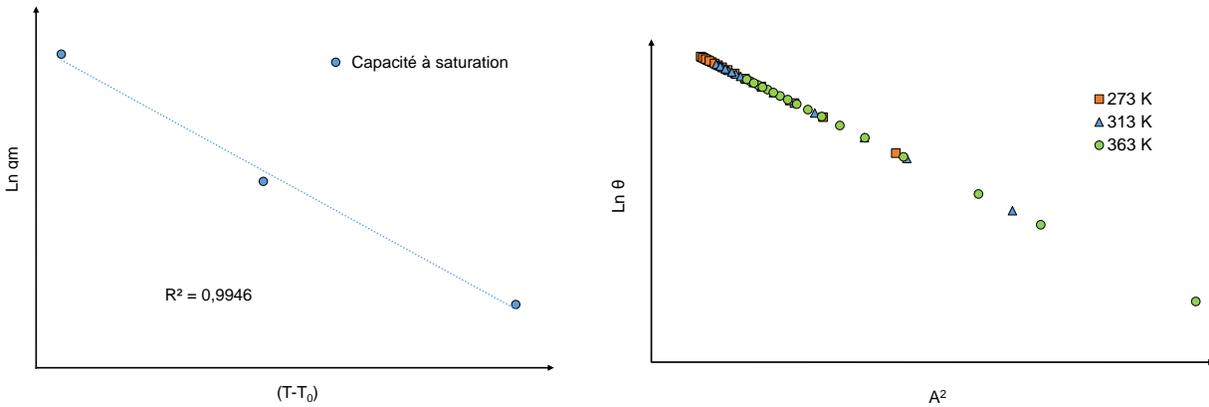


Figure 5-20. Variation avec la température de la capacité à saturation du système N₂-zéolithe 13X et de la courbe caractéristique calculées à partir du modèle DR.

b) Zéolithe 5A

- Adsorption du CO₂

Ajustement global des isothermes d'adsorption et de la chaleur isostérique

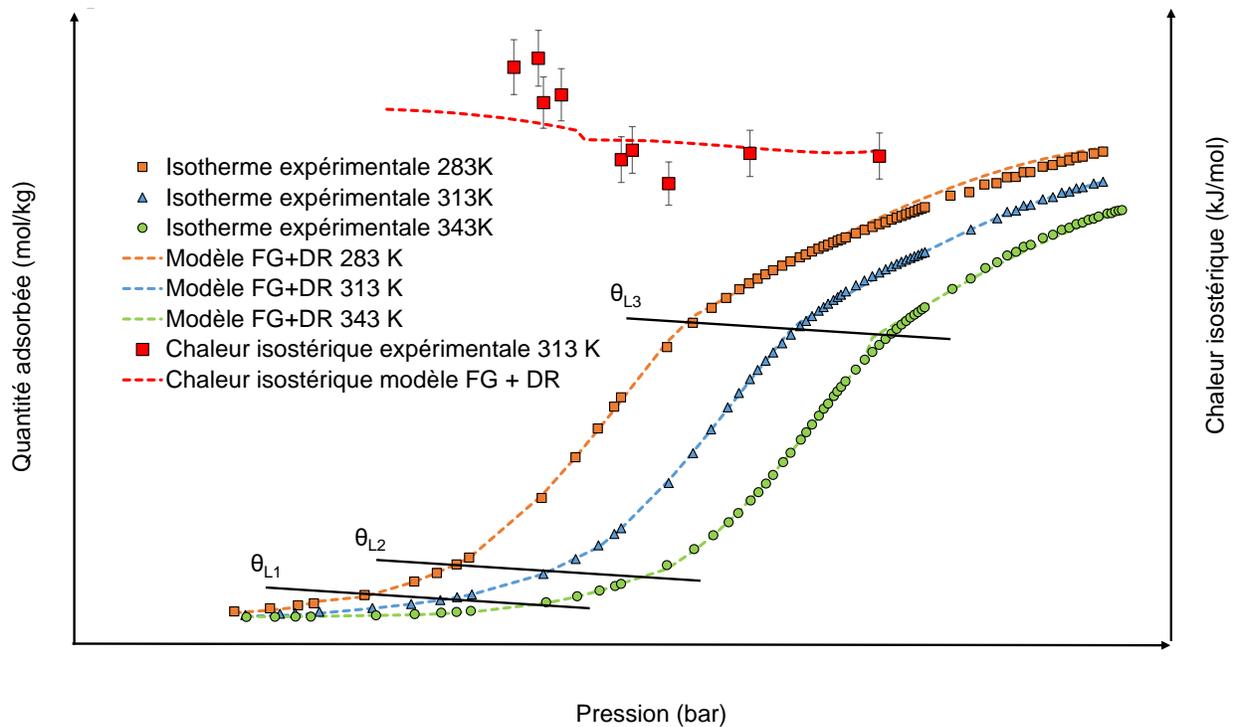


Figure 5-21. Ajustement des isothermes d'adsorption expérimentales et de la chaleur isostérique d'adsorption du système CO₂ – zéolithe 5A à plusieurs températures avec le modèle proposé FG + DR.

Évolution des paramètres des modèles de Fowler-Guggenheim avec la température

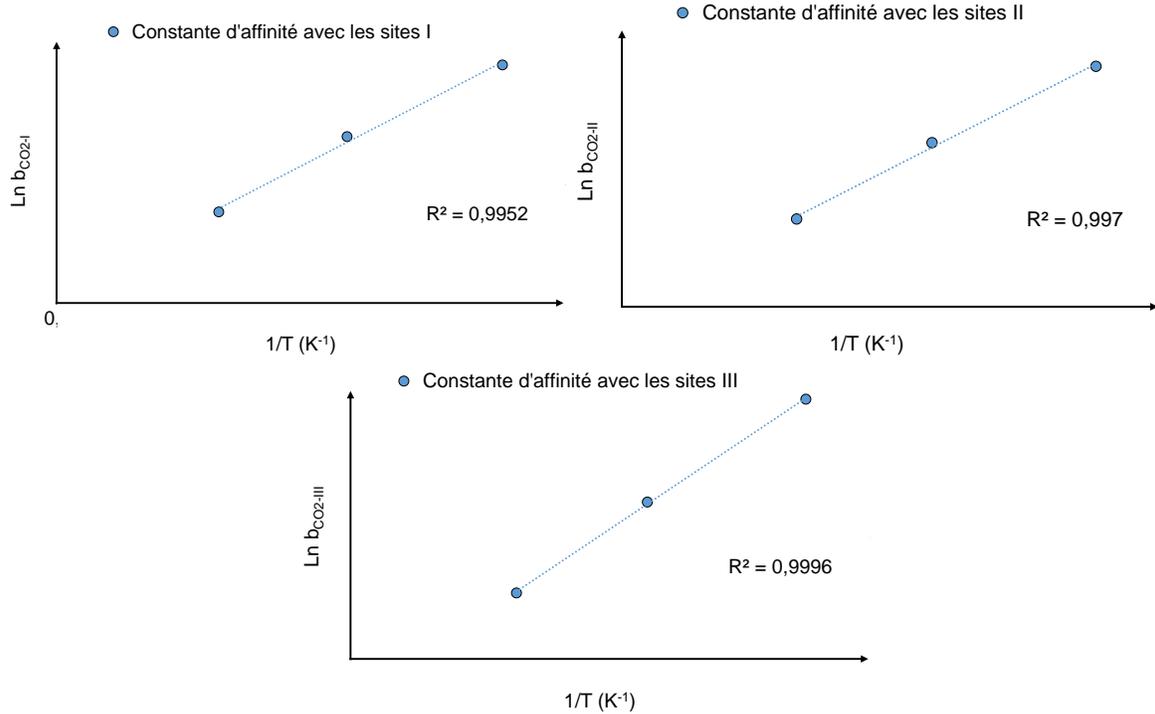


Figure 5-22. Évolution avec la température de la constante d'affinité représentant les interactions du CO₂ avec les différents sites cationiques de la zéolithe 5A.

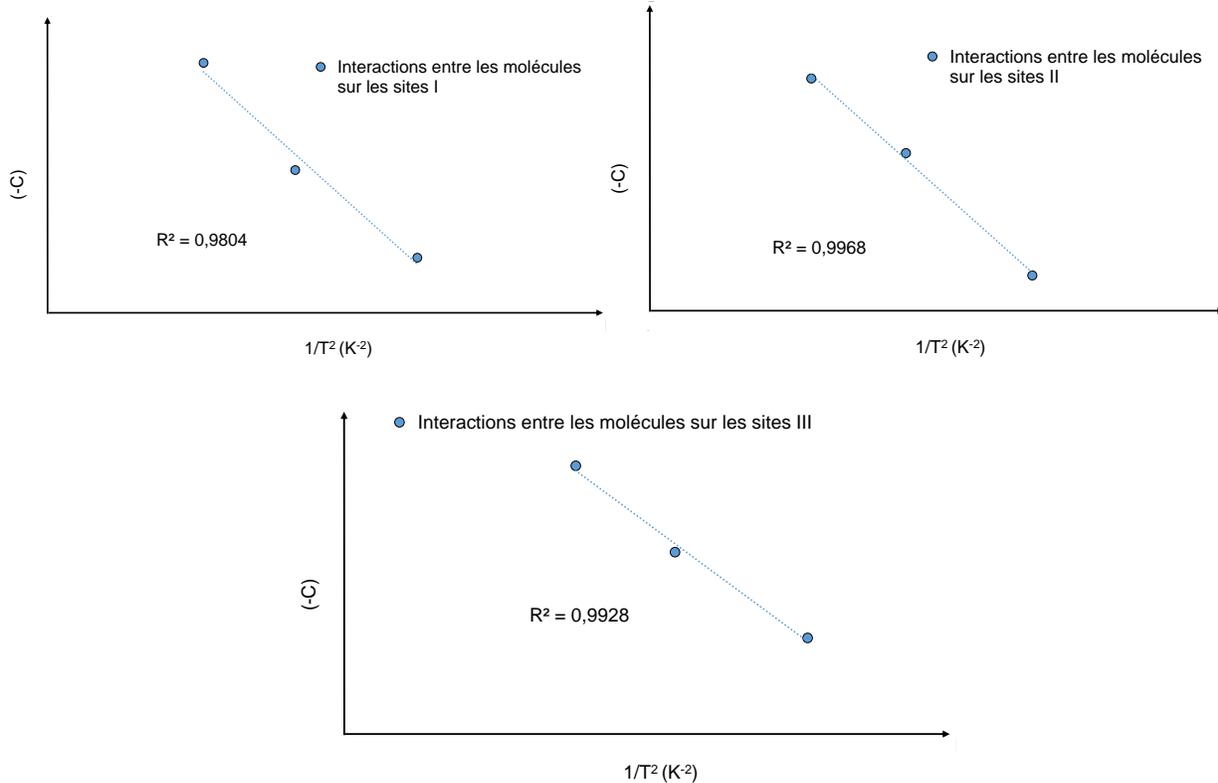


Figure 5-23. Évolution avec la température du paramètre représentant les interactions entre les molécules du CO₂ autour des sites cationiques de la zéolithe 5A.

Évolution des paramètres du modèle de Dubinin – Raduskevich avec la température

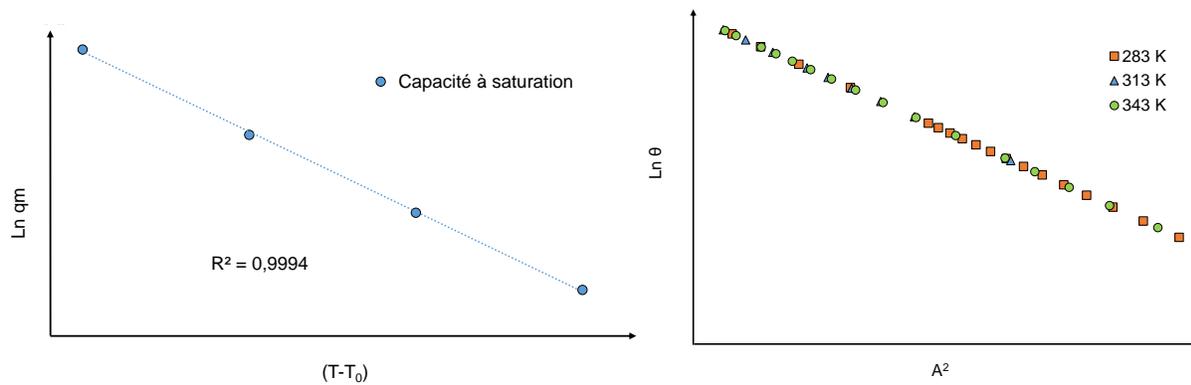


Figure 5-24. Évolution avec la température de la capacité à saturation du système CO_2 -zéolithe 5A et de la courbe caractéristique calculées à partir du modèle DR.

- Adsorption d'azote

Ajustement global des isothermes d'adsorption

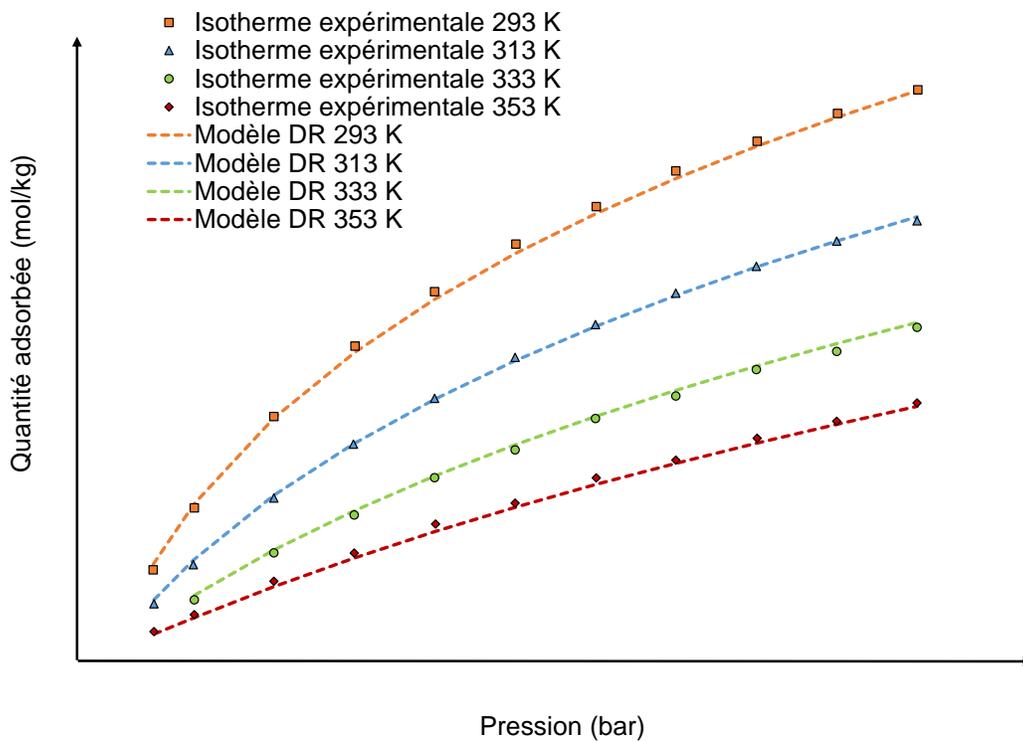


Figure 5-25. Ajustement des isothermes d'adsorption expérimentales du système N_2 – zéolithe 5A à plusieurs températures avec le modèle proposé DR.

Évolution des paramètres du modèle de Dubinin – Raduskevich avec la température

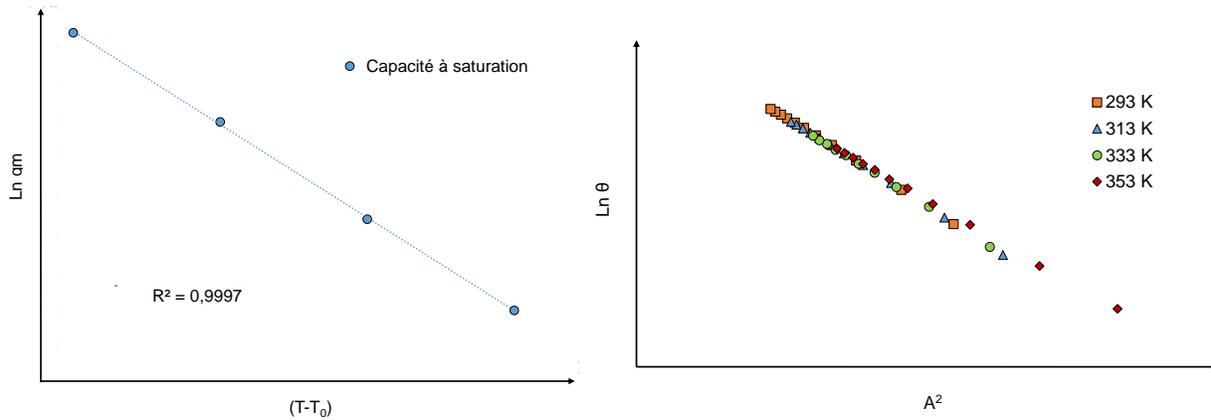


Figure 5-26. Évolution avec la température de la capacité à saturation du système N_2 -zéolithe 5A et de la courbe caractéristique calculée à partir du modèle DR.

- Adsorption du méthane

Ajustement global des isothermes d'adsorption

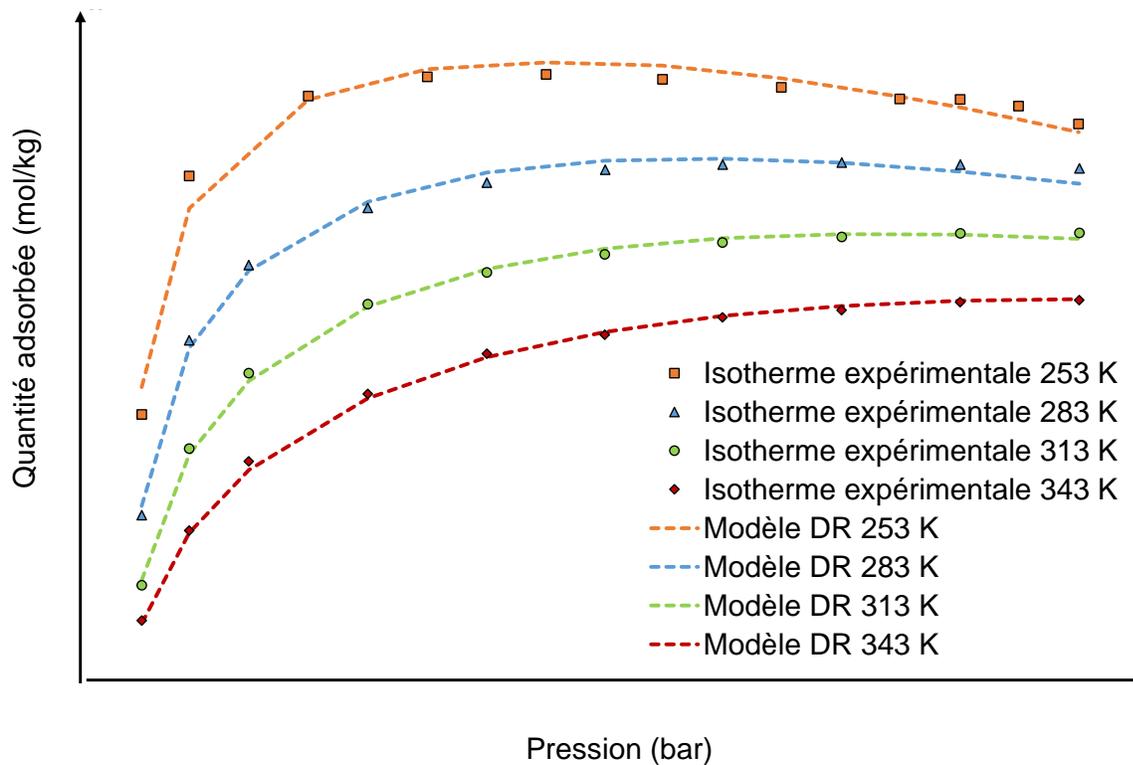


Figure 5-27. Ajustement des isothermes d'adsorption expérimentales du système CH_4 – zéolithe 5A à plusieurs températures avec le modèle proposé DR.

Évolution des paramètres du modèle de Dubinin – Raduskevich avec la température

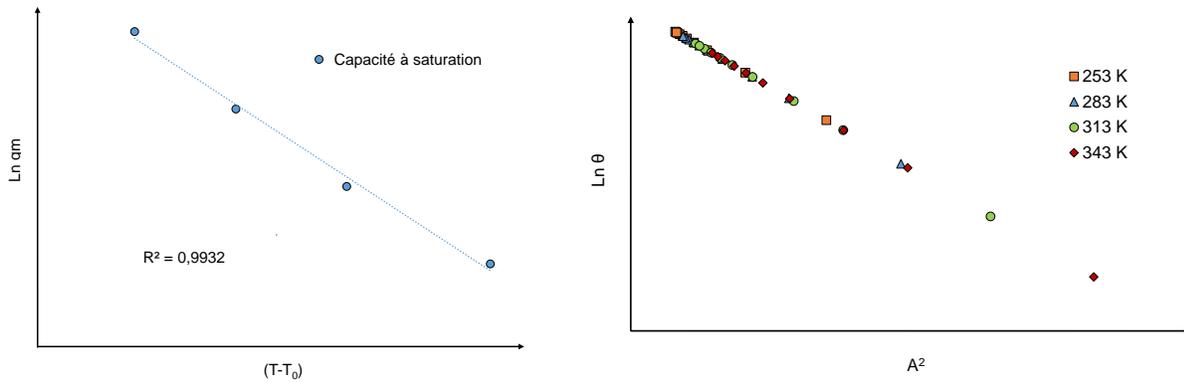


Figure 5-28. Évolution avec la température de la capacité à saturation du système N₂-zéolithe 5A et de la courbe caractéristique calculées à partir du modèle DR.

c) Zéolithe ZSM5(58)

- Adsorption du CO₂

Ajustement global des isothermes d'adsorption et de la chaleur isostérique

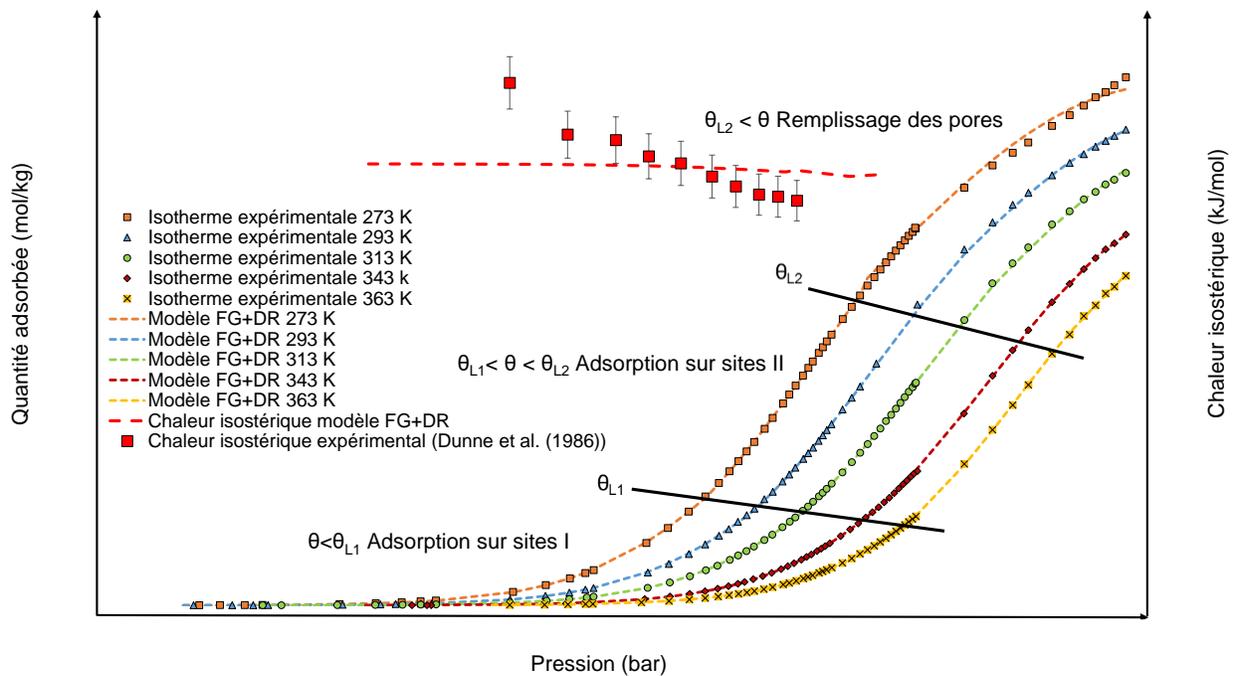


Figure 5-29. Ajustement des isothermes d'adsorption expérimentales et de la chaleur isostérique d'adsorption du système CO₂ – zéolithe ZSM5(58) à plusieurs températures avec le modèle proposé FG + DR.

Évolution des paramètres des modèles de Fowler-Guggenheim avec la température

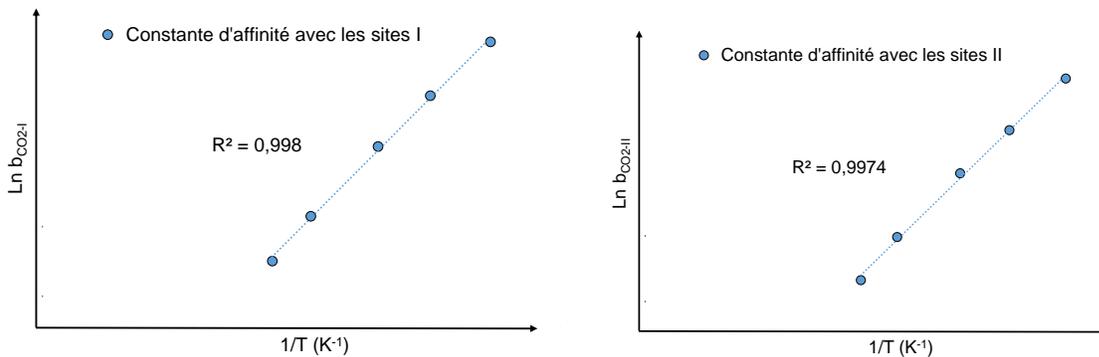


Figure 5-30. Évolution avec la température de la constante d'affinité représentant les interactions du CO₂ avec les différents sites d'adsorption de la zéolithe ZSM5(58).

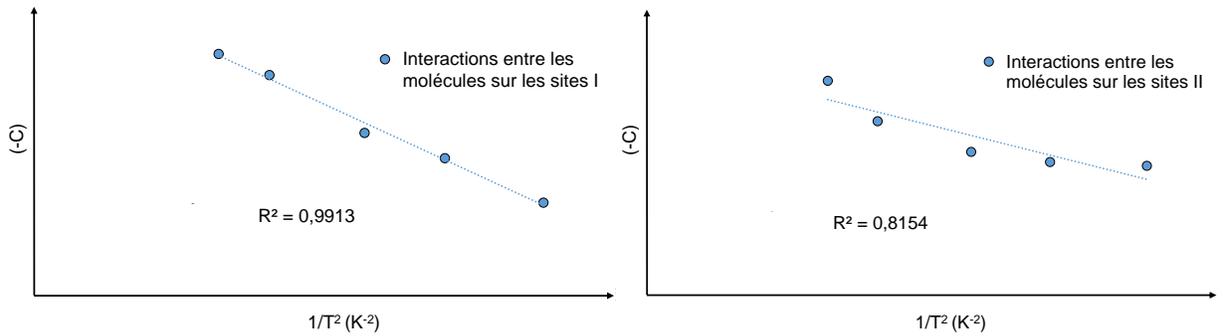


Figure 5-31. Évolution avec la température du paramètre représentant les interactions entre les molécules du CO₂ autour des sites d'adsorption de la zéolithe ZSM5(58).

Évolution des paramètres du modèle de Dubinin – Raduskevich avec la température

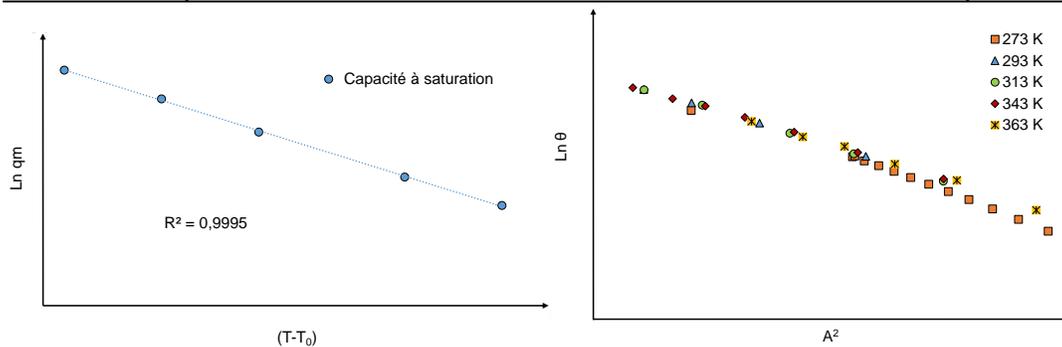


Figure 5-32. Évolution avec la température de la capacité à saturation du système CO₂-zéolithe ZSM5(58) et de la courbe caractéristique calculées à partir du modèle DR.

- Adsorption d'azote

Ajustement global des isothermes d'adsorption

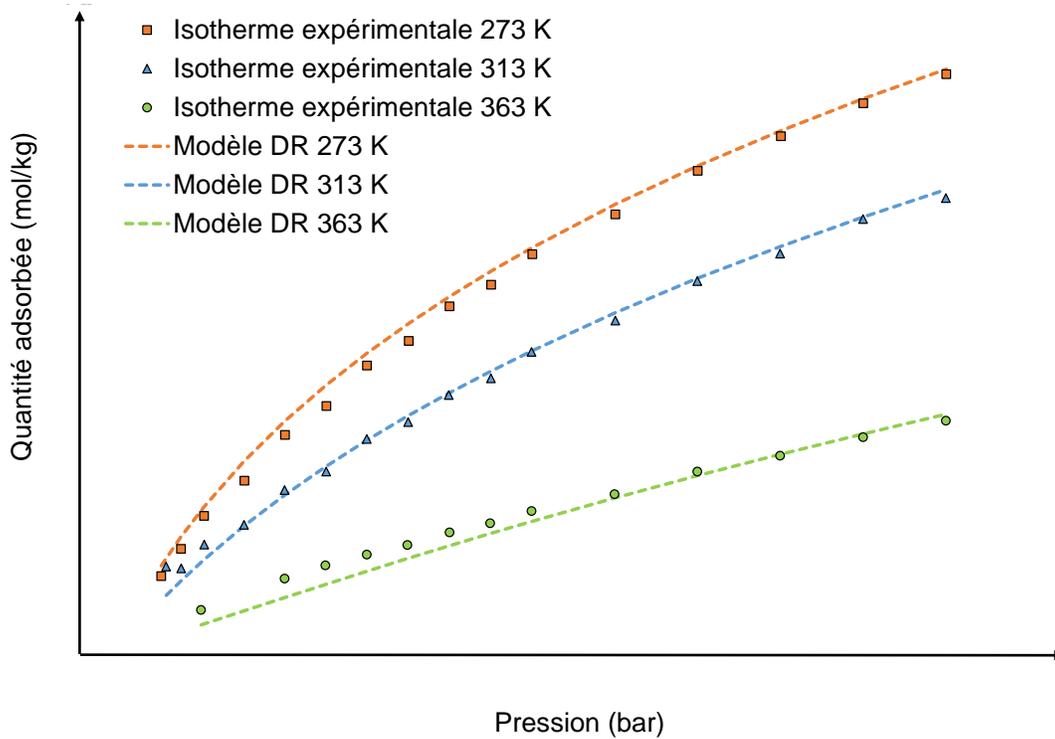


Figure 5-33. Ajustement des isothermes d'adsorption expérimentales du système N_2 – zéolithe ZSM5(58) à plusieurs températures avec le modèle proposé DR.

Évolution des paramètres du modèle de Dubinin – Raduskevich avec la température

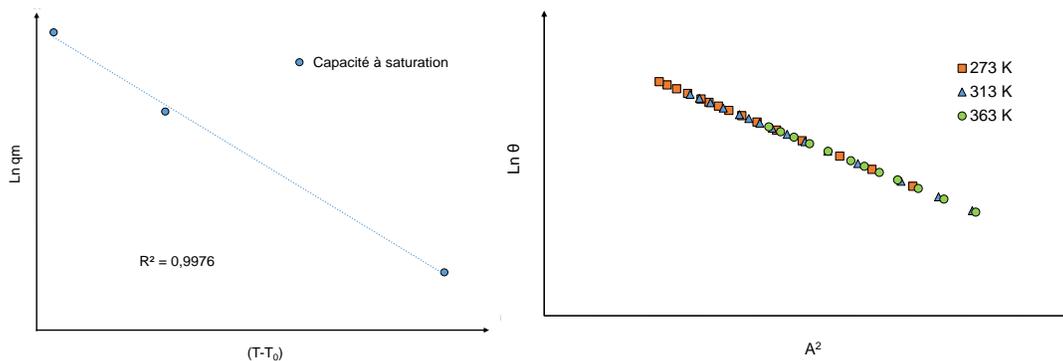


Figure 5-34. Évolution avec la température de la capacité à saturation du système N_2 -zéolithe ZSM5(58) et de la courbe caractéristique calculées à partir du modèle DR.

- Adsorption du méthane

Ajustement global des isothermes d'adsorption

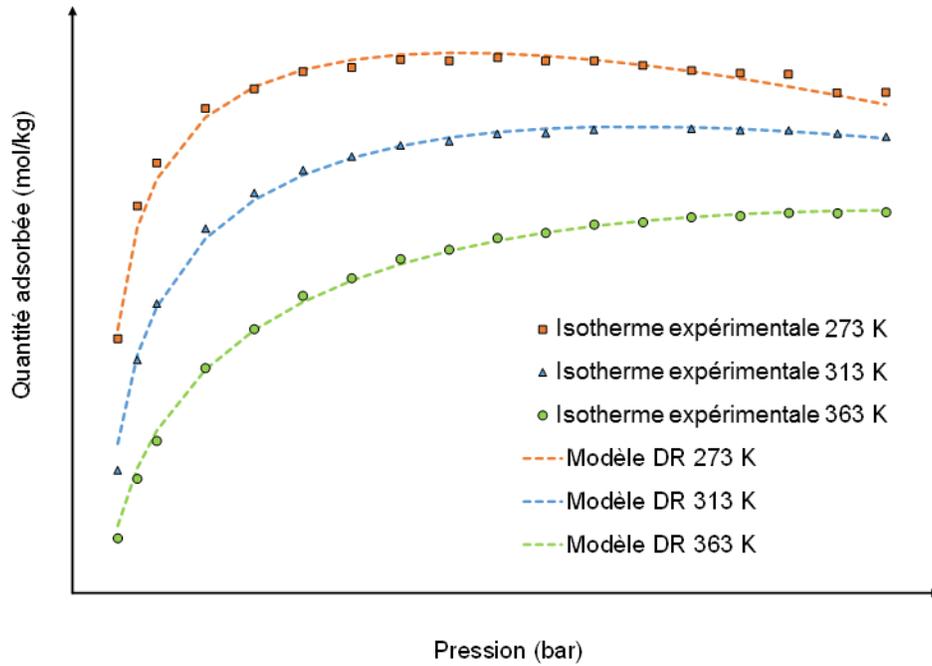


Figure 5-35. Ajustement des isothermes d'adsorption expérimentales du système CH₄ – zéolithe ZSM5(58) à plusieurs températures avec le modèle proposé DR.

Évolution des paramètres du modèle de Dubinin – Raduskevich avec la température

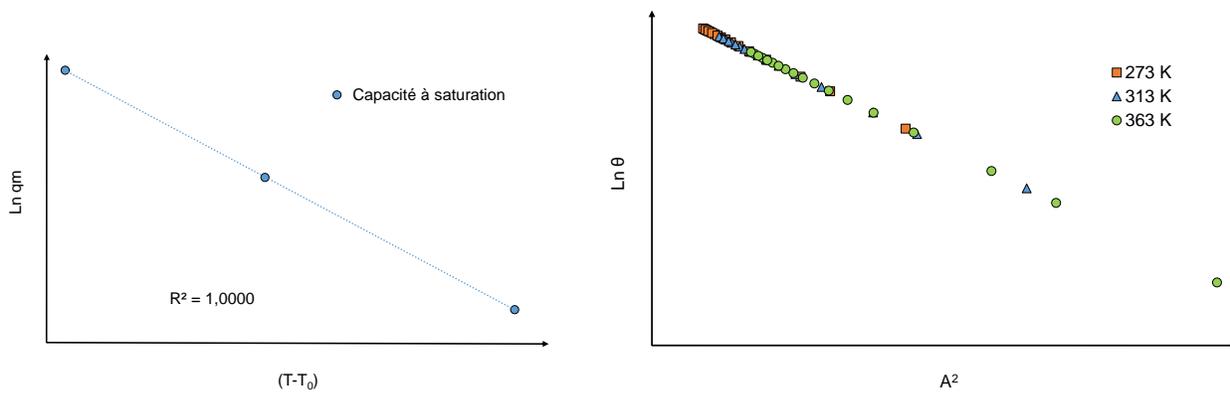


Figure 5-36. Évolution avec la température de la capacité à saturation du système CH₄-zéolithe ZSM5(58) et de la courbe caractéristique calculées à partir du modèle DR.

5.3.2 Modélisation de l'adsorption des mélanges

5.3.2.1 Théorie IAST (Ideal Adsorbed Solution Theory)

La théorie IAST (Myers and Prausnitz, 1965) se base sur l'hypothèse que la phase adsorbée (mélange des composés adsorbés) se comporte comme une solution idéale en équilibre avec la phase gaz. Dans ce sens, les équations thermodynamiques fondamentales pour les liquides peuvent être appliquées à la phase adsorbée comme présenté précédemment dans l'approche thermodynamique de Gibbs pour les composés purs. Myers and Prausnitz ont suggéré que les coefficients d'activité de la phase adsorbée peuvent être déterminés de la même façon que pour une solution. De cette façon, l'énergie libre de Gibbs de la phase adsorbée (g^m) à température et *spreading pressure* données peut-être exprimée *via* :

$$g^m(T, \pi, X_i) = RT \sum X_i \ln (\gamma_i X_i) \quad (5.51)$$

où γ_i est le coefficient d'activité du composé i dans la phase adsorbée. D'autre part, la condition d'équilibre entre la phase adsorbée et la phase gaz est donnée par l'égalité des potentiels chimiques dans les deux phases. A partir de l'équation 5.52 et de la condition d'équilibre, l'équation d'équilibre suivante est obtenue :

$$PY_i = P_i^0(\pi)X_i\gamma_i \quad (5.52)$$

où P_i^0 est la pression hypothétique d'équilibre du composé i à la *spreading pressure* et à la température de la phase adsorbée. La pression hypothétique d'équilibre de chaque composé peut être obtenue à partir de l'équation de Gibbs sachant que la *spreading pressure* réduite de chaque composé dans leur état standard en gaz pur (π_i^*) est la même que celle de la phase adsorbée (π^*). Ainsi :

$$\pi^* = \pi_i^* = \frac{\pi_i A}{RT} = \int_0^{P_i^0} \frac{q_i(P)}{P} dP \quad (5.53)$$

où $q_i(P)$ est donné par les isothermes d'adsorption des gaz purs. En se basant sur les mêmes hypothèses, la superficie molaire de la phase adsorbée est donnée par l'expression suivante :

$$\frac{1}{q_t} = \sum \frac{X_i}{q_i^0} + \frac{RT}{A} \sum X_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \pi} \right)_{X_i} \quad (5.54)$$

où q_t est le nombre de moles total de la phase adsorbée et q_i^0 est le nombre de moles du composé i adsorbé lorsqu'il est seul à la pression hypothétique d'équilibre P_i^0 . Finalement, le nombre de moles adsorbées de chaque composé (q_i) est donné par l'expression :

$$q_i = q_t X_i \quad (5.55)$$

a) La théorie IAST appliquée à un mélange binaire

Les équations 5.52 à 5.55 constituent les expressions de base pour la prédiction de la quantité adsorbée en mélange d'après la théorie IAST. Pour les solutions considérées idéales, comme c'est le cas dans cette théorie, le coefficient d'activité est égal à 1 et l'équation 5.52 est similaire à la loi de Raoult. Ainsi, lorsque le mélange de gaz est constitué de deux composés, le système d'équations à résoudre est le suivant :

$$PY_1 = P_1^0(\pi)X_1 \quad (5.56)$$

$$PY_2 = P_2^0(\pi)X_2 \quad (5.57)$$

$$X_1 + X_2 = 1 \quad (5.58)$$

$$\int_0^{P_1^0(\pi)} \frac{q_1(P)}{P} dP = \int_0^{P_2^0(\pi)} \frac{q_2(P)}{P} dP \quad (5.59)$$

$$\frac{1}{q_t} = \frac{X_1}{q_1^0(P_1^0(\pi))} + \frac{X_2}{q_2^0(P_2^0(\pi))} \quad (5.60)$$

$$q_1 = q_t X_1 \quad (5.61)$$

$$q_2 = q_t X_2 \quad (5.62)$$

L'ensemble de ces équations constitue un système de 7 équations et 7 inconnues ($P_1^0(\pi)$, $P_2^0(\pi)$, X_1 , X_2 , q_t , q_1 et q_2). La résolution de ce système permet de prédire la quantité adsorbée de chaque composé dans le mélange à partir des isothermes d'adsorption des composés purs.

b) Effet de la modélisation de l'adsorption des composés purs sur la prédiction de l'adsorption des mélanges

Une étude réalisée par *Richter et al.* (1989) se focalise sur l'effet du modèle utilisé pour la représentation des données d'adsorption des gaz purs sur la prédiction de l'équilibre d'adsorption des mélanges par la théorie IAS. D'après cette étude, les différences entre les données expérimentales et la théorie IAS ont comme origine principale le comportement non idéal de la phase adsorbée et le choix du modèle d'adsorption des gaz purs. Il faut remarquer que les incertitudes de la méthode expérimentale doivent être aussi considérées pour juger les résultats du modèle. *Richter et al.* (1989) ont montré, par comparaison entre plusieurs modèles d'adsorption des gaz purs, que les prédictions de la théorie IAS étaient très sensibles à la qualité de la représentation des données d'adsorption des gaz purs. Ils suggèrent que la meilleure option est de choisir le modèle des composés purs qui représente le plus fidèlement les résultats dans tout l'intervalle de pressions considéré. Il faut souligner que la nouvelle méthodologie proposée dans ce chapitre, en plus de représenter les mécanismes observés au niveau microscopique, est confortée par les résultats présentés précédemment, puisque les données d'adsorption des gaz purs sont représentées de façon très satisfaisante. Il faut ajouter à cela que les pressions

relativement faibles considérées dans notre étude (inférieures à 5 bar) permettent de pouvoir utiliser la version « idéale » de cette théorie.

5.3.2.2 Évaluation de la nouvelle méthodologie de modélisation proposée

Du fait des besoins spécifiques du groupe TOTAL, la dernière partie de l'étude s'est focalisée sur la séparation CO₂/N₂. Ainsi, la partie modélisation de l'adsorption des mélanges est uniquement consacrée à cette séparation. La théorie IAS a été appliquée aux modèles des composés purs FG + DR dans le cas du CO₂ et uniquement DR dans le cas de l'azote. Les résultats du modèle sont présentés ici comme modèle IAST – FG + DR. Les figures 5-37 à 5-39 montrent la comparaison des résultats expérimentaux avec les prédictions du modèle pour les différents cas présentés dans le chapitre 4 ainsi que la comparaison de la sélectivité calculée à partir de l'équilibre de co-adsorption et des composés purs. Des données expérimentales obtenues dans le travail de *Hefti et al.* (2015) ont été rajoutées pour les zéolithes 13X et ZSM5 pour comparaison.

Les résultats montrent que le modèle représente fidèlement les résultats expérimentaux (ceux obtenus dans la présente étude et ceux trouvés dans la littérature) compte tenu des incertitudes de mesure et que les hypothèses de la théorie IAS sont correctes dans la gamme de températures et pressions étudiée dans le cas de la séparation CO₂/N₂. Ainsi, en résumé, le travail réalisé sur la modélisation de l'adsorption des composés purs et de co-adsorption permet de prédire l'équilibre de co-adsorption avec uniquement deux isothermes mesurées pour chaque gaz pur. De plus, il est à noter que la différence entre la sélectivité calculée à partir de l'équilibre de co-adsorption et de l'adsorption des gaz purs s'avère très importante, ce qui veut dire qu'un modèle robuste est indispensable pour la comparaison de la sélectivité des adsorbants. Pour rappel, la sélectivité est calculée d'après l'expression suivante :

$$\alpha_{ij} = \frac{X_i/X_j}{Y_i/Y_j} \quad (5.63)$$

Chapitre 5 : Méthodologie de modélisation proposée

Remarque : La sélectivité dite « calculée à partir des composés purs » est obtenue de la façon suivante : connaissant la pression partielle de chaque composée dans le mélange (P_i , P_j), il est possible d'obtenir la quantité adsorbée de gaz pur correspondant à ces pressions partielles. Ensuite, à partir des quantités adsorbées des gaz purs il est possible de calculer la fraction molaire de chaque composé dans la phase adsorbée.

a) Zéolithe 13X

- Mélange binaire CO₂-N₂ à 3,7 bar à 313 K

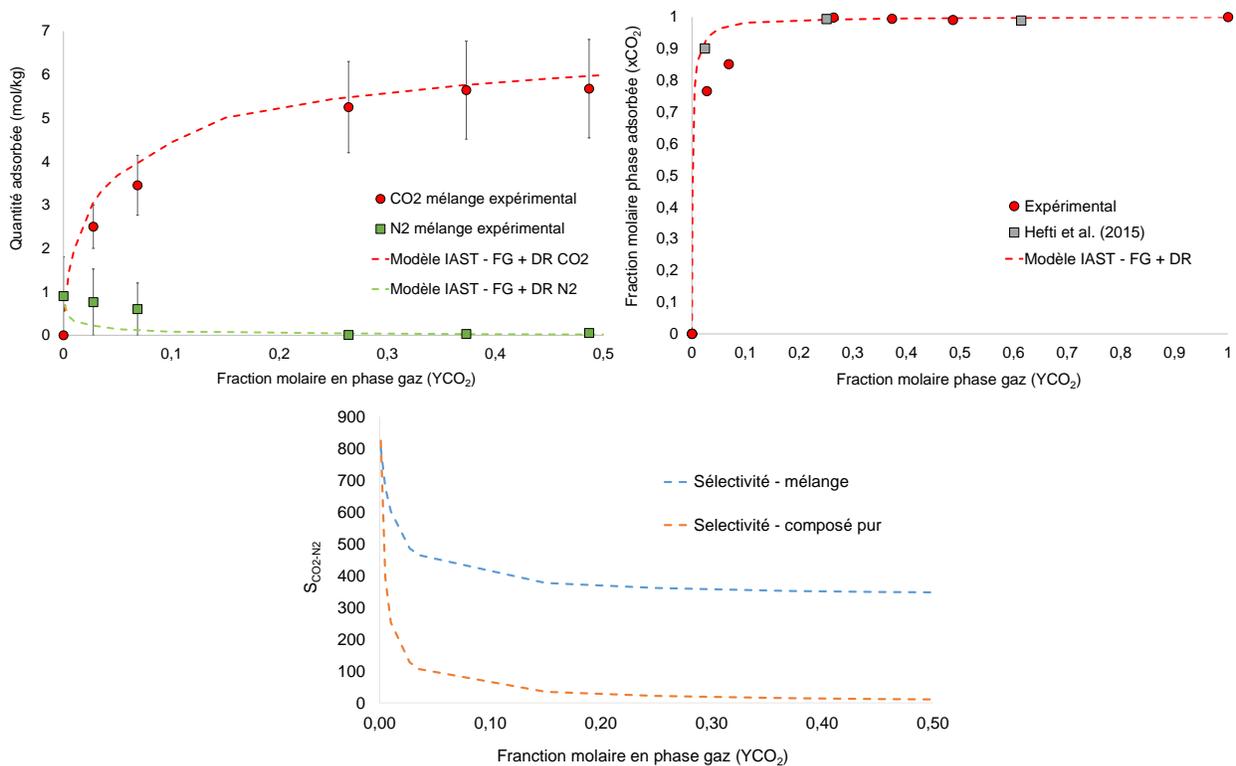


Figure 5-37. Comparaison entre les résultats expérimentaux et les prédictions du modèle IAST – FG + DR (haut) et entre la sélectivité calculée à partir de l'équilibre de co-adsorption et des composés purs sur la zéolithe 13X.

b) Zéolithe 5A

- Mélange binaire CO₂-N₂ à 4,4 bars à 313 K

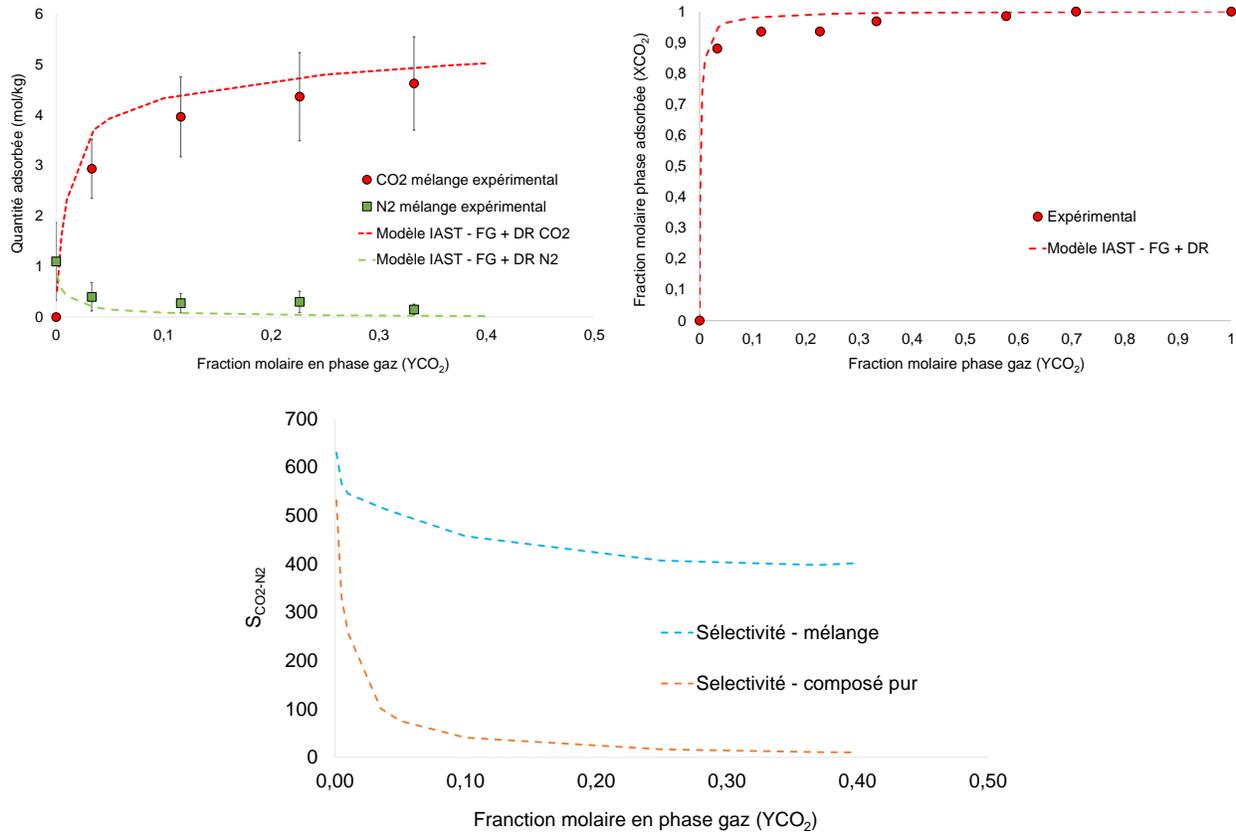
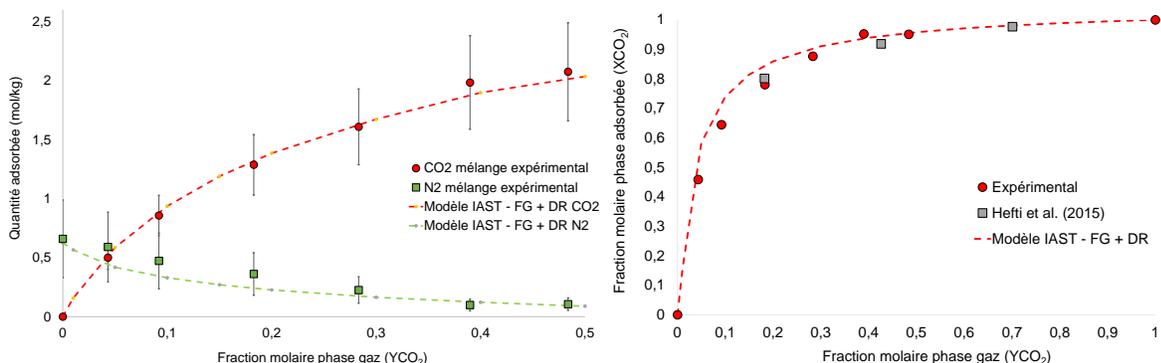


Figure 5-38. Comparaison entre les résultats expérimentaux et les prédictions du modèle IAST – FG + DR (haut) et entre la sélectivité calculée à partir de l'équilibre de co-adsorption et des composés purs sur la zéolithe 5A.

c) Zéolithe ZSM5(58)

- Mélange binaire CO₂-N₂ à 4,8 bar à 313 K



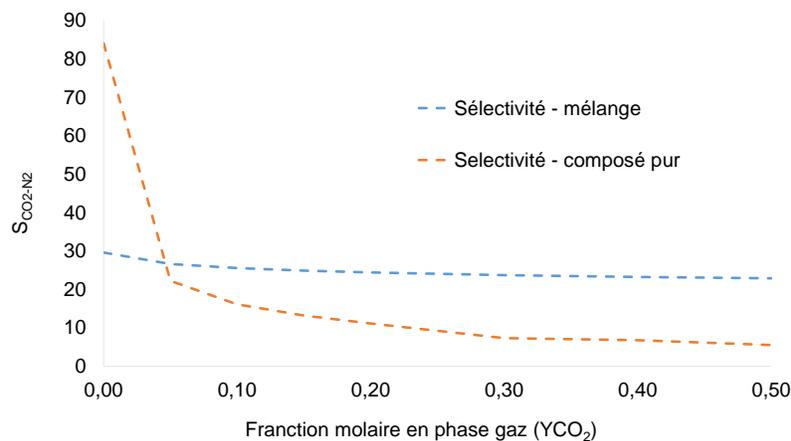


Figure 5-39. Comparaison entre les résultats expérimentaux et les prédictions du modèle IAST – FG + DR (haut) et entre la sélectivité calculée à partir de l'équilibre de co-adsorption et des composés purs sur la zéolithe ZSM5(58).

5.4 CONCLUSIONS DU CHAPITRE

Dans ce chapitre et son annexe confidentielle, une méthodologie pour la modélisation de l'adsorption des composés purs et des mélanges binaires a été proposée et validée avec les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre 4. Cette méthodologie se base sur des modèles macroscopiques représentatifs des mécanismes d'adsorption observés à partir du couplage des études spectrales, de modélisation moléculaire et macroscopiques. Pour le CO_2 , l'adsorption sur sites et le remplissage de pores doivent être pris en compte tandis que pour l'azote et le méthane, uniquement le mécanisme de remplissage de pores doit être considéré. Ainsi, l'approche thermodynamique de Gibbs permet de modéliser l'adsorption sur site et la théorie de remplissage de pores de Dubinin – Polanyi permet de modéliser le mécanisme de remplissage de pores. La combinaison de ces modèles dans la théorie IAS permet de prédire la coadsorption des gaz. De façon générale, la méthodologie proposée reproduit très fidèlement les données expérimentales des composés purs et des mélanges. Elle permet de déduire fidèlement la co-adsorption des mélanges contenant du CO_2 à partir uniquement de la mesure des deux isothermes d'adsorption des composés purs, ce qui réduit notablement le nombre d'expériences à réaliser pour juger de la sélectivité d'un adsorbant. Cette méthodologie représente la base pour l'élaboration d'un modèle macroscopique prédictif et elle doit être intégrée dans un logiciel de simulation de procédés dynamiques d'adsorption. Ce dernier point est traité dans le chapitre 6 de cette thèse.

REFERENCES

- Bering, B.P., Dubinin, M.M., Serpinsky, V.V., 1972. On thermodynamics of adsorption in micropores. *Journal of Colloid and Interface Science* 38, 185–194. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(72\)90233-0](https://doi.org/10.1016/0021-9797(72)90233-0)
- Bering, B.P., Dubinin, M.M., Serpinsky, V.V., 1966. Theory of volume filling for vapor adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science* 21, 378–393. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(66\)90004-3](https://doi.org/10.1016/0095-8522(66)90004-3)
- Bonelli, B., Onida, B., Fubini, B., Areán, C.O., Garrone, E., 2000. Vibrational and Thermodynamic Study of the Adsorption of Carbon Dioxide on the Zeolite Na-ZSM-5. *Langmuir* 16, 4976–4983. <https://doi.org/10.1021/la991363j>
- Do, D.D., 1998. Adsorption analysis: equilibria and kinetics, Series on chemical engineering. Imperial College Press, London.
- Dubinin, M.M., 1975. Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores, in: *Progress in Surface and Membrane Science*. Elsevier, pp. 1–70. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-571809-7.50006-1>
- Dubinin, M.M., 1967. Adsorption in micropores. *Journal of Colloid and Interface Science* 23, 487–499. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(67\)90195-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(67)90195-6)
- Dubinin, M.M., Astakhov, V.A., 1971. Development of the concepts of volume filling of micropores in the adsorption of gases and vapors by microporous adsorbents: Communication 1. Carbon adsorbents. *Russ Chem Bull* 20, 3–7. <https://doi.org/10.1007/BF00849307>
- Dubinin, M.M., Raduskevich, L.V., 1947. Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal. *Prod.Acad.Sci. USSR* 55.
- Dunne, J.A., Rao, M., Sircar, S., Gorte, R.J., Myers, A.L., 1996a. Calorimetric Heats of Adsorption and Adsorption Isotherms. 2. O₂, N₂, Ar, CO₂, CH₄, C₂H₆, and SF₆ on NaX, H-ZSM-5, and Na-ZSM-5 Zeolites. *Langmuir* 12, 5896–5904. <https://doi.org/10.1021/la960496r>
- Dunne, J.A., Rao, M., Sircar, S., Gorte, R.J., Myers, A.L., 1996b. Calorimetric Heats of Adsorption and Adsorption Isotherms. 2. O₂, N₂, Ar, CO₂, CH₄, C₂H₆, and SF₆ on NaX, H-ZSM-5, and Na-ZSM-5 Zeolites. *Langmuir* 12, 5896–5904. <https://doi.org/10.1021/la960496r>

- Hefti, M., Marx, D., Joss, L., Mazzotti, M., 2015. Adsorption equilibrium of binary mixtures of carbon dioxide and nitrogen on zeolites ZSM-5 and 13X. *Microporous and Mesoporous Materials* 215, 215–228. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.05.044>
- Jaramillo, E., Chandross, M., 2004. Adsorption of Small Molecules in LTA Zeolites. 1. NH_3 , CO_2 , and H_2O in Zeolite 4A. *The Journal of Physical Chemistry B* 108, 20155–20159. <https://doi.org/10.1021/jp048078f>
- Kazansky, V.B., Borovkov, V.Yu., Serykh, A.I., Bulow, M., 1999. First observation of the broad-range DRIFT spectra of carbon dioxide adsorbed on NaX zeolite. *Physical Chemistry Chemical Physics*.
- Langmuir, I., 1918. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Martin-Calvo, A., Parra, J.B., Ania, C.O., Calero, S., 2014a. Insights on the Anomalous Adsorption of Carbon Dioxide in LTA Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry C* 118, 25460–25467. <https://doi.org/10.1021/jp507431c>
- Martin-Calvo, A., Parra, J.B., Ania, C.O., Calero, S., 2014b. Insights on the Anomalous Adsorption of Carbon Dioxide in LTA Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry C* 118, 25460–25467. <https://doi.org/10.1021/jp507431c>
- Maurin, G., Llewellyn, P.L., Bell, R.G., 2005. Adsorption Mechanism of Carbon Dioxide in Faujasites: Grand Canonical Monte Carlo Simulations and Microcalorimetry Measurements. *The Journal of Physical Chemistry B* 109, 16084–16091. <https://doi.org/10.1021/jp052716s>
- Montanari, T., Busca, G., 2008. On the mechanism of adsorption and separation of CO_2 on LTA zeolites: An IR investigation. *Vibrational Spectroscopy* 46, 45–51. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2007.09.001>
- Mortier, W.J., 1982. *Compilation of extraframework sites in zeolites*. Butterworth.
- Myers, A.L., Prausnitz, J.M., 1965. Thermodynamics of mixed gas adsorption. *A.I.Ch.E Journal*.
- Newsome, D., Gunawan, S., Baron, G., Denayer, J., Coppens, M.-O., 2014a. Adsorption of CO_2 and N_2 in Na-ZSM-5: effects of Na^+ and Al content studied by Grand Canonical Monte Carlo simulations and experiments. *Adsorption* 20, 157–171. <https://doi.org/10.1007/s10450-013-9560-1>

- Newsome, D., Gunawan, S., Baron, G., Denayer, J., Coppens, M.-O., 2014b. Adsorption of CO₂ and N₂ in Na-ZSM-5: effects of Na⁺ and Al content studied by Grand Canonical Monte Carlo simulations and experiments. *Adsorption* 20, 157–171. <https://doi.org/10.1007/s10450-013-9560-1>
- Plant, D.F., Maurin, G., Deroche, I., Llewellyn, P.L., 2007. Investigation of CO₂ adsorption in Faujasite systems: Grand Canonical Monte Carlo and molecular dynamics simulations based on a new derived Na⁺-CO₂ force field. *Microporous and Mesoporous Materials* 99, 70–78. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.07.033>
- Polanyi, M., 1932. Section III.—Theories of the adsorption of gases. A general survey and some additional remarks. Introductory paper to section III. *Trans. Faraday Soc.* 28, 316–333. <https://doi.org/10.1039/TF9322800316>
- Polanyi, M., 1914. Über die Adsorption vom Standpunkt des dritten Wärmesatzes. *Verh. Dtsch. Phys. Ges* 16, 1012–1016.
- Richter, E., Wilfried, S., Myers, A.L., 1989. Effect of adsorption equation on prediction of multicomponent adsorption equilibria by the ideal adsorbed solution theory. *Chemical Engineering Science* 44, 1609–1616. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(89\)80003-X](https://doi.org/10.1016/0009-2509(89)80003-X)
- Rudziński, W., Everett, D.H., 1992. *Adsorption of gases on heterogeneous surfaces*. Acad. Press, London.
- Sips, R., 1948. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. *J. Chem. Phys.* 16, 490–495.
- Toth, J., 1971. State equations of the solid gas interface layer. *Acta Chem. Acad. Hung.* 69, 311–317.
- Zukal, A., Arean, C.O., Delgado, M.R., Nachtigall, P., Pulido, A., Mayerová, J., Čejka, J., 2011. Combined volumetric, infrared spectroscopic and theoretical investigation of CO₂ adsorption on Na-A zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 146, 97–105. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.03.034>

Chapitre 6

Approche procédé – validation du modèle d'adsorption dynamique avec des essais de courbe de percée

Ce chapitre vise à l'intégration de la méthodologie de modélisation développée dans le chapitre 5 dans un logiciel de simulation de procédés dynamiques d'adsorption et à la validation du modèle dynamique global avec des expériences de courbes de percée réalisées sur les zéolithes 13X et 5A sous forme de billes. Du fait des besoins spécifiques du groupe TOTAL, ces essais se focalisent uniquement sur le captage du CO₂ post – combustion (séparation CO₂/N₂). Une fois le modèle validé, il est nécessaire d'identifier les paramètres limitants de la Zone de Transfert de Masse (MTZ) afin d'élaborer un modèle dynamique prédictif permettant de simuler différents procédés industriels et de déterminer les différentes propriétés de l'adsorbant qui pilotent leur performance.

Pour des questions de confidentialité, le schéma PID du pilote ainsi que les différentes équations du modèle dynamique d'adsorption et le code intégré dans le logiciel sont disponibles dans une annexe confidentielle sous signature d'un NDA (« Non-Disclosure Agreement »).

TABLE DES MATIERES - CHAPITRE 6

6.1	ESSAIS EXPERIMENTAUX DE COURBE DE PERCEE	213
6.1.1	Programme expérimental.....	213
6.1.2	Description du dispositif et principe de mesure	214
6.1.3	Mode opératoire	217
6.1.4	Résultats obtenus.....	217
6.1.4.1	Zéolithe 13X	218
6.1.4.2	Zéolithe 5A	219
6.2	MODELE DYNAMIQUE D'ADSORPTION	220
6.2.1	Intégration des modèles d'équilibre dans le logiciel <i>gProms ProcessBuilder</i>	221
6.2.2	Optimisation des paramètres avec le logiciel <i>gProms ProcessBuilder</i>	222
6.3	VALIDATION DU MODELE DYNAMIQUE D'ADSORPTION.....	223
6.3.1	Propriétés du lit et de la colonne d'adsorption utilisées dans la simulation	223
6.3.2	Validation de l'équation de perte de charge.....	224
6.3.3	Choix de la corrélation pour le calcul du paramètre de transfert thermique entre le gaz et la colonne	224
6.3.4	Comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats optimisés du modèle	229
6.3.4.1	Zéolithe 13X	231
6.3.4.2	Zéolithe 5A	234
6.3.5	Identification des mécanismes limitants de la zone de transfert de masse	235
6.4	CONCLUSIONS DU CHAPITRE	237
	REFERENCES	239

6.1 ESSAIS EXPERIMENTAUX DE COURBE DE PERCEE

6.1.1 Programme expérimental

Le programme expérimental défini a pour but de valider le modèle dynamique d'une part, et d'autre part d'identifier quel est le paramètre limitant (diffusion côté gaz, diffusion côté solide ou transfert thermique entre le gaz et la paroi) de la zone de transfert de masse. L'identification du paramètre limitant est nécessaire pour l'élaboration d'un modèle prédictif.

Du fait de limitations en termes de temps d'utilisation du pilote expérimental et du planning de la thèse, seul un cas d'étude typique du captage de CO₂ post-combustion a été considéré. Il correspond à une température de 45°C, une pression voisine de 2 bar et une composition molaire de CO₂ et d'azote respectivement de 5% et 95%. Les vitesses de gaz choisies s'approchent le plus possible des vitesses de gaz au niveau des procédés industriels (0,2 m/s) compte tenu des caractéristiques du pilote.

Dans un premier temps, des essais de courbes de percée ont été réalisés avec du CO₂ dilué dans de l'hélium. Cette étape préliminaire permet d'éviter le phénomène de co-adsorption qui se produit pour le mélange N₂-CO₂ et a pour but de tester la performance du modèle sur un cas plus simple. La forte exothermie de l'adsorption du CO₂ pourrait donner lieu à une élévation très importante de la température dans le lit, ce qui pénaliserait remarquablement la performance de l'adsorbant. Afin d'évaluer la différence sur les mécanismes limitants de la zone de transfert de masse entre un cas non isotherme et un cas quasi-isotherme, un essai complémentaire à faible teneur en CO₂ (0,3 % mol) a été rajouté au programme expérimental dans le cas de la zéolithe 13X. Le programme est complété par trois essais à différentes vitesses de gaz et un mélange CO₂/N₂ représentatif du cas post-combustion.

Chapitre 6 : validation du modèle d'adsorption dynamique

Tableau 6-1. Programme expérimental des essais dynamiques de courbe de percée.

Adsorbant	Essai	Mélange de gaz (% mol)	Température (°C)	Pression (bar)	Débit (Nl/h)	Vitesse réelle de gaz (m/s)
Zéolithe 13X	1	CO ₂ : 0,3 He : 99,7	45	1,8	900	0,14
	2	CO ₂ : 5 He : 95	45	2,1	600	0,07
	3	CO ₂ : 0,3 N ₂ : 99,7	45	2,3	900	0,1
	4	CO ₂ : 5 N ₂ : 95	45	2,2	600	0,07
	5	CO ₂ : 5 N ₂ : 95	45	2,6	750	0,075
	6	CO ₂ : 5 N ₂ : 95	45	3	900	0,08
Zéolithe 5A	7	CO ₂ : 5 He : 95	45	2,2	600	0,07
	8	CO ₂ : 5 N ₂ : 95	45	2,1	600	0,08
	9	CO ₂ : 5 N ₂ : 95	45	2,2	750	0,09
	10	CO ₂ : 5 N ₂ : 95	45	2,5	900	0,1

6.1.2 Description du dispositif et principe de mesure

La courbe de percée est un véritable test de performance dans des conditions hydrodynamiques représentatives d'un procédé de séparation de gaz. Il s'agit de faire passer un mélange gazeux à travers un lit fixe afin de reproduire une étape d'adsorption et d'analyser la composition et le débit des gaz en sortie de colonne. Le débit d'entrée étant fixé, la pression du système est contrôlée en aval de la colonne d'adsorption. Le profil de concentration ou de débit obtenu au cours du temps

Chapitre 6 : validation du modèle d'adsorption dynamique

donne des informations sur la capacité utile de l'adsorbant et sur la zone de transfert de matière, données essentielles pour le dimensionnement des installations industrielles.

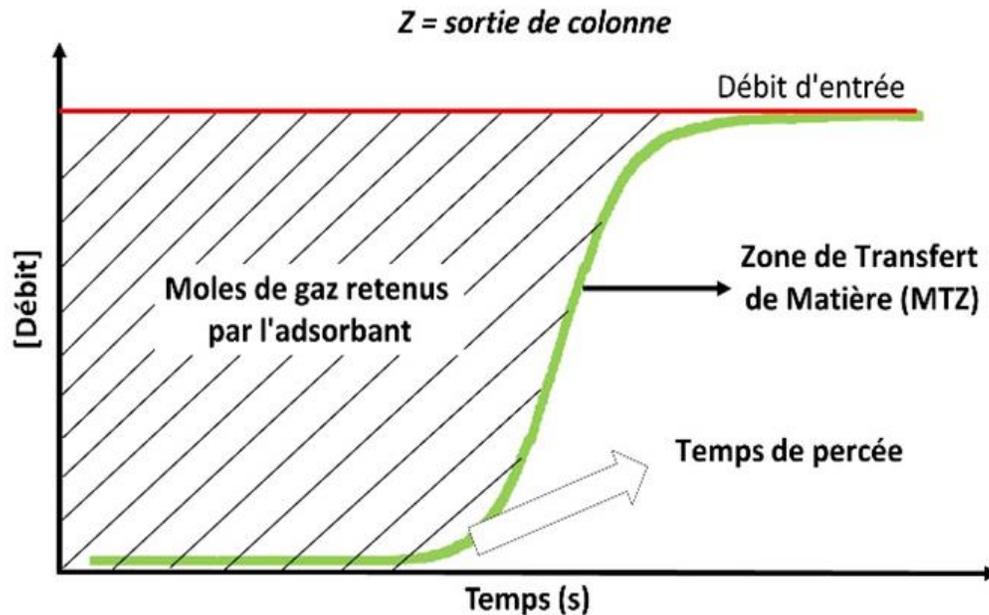


Figure 6-1. Différentes informations obtenues à partir d'une courbe de percée (pour le composé le plus adsorbé).

Une nouvelle colonne d'adsorption a été conçue pour les essais de courbes de percée. La colonne ainsi qu'un préchauffeur de gaz ont été intégrés dans un pilote existant dont le schéma PID peut être consulté dans l'annexe confidentielle à ce chapitre (A6). De façon générale, le pilote se compose de quatre parties principales :

- une partie « alimentation » composée d'un système de débitmètres qui permet l'élaboration d'un mélange de composition souhaitée ainsi que d'un réservoir tampon permettant l'homogénéisation du mélange,
- un module constitué par le préchauffeur de gaz et par la colonne d'adsorption,
- une partie en aval de la colonne avec un capteur et un régulateur de pression et un compteur à gaz,
- des analyseurs de gaz permettant le suivi de la composition du gaz à la sortie de la colonne d'adsorption

Chapitre 6 : validation du modèle d'adsorption dynamique

La colonne d'adsorption a été conçue en respectant les règles de dimensionnement liant la hauteur de la colonne (L), le diamètre de la colonne (D) et le diamètre des billes de zéolithe (d_p) permettant d'assurer un écoulement piston dans le réacteur et d'éviter les effets de dispersion axiale ainsi que la création de canaux préférentiels. Le Tableau 6-2 regroupe l'ensemble des ratios géométriques à respecter.

Tableau 6-2. Différents ratios à respecter lors de la conception de la colonne d'adsorption.

Ratio	Valeur	Pourquoi ?	Référence
D/d_p	<12	Le nombre de Peclet devient important – phénomène de dispersion axiale non négligeable	(Carberry, 2001) (Thomas and Crittenden, 1998)
L/d_p	<50	Le nombre de Peclet devient important – phénomène de dispersion axiale non négligeable	(Carberry, 2001) (Thomas and Crittenden, 1998)
L/d_p	>150	Maintien du flux piston pour des opérations non isothermes	(Carberry, 2001) (Thomas and Crittenden, 1998)
D/d_p	>20	Pour éviter la création des canaux préférentiels	(Levan and Vermeulen, 1984) (Knox et al., 2016)
D/d_p	<5	Pour éviter les gradients radiaux de température	(Carberry, 2001) (Thomas and Crittenden, 1998)

Ainsi les dimensions de la colonne d'adsorption sont les suivantes:

Tableau 6-3. Dimensions de la colonne d'adsorption.

L (cm)	D (cm)	d_p (cm)	V (L)	L/D	L/d_p	D/d_p
0,4	4	0,2	0,5	10	200	20

La valeur du ratio D/d_p privilégiée est celle qui permet d'éviter la création de canaux préférentiels et des effets paroi car cela peut impacter de façon importante les résultats. Le dernier critère cité précédemment étant opposé, des gradients radiaux de température peuvent être rencontrés. Ce phénomène devra être considéré lors de l'analyse des résultats de la modélisation. D'autre part, le ratio L/D permet d'avoir le temps de résidence du gaz nécessaire pour observer un comportement constant de la zone de transfert de masse. La colonne est thermostatée avec de

l'eau grâce à une double enveloppe. Une canne multipoints avec trois thermocouples de type K permet de suivre la température dans la colonne à trois positions différentes (2, 20 et 38 cm).

6.1.3 Mode opératoire

La procédure suivie pour l'obtention des fronts de percée présentés dans ce chapitre se compose des étapes suivantes :

- remplissage de la colonne d'adsorption avec des billes de zéolithe avec une répartition de tailles comprise entre 1 et 3 mm de diamètre,
- prétraitement de l'échantillon *in-situ* à 300°C sous flux d'azote pendant 8h,
- « pressurisation » de la colonne avec de l'hélium à la pression de l'essai,
- vérification de la composition du mélange d'entrée : *by-pass* de la colonne d'adsorption et analyse de la composition du mélange,
- front de percée : le mélange gazeux est envoyé vers la colonne d'adsorption et la composition du gaz est analysée en sortie,
- régénération à 250°C sous flux d'azote entre deux fronts de percée successifs.

6.1.4 Résultats obtenus

Les figures 6-2 à 6-5 montrent les résultats obtenus pour les différentes courbes de percée citées dans le programme expérimental ainsi que les profils de température mesurés à l'intérieur de la colonne d'adsorption avec les trois capteurs de température TI101 (2 cm), TI102 (20 cm) et TI103 (38 cm). L'ensemble de résultats montre l'exothermie très importante de l'adsorption du CO₂ lorsque sa teneur atteint 5% molaire. Même pour les essais à 0,3 % de CO₂ réalisés sur la zéolithe 13X, l'augmentation de la température atteint une valeur de 5 °C, ce qui n'est pas négligeable d'un point de vue de l'adsorption. Cette augmentation de la température nuit aux performances de l'adsorbant en réduisant sa capacité utile.

Chapitre 6 : validation du modèle d'adsorption dynamique

6.1.4.1 Zéolithe 13X

- CO_2/He

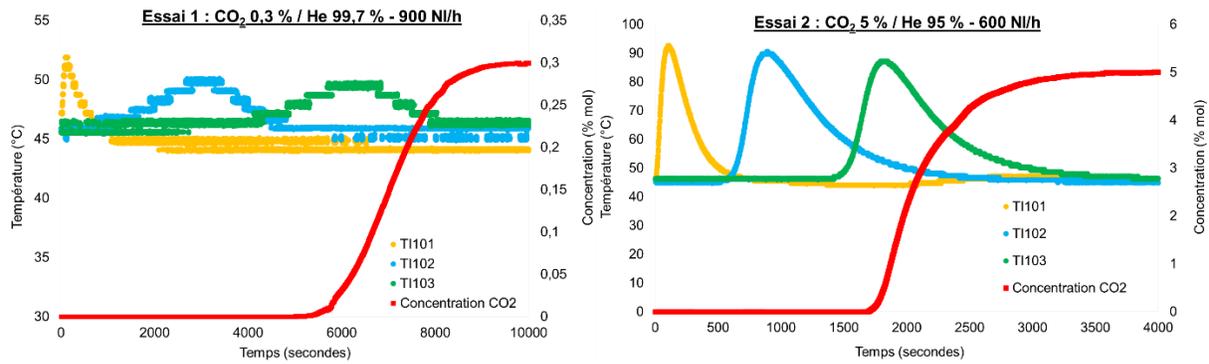


Figure 6-2. Résultats des fronts de percée correspondants aux essais 1 et 2 sur la zéolithe 13X.

- CO_2/N_2

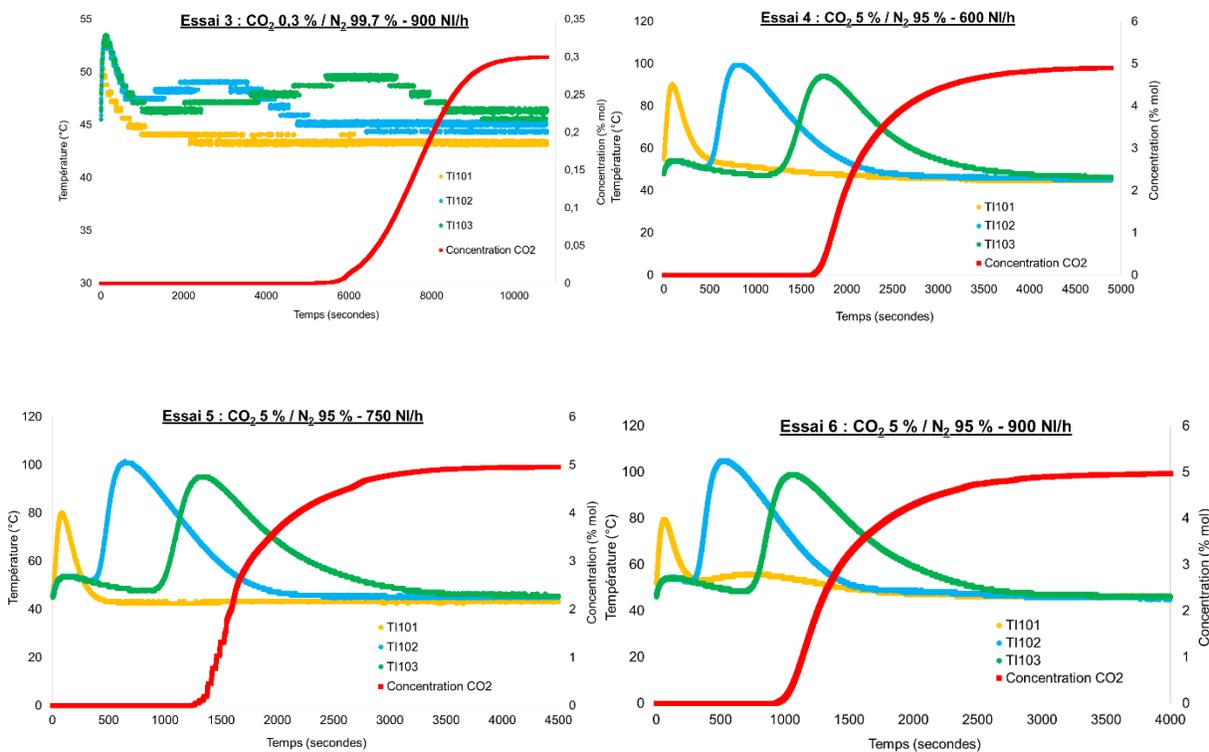


Figure 6-3. Résultats des fronts de percée correspondants aux essais 3, 4, 5 et 6 sur la zéolithe 13X.

Chapitre 6 : validation du modèle d'adsorption dynamique

Quelques différences sont observées entre les essais avec du CO₂ dilué dans de l'hélium et les essais avec du CO₂ mélangé avec de l'azote. Dans les essais où l'azote est présent dans le mélange gazeux, un premier pic de température est observé sur les capteurs TI102 et TI103. Cela est dû au passage très rapide du front d'adsorption de l'azote, qui sature très rapidement l'adsorbant du fait de sa faible affinité avec ce dernier et de sa concentration importante dans la phase gaz. Le premier pic de température observé (capteur TI101) est plus petit dans le cas des essais avec de l'azote qu'avec de l'hélium. En effet, lorsque le front du CO₂ avance, une partie de l'azote adsorbé est complètement désorbée. La désorption de l'azote étant endothermique, l'augmentation de la température sera alors plus faible dans ce cas. Enfin, de manière générale, la zone de transfert de masse est plus étalée sur la zéolithe 5A que sur la zéolithe 13X sur les essais réalisés dans des conditions opératoires similaires (essais 4, 5 et 6 pour la zéolithe 13X et 8, 9 et 10 pour la zéolithe 5A). La modélisation et simulation des différentes courbes de percée permettra de connaître quel est le mécanisme limitant sur ces essais et quelles sont alors les différences entre les zéolithes 13X et 5A.

6.1.4.2 Zéolithe 5A

- CO₂/He

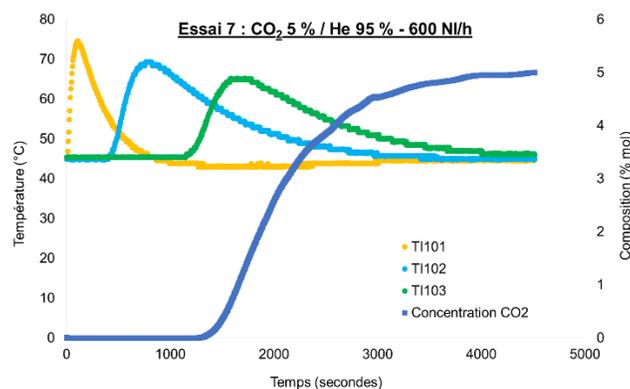


Figure 6-4. Résultats du front de percée correspondant à l'essai 7 sur la zéolithe 5A.

- CO_2/N_2

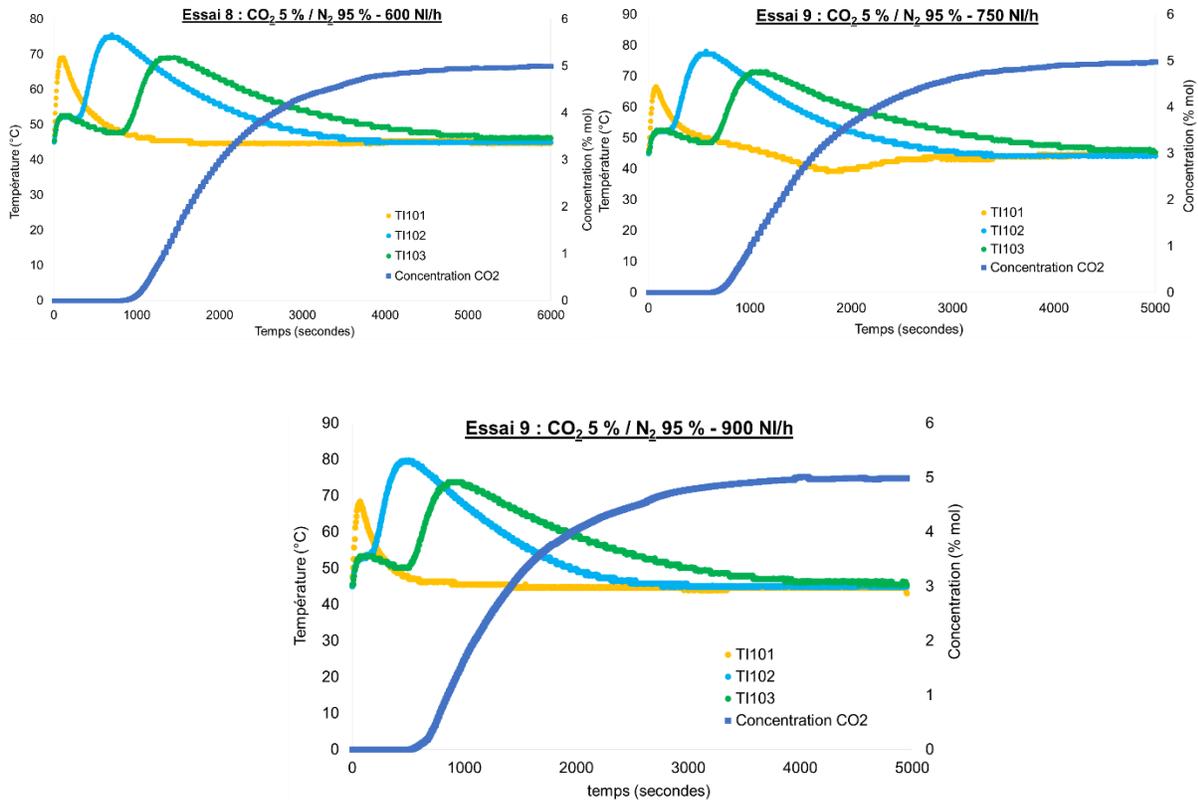


Figure 6-5. Résultats des fronts de percée correspondants aux essais 8, 9 et 10 sur la zéolithe 5A.

6.2 MODELE DYNAMIQUE D'ADSORPTION

Les différents modèles d'adsorption proposés (FG + DR du CO_2 pur pour les fronts de percée du mélange CO_2/He et la théorie IAS avec les modèles FG + DR et DR pour les fronts de percée du mélange CO_2/N_2) ont été intégrés dans le logiciel *gProms ProcessBuilder*. Ce logiciel donne la possibilité à l'utilisateur de créer ses propres modèles et de les combiner dans un environnement de type *flowsheet*. Les différents modèles sont codés en utilisant un langage propre à *gProms*. Toutes les équations du modèle sont traitées comme un ensemble d'équations à résoudre simultanément et non de façon séquentielle. Ainsi, pour la modélisation et simulation des courbes de percée, les différents modèles d'équilibre ont été codés et combinés à un modèle de lit fixe

Chapitre 6 : validation du modèle d'adsorption dynamique

disponible dans le logiciel. Les différentes équations du modèle du lit fixe ainsi que le code intégré dans *gProms* sont présentés dans l'annexe confidentielle à ce chapitre (A6). Les hypothèses principales du modèle de lit fixe sont les suivantes :

- les gradients radiaux de masse, de concentration, de température et de vitesse sont négligés (modèle unidimensionnel),
- la phase gaz et la phase solide sont en équilibre thermique,
- le comportement de la phase gaz est décrit par l'équation d'état GERG-2008 (Kunz and Wagner, 2012),
- le transfert de masse entre la phase gaz et la phase adsorbée est décrit par la loi LDF (*Linear Driving Force*) (Glueckauf and Coates, 1947),
- les propriétés thermophysiques de la phase gaz sont considérées variables tout au long de la colonne d'adsorption en fonction de la température, la pression et la composition,
- la perte de charge à travers le lit est décrite par l'équation d'Ergun (Ergun, 1952),
- la chaleur d'adsorption du CO₂ est considérée variable en fonction de la pression partielle tandis que la chaleur d'adsorption d'azote est considérée constante.

6.2.1 Intégration des modèles d'équilibre dans le logiciel *gProms ProcessBuilder*

La Figure 6-6 montre un schéma des variables échangées entre le modèle de lit fixe et les modèles d'adsorption intégrés dans le logiciel. A partir du modèle de lit fixe, les valeurs de la température, de la pression et de la composition à une position axiale donnée z sont transférées au modèle d'adsorption dans lequel les quantités adsorbées q_{eq} de chaque composé sont calculées en fonction de ces données d'entrée. De manière générale, la méthode des volumes finis est utilisée pour la simulation des différentes courbes de percée. Après avoir fait une étude sur l'indépendance du maillage, 100 points de discrétisation entre l'entrée et la sortie de la colonne ont été fixés. Le temps de simulation est en moyenne d'une minute.

Modèle lit fixe

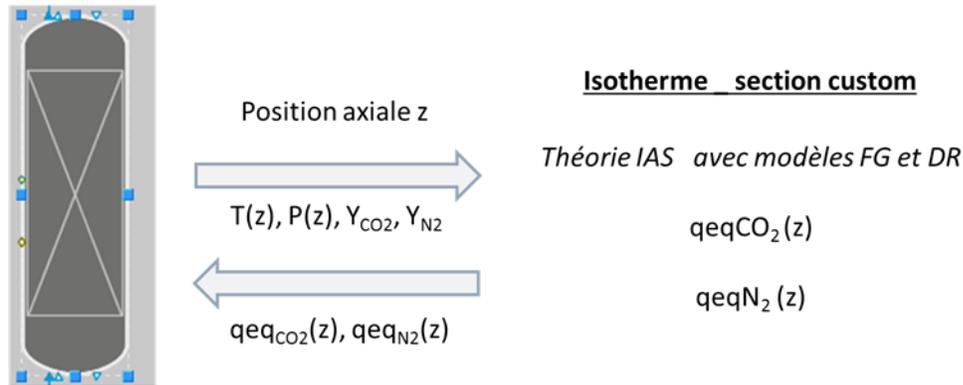


Figure 6-6. Variables échangées entre le modèle de lit fixe et les modèles d'adsorption intégrés dans le logiciel.

Les paramètres des différents modèles d'adsorption sur les billes de zéolithe ont été calculés à partir des paramètres de la poudre en appliquant la correction correspondante à la masse du liant calculée dans le chapitre 3 de cette thèse à partir des analyses couplées de porosimétrie gaz à l'argon à 87 K et au CO₂ à 273 K.

6.2.2 Optimisation des paramètres avec le logiciel *gProms ProcessBuilder*

L'estimation des différents paramètres du modèle est réalisée à l'aide de la routine d'optimisation du logiciel en comparant les résultats expérimentaux de température et de concentration de CO₂ aux résultats du modèle. La fonction objectif utilisée dans l'algorithme d'optimisation est donnée par l'équation 6.1 :

$$\Phi = \frac{N}{2} \ln(2\pi) + \frac{1}{2} \min_{\theta} \left\{ \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NV_i} \sum_{k=1}^{NM_{ij}} \left[\ln(\sigma_{ijk}^2) + \frac{(\tilde{z}_{ijk} - z_{ijk})^2}{\sigma_{ijk}^2} \right] \right\} \quad (6.1)$$

où N est le nombre de mesures expérimentales ; θ est l'ensemble des paramètres à estimer dont la valeur initiale et l'intervalle de valeurs doit être spécifié ; N_E est le nombre d'expériences réalisées ; NV_i est le nombre de variables mesurées dans l'expérience i ; NM_{ij} est le nombre de mesures de la variable j dans l'expérience i ; σ_{ijk}^2 est la variance de la $k^{ième}$ mesure de la variable j

Chapitre 6 : validation du modèle d'adsorption dynamique

dans l'expérience i ; \bar{z}_{ijk} est la valeur mesurée k de la variable j dans l'expérience i et z_{ijk} est la valeur k de la variable j prédite par le modèle dans l'expérience i .

6.3 VALIDATION DU MODELE DYNAMIQUE D'ADSORPTION

6.3.1 Propriétés du lit et de la colonne d'adsorption utilisées dans la simulation

Les différents paramètres du lit utilisés dans la simulation sont regroupés dans le Tableau 6-4. La masse d'adsorbant est une mesure directe tandis que le reste des données ont été tirées de la littérature. Les données concernant la zéolithe 13X peuvent être trouvées dans la publication de Marx *et al.* (2016) et les caractéristiques de la zéolithe 5A dans la publication de Knox *et al.* (2016). La distribution en tailles de particule étant comprise entre 1 et 3 mm d'après le fournisseur des échantillons, une valeur moyenne de 2 mm a été prise pour les simulations.

Tableau 6-4. Propriétés du lit d'adsorption utilisées dans la simulation.

	Zéolithe 13X	Zéolithe 5A
Masse d'adsorbant (g)	326	373
Densité de la particule (kg/m ³)	1085	1180
Conductivité thermique (W/mK)	0,08	0,08
Chaleur spécifique (J/KgK)	920	920
Porosité des particules	0,54	0,54
Diamètre de particule (m)	2.10 ⁻³	2.10 ⁻³
Porosité du lit	0,39	0,30

Les propriétés de la colonne d'adsorption sont celles de l'acier inoxydable 316 L (Alloys, 2019) et sont regroupées dans le Tableau 6-5.

Tableau 6-5. Propriétés de la colonne d'adsorption utilisées dans la simulation.

Epaisseur de paroi (mm)	1,6
Densité (kg/m ³)	7980
Chaleur spécifique (J/KgK)	502
Conductivité thermique (W/mK)	16,3

6.3.2 Validation de l'équation de perte de charge

La perte de charge calculée par l'équation d'Ergun a été comparée à la perte de charge expérimentale mesurée dans un lit de zéolithe 13X avec un capteur de pression différentiel à plusieurs vitesses de gaz (hélium) dans la gamme de vitesses étudiée dans les essais de front de percée. Comme montré sur la Figure 6-7, le modèle représente fidèlement la perte de charge expérimentale dans toute la gamme de vitesses.

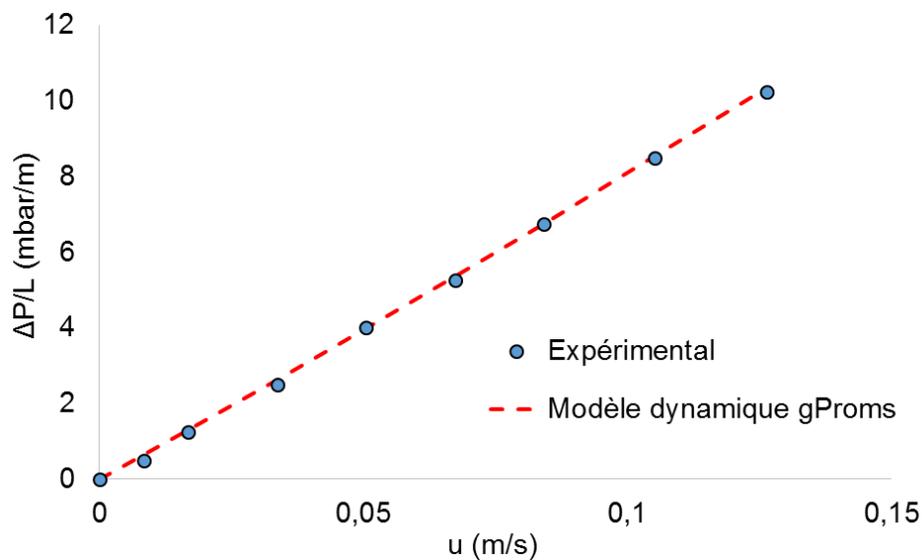


Figure 6-7. Comparaison entre la perte de charge expérimentale et la prédiction du modèle.

6.3.3 Choix de la corrélation pour le calcul du paramètre de transfert thermique entre le gaz et la colonne

Plusieurs études ont mis en évidence le fait que le transfert thermique entre la phase gaz et la paroi de la colonne est le mécanisme limitant de la zone de transfert de masse dans des cas où l'augmentation de la température à l'intérieur de la colonne est significative (Marx et al., 2016 ; Casas et al., 2012 ; Dantas et al., 2011). A cet effet, de nombreuses corrélations permettant de calculer le paramètre de transfert thermique entre le gaz et la paroi de la colonne peuvent être trouvées dans la littérature. L'objectif de cette partie du chapitre est de tester la performance du

Chapitre 6 : validation du modèle d'adsorption dynamique

modèle avec le paramètre de transfert thermique calculé par les différentes corrélations et identifier celle qui donne les meilleurs résultats. Pour cela, ce paramètre est intégré dans le logiciel *gProms* et la constante LDF de transfert de masse est le seul paramètre à ajuster avec l'outil d'estimation de paramètres disponible dans le logiciel.

Le paramètre de transfert thermique gaz-paroi intervient dans le nombre adimensionnel de Nusselt (Nu) et dépend généralement du nombre de Reynolds des particules (Re_p) et du nombre de Prandtl (Pr). Il faut souligner que certaines corrélations utilisent le nombre de Reynolds (Re) en fonction du diamètre interne de la colonne au lieu de celui des particules. Ces nombres adimensionnels sont calculés comme suit :

$$Re_p = \frac{\rho u d_p}{\mu} \quad (6.2)$$

$$Re = \frac{\rho u D}{\mu} \quad (6.3)$$

$$Pr = \frac{C_p \mu}{k_g} \quad (6.4)$$

$$Nu = \frac{h_{g-w} D}{k_g} \quad (6.5)$$

où ρ est la densité du gaz ; u est la vitesse du gaz ; d_p est le diamètre des particules ; D est le diamètre de la colonne ; μ est la viscosité dynamique du gaz ; k_g est la conductivité thermique du gaz ; C_p est la capacité calorifique du gaz et h_{g-w} est le paramètre de transfert thermique entre le gaz et la paroi.

Le Tableau 6-6 montre les différentes corrélations testées ainsi que les références bibliographiques où elles ont été introduites.

Chapitre 6 : validation du modèle d'adsorption dynamique

Tableau 6-6. Différentes corrélations utilisées dans la littérature pour le calcul du coefficient de transfert thermique entre la phase gaz et la paroi de la colonne.

	Corrélation	Référence
1	$Nu = \frac{h_{g-w}D}{k_g} = 0,813Re_p^{0,9} e^{\left(-6\frac{d_p}{D}\right)}$	(Leva, 1947) (Casas et al., 2012)
2	$Nu = \frac{h_{g-w}D}{k_g} = 2,03Re_p^{0,8} e^{\left(-6\frac{d_p}{D}\right)}$	(Knox et al., 2016) (Li and Finlayson, 1977)
3	$Nu = \frac{h_{g-w}D}{k_g} = 12,5 + 0,048Re_p$	(Dantas et al., 2011)
4	$Nu_p = \frac{h_{g-w}d_p}{k_g} = Nu^0 + 0,033PrRe_p$	(Marx et al., 2016) (de Wasch and Froment, 1972)
5	$Nu = \frac{h_{g-w}D}{k_g} = 1,94Re^{0,5}Pr^{\frac{1}{3}}$	(Clause, 2003)
6	$\frac{1}{h_{g-w}} = \frac{1}{\alpha_w} + \frac{R}{3K_R} \frac{Bi + 3}{Bi + 4}$	(Marx et al., 2016) (Specchia et al., 1980)

Il faut remarquer que les domaines de validité des différentes corrélations sont très rarement spécifiés dans les différentes études. Dans la publication de *Li et Finlayson (1977)*, la corrélation numéro 2 est donnée pour des nombres de Reynolds de particules supérieurs à 20. D'autre part, *Marx et al. (2016)* ont remarqué que la corrélation de Leva (numéro 1) n'est pas adaptée pour des valeurs faibles du nombre de Reynolds. De ce fait, les corrélations 4 et 6 sont en théorie les plus adaptées pour des nombres de Reynolds plus faibles puisqu'elles tiennent compte d'une contribution statique au transfert thermique (Marx et al., 2016). Enfin, les domaines de validité ne sont pas spécifiés pour les corrélations 3 et 5. La corrélation 4 tient compte d'un nombre de Nusselt Nu^0 qui peut être calculé comme suit :

$$Nu^0 = \frac{h_{w-g}^0 d_p}{k_g} \quad (6.6)$$

où h_{w-g}^0 est le coefficient statique de transfert de chaleur dans le lit. Le détail de calcul de ce paramètre peut être consulté dans l'étude de *Marx et al. (2016)*. D'autre part, la corrélation 6 tient compte séparément du transfert de chaleur effectif dans le lit (K_R) et du transfert de chaleur à la

Chapitre 6 : validation du modèle d'adsorption dynamique

paroi (α_w) avec, pour chacun, un terme statique et convectif. Le nombre de Biot (Bi) peut être calculé avec :

$$Bi = \frac{\alpha_w R}{K_R} \quad (6.7)$$

où R est le rayon du lit d'adsorption. Le détail des calculs des autres coefficients peut être consulté dans l'étude de *Marx et al.* (2016).

Les différentes corrélations ont été testées sur les zéolithes 13X et 5A dans les conditions opératoires correspondant aux essais 4 et 8 pour la séparation CO_2/N_2 et sur la zéolithe 5A dans les conditions opératoires correspondant à l'essai numéro 7 pour le mélange CO_2/He . Le nombre de Reynolds de particules est supérieur à 20 dans les deux premiers cas (28,6 et 32,3), tandis qu'il est très faible dans le dernier cas (5,2). Ce choix de test permet ainsi d'analyser la validité des corrélations à des nombres de Reynolds de particule différents.

Les valeurs des nombres adimensionnels de Reynolds de particules, de Reynolds et de Prandtl ainsi que les valeurs du coefficient de transfert thermique entre le gaz et la paroi obtenues par chaque corrélation sont regroupées dans le Tableau 6-7. Les valeurs du paramètre de transfert thermique obtenues peuvent différer de façon importante en fonction de la corrélation utilisée. Les corrélations 1, 2 et 7 ont été choisies pour cette analyse car elles fournissent des valeurs très différentes (basses, moyennes et hautes). La composition du mélange de gaz étant différente entre les essais 4 et 8 d'une part et l'essai 7, les valeurs obtenues de h_{g-w} ne sont pas comparables entre elles puisque la conductivité thermique du gaz est différente.

Tableau 6-7. Valeurs du coefficient d'échange thermique entre le gaz et la paroi obtenues par les différentes corrélations.

Essai	Mélange de gaz (% mol)	Re_p	Re	Pr	1	2	3	4	5	6
4	$\text{CO}_2 : 5 ; \text{N}_2 : 95$	28,6	362,2	0,020	7,5	13,4	10,1	16,8	7,3	43,3
8	$\text{CO}_2 : 5 ; \text{N}_2 : 95$	32,3	426,1	0,020	8,7	17,9	10,2	19,2	7,7	48,8
7	$\text{CO}_2 : 5 ; \text{He} : 95$	5,2	66,4	0,004	6,0	12,7	34,0	25,1	8,9	28,2

Chapitre 6 : validation du modèle d'adsorption dynamique

Les figures 6-8 et 6-9 montrent la comparaison entre la simulation et les résultats expérimentaux pour les essais 4 et 8, essais pour lesquels le nombre de Reynolds des particules est supérieur à 20 (respectivement 28,6 et 32,3). L'allure de la zone de transfert de masse ainsi que les profils de température sont très sensibles à la variation du paramètre de transfert thermique, ce qui montre l'importance de la bonne estimation du transfert thermique entre le gaz et la paroi pour ces cas pour lesquels l'exothermicité de l'adsorption est très significative. Parmi les différentes corrélations, celle de Li et Finlayson (Li and Finlayson, 1977) donne les meilleurs résultats et reproduit fidèlement la courbe de percée et les profils de température. De ce fait, pour la suite, le paramètre de transfert thermique entre le gaz et la paroi est estimé avec cette corrélation pour la simulation de toutes les courbes de percée concernant le mélange CO_2/N_2 dans le cas d'un nombre de Reynolds de particule supérieur à 20.

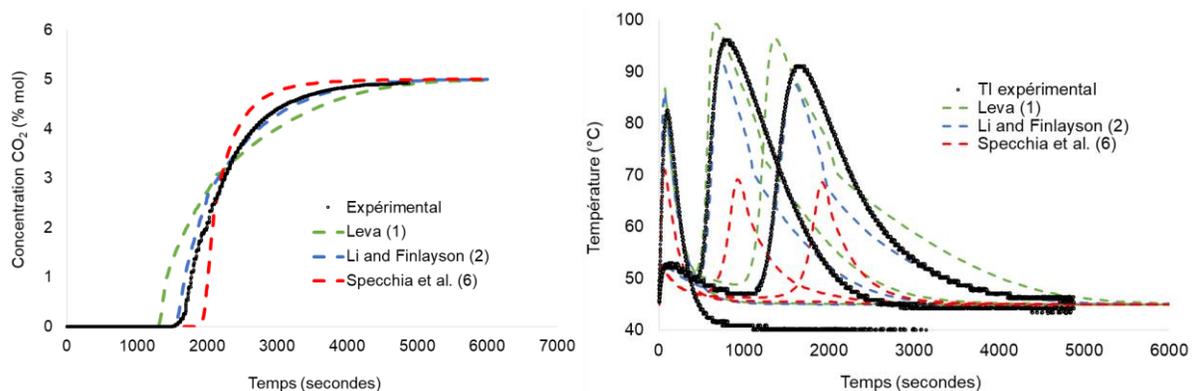


Figure 6-8. Comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats de la simulation avec différentes valeurs de h_{w-g} pour l'essai numéro 4 avec la zéolithe 13X.

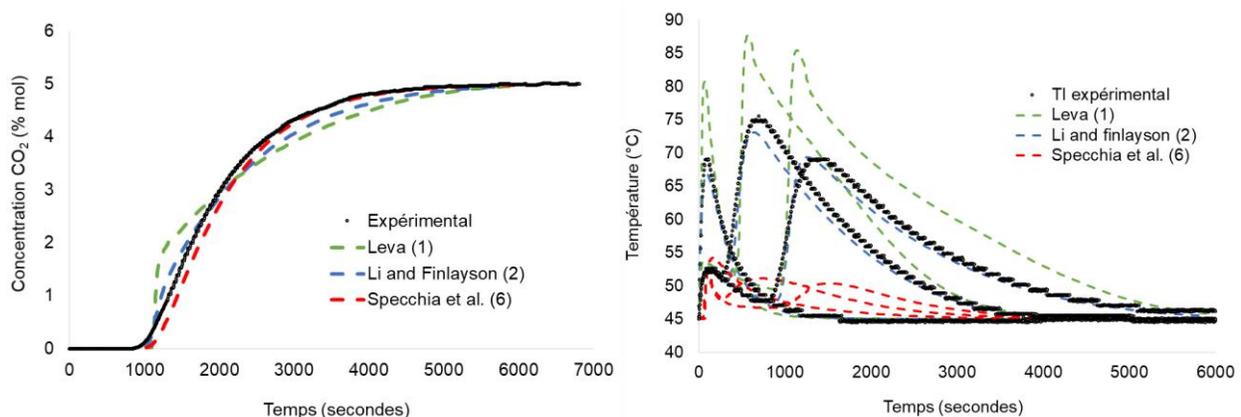


Figure 6-9. Comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats de la simulation avec différentes valeurs de h_{w-g} pour l'essai numéro 8 avec la zéolithe 5A.

Chapitre 6 : validation du modèle d'adsorption dynamique

D'autre part, la figure 6-10 montre la comparaison entre ces mêmes corrélations pour l'essai 7 (faible nombre de Reynolds) sur la zéolithe 5A. Le nombre de Reynolds de particules étant très faible dans ce cas (5,2), la corrélation de *Li and Finlayson (1977)* ne fournit plus la bonne valeur du coefficient. Inversement, la corrélation de *Specchia et al. (1980)* qui considère une contribution statique, fournit une valeur qui permet de représenter fidèlement les profils de température et la courbe de percée. Ce fait a été également remarqué par *Marx et al. (2016)*.

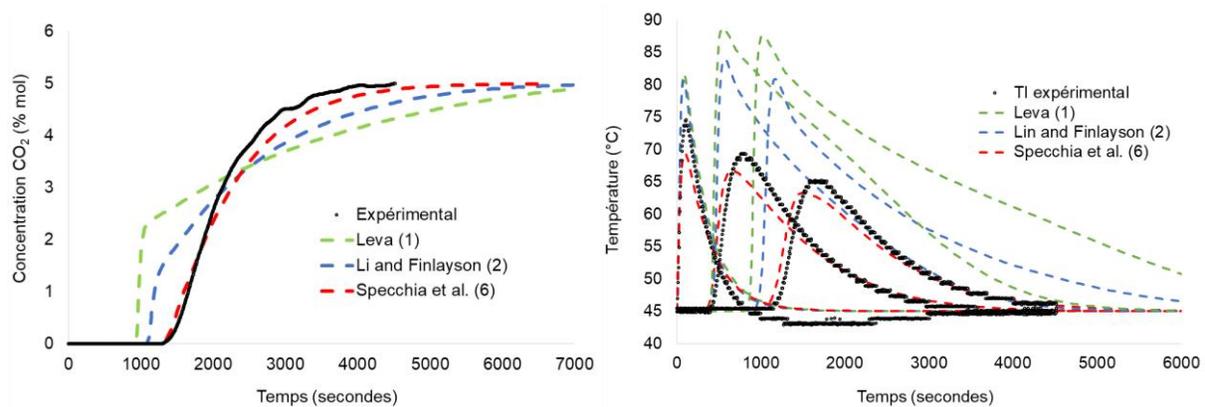


Figure 6-10. Comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats de la simulation avec différentes valeurs de h_{w-g} pour l'essai numéro 7 avec la zéolithe 5A.

Enfin, la corrélation numéro 4 de *de Wasch et Froment (1972)* donne des valeurs qui sont très proches de celle de *Li and Finlayson (1977)* pour des nombres de Reynolds de particules supérieurs à 20 et de celle de *Specchia et al. (1980)* pour des nombres de Reynolds de particules faibles. Cela suggère qu'elle peut être utilisée dans toute la gamme de nombres de Reynolds étudiée dans ce chapitre.

6.3.4 Comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats optimisés du modèle

Cette section présente la comparaison entre les courbes de percée modélisées et les courbes de percée expérimentales tenant compte des corrélations choisies précédemment. Le paramètre de transfert thermique a été déterminé à partir des corrélations de *Li and Finlayson (1977)* ou de *Specchia et al. (1980)*, comme précisé dans le paragraphe précédent. Seul le paramètre de

Chapitre 6 : validation du modèle d'adsorption dynamique

transfert de masse a été optimisé avec l'outil disponible dans le logiciel. Le Tableau 6-8 regroupe tous les paramètres utilisés pour les différentes simulations ainsi que la valeur des nombres adimensionnels. Le paramètre de transfert thermique entre la paroi et la double enveloppe (h_{w-a}) a été calculé à partir des équations adaptées à un échangeur coaxial (IFP Training, 2014) (équation 6.8) et le paramètre de dispersion axiale (D_{ax}) à partir de la corrélation de *Wakao et Funazkri* (Wakao and Funazkri, 1978) (équation 6.9) :

$$h_{eau} \left(\frac{kcal}{hm^2 \cdot ^\circ C} \right) = \frac{900(1,532 + 0,02\theta)u^{0,8}}{d_{eq}^{0,2}} \quad (6.8)$$

$$\frac{1}{Pe} = \frac{20}{\varepsilon_{bed}} \left(\frac{D}{2uR_p} \right) + \frac{1}{2} = \frac{20}{ReSc} + \frac{1}{2} \quad (6.9)$$

où R_p est le rayon de particule, ε_{bed} est la porosité du lit et d_{eq} dans l'équation 6.8 est le diamètre équivalent de la couronne circulaire et est calculé comme présenté sur la Figure 6-11 :

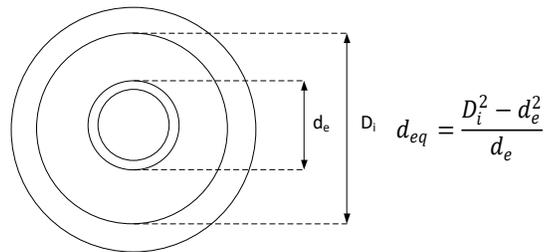


Figure 6-11. Calcul de diamètre équivalent de passage de l'eau circulant dans la double enveloppe.

Il est à noter que les fronts de percée correspondant à la même concentration en CO_2 peuvent être simulés avec la même valeur de la constante de transfert de matière globale entre la phase gaz et la phase adsorbée. Cependant, une différence importante sur cette constante a été remarquée entre les essais à 0,3% en CO_2 et les essais à 5% en CO_2 .

Chapitre 6 : validation du modèle d'adsorption dynamique

Tableau 6-8. Différents paramètres utilisés sur chacune des simulations.

	Paramètre optimisé		Paramètres calculés			Nombres adimensionnels		
	Essai	k_{CO_2} (s^{-1})	h_{g-w} (W/m^2K)	h_{w-a} ($W/m^2°C$)	D_{ax} (m^2/s)	Re_p	Re	Pr
Zéolithe 13X	1	0,005	39,3	1399	$1,2 \cdot 10^{-3}$	5,5	69,9	0,003
	2	0,50	32,0	1399	$8,9 \cdot 10^{-4}$	5,4	67,7	0,004
	3	0,005	17,7	1399	$9,3 \cdot 10^{-4}$	39,3	497,8	0,02
	4	0,52	13,4	1399	$8,9 \cdot 10^{-4}$	28,6	362,2	0,02
	5	0,51	15,8	1399	$9,2 \cdot 10^{-4}$	35,1	444,7	0,02
	6	0,51	18,6	1399	$7,8 \cdot 10^{-4}$	43,1	545,7	0,02
Zéolithe 5A	7	0,01	30,6	1399	$8,8 \cdot 10^{-4}$	5,3	66,4	0,004
	8	0,009	17,9	1399	$9,3 \cdot 10^{-4}$	33,7	426,2	0,02
	9	0,009	20,3	1399	$9,0 \cdot 10^{-4}$	35,1	444,4	0,02
	10	0,009	25,9	1399	$9,1 \cdot 10^{-4}$	42,0	531,8	0,02

Les figures 6-12 à 6-21 montrent la comparaison entre les résultats du modèle et les résultats expérimentaux. Les résultats de la simulation sont très satisfaisants puisque le temps de percée et très bien simulé et les profils de température fidèlement représentés. Il faut remarquer que l'adsorption sur les échantillons en billes n'a pas été mesurée directement mais a été déduite de celle mesurée pour les échantillons en poudre en considérant l'impact de la mise en forme déterminé dans le chapitre 3.

6.3.4.1 Zéolithe 13X

a) CO₂/He

- Essai 1 : 0,3% CO₂ / 99,7% He à 900 NI/h

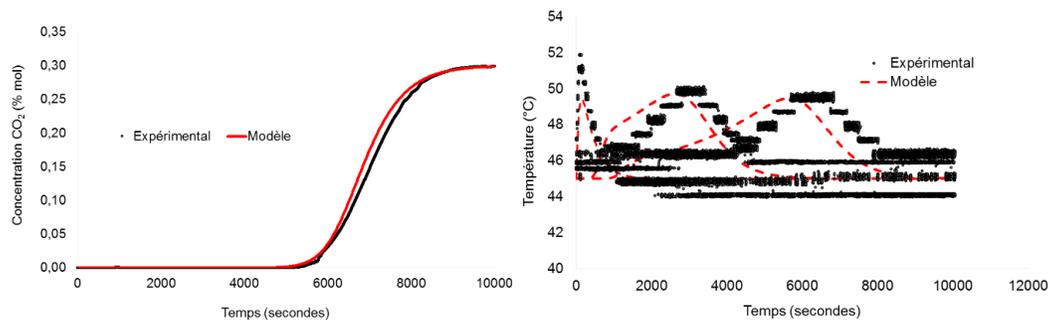


Figure 6-12. Comparaison entre les résultats de la simulation et les résultats expérimentaux pour l'essai numéro 1 sur la zéolithe 13X.

- **Essai 2 : 5% CO₂ / 95% He à 600 NI/h**

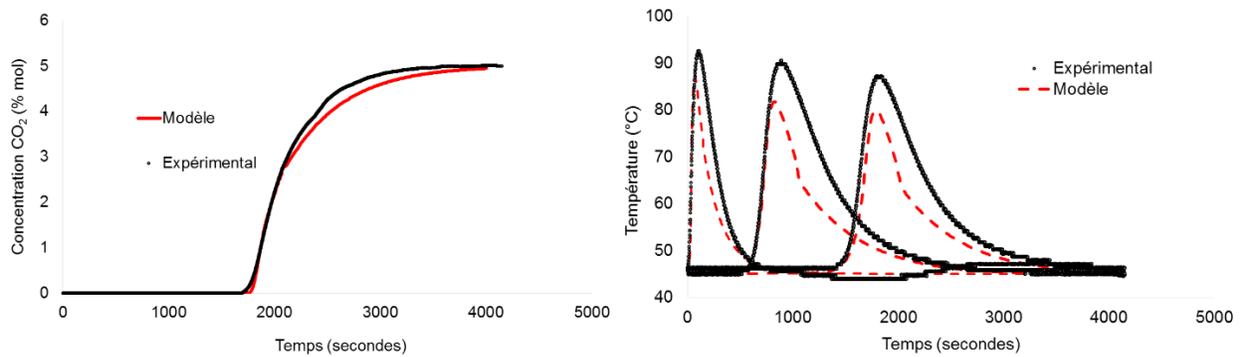


Figure 6-13. Comparaison entre les résultats de la simulation et les résultats expérimentaux pour l'essai numéro 2 sur la zéolithe 13X.

b) CO₂/N₂

- **Essai 3 : 0,3% CO₂ / 99,7% N₂ à 600 NI/h**

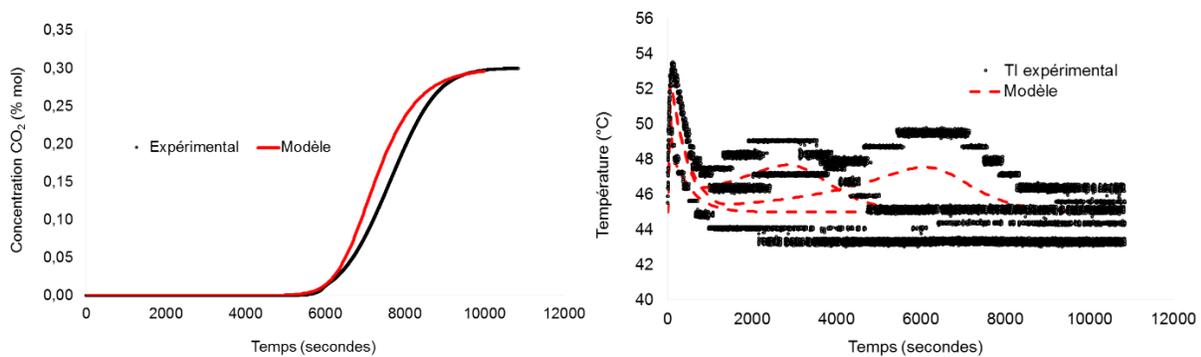


Figure 6-14. Comparaison entre les résultats de la simulation et les résultats expérimentaux pour l'essai numéro 3 sur la zéolithe 13X.

- **Essai 4 : 5% CO₂ / 95% N₂ à 600 NI/h**

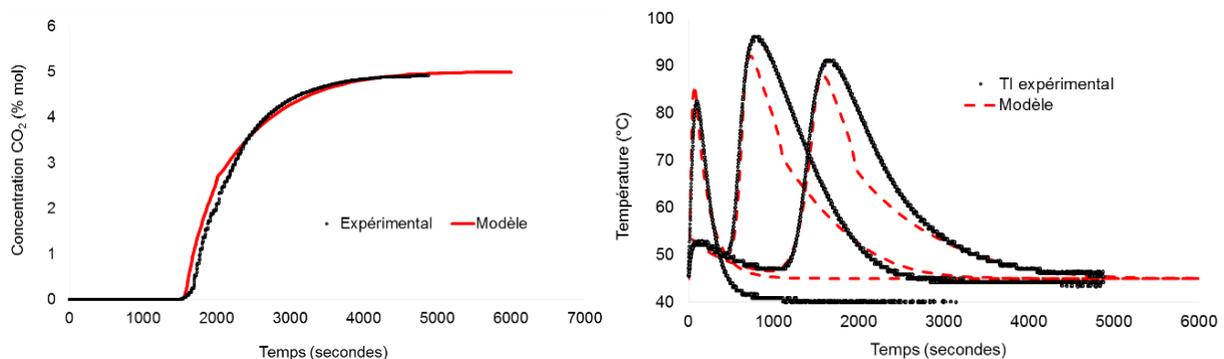


Figure 6-15. Comparaison entre les résultats de la simulation et les résultats expérimentaux pour l'essai numéro 4 sur la zéolithe 13X.

- Essai 5 : 5% CO₂ / 95% N₂ à 750 NI/h

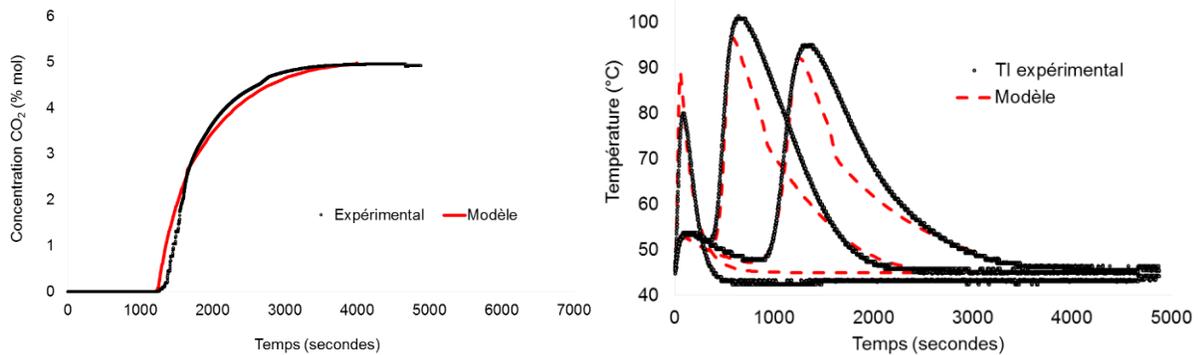


Figure 6-16. Comparaison entre les résultats de la simulation et les résultats expérimentaux pour l'essai numéro 5 sur la zéolithe 13X.

- Essai 6 : 5% CO₂ / 95% N₂ à 900 NI/h

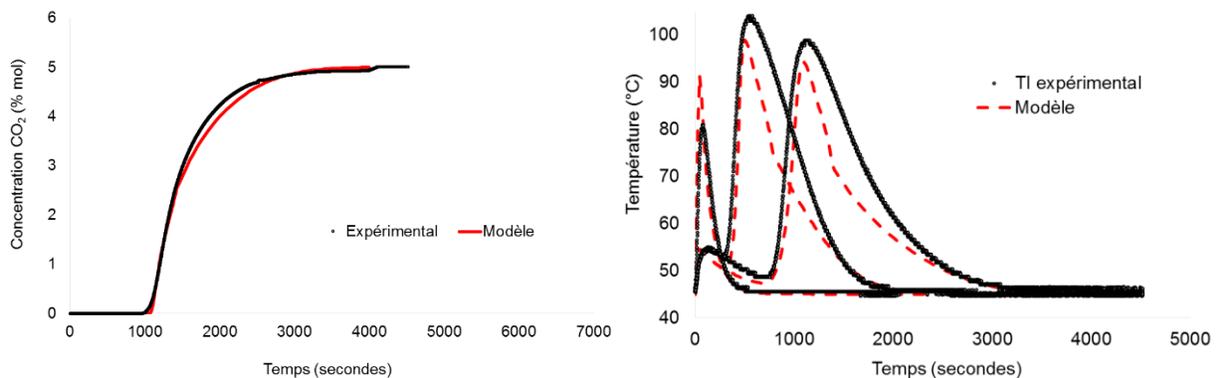


Figure 6-17. Comparaison entre les résultats de la simulation et les résultats expérimentaux pour l'essai numéro 6 sur la zéolithe 13X.

Comme cité dans la partie initiale de ce chapitre, des gradients radiaux de température peuvent exister compte tenu du rapport D/d_p . Puisque la température est enregistrée expérimentalement au milieu de la colonne, si des gradients radiaux existent, cette partie met plus de temps à refroidir que la zone proche de la double enveloppe. Le modèle étant unidimensionnel, cela peut expliquer les écarts observés sur certains essais pour la diminution de la température après le passage du front d'adsorption du CO₂.

6.3.4.2 Zéolithe 5A

a) CO₂/He

- Essai 7: 5% CO₂ / 95% He à 600 NI/h

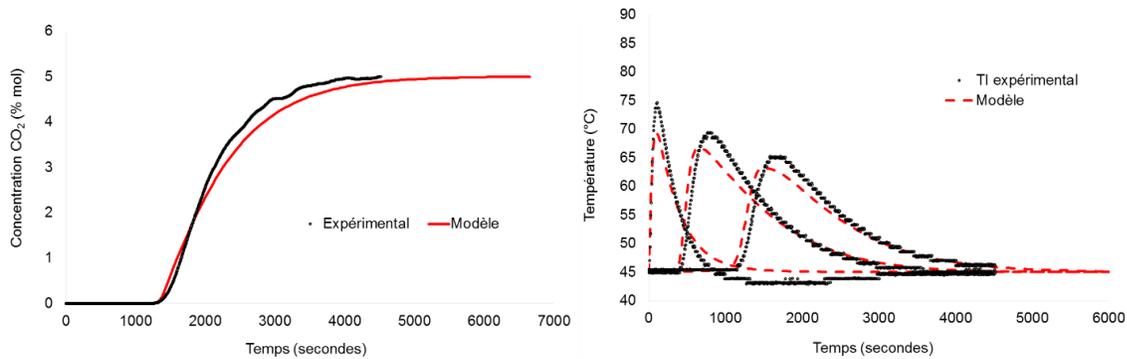


Figure 6-18. Comparaison entre les résultats de la simulation et les résultats expérimentaux pour l'essai numéro 7 sur la zéolithe 5A.

b) CO₂/N₂

- Essai 8: 5% CO₂ / 95% N₂ à 600 NI/h

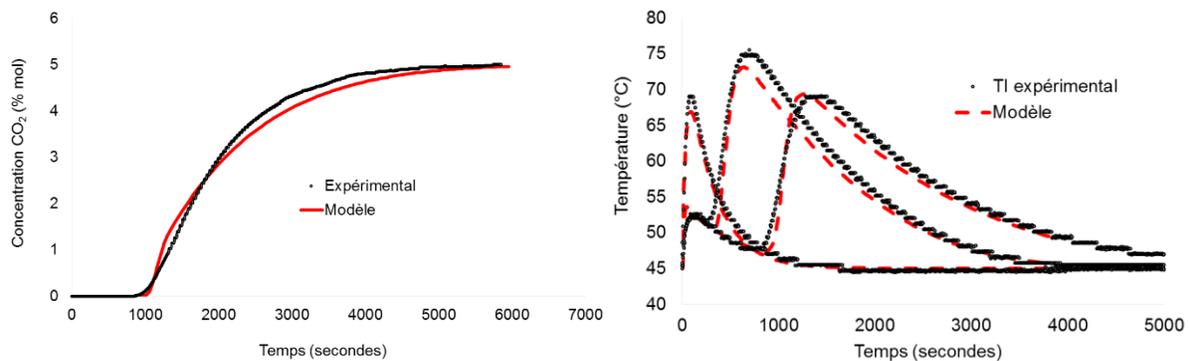


Figure 6-19. Comparaison entre les résultats de la simulation et les résultats expérimentaux pour l'essai numéro 8 sur la zéolithe 5A.

- Essai 9: 5% CO₂ / 95% N₂ à 750 NI/h

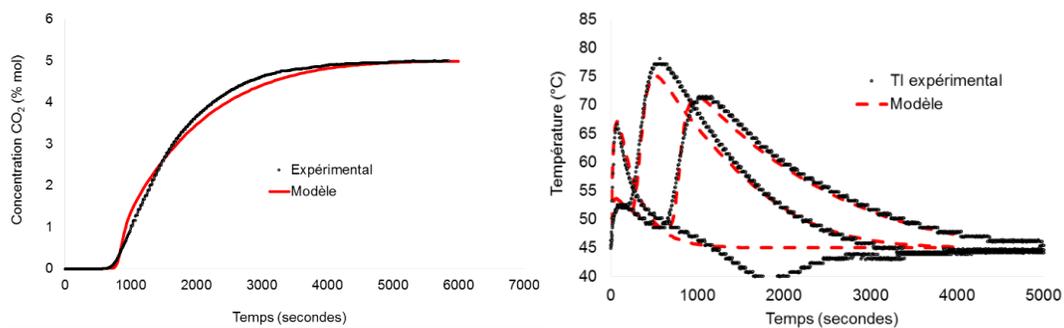


Figure 6-20. Comparaison entre les résultats de la simulation et les résultats expérimentaux pour l'essai numéro 9 sur la zéolithe 5A.

- Essai 10 : 5% CO₂ / 95% N₂ à 900 NI/h

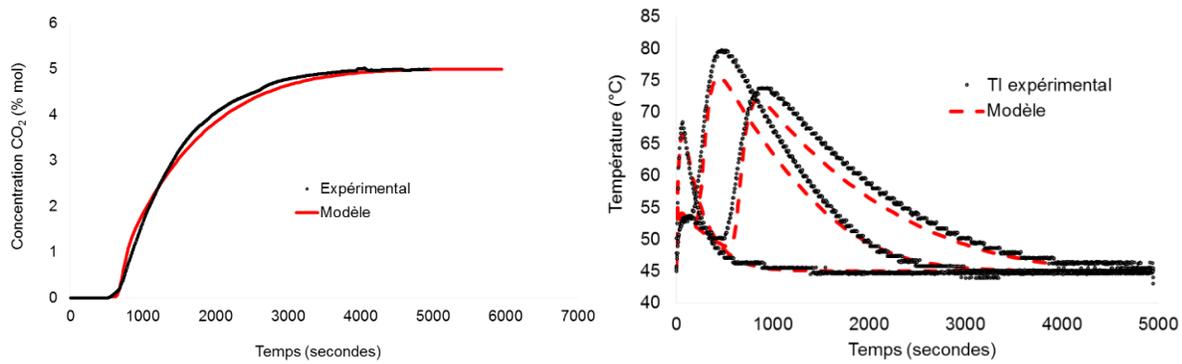


Figure 6-21. Comparaison entre les résultats de la simulation et les résultats expérimentaux pour l'essai numéro 10 sur la zéolithe 5A.

6.3.5 Identification des mécanismes limitants de la zone de transfert de masse

Afin de savoir quel paramètre il faut estimer (et dans quelles conditions il faut le faire) pour prédire la zone de transfert de masse, il est nécessaire de connaître le mécanisme limitant dans les conditions d'intérêt. A cet effet, à partir des paramètres optimisés, une analyse de sensibilité sur les paramètres de transfert thermique et le paramètre de transfert de matière a été réalisée sur un cas quasi-isotherme pour une composition en CO₂ de 0,3 % et un cas non isotherme pour une composition en CO₂ de 5% molaire. Ainsi, en gardant un des deux paramètres constant, le paramètre restant a été multiplié ou divisé par 2.

Les figures 6-22 et 6-23 montrent l'analyse de sensibilité sur l'essai numéro 3 concernant la zéolithe 13X avec une teneur en CO₂ de 0,3 % molaire. Les résultats montrent que dans ce cas où l'exothermie est assez faible et l'adsorption est quasi-isotherme, le paramètre de transfert thermique n'a aucune influence sur la zone de transfert de masse, cette dernière étant entièrement pilotée par le paramètre de transfert de masse.

- Essai 3 : 0,3% CO₂ / 99,7% N₂ à 900 NI/h

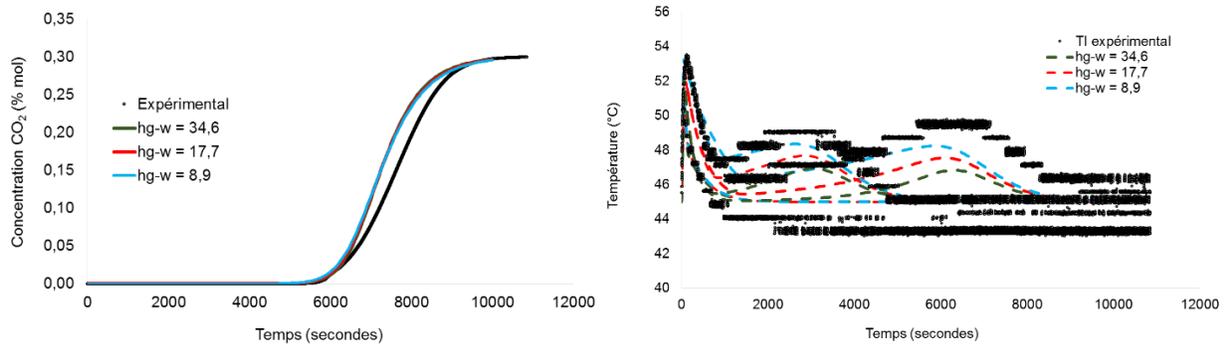


Figure 6-22. Profils de concentration et de température pour plusieurs valeurs du coefficient de transfert thermique entre le gaz et la paroi dans le cas de l'essai numéro 3 sur la zéolithe 13X.

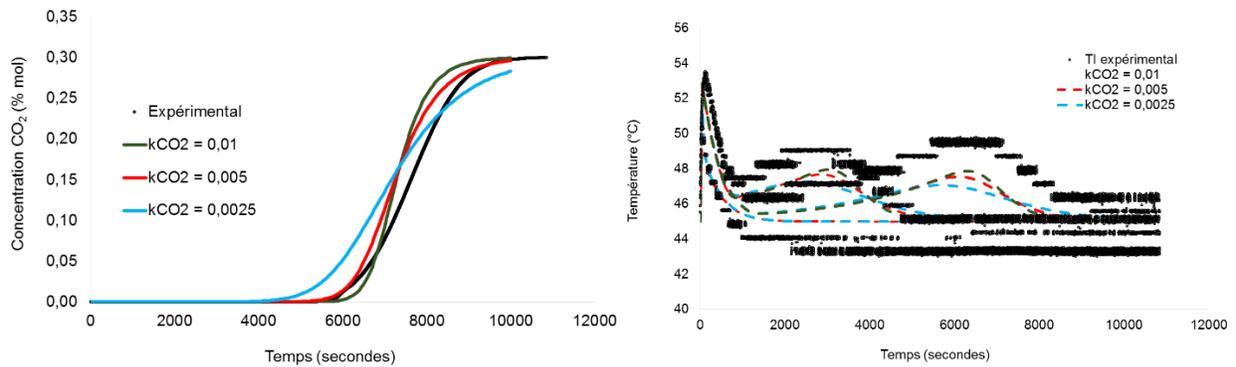


Figure 6-23. Profils de concentration et de température pour plusieurs valeurs du coefficient LDF de transfert de matière dans le cas de l'essai numéro 3 sur la zéolithe 13X.

D'autre part, les figures 6-24 et 6-25 montrent les résultats de l'analyse de sensibilité sur l'essai numéro 4 concernant la zéolithe 13X avec une teneur molaire en CO₂ de 5%. Les conclusions obtenues dans ce cas sont opposées à celles déduites dans le cas quasi-isotherme. La variation du paramètre de transfert thermique entre le gaz et la paroi de la colonne induit un changement très important sur l'allure de la zone de transfert de masse et sur les profils de température. A contrario, la variation du paramètre de transfert de matière n'induit aucun changement significatif sur la courbe de percée.

- Essai 4 : 5% CO₂ / 95% N₂ à 600 NI/h

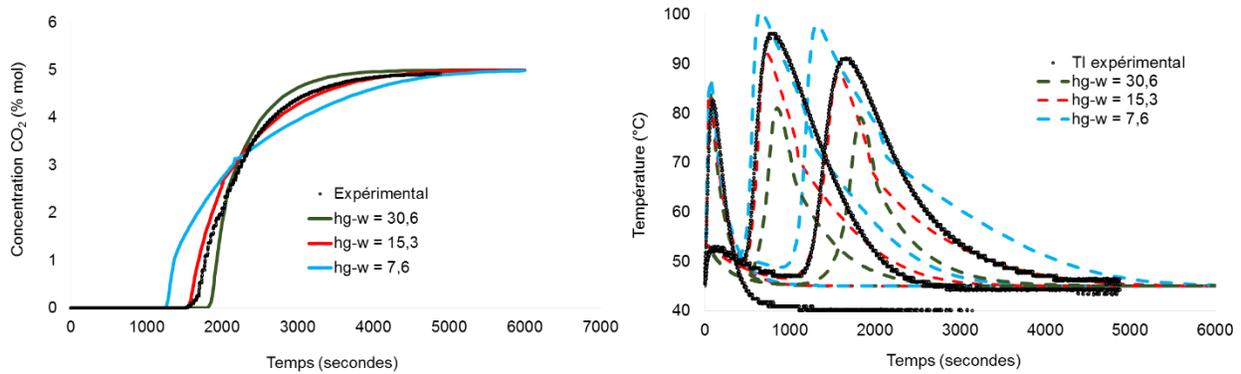


Figure 6-24. Profils de concentration et température pour plusieurs valeurs du coefficient de transfert thermique entre le gaz et la paroi dans le cas de l'essai numéro 4 sur la zéolithe 13X.

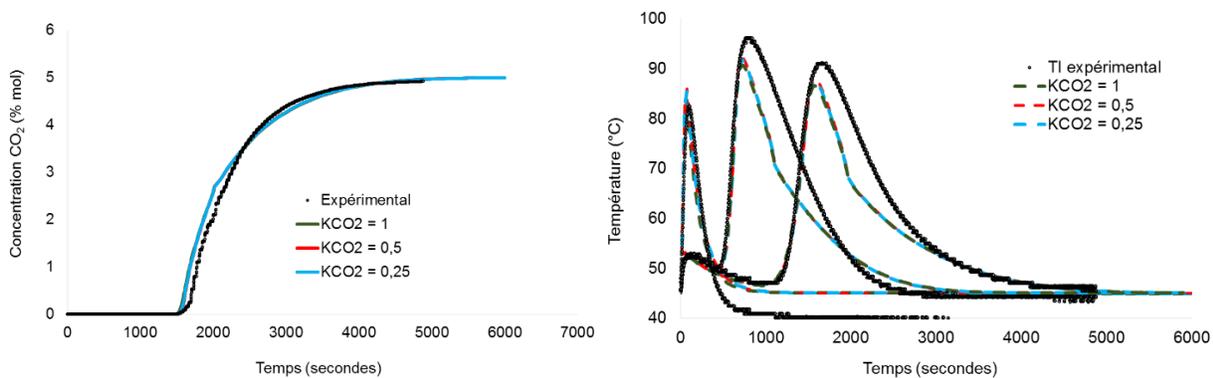


Figure 6-25. Profils de concentration et température pour plusieurs valeurs du coefficient LDF de transfert de matière dans le cas de l'essai numéro 4 sur la zéolithe 13X.

6.4 CONCLUSIONS DU CHAPITRE

La combinaison de modèles d'adsorption utilisés dans la méthodologie de modélisation proposée dans le chapitre 5 a été intégrée avec succès dans un modèle d'adsorption dynamique dans le logiciel *gProms ProcessBuilder*. Les résultats obtenus avec le modèle dynamique d'adsorption ont été comparés à différentes courbes de percée expérimentales obtenues à l'échelle pilote avec les zéolithes 13X et 5A sous forme de billes. Du fait des besoins spécifiques du groupe TOTAL, les conditions opératoires testées sont celles d'un cas type de capture du CO₂ post-combustion : un mélange de gaz contenant une composition molaire de 5% mol. de CO₂ et 95% mol. d'azote à 45°C et une pression avoisinant les 2 bar. Du fait de la forte exothermie de l'adsorption observée lors

Chapitre 6 : validation du modèle d'adsorption dynamique

de ces essais, d'autres essais complémentaires pour une fraction molaire de CO₂ plus faible (0,3 %) ont été réalisés afin d'observer les différences sur les mécanismes qui contrôlent la zone de transfert de masse.

Plusieurs études de la littérature ont montré l'influence très importante du paramètre de transfert thermique entre le gaz et la paroi de la colonne sur la zone de transfert de matière. Ainsi, différentes corrélations dédiées à l'estimation de ce paramètre ont été testées et la corrélation de *Li and Finlayson* (1977) s'est avérée la plus adaptée lorsque le nombre de Reynolds de particules est supérieur à 20. Cependant, dans le cas où le nombre de Reynolds de particules est faible (autour de 5 dans le cas de cet étude), des corrélations comme celles de *de Wasch et Froment* (1972) et *Specchia et al.* (1980) comprenant un terme statique de transfert thermique doivent être utilisées. La constante LDF de transfert de matière étant le seul paramètre à ajuster, il peut être conclu que le modèle représente fidèlement les profils de concentration et de température et que les résultats obtenus sont très satisfaisants.

A partir des valeurs obtenues pour cette constante, le mécanisme de transfert de matière semble être directement lié à la concentration de CO₂ dans le cas de la zéolithe 13X. Cependant, des études plus approfondies sont nécessaires pour tenter d'établir un modèle de transfert de masse représentatif des propriétés structurales des adsorbants (rayon de particule, tortuosité, taille de pore, etc...).

A partir de l'analyse de sensibilité, il a été mis en évidence que pour le captage du CO₂ à partir d'un gaz post-combustion type (5% CO₂) par un procédé d'adsorption en lit fixe, il n'est pas nécessaire de prédire une valeur précise de la constante de transfert de matière mais qu'il faut plutôt travailler sur l'estimation de la constante de transfert thermique entre le gaz et la paroi. Ainsi, l'obtention d'une seule courbe de percée expérimentale (à une concentration de CO₂ donnée) sera suffisante pour caler le modèle dynamique.

REFERENCES

- Alloys, L., 2019. Langley alloys [WWW Document]. URL <https://www.langleyalloys.com>
- Carberry, J.J., 2001. Chemical and catalytic reaction engineering.
- Casas, N., Schell, J., Pini, R., Mazzotti, M., 2012. Fixed bed adsorption of CO₂/H₂ mixtures on activated carbon: experiments and modeling. *Adsorption* 18, 143–161. <https://doi.org/10.1007/s10450-012-9389-z>
- Clausse, M., 2003. ÉTUDE D'UN PROCÉDÉ D'ADSORPTION TSA (Temperature Swing Adsorption) À CHAUFFAGE ET REFROIDISSEMENT INDIRECTS. INSA - Lyon.
- 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. Modeling of the fixed - bed adsorption of carbon dioxide and a carbon dioxide - nitrogen mixture on zeolite 13X. *Braz. J. Chem. Eng.* 28, 533–544. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322011000300018>
- de Wasch, A.P., Froment, G.F., 1972. Heat transfer in packed beds. *Chemical Engineering Science* 27, 567–576. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(72\)87012-X](https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)87012-X)
- Ergun, S., 1952. Fluid flow through packed columns. *Chemical Engineering Progress* 48, 89–94.
- Glueckauf, E., Coates, J.I., 1947. Theory of chromatography. Part IV. The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation. *Journal of the Chemical Society* 1315–1321. <https://doi.org/10.1039/JR9470001315>
- IFP Training, 2014. Echangeurs de chaleur.
- Knox, J.C., Ebner, A.D., LeVan, M.D., Coker, R.F., Ritter, J.A., 2016. Limitations of Breakthrough Curve Analysis in Fixed-Bed Adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.* 55, 4734–4748. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00516>
- Kunz, O., Wagner, W., 2012. The GERG-2008 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures: An Expansion of GERG-2004. *J. Chem. Eng. Data* 57, 3032–3091. <https://doi.org/10.1021/je300655b>
- Leva, M., 1947. Heat Transfer to Gases through Packed Tubes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 39, 857–862. <https://doi.org/10.1021/ie50451a014>
- Levan, M.D., Vermeulen, T., 1984. Channelling and bed-diameter effects in fixed-bed adsorber performance. *AIChE Symp. Ser. AIChE* 80, 34–43.
- Li, C.-H., Finlayson, B.A., 1977. Heat transfer in packed beds—a reevaluation. *Chemical Engineering Science* 32, 1055–1066. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(77\)80143-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(77)80143-7)

Chapitre 6 : validation du modèle d'adsorption dynamique

- Marx, D., Joss, L., Hefti, M., Mazzotti, M., 2016. Temperature Swing Adsorption for Postcombustion CO₂ Capture: Single- and Multicolumn Experiments and Simulations. *Ind. Eng. Chem. Res.* 55, 1401–1412. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03727>
- Specchia, V., Baldi, G., Sicardi, S., 1980. HEAT TRANSFER IN PACKED BED REACTORS WITH ONE PHASE FLOW. *Chemical Engineering Communications* 4, 361–380. <https://doi.org/10.1080/00986448008935916>
- Thomas, W.J., Crittenden, B.D., 1998. *Adsorption technology and design*. Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Wakao, N., Funazkri, T., 1978. Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds: Correlation of sherwood numbers. *Chemical Engineering Science* 33, 1375–1384.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Conclusions

Tout au long de ce travail de thèse, les différentes étapes suivies dans la procédure classique pour l'évaluation de la performance des adsorbants vis-à-vis d'une séparation de gaz ont été analysées avec un regard critique afin d'élaborer une nouvelle méthodologie de sélection et d'évaluation des adsorbants appliquée à la capture du CO₂ anthropogénique et du CO₂ natif. A la fin de cette étude, une procédure basée sur un nombre optimisé d'étapes expérimentales et de modélisation a été proposée pour évaluer la performance d'un adsorbant de manière fiable et représentative dans le cas des zéolithes. Cette nouvelle méthodologie se basant sur des modèles macroscopiques représentatifs des mécanismes d'adsorption identifiés au niveau microscopique, les grandes bases pour la détermination des propriétés microscopiques qui pilotent les procédés industriels ont été établies. Les différentes étapes qui constituent la méthodologie d'évaluation des adsorbants sont les suivantes :

- 1) Approvisionnement des échantillons sous forme de poudre pure et mis en forme (morphologie finale au niveau du procédé).
- 2) Analyses croisées à l'argon 87 K et au CO₂ à 273 K afin d'obtenir les propriétés structurales de l'adsorbant (volume poreux, distribution en tailles de pore et surface BET) et d'évaluer l'impact de la mise en forme de l'adsorbant sur l'adsorption du CO₂.
- 3) Mesure de deux isothermes d'adsorption dans les limites de température de l'intervalle considéré et dans tout l'intervalle de pressions. Si les interactions de la molécule de CO₂ avec l'adsorbant sont très importantes et que l'adsorption pour des pressions inférieures à 1 bar est significative, il est conseillé de coupler la manométrie haute résolution et basse pression avec la gravimétrie haute pression pour cette étape.
- 4) Application de la méthode de modélisation détaillée dans le chapitre 5 de la thèse pour les composés purs. Choix du modèle issu de l'approche thermodynamique de Gibbs pour reproduire l'adsorption sur site et le modèle de Dubinin – Raduskevich pour reproduire le remplissage des pores. Les isothermes à différentes températures peuvent être prédites avec précision à partir des deux isothermes modélisées. Comme exemple, est représentée sur la

Figure C1 l'isotherme du CO₂ prédite à 313 K à partir des isothermes mesurées et modélisées à 273 K et 363 K et la comparaison avec les résultats expérimentaux pour la zéolithe ZSM5(58).

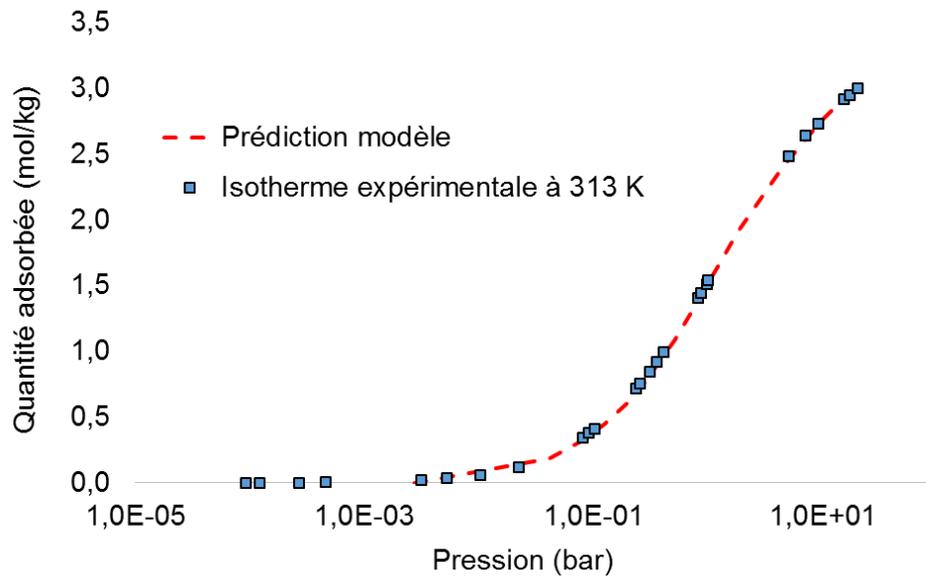


Figure C1. Prédiction de l'isotherme du CO₂ à 313 K sur la zéolithe ZSM5 (58) à partir des isothermes mesurées et modélisées à 273 K et 363 K.

- 5) Intégration des paramètres des corps purs dans la théorie IAS adaptée aux modèles choisis des composés purs pour la prédiction de l'adsorption du mélange. Cette étape est valable pour la séparation CO₂/N₂, où les hypothèses de la théorie IAS sont cohérentes avec les conditions de pression et de température. Pour la séparation CO₂/CH₄, des études plus approfondies sont nécessaires afin d'identifier le modèle adapté pour la prédiction des quantités adsorbées du mélange à haute pression. La figure ci-dessous montre la prédiction de la co-adsorption du mélange CO₂/N₂ à 313 K à partir de la modélisation de deux isothermes des gaz purs mesurées à 273 K et 363 K sur la zéolithe ZSM5(58) :

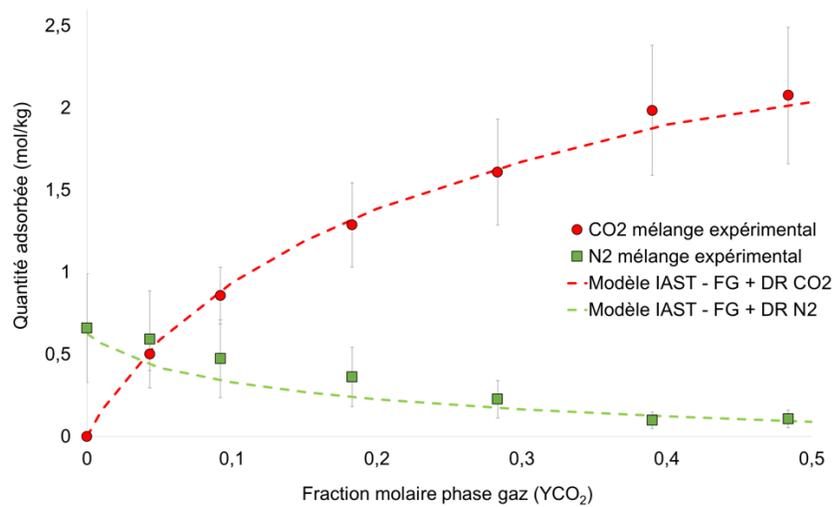


Figure C2. Prédiction de l'équilibre de co-adsorption du mélange CO₂/N₂ sur la zéolithe ZSM5 (58) à 313 K avec la théorie IAS appliquée aux modèles FG+DR et DR à partir de la mesure et la modélisation de l'adsorption des corps purs à 273 K et 363 K.

- 6) Intégration des étapes précédentes dans le modèle d'adsorption dynamique et vérification du modèle global avec un essai de courbe de percée. Cela établit les bases pour simuler n'importe quel procédé industriel avec des modèles macroscopiques représentatifs des mécanismes d'adsorption microscopiques afin d'identifier quelles sont les propriétés structurales de l'adsorbant qui pilotent les indicateurs de performance clés du procédé d'un point de vue de l'équilibre thermodynamique.

Perspectives

Bien qu'il ait été démontré que cette méthodologie fonctionne très bien pour des adsorbants comme les zéolithes, des études complémentaires sur d'autres familles d'adsorbants de type MOF's (Metal Organic Frameworks), charbons Actifs (CA) et d'autres adsorbants adaptés à la capture du CO₂ comme les silices fonctionnalisées sont nécessaires pour tester la robustesse de cette approche et de cette méthodologie. Comme dans le cas des zéolithes, il faudra choisir le(s) modèle(s) thermodynamique(s) en fonction des mécanismes d'adsorption observés et/ou le modèle de remplissage de pores et les intégrer dans la théorie IAS.

D'autre part, pour finaliser la méthodologie de sélection, il est nécessaire d'établir plusieurs types de procédés dynamiques d'adsorption à simuler (ex : Température Swing Adsorption, Pressure Swing Adsorption, Lit Mobile Simulé ou Dual Reflux Pressure Swing Adsorption) afin d'analyser quels sont les facteurs (sélectivité, capacité d'adsorption, cinétique, échange de chaleur, chaleur d'adsorption, etc...) qui contrôlent les indicateurs de performance des procédés (récupération et pureté des gaz, consommation énergétique, productivité, etc...). Pour cela, la comparaison entre les performances de chacun des procédés en utilisant des adsorbants de référence des différentes familles avec des propriétés structurales différentes (structure, volume poreux, tailles de pore, morphologie des pores) en plus de ceux qui ont été étudiés ici est nécessaire. Ainsi, cela permettra de donner un certain poids à chacun des facteurs et orienter les caractéristiques à chercher sur un adsorbant donné en fonction du type du procédé ou inversement le type de procédé en fonction du type d'adsorbant.

En considérant que cette étape est un préalable pour aboutir à l'objectif final de *retro-engineering*, les schémas ci-dessous montrent, en se basant sur la méthodologie développée dans cette thèse : (i) les différentes étapes d'évaluation d'un adsorbant et (ii) les différentes étapes nécessaires pour faire le *retro-engineering*. La couleur verte représente les étapes qui peuvent être accomplies à l'issue de ces travaux, la couleur jaune claire indique les étapes qui peuvent être réalisées avec les outils actuels mais qui demandent de l'investissement de ressources (implémentation des différents procédés à considérer dans le logiciel *gProms*) et enfin, la couleur orange clair présente les étapes qui demandent un développement plus important.

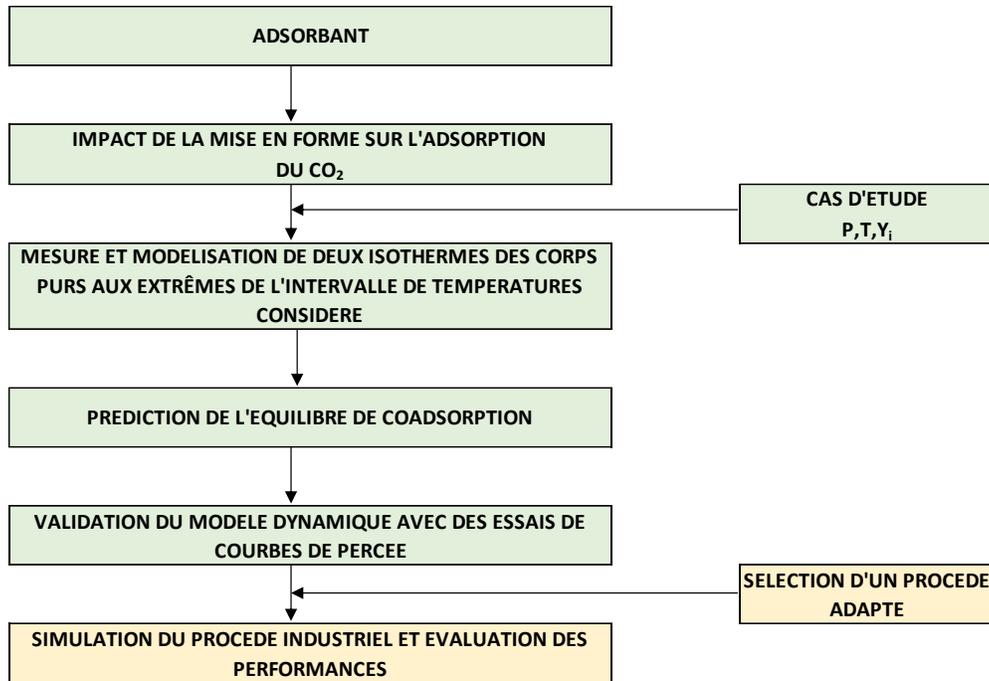


Figure P1. Différentes étapes pour l'évaluation d'un adsorbant vis-à-vis d'une séparation de gaz.

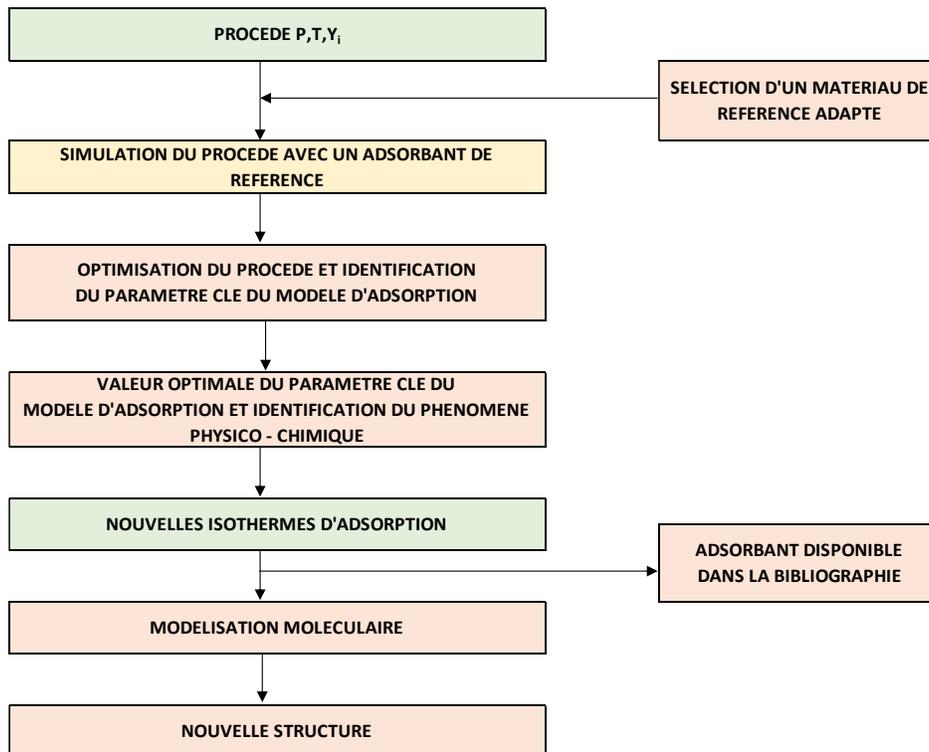


Figure P2. Différentes étapes pour la définition de la structure d'un adsorbant adaptée à un procédé et à une séparation de gaz donnés.

Parmi toutes les étapes en orange clair, la sélection d'un matériau de référence adapté à un procédé donné peut être facilement réalisée si le travail de simulation de plusieurs procédés avec des adsorbants de référence a été réalisé auparavant. D'autre part, l'étape d'optimisation et d'identification des paramètres clés peut être réalisée à partir des outils disponibles dans le logiciel *gProms* mais demandera de l'investissement en temps. Les modèles macroscopiques étant représentatifs des mécanismes microscopiques, il est possible, à l'aide des outils d'optimisation, de maximiser ou minimiser un indicateur de performance et d'identifier le paramètre structural clé de l'adsorbant pour un procédé donné.

D'autres axes de recherche peuvent s'ouvrir à l'issue de cette thèse, comme :

- Les paramètres microscopiques qui pilotent le procédé industriel ne sont pas toujours liés à l'équilibre thermodynamique d'adsorption mais aussi à la cinétique d'adsorption. De ce fait, un travail plus approfondi est nécessaire pour élaborer un modèle cinétique représentatif des propriétés structurales des adsorbants à intégrer ensuite dans le logiciel de simulation de procédés industriels.

- Ce travail ayant démarré par l'étude du captage du CO₂ natif puis celui du CO₂ anthropogénique, il n'a pas été possible dans le temps de cette thèse de rajouter l'effet de l'eau sur l'adsorption du CO₂ dans le cas du captage de CO₂ anthropogénique. Or, la présence d'eau ne peut pas être négligée en pratique dans ce cas. Ainsi, l'étude de l'adsorption d'eau sur différents adsorbants ainsi que le comportement du mélange CO₂-azote en présence de cette dernière devrait être considéré. Enfin, l'existence de nombreux cas liés à la capture du CO₂ anthropogénique, implique l'étude des différentes compositions de gaz et de l'effet des impuretés telles que le SO_x et le NO_x à partir d'un mélange CO₂ – azote – eau.

ANNEXES

A3 - Annexe au chapitre 3 : diffractogrammes RX

Cette annexe regroupe les diffractogrammes RX des différents échantillons zéolitiques et la comparaison avec les différents diffractogrammes disponibles dans la base de données ICDD PDF2.

A3A. Zéolithe 4A sous forme de billes de chez Acros.....	251
B3A. Zéolithe 4A sous forme de poudre de chez Acros.....	252
C3A. Zéolithe 5A sous forme de billes de chez Acros.....	253
D3A. Zéolithe 5A sous forme de billes.....	254
E3A. Zéolithe 5A sous forme de poudre de chez Acros.....	255
F3A. Zéolithe 13X sous forme de billes de chez Acros.....	256
G3A. Zéolithe 13X sous forme de billes de chez Honeywell.....	257
H3A. Zéolithe 13X sous forme de billes de chez Acros.....	258

A3A. Zéolithe 4A sous forme de billes de chez Acros

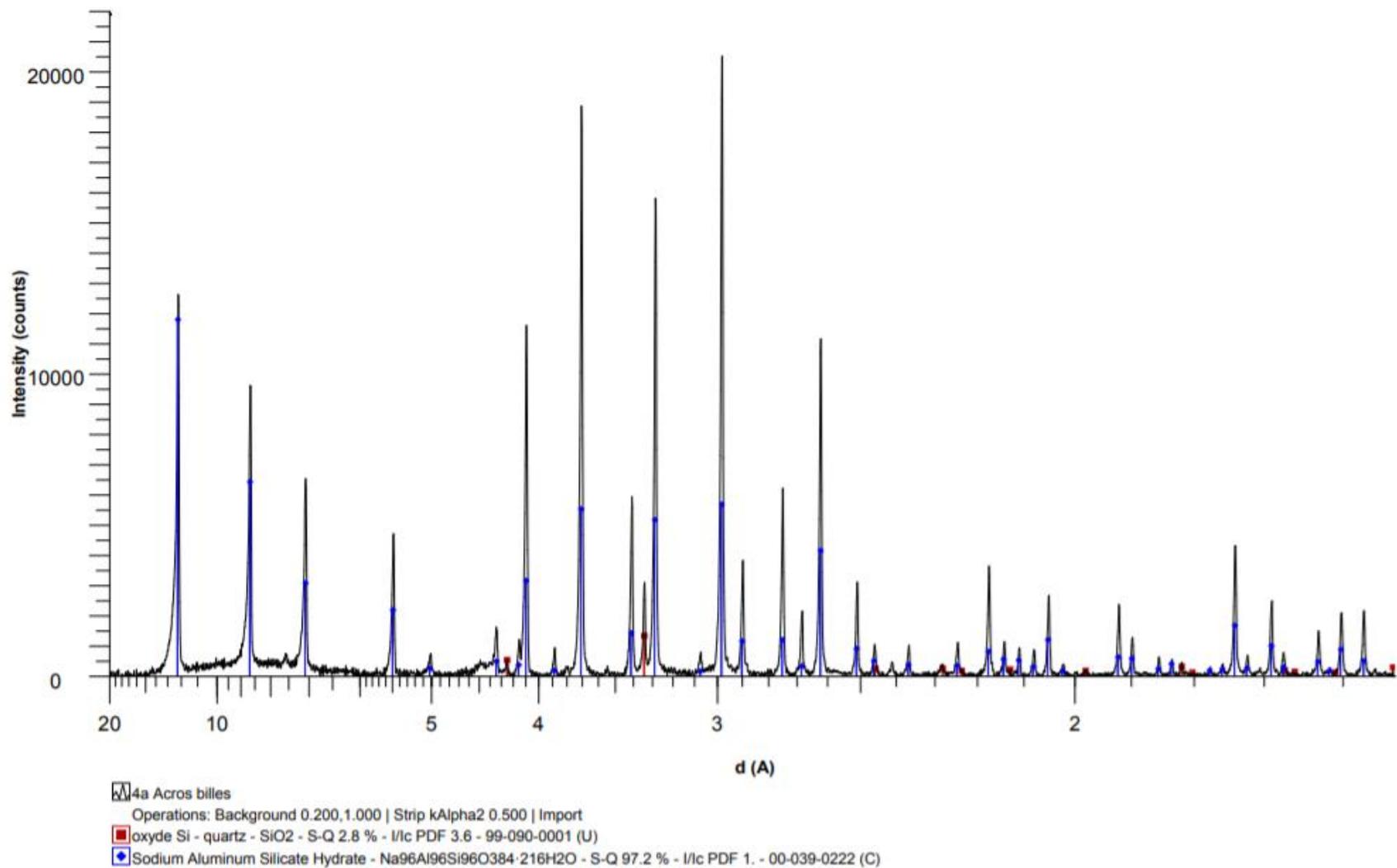


Figure A3-1. Diffractogramme RX de la zéolithe 4A sous forme de billes de chez Acros et comparaison avec la base de données ICDD PDF2.

B3A. Zéolithe 4A sous forme de poudre de chez Acros

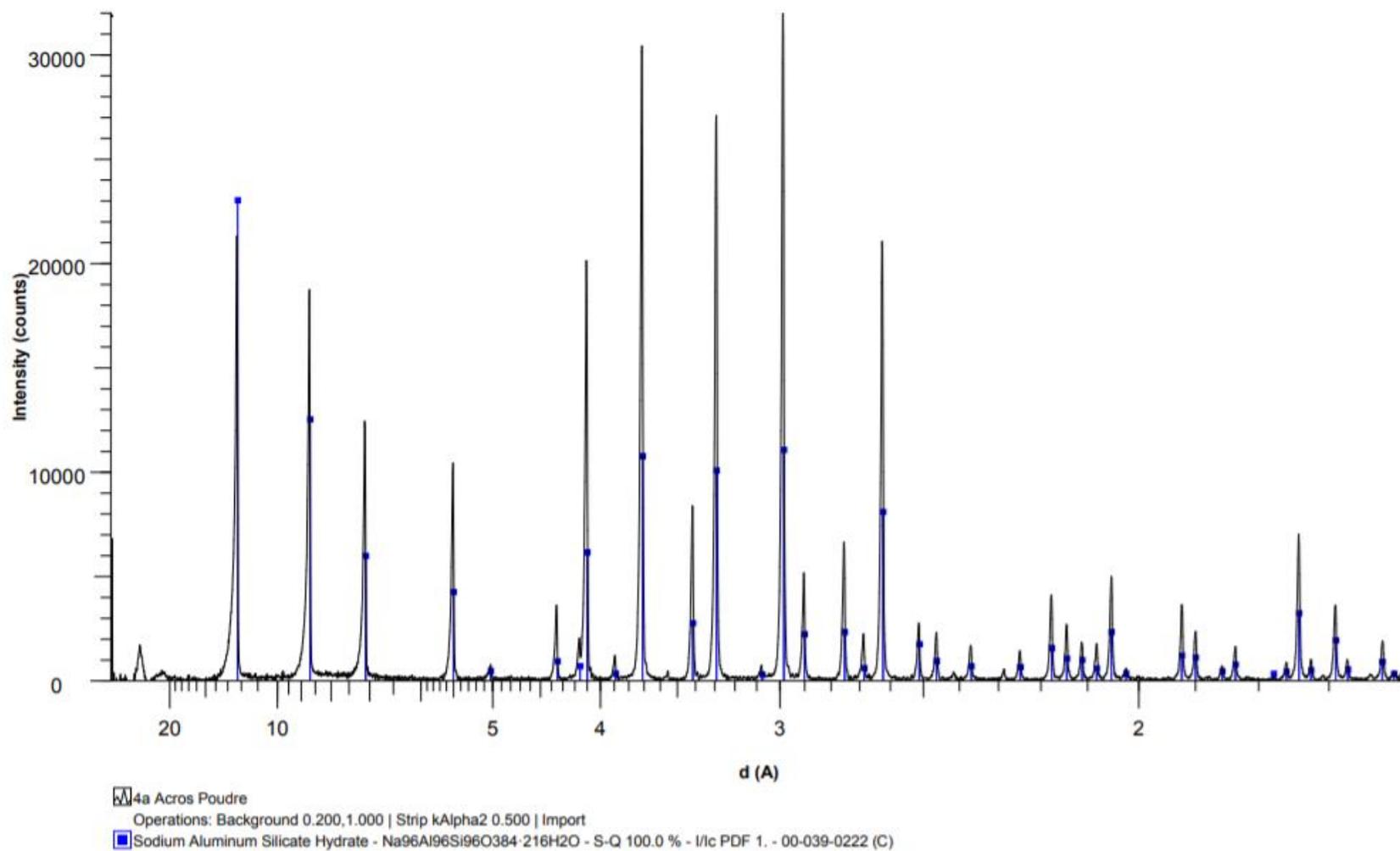


Figure A3-2. Diffractogramme RX de la zéolithe 4A sous forme de poudre de chez Acros et comparaison avec la base de données ICDD PDF2.

C3A. Zéolithe 5A sous forme de billes de chez Acros

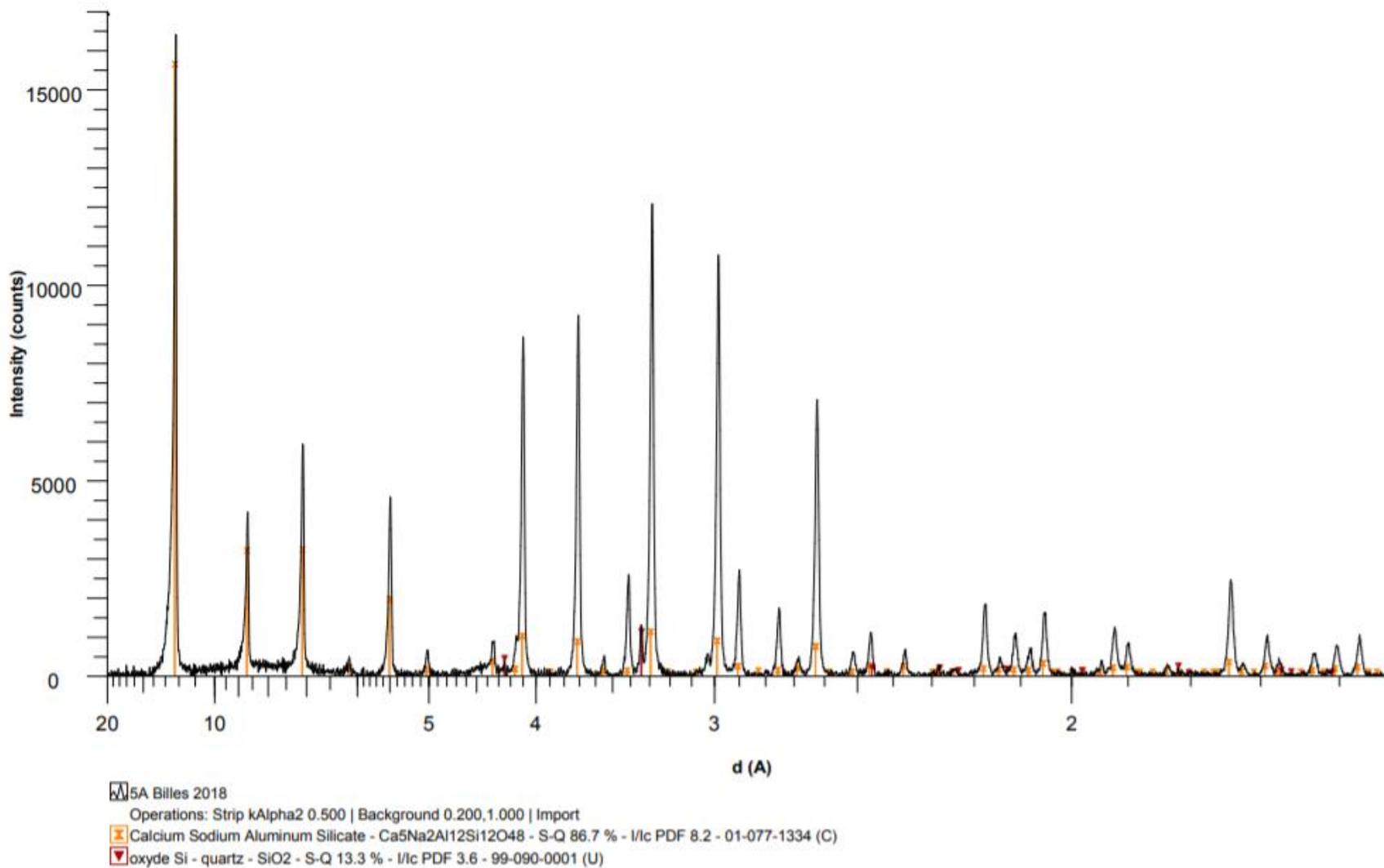


Figure A3-3. Diffractogramme RX de la zéolithe 4A sous forme de poudre de chez Acros et comparaison avec la base de données ICDD PDF2.

D3A. Zéolithe 5A sous forme de billes

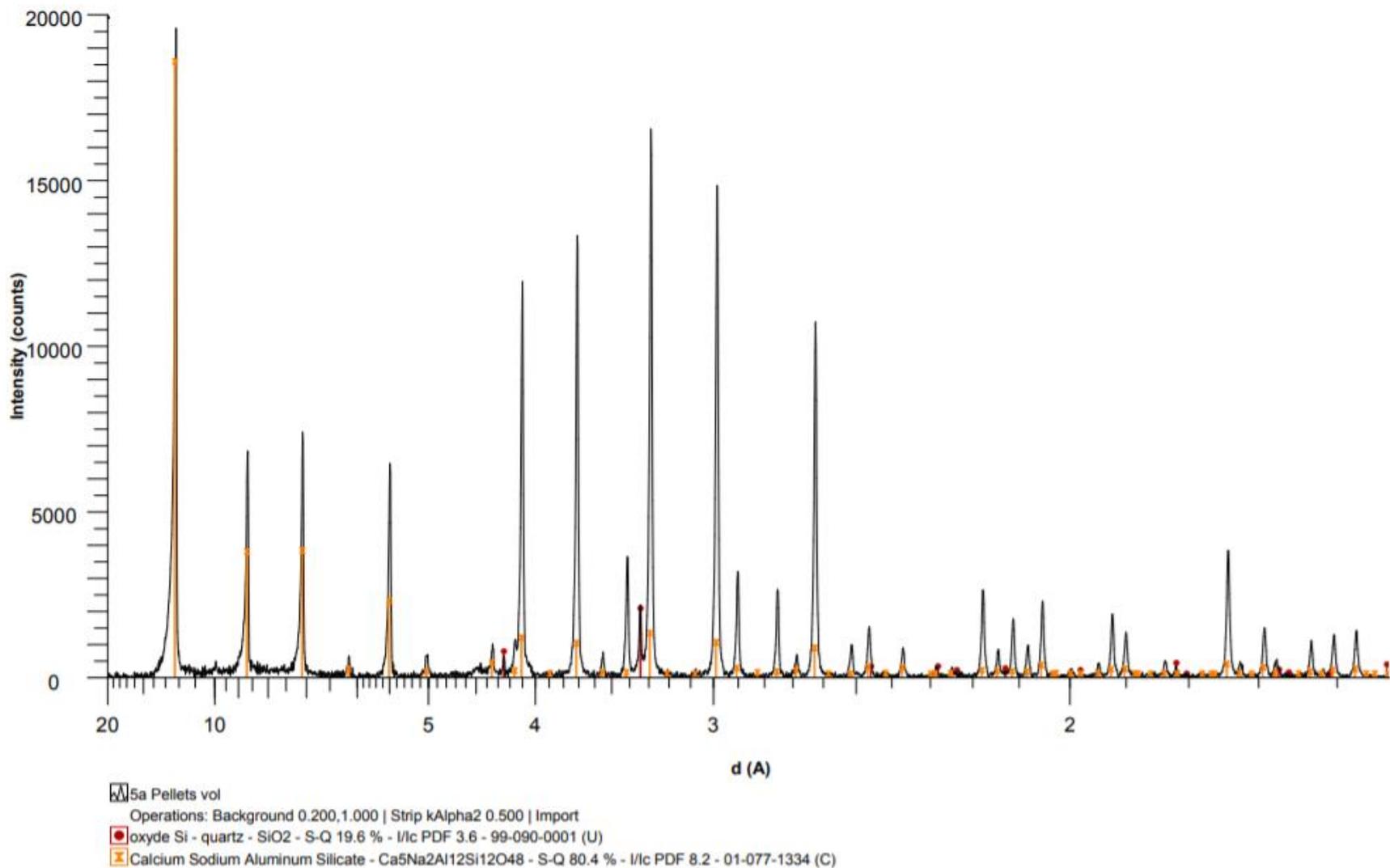


Figure A3-4. Diffractogramme RX de la zéolithe 5A sous forme de billes de chez Acros et comparaison avec la base de données ICDD PDF2.

E3A. Zéolithe 5A sous forme de poudre de chez Acros

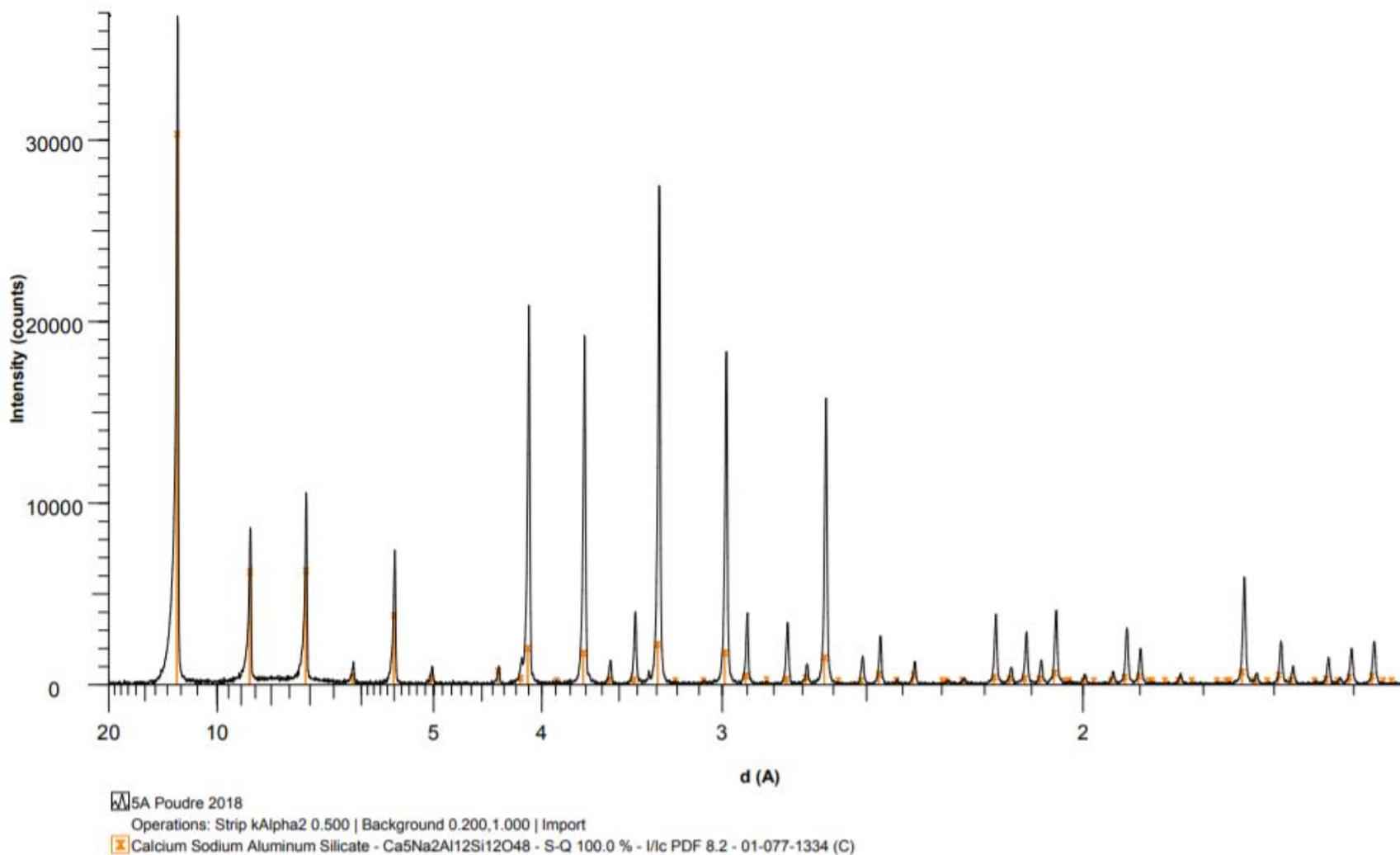


Figure A3-5. Diffractogramme RX de la zéolithe 5A sous forme de billes de chez Acros et comparaison avec la base de données ICDD PDF2.

F3A. Zéolithe 13X sous forme de billes de chez Acros

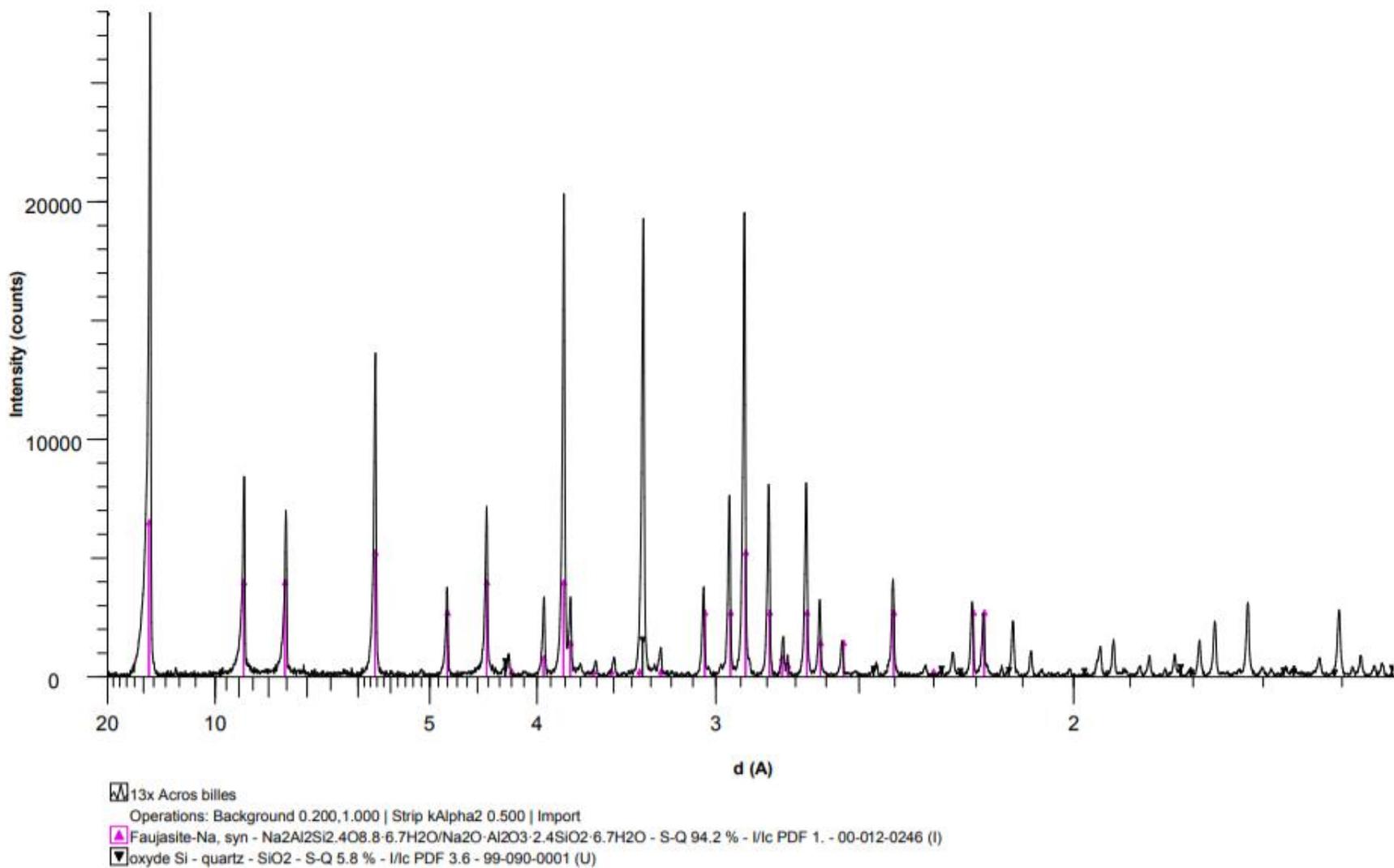


Figure A3-6. Diffractogramme RX de la zéolithe 5A sous forme de billes de chez Acros et comparaison avec la base de données ICDD PDF2.

G3A. Zéolithe 13X sous forme de billes de chez Honeywell

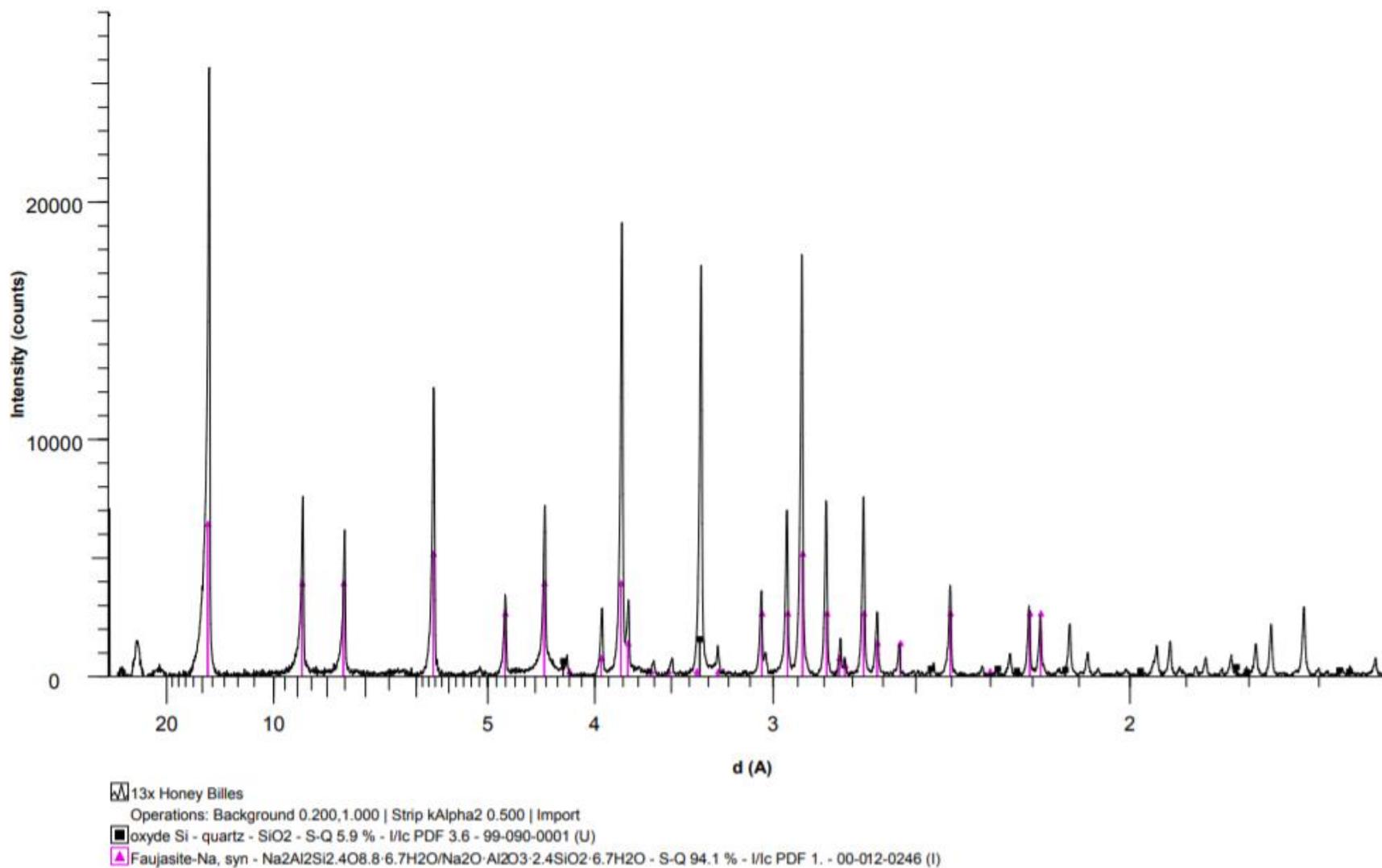


Figure A3-7. Diffractogramme RX de la zéolithe 5A sous forme de billes de chez Acros et comparaison avec la base de données ICDD PDF2.

H3A. Zéolithe 13X sous forme de billes de chez Acros

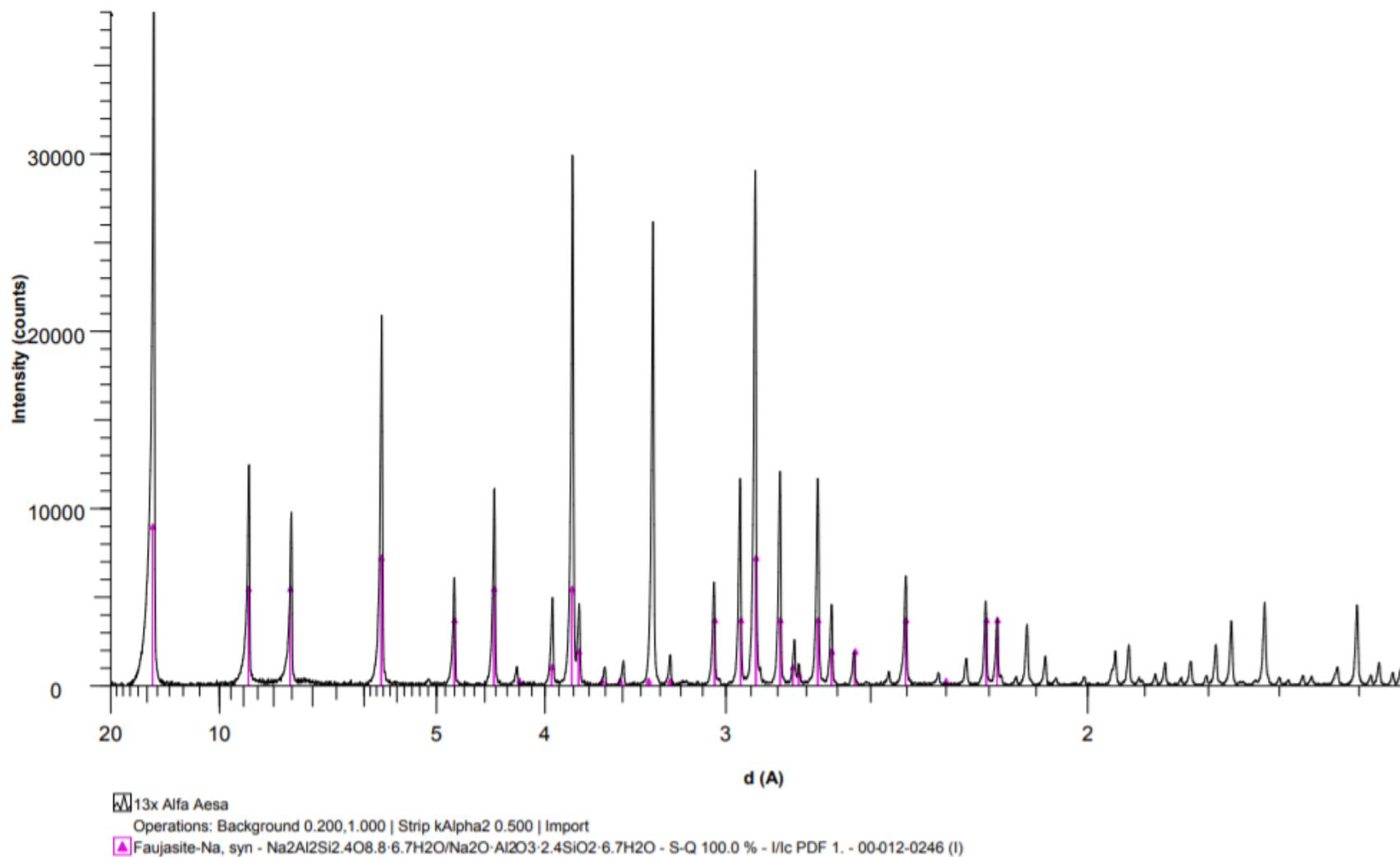


Figure A3-8. Diffractogramme RX de la zéolithe 5A sous forme de billes de chez Acros et comparaison avec la base de données ICDD PDF2.