Nancy-Université
INPL

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.
Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur au même titre que sa version papier. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.
D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite entraîne une poursuite pénale.

Contact SCD INPL : scdinpl@inpl-nancy.fr

LIENS

Code de la propriété intellectuelle. Articles L 122.4
Code de la propriété intellectuelle. Articles L 335.2 – L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
École Nationale Supérieure des Industries Chimiques
École doctorale RP2E
Centre de Milieux Rhéologiquement Complexe GEMICO

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du titre

DOCTEUR
de L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : Génie des procédés et des produits

Par

Luis Fernando MADARIAGA CALLES

Particules Imprégnées : mise en œuvre et application aux procédés de séparation de mélanges gazeux en lit fixe

Soutenue publiquement le 6 juillet 2009 devant la commission d'examen

Membres du Jury :

Président :	**Ulrich TRAEGNER (Hochschule Mannheim)**
Rapporteurs :	**Raffaella OCONE (Heriot-Watt UniversityEdinburgh)** **Francis MEUNIER (CNAM, Paris)**
Examinateurs :	**Lionel CHOPLIN (Directeur)** **Christophe CASTEL (Co-directeur)** **Eric FAVRE (ENSIC, Nancy)**
Invité :	**Michel SARDIN (ENSIC, Nancy)**

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Centre de Génie Chimique des Milieux Rhéologiquement Complexes (GEMICO) à l'ENSIC, sous la direction de Lionel Choplin et Christophe Castel, en collaboration avec Eric Favre du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC).

Je souhaite remercier tout d'abord Lionel Choplin, directeur du laboratoire GEMICO, de m'avoir accueilli dans le laboratoire et d'avoir dirigé ce travail de thèse. Je voudrais remercier également Christophe Castel pour avoir encadré ce travail de thèse avec beaucoup d'intérêt, pour son soutien et sa disponibilité, pour nos nombreuses et très enrichissantes discussions, et pour son amitié. J'ai eu un grand plaisir à travailler sous sa direction.

Je tiens également à remercier Eric Favre, pour son aide dans ce travail de thèse, pour ses conseils avisés, ses encouragements et pour son aide et sa confiance dans mon travail comme ingénieur d'étude au CNRS. Je remercie chaleureusement Philippe Marchal pour son aide dans le domaine de la rhéologie et les nombreuses discussions que nous avons eu tout au long de ces années.

Je remercie Raffaella Ocone, professeur à *Heriot-Watt University* de Edimbourg, et Francis Meunier, professeur au CNAM Paris, d'avoir accepté de rapporter ce travail, ainsi qu'Ulrich Traegner, professeur au Hochschule Mannheim qui a accepté de présider mon jury de thèse. Je remercie également Michel Sardin pour avoir fait parti de mon jury de thèse.

Je souhaiterais également remercier les membres permanents du Gemico, Véronique Sadtler, Eric Schaer et Cécile Lemaître pour leurs encouragements, les discussions partagées pendant ces années et les bons souvenirs des pauses cafés du laboratoire. Je remercie également Josiane Moras et Josiane Bourré pour leur aide administrative et technique, pour leur disponibilité et pour leur bonne humeur.

Je voudrais remercier les membres du LSGC, spécialment Denis Roizard et les thésards du groupe GPS, ainsi que les membres du groupe SysPol qui ont travaillé avec moi, pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire.

Je souhaiterais également remercier Jean-Louis Salager pour son soutien et pour avoir partagé avec moi son amitié et sa vision de la recherche scientifique.

Je tiens à remercier le financement de trois années de thèse qui m'a été accordé par la *Fundación Gran Mariscal de Ayacucho*.

La mezzanine du Gemico sera toujours un excellent souvenir. Je tiens à remercier tous les thésards et amis qui ont partagé tous ce temps avec moi : Hala, Vincent, Emilio, Ronald, Johanna, Delphine, Nadia W., Nadia S., Oscar, Sébastien, et Dora. Je remercie également les étudiantes de Master Christine et Maria qui ont travaillé avec moi et qui ont contribué à mon travail, ainsi que les autres stagiaires, étudiants Ensic et Erasmus qui ont partagé ce temps avec moi.

Un grand merci à Marianna qui a partagé avec moi chaque jour de ce travail, pour son soutien, ses encouragements et ses précieux conseils.

Enfin je remercie ma famille et toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin, tout au long de ces années.

Table des Matières

Introduction générale 1

Chapitre I : Imprégnation de particules poreuses avec un polymère. 7

I.1 Aspects fondamentaux de l'imprégnation 7
I.1.1 Variables clés dans le processus d'imprégnation d'un solide poreux par un liquide. 7
I.1.1.1 Viscosité 7
a) Fluides newtoniens 9
b) Fluides non-newtoniens 9
I.1.1.2 Tension superficielle 9
I.1.1.3 Mouillabilité 11
I.1.2 Dynamique de l'imprégnation 13
I.1.2.1 Imprégnation d'une particule poreuse 16
I.1.2.2 Imprégnation avec des élastomères et polymères très visqueux. 19
I.1.3 Limite de saturation en liquide d'un solide poreux. 20
I.1.3.1 Perméabilité relative 20
I.1.3.2 Interconnectivité de pores. 22
a) Techniques de mesure de la connectivité 22
b) Interconnectivité dans la silice 25
I.2 Caractérisation du processus d'imprégnation. 26
I.2.1 Matériels et Méthodes 27
I.2.1.1 Le solide poreux 27
I.2.1.2 Les liquides d'imprégnation 28
I.2.2 Imprégnation dans un rhéomètre pour la caractérisation dynamique 30
I.2.3 Imprégnation dans un microscope 33
I.2.4 Imprégnation avec évaporation du solvant 35
I.2.4.1 Problèmes de la méthode sèche 36
I.2.4.2 Problèmes avec l'imprégnation humide *« wet impregnation »*. 36
I.3 Caractérisation finale des particules imprégnées. Techniques pour mesurer la saturation en liquide ou le taux d'imprégnation 37
I.3.1 Méthodes potentielles de caractérisation des particules finales 38
I.3.1.1 Rhéologie 38
I.3.1.2 Cryoporométrie RMN 39
I.3.2 Méthodes de caractérisation employées 41
I.3.2.1 Caractérisation optique des particules 42
I.3.2.2 Pycnométrie 43
I.3.2.3 Analyse au Malvern en liquide. 44
I.3.2.4 Analyse au Malvern en voie sèche. 45
I.3.2.5 Conclusion 47
I.3.3 Méthode originale du laboratoire. Caractérisation rhéologique des particules imprégnées 48

Characterization of impregnated particles via powder rheology 50

1. Introduction 50
1.1. Powder rheology as a technique of characterization of solids 50
1.2. The powder rheometer 51
1.3. The surface of the particles 51
2. Material and methods 52
2.1. Powder rheometer 52
2.2. Samples 53
2.3. Model 53
3. Experimental results 55
3.1. Rheological test 57
3.2 Newtonian regime 59
3.3. Frictional regime 59
3.4. Kinetics of impregnation 61
Conclusions 62

Chapitre II : Étude thermodynamique des systèmes gaz-polymère 65

II.1 Données d'équilibre pour les systèmes gaz-adsorbant 65
II.2 Comparatif avec des systèmes non-polaires. 69
II.2.1 Modèle de la thermodynamique de solutions de polymères. Le modèle de Flory-Huggins. 69
II.2.1.1 Le terme entropique 70
II.2.1.2 La contribution enthalpique 71
II.2.1.3 Équation de Flory-Huggins 71
II.2.1.4 Le paramètre de solubilité et le modèle de Flory-Huggins 72
II.2.2 Données d'équilibre des systèmes PDMS-COV 73
II.3 Comparatif des systèmes polaires avec un solvant physique 76
II.4 Comparatif de systèmes polaires avec un solvant réactif. 79
II.4.1 Absorption réactive 80
II.4.1.1 Reaction chimique 80
II.4.1.2 Thermodynamique d'un système de traitement d'un gaz dans un liquide réactif. 83
II.4.1.3 Solubilité non réactive ou solubilité physique. 83
II.4.2 Solubilité du CO_2 dans différentes solutions d'amines 83
II.4.3 Conclusions 85

Chapitre III : Absorption en lit fixe par des particules imprégnées. Etude des processus mis en jeu 87

III.1 Absorption physique. PDMS 87
III.1.1 Matériaux et méthodes 87
III.1.1.1 Les particules absorbantes 87
III.1.1.2 Montage expérimental pour des vapeurs 87
III.1.2 Protocole expérimental 88
III.1.3 Courbes de percée expérimentales. Adsorption et Absorption 89

III.1.4 Conclusions sur les solvants physiques 91
III.2 Absorption réactive. Jeffamine. 92
III.2.1 Matériels et Méthodes 93
III.2.1.1 L'absorbant 93
III.2.1.2 Montage expérimental pour l'absorption de CO_2 93
III.2.2 Gaz sec. Application des particules imprégnées au captage du CO_2. 94
III.2.2.1 Étude d'un mélange de gaz sec 94
III.2.2.2 Effet de cycle 95
III.2.2.3 Rôle des solvant d'imprégnation 97
III.2.2.4 Influence du type d'amine imprégnée 98
III.2.3 Gaz humides 101
III.2.3.1 Effet de l'humidité sur le charbon actif 103
III.2.4 Régénération 103
III.2.4.1 Procédé modulé en température (TSA) 105
a) Conditions opératoires et protocole expérimental 105
b) Résultats 106
c) Comparaison entre le Tixosil imprégné et du charbon actif 106
III.2.4.2 Procédé modulé en pression. Régénération sous vide (VSA) 107
a) Mesure indirecte de la désorption 107
b) Expériences sous pression réduite 108

Chapitre IV : Faisabilité d'un procédé d'absorption en lit fixe par des particules imprégnées. Etude des Procédés en lit fixe 113

IV.1 Procédés de captage de CO_2 avec de particules imprégnées 113
IV.2 Simulation du procédé d'absorption en colonne 115
IV.2.1 Modèle descriptif du système d'absorption en colonne 116
IV.2.1.1 Bilan de matière dans la phase mobile de la colonne 116
IV.2.1.2 Bilan dans la phase immobile 117
IV.2.1.3 Modèle de mélangeurs en cascade 119
IV.2.2 Validation expérimentale et estimation des paramètres du modèle 120
IV.2.3 Théorie de l'équilibre 123
IV.2.3.1 Résultats à l'équilibre pour un solide complètement saturé. 124
IV.2.4 Fonctionnement cyclique d'une colonne 126
IV.2.5 Calcul de la puissance requise pour la régénération sous vide 128
IV.2.6 Résultats des simulations 130
IV.2.7 Régime cyclique pour une variation des temps d'absorption et désorption aux même conditions opératoires. 133

Conclusions et Perspectives 135

Références…. 139

Annexe I 155

Annexe II 157

Annexe III 169

1. Problématique du CO_2 169
1.1. Captage et Stockage de CO_2 169
1.2. Les filières de séparations 170
2. Les méthodes industrielles de captage de CO_2 172
2.1. Absorption 172
2.1.1. Procédé aux amines. 173
2.1.2. Avantages et Inconvénients 174
2.1.3. Dégradation du solvant et corrosion 175
2.2. Adsorption 176
2.2.1. Procédés d'adsorption modulés en pression et en température 176
2.2.2. Fonctionnement des colonnes d'adsorption 176
2.2.3. Traitement de CO_2 par adsorption 177
2.3. Autres Méthodes de séparation 178
2.3.1. Membranes 178
2.3.2. Sorbants solides 179
2.3.3. Distillation cryogénique 180
2.3.4. Particules greffées ou traitées chimiquement à la surface pour le captage de CO_2 181
2.4. Classement des méthodes par rapport à leurs potentiels 182

Introduction générale

Ce travail de thèse repose sur l'étude d'un objet original : des particules solides poreuses imprégnées de liquide non volatil. La ligne directrice de ce travail a été de mener à bien une étude transversale rigoureuse ***Produit – Processus - Procédé*** concernant ces particules imprégnées. L'objectif principal de cette thèse est de démontrer le potentiel d'un tel système pour des applications innovantes dans le domaine du traitement de gaz en lit fixe en particulier. Les résultats attendus devaient être la mise en place de méthodes et d'outils de caractérisation et d'évaluation des performances du système, les plus génériques possibles pouvant et devant s'adapter aux différents cas de figures du traitement des gaz en particulier, illustrés pour partie dans cette étude.

Nous aborderons dans ce travail le cas des particules imprégnées avec différents polymères pour le traitement de gaz par absorption (réactive ou non) et traiterons en détail le cas particulier de la séparation CO_2/N_2. Le travail est divisé en quatre chapitres plus ou moins indépendants qui ont comme lien commun l'objet d'étude, c'est à dire, la particule imprégnée de liquide (Figure I-1). Chacun aborde un aspect différent soit lié à la préparation des particules imprégnées, soit lié à son utilisation pour le traitement de gaz.

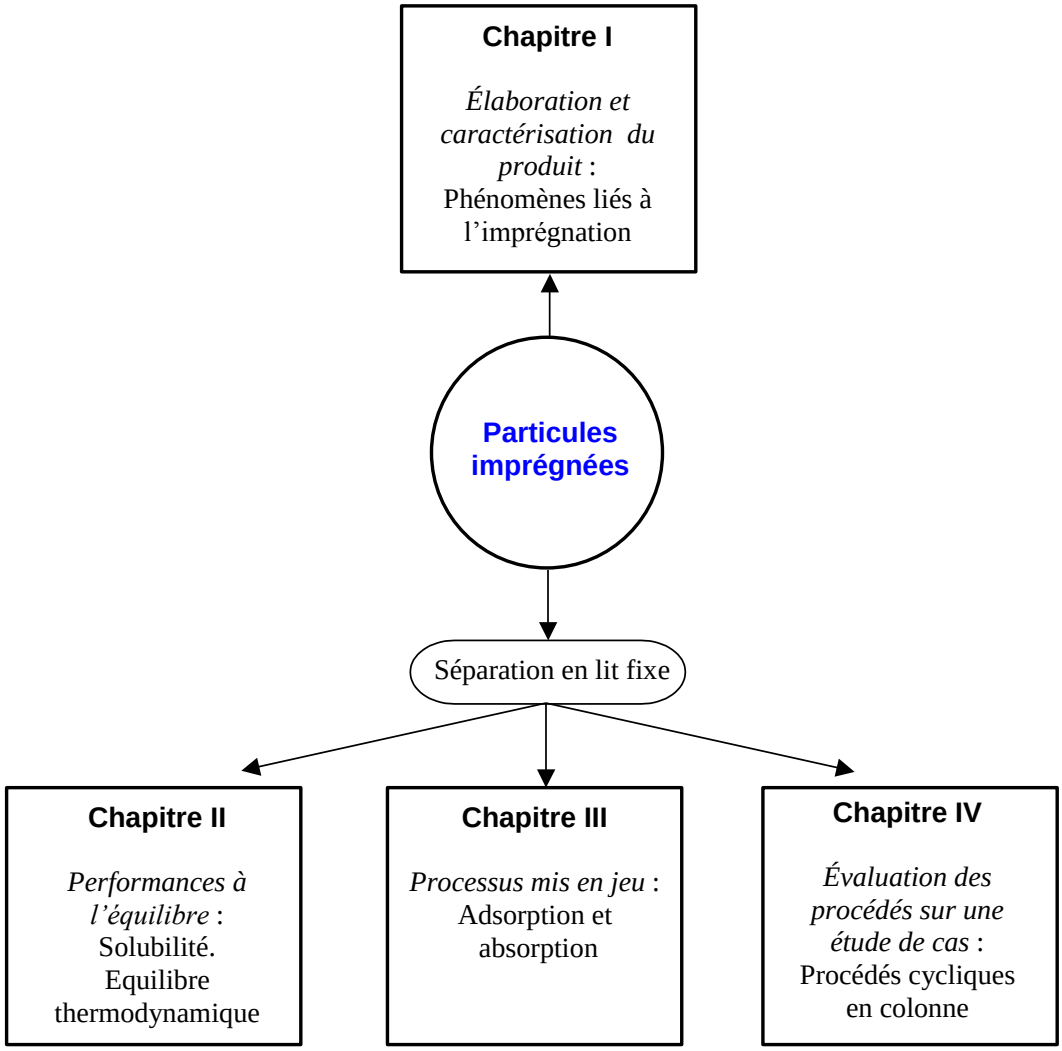


Figure I-1 Schéma de la thèse

Les principaux volets d'investigation, présentés dans ces parties séparées sont :

- l'étude de la dynamique d'imprégnation des particules de Tixosil par différents polymères.
- l'étude des capacités de sorption isotherme des différents polymères identifiés pour des molécules cibles.
- l'étude et la quantification des processus gouvernant la propagation des fronts de concentrations à l'intérieur des colonnes garnies de particules imprégnées (convection, diffusion, réaction) et des paramètres associés.
- l'étude finale de la mise en oeuvre de ces particules dans des procédés de type VSA appliqués à la séparation CO_2/N_2. Dans cette dernière partie un modèle complet du procédé est proposé capable d'évaluer les performances du système (taux de concentration et de récupération, énergie dépensée) en fonction des conditions opératoires.

Imprégnation et caractérisation. Développement d'une méthode originale de rhéologie de poudres (Chapitre I)

Pour maîtriser la fabrication des particules imprégnées, la compréhension des phénomènes d'imprégnation d'un solide par un liquide, et en particulier l'influence des paramètres mis en jeu tels que la viscosité ou la tension superficielle, est un enjeu majeur. Le premier axe de recherche de notre travail concerne donc l'étude détaillée des processus d'imprégnation de particules de silice par différents liquides, présentant des propriétés variées (viscosité, tension de surface, polarité).

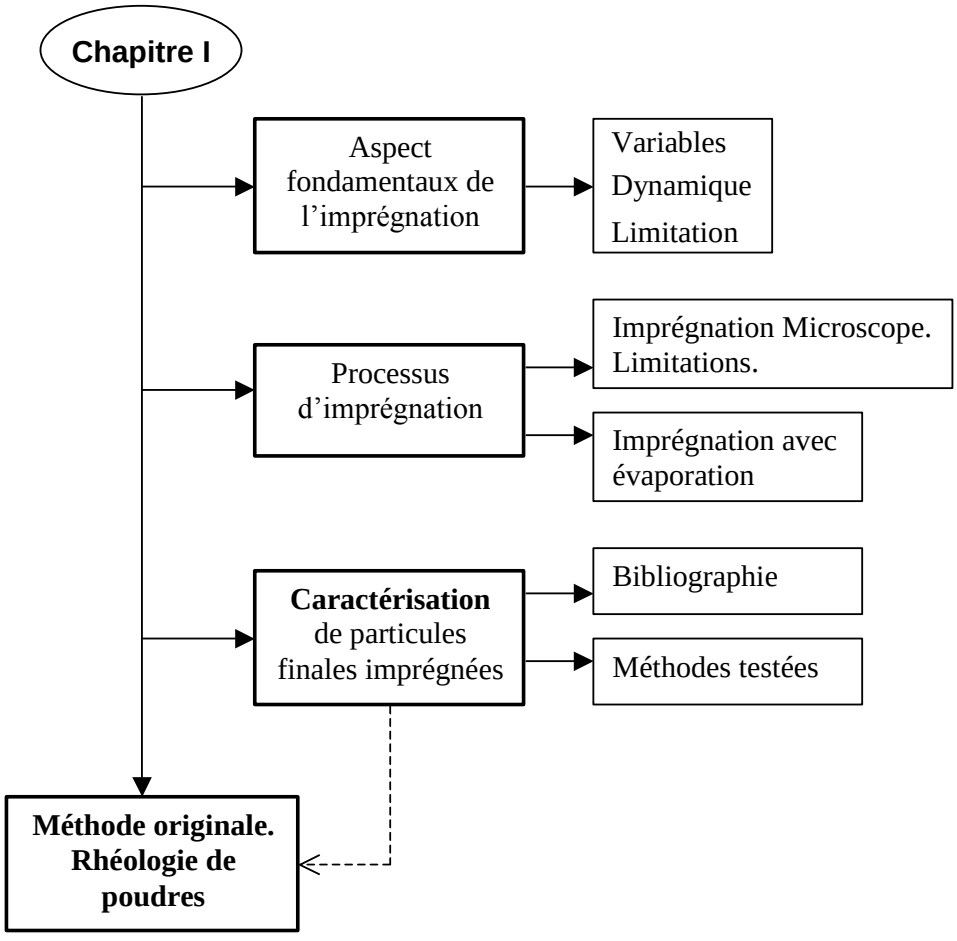


Figure I-2 Schéma du chapitre I

Nous avons divisé le chapitre en quatre parties comme le présente la Figure I-2 dans lesquelles nous tenterons, tout d'abord, d'identifier les variables qui modifient ce processus d'imprégnation, le taux de remplissage final du volume poreux du solide, ainsi que les limites du procédé. Nous aborderons, dans cette première partie, les théories liées à l'imprégnation et la mouillabilité.

Dans la deuxième partie nous aborderons le comportement des fluides newtoniens et viscoélastiques à l'intérieur des pores, afin de proposer une méthode pour assurer le suivi du processus d'imprégnation. Également, nous suivons l'imprégnation avec un microscope pour établir s'il existe des limitations. Finalement on définit le type de méthode d'imprégnation à utiliser tout au long de ce travail.

La troisième partie est dédiée à la caractérisation des particules imprégnées finales. Nous parlons de quelques méthodes décrites dans la littérature qui pourraient servir à répondre à des questions sur l'interconnectivité des pores, sur le taux d'imprégnation maximal et sur la caractérisation de particules en général. Ensuite, nous testons quelques méthodes traditionnelles pour caractériser nos particules déjà imprégnées.

La partie la plus importante de ce chapitre est dédiée à l'analyse des particules imprégnées par une méthode innovante, développée au laboratoire, basée sur la rhéologie des poudres en utilisant un prototype de rhéomètre à poudre, capable de générer un mouvement brownien à l'échelle macroscopique au sein des échantillons. Ce dispositif permet aux milieux granulaires de se comporter comme des fluides non-newtoniens. De véritables rhéogrammes sont ainsi obtenus pour les milieux granulaires, comme dans les cas des fluides non-newtoniens.

Cette technique est très sensible aux changements de surface des particules et permet de décrire de façon précise l'état d'une particule imprégnée, mais également de comprendre la dynamique du processus d'imprégnation.

Étude thermodynamique (Chapitre II).

Une seconde partie concerne l'étude des propriétés thermodynamiques de plusieurs systèmes liquide – gaz. Le but de cette étude est d'identifier a priori le type d'application et le type de composés pour lesquels un système donné pourrait s'avérer intéressant. Dans le cas des procédés de séparation, le principal objectif lié à l'utilisation de ces particules imprégnées est d'immobiliser un liquide normalement utilisé dans les procédés classiques de séparation gaz-liquide en colonne, pour qu'il soit mis en œuvre dans un procédé à lit fixe. La première étape du dimensionnement d'un tel procédé consiste à vérifier que thermodynamiquement la séparation est possible pour des conditions définies de pression et température, et pourquoi pas avantageuse vis-à-vis d'autres systèmes de séparation, adsorbants en particulier.

Trois polymères ont été testés dans ce travail, permettant de représenter une gamme de polarité variée : le PDMS (polydimethylsiloxane) apolaire, le Genosorb (Polyéthylène glycol diméthyléther) moyennement polaire et la Jeffamine, polymère aminé très polaire. Chaque polymère, selon ses propriétés physico-chimiques, sera associé à certains types de gaz ou de vapeurs (COV, hydrocarbures, composés chlorés)

Les résultats vont être comparés à ceux obtenus avec un adsorbant classique utilisé en lit fixe : le charbon actif. En théorie, il existe une concentration à partir de laquelle la séparation avec un polymère (Flory-Huggins) pourrait devenir compétitive avec l'adsorption (Langmuir) en termes de capacité de rétention. Les systèmes réactifs (solubilité et réaction chimique)

peuvent s'avérer très compétitifs en termes de capacité par rapport à des adsorbant classiques. Ce sont ces systèmes que nous nous proposons d'étudier en détail dans la suite de ce travail.

Il est primordial de noter que la performance des particules imprégnées ne se limite pas à leur capacité de rétention mais aussi à leur facilité de régénération d'autant plus qu'elles seront utilisées en lit fixe de façon cyclique. Les variables procédés pourraient ainsi, en quelque sorte compenser une capacité de rétention moindre des particules imprégnées. L'étude thermodynamique n'est ainsi pas le seul critère de choix d'un système et une étude rigoureuse du procédé mis en oeuvre doit lui être adossée.

Étude des processus mis en jeu dans le cas de la séparation CO_2/N_2 (Chapitre III).

Pour étudier en détail le traitement d'un gaz en lit fixe avec nos particules imprégnées, nous avons choisi un système gaz-polymère composé d'un mélange gazeux modèle CO_2/N_2 et une amine polymère ou monomère. Les critères de choix de ce système sont multiples : facilité de manipulation (le CO_2 et l'azote sont deux gaz non toxiques et facilement analysables au moyen d'un détecteur infrarouge), complexité des systèmes réactifs. De plus, le captage et le stockage du CO_2 étant devenus ces dernières années des thématiques de recherche parmi les plus importantes, la littérature dédiée est très riche et très diverse concernant l'étude des méthodes de séparation. L'ensemble de ces données va nous permettre une comparaison quantitative des performances de notre système avec, en particulier, les deux procédés classiques de capture : absorbants (colonnes Gaz/Liquide) et adsorbants (Charbon actif) . Une particularité supplémentaire du système CO_2–amine est que la présence d'eau modifie favorablement la stœchiométrie de la réaction acido-basique entre le CO_2 et l'amine.

Le montage expérimental utilisé, de type chromatographie gaz, avec un détecteur infrarouge, fournit les courbes de percée d'absorption et de régénération qui nous donnent accès aux quantités de gaz captées et régénérées et à l'hydrodynamique de la colonne.

Cette partie permet de comparer deux processus mis en jeu dans le traitement de gaz : l'adsorption et l'absorption, et nous sert à identifier les particularités de chaque processus qui pourront être des avantages ou des inconvénients au moment de l'utilisation d'un lit fixe.

Faisabilité d'un procédé cyclique d'absorption en lit fixe par des particules imprégnées (Chapitre IV).

Dans une dernière partie, un modèle le plus complet possible du procédé est présenté pour simuler et prévoir les performances de nos particules imprégnées en lit fixe pour de nombreuses conditions opératoires : pressions, schéma réactionnel, hydrodynamique. Les paramètres réactionnels et hydrodynamiques sont déterminés à partir des résultats expérimentaux présentés dans la partie précédente. L'objectif de ces simulations est d'identifier les conditions opératoires optimales des différents cycles d'absorption-désorption pour lesquelles les pourcentages de récupération et de concentration du CO_2, pour notre application expérimentale, sont maximaux. Des cycles d'absorption sous pression atmosphérique et désorption/élution sous pression réduite sont ainsi simulés, mettant en évidence un phénomène classique des procédés chromatographiques modulés en pression : l'existence d'un régime transitoire menant ou non, selon les conditions opératoires, à un régime permanent de fonctionnement défini par la stabilité des profils finaux de concentration à l'intérieur de la colonne.

Dans certains cas un très bon rapport concentration-récupération peut impliquer un très grand temps de régénération et ainsi une dépense énergétique trop importante. Pour que les résultats soient utiles, un certain nombre de critères de comparaison et d'indices de productivité doivent être proposés pour comparer efficacement les procédés. Pourcentage de récupération, pureté du CO_2 produit et coût énergétique par Kg de CO_2 pourraient être une base de départ. Le couplage de ces critères avec le rapport récupération-concentration serait pour le génie des procédés un outil autant qu'un point de départ pour le développement d'un système de séparation plus complexe et plus adéquat aux besoins de pureté et récupération du gaz.

L'application CO_2 a été étudiée et présentée à titre d'exemple mais la partie thermodynamique nous a montré que ce type de procédé d'absorption en lit fixe pourrait être appliqué à d'autres systèmes de manière avantageuse.

Finalement, les conclusions du travail sont présentées en insistant particulièrement sur les usages potentiels des particules imprégnées, pour de nombreux systèmes liquide-gaz, ouvrant ainsi de nombreuses possibilités pour continuer les travaux de recherche sur le sujet.

Chapitre I Imprégnation de particules poreuses avec un polymère.

Ce chapitre concerne le premier axe de recherche de notre travail c'est-à-dire l'étude détaillée de l'imprégnation de la silice par un liquide. Pour maîtriser la fabrication des particules imprégnées de polymère, il faut passer par la compréhension des phénomènes impliqués dans le processus d'imprégnation d'un solide par un liquide, et en particulier de l'influence des paramètres mis en jeu tels que la viscosité ou la tension superficielle. Nous essaierons d'identifier les variables qui modifient le processus d'imprégnation, et la possibilité ou non d'avoir un remplissage total du volume poreux du solide. Nous chercherons également les limites de l'imprégnation possible et traiterons des techniques dont nous disposons pour quantifier le taux d'imprégnation dans le solide

Dans ce chapitre nous aborderons en premier les théories liées à l'imprégnation et la mouillabilité, les cas idéaux et les déviations pour des situations réelles, ainsi que les comportements des fluides newtoniens et viscoélastiques à l'intérieur des pores. Nous tenterons d'identifier la meilleure façon de faire l'imprégnation de particules qui seront par la suite utilisées en lit fixe pour la séparation d'un gaz. Finalement, nous proposerons une méthode de suivi de l'imprégnation et de caractérisation des particules déjà imprégnées.

Une dernière partie est dédiée à l'analyse des particules imprégnées par une méthode innovante, basée sur la rhéologie des poudres, développée dans notre laboratoire, méthode très sensible aux changements de surface des particules. Cette méthode permet de décrire de façon précise l'état d'une particule imprégnée, mais également d'en comprendre la dynamique d'imprégnation.

I.1 Aspects fondamentaux de l'imprégnation

L'étude détaillée de l'imprégnation d'une matrice poreuse par un liquide commence par l'étude de l'influence de trois paramètres : la viscosité, la tension superficielle et l'angle de contact. Nous avons en particulier cherché dans cette étude les limites de faisabilité du processus d'imprégnation en fonction de ces variables principales et la manière dont elles influencent une dynamique d'imprégnation.

I.1.1 Variables clés dans le processus d'imprégnation d'un solide poreux par un liquide.

I.1.1.1 Viscosité

La viscosité caractérise « l'aptitude » d'un fluide à s'écouler [Wolff 1982]. Plus grande est la viscosité, plus grande sera la résistance à l'écoulement. Lorsqu'un liquide pénètre un solide poreux, la viscosité est le paramètre qui sert de frein à cette pénétration.

L'écoulement de cisaillement simple est celui où le fluide est « enfermé » entre deux plans parallèles infinis (Figure I-1) ; l'un des plans (par exemple le plan inférieur) est immobile, l'autre se déplace à vitesse uniforme v_y sous l'action d'une force tangentielle F_y.

Si la force motrice agissant sur un élément d'aire $dA = dx \times dy$ est égale à la force de frottement visqueux, on obtient la loi de Newton :

$$\frac{dF_y}{dA} = \eta \frac{dv_y}{dz} \qquad \textbf{(1-1)}$$

soit

$$\tau = \eta\dot{\gamma} \qquad \textbf{(1-2)}$$

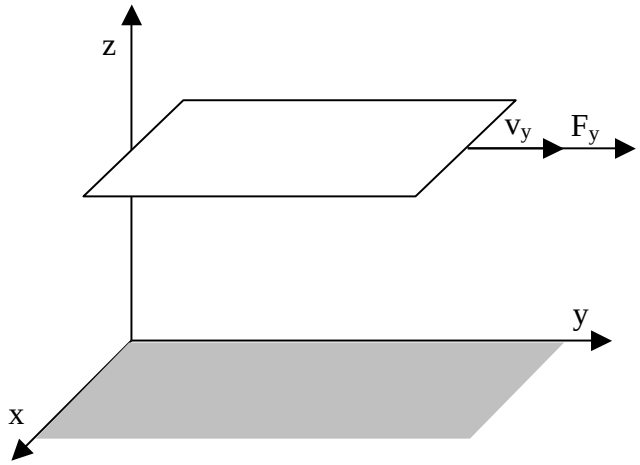


Figure I-1 plans parallèles

L'expression ainsi obtenue relie la contrainte de cisaillement $\tau = dF_y /dA$ au gradient de vitesse $\dot{\gamma} = dv_y /dz$, appelé aussi vitesse de cisaillement, et à la viscosité dynamique η (le plus souvent appelée simplement viscosité). La relation (1-1) sert à définir la viscosité, mais elle n'est valable que si l'écoulement est laminaire, c'est-à-dire si les couches fluides glissent effectivement les unes sur les autres.

Les fluides vérifiant l'équation (1-1) et pour lesquels η est indépendante de $\dot{\gamma}$ (et donc de τ) sont appelés fluides newtoniens, par exemple les liquides purs micro-moléculaires (eau, solvants, glycerol, etc.). Pour les autres fluides, dits non-newtoniens, l'équation (1-1) définit une viscosité de cisaillement apparente.

La température se trouve parmi les paramètres dont la viscosité des fluides dépend fortement : une augmentation de la température cause la diminution de la viscosité et *vice-versa*. Une des expressions utilisées pour décrire cette variation est celle d'Andrade [Andrade 1934] :

$$\log_{10} \eta = A + B/T \qquad \textbf{(1-3)}$$

où T est la température en °K et A et B sont des constantes du liquide. Dans la pratique, normalement A croît avec la diminution de B [Viswanath 1989].

La viscosité est également fonction de la nature chimique du fluide, de la concentration en soluté dans le cas des solutions, ou de la fraction de l'une des phases dans le cas des fluides diphasiques (suspensions, émulsions). La viscosité des liquides croît faiblement avec la pression ; cette variation est souvent négligeable ou négligée. Pour des polymères, la viscosité augmente avec la masse molaire.

La viscosité peut aussi varier en fonction du temps, combiné avec la contrainte de cisaillement. On distingue donc les liquides **thixotropes** dont, à contrainte de cisaillement constante, la viscosité décroît lorsque la durée du cisaillement augmente, et les liquides antithixotropes pour lesquels la viscosité croît avec la durée du cisaillement [Barnes 2000].

L'étude de la variation de la viscosité en fonction de la contrainte de cisaillement permet un classement des fluides d'après leur comportement rhéologique de la façon suivante :

a) Fluides newtoniens

Les fluides newtoniens sont caractérisés par une droite de pente $1/\eta$ dans les diagrammes $\dot{\gamma} = f(\tau)$ ou de pente unité en $\log \tau = f(\lg \dot{\gamma})$, c'est-à-dire que la viscosité de ce type de fluides ne change pas avec la contrainte ou la vitesse de cisaillement.

b) Fluides non-newtoniens

Du point de vue de la contrainte de cisaillement, on peut trouver les fluides rhéofluidifiants dont la viscosité diminue avec τ, les rhéoépaississants pour lesquels leur viscosité apparente augmente avec τ et les fluides plastiques caractérisés par une contrainte de cisaillement seuil τ_c au-dessous de laquelle l'écoulement est impossible. Les types de fluides non-newtoniens peuvent être élargis si l'on ajoute les non-newtoniens dépendants du temps (avec hystérèse) et les fluides viscoélastiques qui possèdent à la fois des propriétés visqueuses et élastiques.

I.1.1.2 Tension superficielle

L'environnement des molécules à l'interface qui sépare deux phases est différent de l'environnement des molécules situées dans le cœur de chacune des phases. Si l'on sépare ou fracture l'une de ces phases, on doit fournir au moins l'énergie correspondante au fait que l'on sépare deux plans d'atomes le long de la fracture. Cette énergie est appelée **tension interfaciale** *(γ)* et elle peut être décrite comme l'enthalpie libre de surface par unité de surface:

$$G^A = \gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P,n_i} \qquad \textbf{(1-4)}$$

Quand une des phases est un gaz, on parle de **tension superficielle** qui peut se décrire comme la force de traction agissant sur un élément de surface situé dans un plan tangent à celle-ci et qui s'oppose à sa dilatation. Elle est équivalente au rapport d'une force à une longueur [Corriou 1985] [Le Neindre 1993].

Si l'on considère une goutte sphérique ou une bulle de savon de rayon *r*, l'énergie totale de la surface est :

$$E = 4\pi \cdot r^2 \gamma \qquad \textbf{(1-5)}$$

On va noter P_{int} et P_{ext} les pressions interne et externe respectivement et on va exprimer le travail réversible selon :

$$W = -P\, dV \qquad \textbf{(1-6)}$$

Si le rayon diminue *dr*, la variation d'énergie de surface est :

$$dE = \gamma(8\pi \cdot rdr) \quad \textbf{(1-7)}$$

Cette variation d'énergie est équilibrée par le travail des forces de pression :

$$dW = \Delta P dV = (P_{\text{int}} - P_{ext})(4\pi r^2 \mathrm{d}r) \quad \textbf{(1-8)}$$

d'où l'égalité :

$$\gamma(8\pi r dr) = (P_{\text{int}} - P_{ext})(4\pi r^2 dr) \quad \textbf{(1-9)}$$

$$P_{\text{int}} - P_{ext} = \frac{2\gamma}{r} \quad \textbf{(1-10)}$$

Cette expression (1-10) est la **loi de Laplace** pour une interface sphérique. Plus une goutte est petite ou plus la tension superficielle γ est élevée, et plus une différence de pression importante de part et d'autre de la surface courbe peut être maintenue.

La loi de Laplace se généralise à une surface quelconque car une courbure est associée à chacun de ses points :

$$\Delta P = \gamma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \quad \textbf{(1-11)}$$

La différence de pression de part et d'autre d'un point d'une interface est donc égale au produit de la tension de cette interface par sa courbure en ce point, par exemple, pour une goutte coincée dans un pore (Figure I-2), où r_1 et r_2 sont les rayons des courbures de l'interface de chaque coté de la goutte.



Figure I-2

Longueur capillaire

L'épaisseur d'une goutte étalée, en mouillage partiel, résulte d'un compromis entre la gravité, qui cherche à amincir la goutte, et les forces de tension, qui s'opposent à l'étalement. La relation entre ces deux forces est donnée par la longueur capillaire :

$$k^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad \textbf{(1-12)}$$

où γ est la tension superficielle ρ la masse volumique du liquide et g l'accélération de gravité.

La longueur capillaire fixe l'échelle sous laquelle les forces capillaires sont dominantes par rapport aux forces de gravité, c'est à dire que tous les phénomènes qui se produisent à une échelle inférieure à k^{-1} sont dominés par les forces de surface.

I.1.1.3 Mouillabilité

Pour comprendre la courbure de l'interface, il est essentiel d'observer que l'endroit où les trois phases solide, liquide et vapeur (ou air) sont en présence (Figure I-3) est caractérisé par un angle de contact θ_{23} qui peut varier entre 0 et 180° et dont la valeur dépend des propriétés des phases.

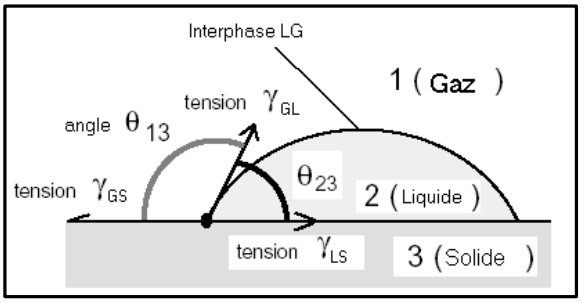


Figure I-3 Schéma d'une goutte sur une surface plane et lisse.

Pour établir ce que vaut l'angle de contact, regardons la ligne de contact où se rencontrent les trois phases liquide, solide et vapeur. A ce point, chaque tension agit de manière à réduire la surface de l'interface correspondante. À l'équilibre, les projections de ces trois forces sur le solide (Figure I-3) s'annulent, ce qui conduit à la **relation de Young :**

$$\gamma_{GS} = \gamma_{LS} + \gamma_{GL} \cdot \cos\theta_{23} \qquad \textbf{(1-13)}$$

où θ_{23} est l'angle de contact entre le liquide et le solide et représente une mesure de la mouillabilité. Dorénavant, l'angle de contact solide liquide θ_{23} et la tension superficielle γ_{GL} seront notés θ et γ respectivement

Trois types de mouillage peuvent être identifiés (Figure I-4):

1) Adhésion
2) Immersion
3) Étalement (mouillage total)

qui diffèrent par l'énergie requise vis-à-vis des énergies interfaciales créés et détruites [Osterhof 1930] [Harkins 1930] [Heertjes 1967, 1969/1970].

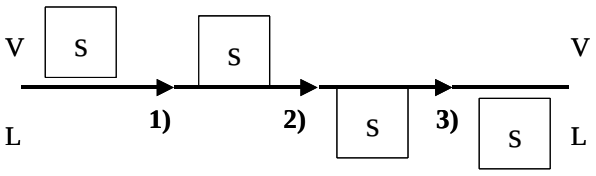


Figure I-4 étapes de l'immersion d'un cube solide dans un liquide [Heertjes 1969/1970]

Les changements d'énergie libre de surface au cours de ces processus peuvent être décrits de la manière suivante : quand un solide plat, de base $a \times b$, placé de façon parallèle à un liquide, est mis en contact avec ce dernier (Figure I-5 A) nous avons un cas de mouillage d'adhésion. Dans ce cas les surfaces $a \times b$ solide-gaz et $a \times b$ liquide-gaz disparaissent et la surface $a \times b$ liquide-solide est créée. La diminution de l'énergie libre ou le **travail d'adhésion** W_A est donc donné par :

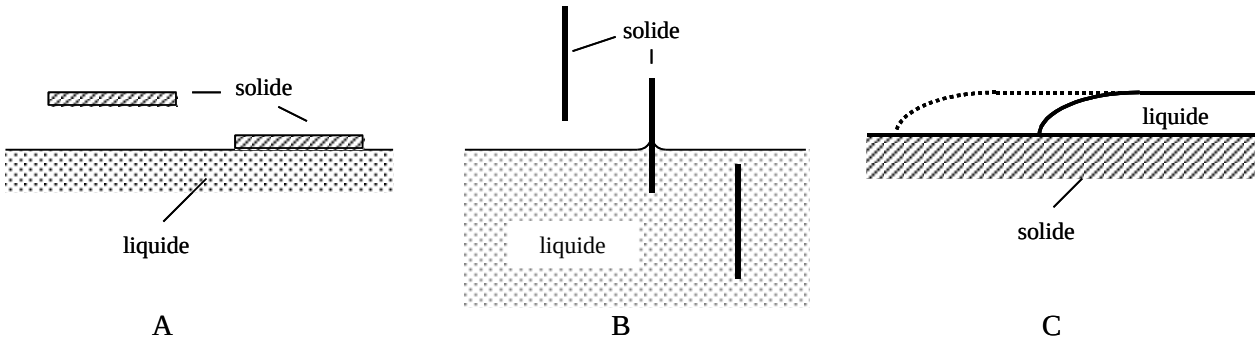


Figure I-5 Types de mouillages. (A) Adhésion, (B) immersion et (C) étalement.

$$W_A = \gamma_{GS} - \gamma_{LS} + \gamma_{GL} \quad \textbf{(1-14)}$$

soit

$$W_A = \gamma_{GL} (\cos\theta + 1) \quad \textbf{(1-15)}$$

Si le même solide plat est immergé dans le liquide, toute la surface gaz-solide disparaît et elle est substituée par une surface liquide-solide (Figure I-5 B) ; la surface gaz-liquide ne change pas, donc, le changement d'énergie libre ou le **travail d'immersion** s'exprime selon :

$$W_I = \gamma_{GS} - \gamma_{LS} \quad \textbf{(1-16)}$$

soit

$$W_I = \gamma_{GL} \cos\theta \quad \textbf{(1-17)}$$

Si une goutte d'eau s'étale sur une surface plate (Figure I-5 C), une certaine surface de contact gaz-solide va disparaître et des surfaces liquide-solide et gaz-liquide vont se former, alors le **travail d'étalement** sera :

$$W_E = \gamma_{GS} - \gamma_{LS} - \gamma_{GL} \quad \textbf{(1-18)}$$

soit

$$W_E = \gamma_{GL} (\cos\theta - 1) \quad \textbf{(1-19)}$$

La condition thermodynamique pour que le solide soit mouillé spontanément est $W > 0$ [Heertjes 1967] [Heertjes 1969/1970] [Ayala 1987] alors

$$W_A > 0 \text{ si } \theta < 180° \quad \textbf{(1-20)}$$

$$W_I > 0 \text{ si } \theta < 90° \quad \textbf{(1-21)}$$

$$W_E = 0 \text{ si } \theta = 0° \quad \textbf{(1-22)}$$

Le mouillage d'adhésion nécessite une valeur du $\cos\theta > -1$, c'est-à-dire qu'il est toujours possible sauf pour $\theta = 180°$. Le mouillage d'immersion est spontané si l'angle de contact est inférieur à 90°. La condition pour qu'il y ait étalement est $\cos\theta > 1$, donc ce type de mouillage n'est jamais possible spontanément.

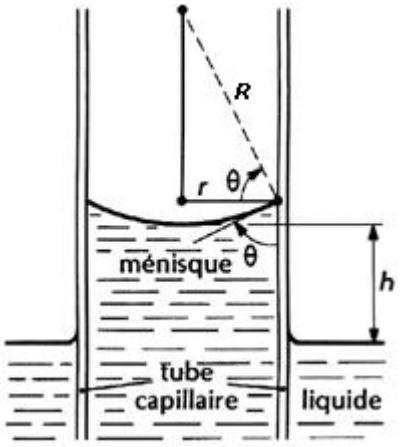


Figure I-6 Liquide à l'intérieur d'un capillaire [Le Neindre 1993]

Si un petit tube de rayon *r* est mis en contact avec un liquide mouillant, celui-ci va s'élever dans le tube (Figure I-6). Ce phénomène a lieu si le tube sec a une énergie de surface γ_{GS} supérieure à celle du tube mouillé γ_{LS}, c'est-à-dire que d'un point de vue énergétique le système est enclin à remplacer du sec par du mouillé. La condition ($\gamma_{GS} > \gamma_{LS}$) est équivalente d'après la relation de Young à la condition que $\theta < 90°$. Si $\theta > 90°$, comme dans le cas pour du mercure dans un tube de verre, le liquide descend dans le tube. Le critère pour qu'un solide soit imprégné est donc : $\theta < 90°$.

La montée capillaire se produit jusqu'à ce que la force capillaire équilibre le poids de la colonne. À l'équilibre, ce poids *W* est égal à la force capillaire totale, c'est-à-dire au produit de la tension superficielle γ par la circonférence de la section du tube et par *cos* θ :

$$W = \pi \cdot r^2 h \cdot \rho \cdot g = 2\pi \cdot r \cdot \gamma \cos\theta \qquad \textbf{(1-23)}$$

avec *g* l'accélération de gravité, ρ la masse volumique du liquide et *r* le rayon du capillaire.

À l'équilibre et en utilisant la relation de Young, la loi ou hauteur de Jurin est obtenue :

$$h = \frac{2k^{-2}}{r}\cos\theta \qquad \textbf{(1-24)}$$

cette expression donne la hauteur à laquelle un liquide monte dans un tube capillaire et elle est valable pour des rayons petits devant la longueur capillaire ($r << k^{-1}$)[Quéré 2003].

I.1.2 Dynamique de l'imprégnation

Certaines variables comme la tension superficielle peuvent être mesurées la plupart du temps de façon simple et précise. Pourtant, d'autres variables comme l'angle de contact pour un solide poreux sont beaucoup plus compliquées à déterminer que pour un solide plat parce qu'il ne peut pas être mesuré par simple observation (Figure I-3). Pour cette raison, l'angle de contact doit être déterminé par une méthode indirecte où le liquide pénètre dans une matrice poreuse. Par exemple, la méthode de Washburn [Washburn 1921] qui mesure la vitesse de pénétration du liquide dans un solide poreux ou la méthode de Bartell [Bartell 1933] qui mesure la pression qui doit être exercée sur l'interface gaz-liquide pour que le liquide ne pénètre plus [Heertjes 1967].

Dans ce contexte Washburn [Washburn 1921] relie les deux paramètres fondamentaux qui conditionnent la **dynamique de l'imprégnation**, c'est-à-dire la viscosité du fluide et les forces capillaires, au temps d'infiltration.

$$h^2(t) = \frac{\gamma \cos\theta}{2\eta} rt \qquad \text{Équation de Washburn} \qquad \textbf{(1-25)}$$

h correspond à la hauteur de la colonne de liquide, γ est la tension superficielle, η est la viscosité (dynamique) du fluide et t est le temps. Cette loi est valable tant que le poids de la colonne de liquide est négligeable, c'est-à-dire tant que h est petit devant la hauteur de Jurin ($h << h_{Jurin}$) équation (2-23) [Quéré 2003].

La vitesse du fluide résulte alors d'un équilibre entre force motrice et friction visqueuse. Le cas le plus courant est celui où la friction visqueuse domine la capillarité car les ordres de grandeur des variations de la viscosité sont beaucoup plus grands que ceux de la tension superficielle. Par exemple, à 20°C un liquide non polaire comme le PDMS a une tension interfaciale de 21,1 mN/m alors qu'un liquide polaire comme de l'eau a une tension de 72,75 mN/m. Par contre, la viscosité du PDMS peut varier avec sa masse molaire de cinq ou six ordres de grandeur.

Pourtant, la méthode de Washburn pose quelques difficultés dues en grande partie à l'instabilité de l'ensemble des particules à être imprégnées. A partir de cette équation plusieurs auteurs ont tenté de mieux relier le temps d'imprégnation à d'autres paramètres comme la viscosité et la tension superficielle, pour décrire la dynamique d'imprégnation de façon plus précise. La plupart d'entre eux ont effectué des expériences en colonnes remplies de particules et en utilisant les techniques hauteur-temps ou poids-temps (Figure I-7 et I-8). Ils ont trouvé des influences additionnelles vis-à-vis de la viscosité [Heertjes 1967] [Ishakoglu 2005] [Van Brakel 1977a,b,c] [Labajos-Broncano 2001, 2002, 2003] surtout dues à la rupture et le réarrangement des microstructures dans la poudre. Une des méthodes d'analyse consiste à mettre en contact une colonne, remplie du solide à étudier, avec un liquide et suivre la hauteur du front de liquide en fonction du temps. L'autre méthode se base sur le suivi du poids de la colonne remplie du solide et mise en contact avec le liquide, en fonction du temps.

Van Brakel *et al.* [Van Brakel 1977a,b,c] observent deux phénomènes différents pour des systèmes solide-liquide différents. Ils décrivent donc quatre types de comportement dépendant de la présence ou non du gradient de saturation et de la linéarité ou non de la relation entre h^2 et t. Leurs explications sont souvent liées, parmi d'autres facteurs, à la diminution de l'angle de contact avec la montée du liquide, et à l'existence d'une valeur critique de θ au dessous de laquelle le liquide se comporte comme si θ était proche de zéro et des gradients de saturation sont créées.

Dans le cas d'un lit de particules (Figure I-7 et I-8), par exemple, Popovich et al. [Popovich 1999] ont observé que la cinétique d'infiltration montre une sensibilité vis-à-vis de la viscosité du fluide différente de celle prédite par l'équation de Washburn, due à la rupture et au réarrangement du gâteau de particules poreuses. Il faut rappeler que quand un liquide mouillant est coincé entre deux solides il est en dépression (loi de Laplace), ce qui engendre une attraction entre ces solides qui peut les faire bouger. Pour des liquides de faible viscosité le fluide peut répondre aux forces de capillarité sans aucun empêchement, mais pour de hautes viscosités la résistance du fluide à l'écoulement est une opportunité pour les particules de bouger en réponse aux forces capillaires.

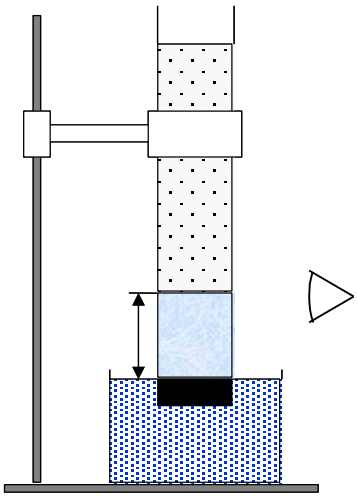


Figure I-7 Technique hauteur-temps [Popovich 1999].

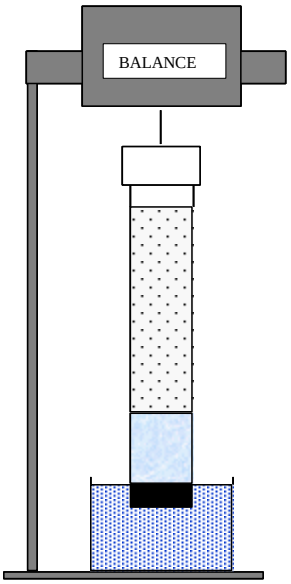


Figure I-8 Technique Poids – Temps [Popovich 1999].

Selon Blake *et al.* [Blake 2004] l'angle de contact au moment de la pénétration d'un liquide dans un pore est fonction de la vitesse, c'est-à-dire qu'il existe une relation entre l'angle dynamique de contact θ_t et d*h*/d*t*. Ils ajoutent une modification à l'équation de Washburn pour rendre compte des effets dynamiques de l'angle de contact et le résultat est l'équation suivante :

$$\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}t} = 2K^0\lambda \sinh\left[\frac{\gamma(\cos\theta^0 - \cos\theta_t)\lambda^2}{2k_{\mathrm{B}}T}\right] \qquad \textbf{(1-26)}$$

où k_B est la constant de Boltzmann, T la température, θ^0 est l'angle de contact à l'équilibre et θ_t est l'angle de contact dynamique, K^0 est la fréquence de déplacement moléculaire à l'équilibre, et λ est la longueur moyenne du déplacement moléculaire.

L'équation qui relie la distance parcourue et le temps, où les forces capillaires et l'angle de contact sont fonction de la vitesse, s'exprime selon :

$$\frac{2}{r}\gamma\left[\cos\theta^0 - \frac{\xi}{\gamma}\left(\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}t}\right)\right] = \frac{8}{r^2}\eta h\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}t} \qquad \textbf{(1-27)}$$

où ξ est le coefficient de friction de la ligne de mouillage :

$$\xi = \frac{nk_BT}{K^0\lambda} \qquad \textbf{(1-28)}$$

n est le nombre de sites d'adsorption pour unité de surface [Martic 2005].

Tous ces exemples nous montrent comment les différents paramètres peuvent influencer d'une façon ou d'une autre la dynamique d'imprégnation. Or, jusqu'à maintenant nous avons traité l'infiltration d'un liquide dans un solide poreux ou plutôt dans un lit de particules où le liquide pénètre autant les porosités intérieures des particules que les extérieures, ce qui nous permet d'accéder à la dynamique d'imprégnation d'un lit et non pas d'une particule poreuse à proprement parler. Nous traiterons ainsi dans la suite de l'imprégnation d'une particule poreuse.

I.1.2.1 Imprégnation d'une particule poreuse

Nous savons déjà que si l'angle de contact entre le liquide est le solide est plus grand que 90° nous pouvons considérer que le liquide va pénétrer de façon spontanée dans les pores. Bohin *et al*. [Bohin 1994 , 1995, 1996] ont étudié l'infiltration de solides poreux par des fluides newtoniens. Le solide étant poreux, le liquide peut s'infiltrer à l'intérieur. De la même manière que Washburn, Bohin *et al.* [Bohin 1994] proposent à partir de l'équation de Blake-Kozeny une équation où la force capillaire et la viscosité sont respectivement le moteur et le frein de l'infiltration.

L'équation de Blake-Kozeny permet de calculer la vitesse d'avancée de l'interface fluide/air dans un milieu de porosité ε. À partir de cette équation, une loi générale d'imprégnation est obtenue qui relie la profondeur infiltrée par un fluide dans un agglomérat (Figure I-9) au temps de séjour de cet agglomérat dans le fluide (équation 1-29). Le développement est expliqué en détail dans l'annexe I.

$$2(R/a)^3 - 3(R/a)^2 + 1 = \frac{36D_p\varepsilon^2\gamma\cos(\theta)}{150\eta a^2(1-\varepsilon)}t \qquad \textbf{(1-29)}$$

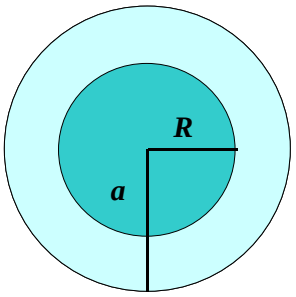


Figure I-9 Schéma de la pénétration d'un liquide dans un agglomérat.

a est le rayon initial de l'agglomérat, *R* le rayon non infiltré de l'agglomérat, D_p le diamètre des particules sphériques élémentaires qui forment l'agglomérat, γ la tension superficielle, θ angle de contact et η la viscosité du fluide.

Cette théorie comporte certaines hypothèses :

-. Le fluide pénétrant est newtonien et incompressible.
-. L'écoulement est laminaire.
-. La taille des molécules pénétrantes est inférieure à celle des porosités.
-. Il n'y a pas de compression d'air par le fluide entrant dans les pores (porosité interconnectée)

Si $X = (R_{(t)} / a)^2$, cette loi s'exprime sous la forme d'une fonction *F(X)*:

$$F(X) = -3X + 2X^{3/2} + 1 = \Gamma t \text{, où } \quad \Gamma = t_{\max}^{-1} \qquad \textbf{(1-30)}$$

avec *a* le rayon initial et $R_{(t)}$ le rayon non infiltré de l'agglomérat, en fonction du temps *t* (Figure I-10). La pente de la fonction F(X) (Figure I-11) est donnée par :

$$\Gamma = t_{\max}^{-1} = \left(\frac{150\eta_0 a^2 (1-\varepsilon)}{36 D_p \varepsilon^2 \gamma_{lv} \cos\theta} \right)^{-1} \qquad \textbf{(1-31)}$$

Ainsi, le temps total d'infiltration d'une sphère poreuse est fonction de ses caractéristiques intrinsèques (porosité ε, rayon *a*, diamètre des particules élémentaires constituant l'agglomérat D_p) mais aussi des propriétés du fluide (viscosité η_0 et tension superficielle γ).

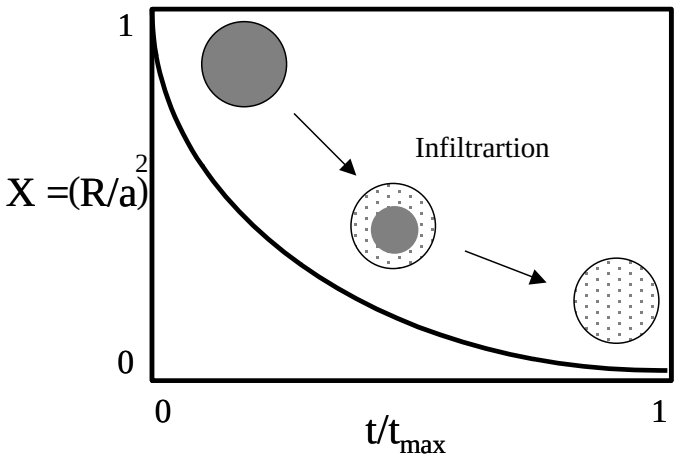


Figure I-10 Infiltration du liquide en fonction du temps.

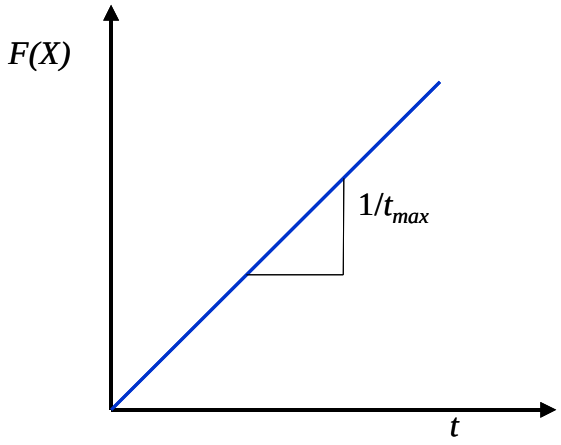


Figure I-11 Selon l'équation de Bohin le paramètre *F(X)* en fonction du temps donne une droite croissante dont la pente représente l'inverse du temps maximal de pénétration du liquide.

Si nous n'avons pas la taille des particules élémentaires qui constituent l'agglomérat, mais plutôt la taille de pores moyenne nous remplaçons le diamètre D_p par un rayon hydraulique. Nous réécrivons donc l'équation en fonction du rayon hydraulique de façon à l'utiliser comme équivalent au rayon moyen des pores.

$$R_h = \frac{\text{Volume disponible pour l'écoulement}}{\text{Surface totale mouillée}} = \frac{\dfrac{\text{Volume de vide}}{\text{volume du solide poreux}}}{\dfrac{\text{surface totale mouillée}}{\text{volume du solide poreux}}} = \frac{\varepsilon}{a_v} \qquad \textbf{(1-32)}$$

avec ε comme la porosité de l'agglomérat et a_v l'aire mouillée par unité de volume poreux.

$$a_v = a_s(1-\varepsilon) \qquad \textbf{(1-33)}$$

avec a_s la surface spécifique (surface totale de l'agglomérat par unité de volume). La relation entre a_s et le diamètre des particules qui forment l'agglomérat est :

$$D_p = 6/a_s \qquad \textbf{(1-34)}$$

et

$$R_h = \varepsilon D_p / 6(1-\varepsilon) \qquad \textbf{(1-35)}$$

l'équation (1-29) devient alors

$$2\left(\frac{R}{a}\right)^3 - 3\left(\frac{R}{a}\right)^2 + 1 = \frac{36R_h\varepsilon\cdot\gamma_{LV}\cos\theta}{25\eta\cdot a^2}\times t \qquad \textbf{(1-36)}$$

où le rayon hydraulique R_h représente le rayon de pores.

La technique expérimentale de Bohin et al. [Bohin 1994], a consisté à étudier par microscopie optique l'infiltration du PDMS de faible viscosité dans des agglomérats de silice. Les résultats confirment la théorie.

I.1.2.2 Imprégnation avec des élastomères et polymères très visqueux.

Toutes les lois présentées jusqu'ici s'appliquent aux liquides newtoniens. Il faut donc s'attendre à des changements lorsque l'on travaille avec des fluides complexes. Collin [Collin 2004] en travaillant sur des amas de silice avec des élastomères (PDMS et PIB) ont trouvé que pour des molécules à masse molaire importante, l'infiltration ne suivait pas la relation de Bohin. Ils ont reporté trois temps caractéristiques (Figure I-12) :

-. Un temps de retard avant le début de l'infiltration
-. Un temps d'infiltration qui correspond au temps que prend le liquide pour entrer dans les pores. Il suit la loi de Bohin et correspond presque au temps maximal de l'équation de Bohin.
-. Un temps de fin d'infiltration qui correspond à la fin de l'infiltration où la pénétration du liquide ralentit.

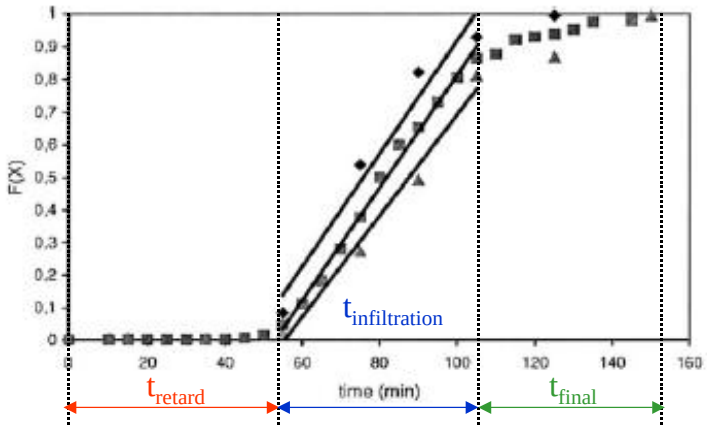


Figure I-12 Temps caractéristiques de la pénétration de polymère dans un amas de silice [Collin 2004]

Ils suggèrent que le temps retard pourrait s'expliquer par la présence de chaînes de polymère à la surface de l'amas. Un minimum de ces chaînes doit avoir diffusé à l'entrée d'un pore pour qu'un ménisque de fluide soit formé et que la pression capillaire et donc l'infiltration puisse faire pénétrer le liquide normalement.

En augmentant la viscosité des polymères utilisés, Colin mette en évidence un comportement particulier lié au rapport de taille molécule/pore. Si l'on fait varier le terme t_{max}/a^2 en fonction de la viscosité η_0 du polymère en gardant toute autre variable constante, le résultat attendu est une droite. Pour de faibles viscosités on obtient bien une droite qui passe par l'origine. Pourtant, une fois dépassée une certaine valeur de viscosité, et donc de taille de molécule, la valeur de t_{max}/a^2 s'éloigne de la valeur théorique (Figure I-13). On peut voir sur cette figure que la valeur de t_{max}/a^2 pour une forte viscosité correspond en théorie à celle d'une viscosité plus faible. Ce qui veut dire que les molécules qui rentrent dans les pores sont les plus petites et que leur viscosité est surestimée.

$$\frac{t_{max}}{a^2} = \frac{150(1-\varepsilon)}{36 D_p \varepsilon^2 \gamma_{lv} \cos\theta} \times \eta_0 \qquad \textbf{(1-37)}$$

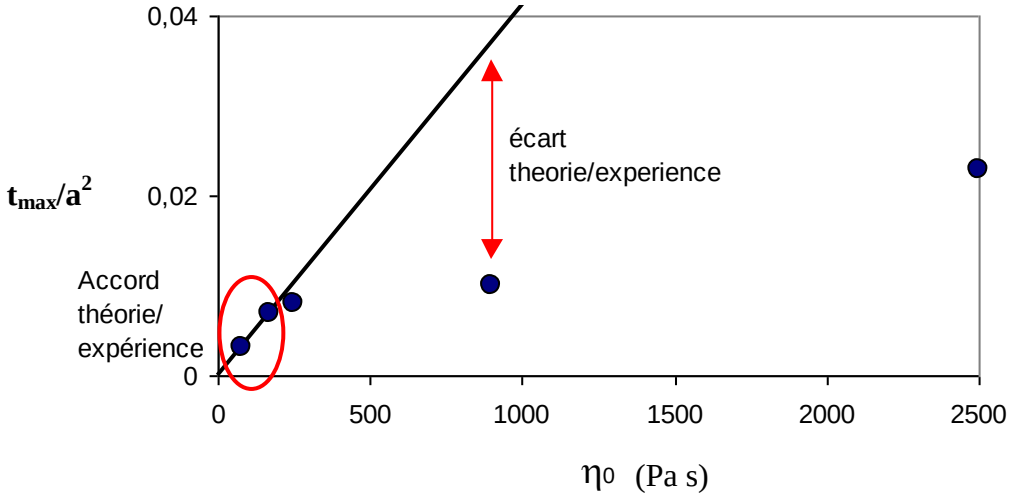


Figure I-13 t_{max}/a^2 en fonction de la viscosité du PDMS [Collin 2004]

Si nous considérons qu'un liquide peut rentrer sans problème dans un solide poreux, c'est-à-dire que l'angle de contact est supérieur à 90° et que la taille des molécules est assez petite par rapport à la taille des pores, la question suivante peut être posée : une saturation totale du solide poreux est-elle possible?

I.1.3 Limite de saturation en liquide d'un solide poreux.

L'hypothèse fait par Bohin *et al.* dans leur modèle, négligeant l'effet de l'air dans les pores, n'est pas toujours facile à vérifier, d'autant plus que lorsque l'on met en contact les particules avec un liquide, nous voyons des bulles d'air qui s'échappent des billes pendant un certain temps.

Il est connu dans la littérature [Heertjes 1969/1970] [Popovich 1999] que pendant l'imprégnation si de l'air est coincé dans les pores des agrégats, il peut s'échapper lorsque les pores ou capillaires ont des tailles différentes, les plus grandes étant situées le plus près de la surface de l'agrégat. Par contre, si les pores les plus grands sont loin de la surface, le gaz risque de rester dans les pores. L'imprégnation complète d'un agrégat sans laisser de bulles de gaz dans les pores pourrait se réaliser si $\theta = 0$ (mouillage total). *A priori* pour les cas du solide (de la silice) et des liquides employés dans ce travail, on devrait s'attendre à ne pas avoir 100% de saturation car l'angle θ devrait être supérieur à zéro. D'autres facteurs comme la perméabilité relative des fluides mis en jeu ou l'interconnectivité des pores doivent être analysés pour savoir jusqu'à quel point cette saturation peut être atteinte.

I.1.3.1 Perméabilité relative

Si nous mettons en contact un solide poreux avec un liquide mouillant, celui-ci va rentrer dans les pores et va déplacer l'air qu'ils contiennent. Quand deux fluides circulent dans un milieu poreux, ils se déplacent en accord avec la loi de Darcy, qui est la loi de Poiseuille moyennée à plusieurs tubes capillaires différents où v_m est la vitesse moyenne, z la hauteur du lit poreux, ΔP est la perte de charge a travers le lit et η la viscosité [Charpentier 1999] :

$$v_m = \frac{K}{\eta}\frac{\Delta P}{z} \qquad \textbf{(1-38)}$$

Les deux fluides se déplacent suivant leurs perméabilités relatives (*K*), cette perméabilité étant la relation entre la perméabilité du fluide dans le milieu poreux (*k*) et sa perméabilité s'il occupait tout le volume poreux (k^*).

$$K = k/k^* \quad \textbf{(1-39)}$$

Les perméabilités relatives varient avec les quantités de fluides. Un exemple typique d'un système eau-huile dans un milieu poreux où de l'eau est injectée pour faire avancer l'huile est représenté Figure I-14. Au fur et à mesure que la quantité d'eau augmente, on se déplace de gauche à droite sur la figure en augmentant la saturation d'eau (S_E) et sa perméabilité, mais également en diminuant la perméabilité de l'huile. Si nous continuons à injecter de l'eau, la saturation en eau atteindra une saturation critique où la perméabilité de l'huile sera proche de zéro, ce qui provoque la rétention d'une partie de l'huile dans les pores.

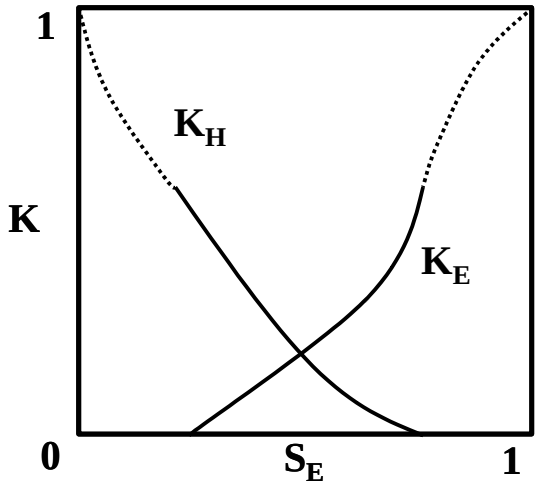


Figure I-14 Schéma des perméabilités relatives d'un système eau-huile.

Mais pourquoi la saturation critique de l'eau n'est elle pas 100% ? C'est précisément à cause des forces capillaires que les gouttes d'huile où les bulles d'air peuvent rester piégées dans les pores lorsque la saturation critique est atteinte. On peut proposer une analogie pour le système air/solution de polymère et s'attendre à un comportement similaire.

La Figure I-15 montre une goutte piégée à un point où existent deux pores parallèles. La phase continue coule et exerce une pression (loi de Poiseuille) proportionnelle à sa vitesse de déplacement. Le ΔP de Laplace peut être conservé à cause des petites tailles des rayons de pores.

La relation entre forces visqueuses et capillaires s'exprime par un nombre adimensionnel : le nombre capillaire

$$Ca = \frac{\eta v}{\gamma} \quad \textbf{(1-40)}$$

où la *v* est la vitesse de déplacement du fluide.

L'équilibre entre la pression de Poiseuille et la pression de Laplace (équation 1-11) peut donc laisser des quantités résiduelles d'un des fluides dans les pores, empêchant 100% de saturation [Salager 2005].

Une façon d'atteindre une saturation complète pourrait être d'effectuer le processus sous vide, ou d'utiliser un liquide non-mouillant (comme le mercure) en lui appliquant une certaine pression (cas de la porosimétrie à mercure).

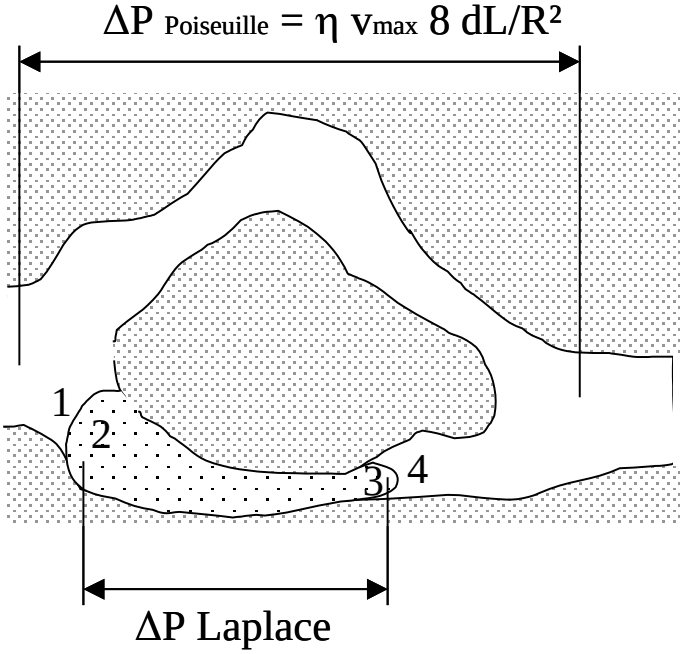


Figure I-15 Schéma d'une goutte piégée dans un pore.

I.1.3.2 Interconnectivité de pores.

La connectivité des pores est une question intéressante. La porosité d'un solide peut se présenter de trois façons différentes : 1) comme un réseau interconnecté de cavités ouvertes à l'extérieur, 2) ouverte de type « cul de sac » qui ne sont pas interconnectés, ou 3) comme des porosités fermées. La différenciation de cette dernière, c'est-à-dire, la différence entre porosité ouverte et fermée se fait de façon relativement simple avec un pycnomètre à gaz, en mesurant la masse volumique du solide broyé et non broyé. Par un simple calcul à partir de ces deux valeurs, la porosité fermée peut être estimée [Castel 1995] [Schuth 2002].

L'interconnectivité des pores par contre est un peu plus complexe à mesurer. Il est cependant essentiel de savoir si les pores d'un solide sont interconnectés, soit pour pouvoir supposer un modèle de dynamique d'imprégnation comme dans notre cas, soit dans d'autres applications comme la catalyse hétérogène où la longueur des pores et leur interconnectivité influencent le transfert de matière.

a) Techniques de mesure de la connectivité

Plusieurs méthodes ont été présentées pour la détermination de la connectivité des pores d'un solide et la taille du réseau de connections entre pores par adsorption-désorption d'azote [Seaton 1991] ou porosimétrie au mercure [Portsmouth 1991], ou encore par les deux techniques couplées [Wall 1981]

a.1) Adsorption désorption de gaz

Mason [Mason 1981] et Hailling [Hailing 1992, 1993] proposent que la connectivité est directement reliée à l'hystérèse dans l'adsorption d'un gaz. La désorption est décrite parfois

comme un processus de percolation et la théorie de la percolation est utilisée pour décrire la connectivité. L'adsorption est fonction de la taille des pores (et donc de la surface) mais la désorption serait fonction de la taille des pores et de leur connectivité. Ils proposent le modèle d'un pore seul avec *c* fenêtres adjacentes. Le nombre *c* de fenêtres ou connectivité va être constant pour un matériau donné et il pourra être déterminé expérimentalement. Leurs résultats expérimentaux valident assez bien leur hypothèse que l'hystérésis est principalement causée par l'interconnectivité et que seulement une relative petite partie est due aux « ink bottle » pores.

a.2) Microscopie électronique

La microscopie électronique peut être utilisée dans quelques cas pour déterminer si les pores sont interconnectés (Figure I-16) [Schuth 2002].

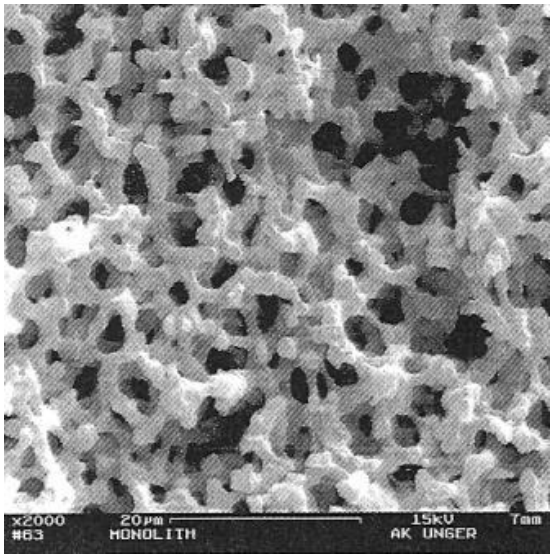


Figure I-16 pores clairement interconnectés [Schuth 2002]

Tanaka et al. [Tanaka 1991a,b] proposent la microscopie électronique à transmission (TEM) en combinaison avec des mesures densitométriques pour visualiser la structure de pores et avoir une représentation tridimensionnelle du réseau de pores.

D'autres proposent simplement la microscopie électronique à balayage (SEM) [Whitney 1998]. La taille de pore doit cependant être assez grande pour voir une différence. Les Figure I-17 et I-18 nous montrent les morphologies des pores d'une résine perfusive et d'une autre non-perfusive.

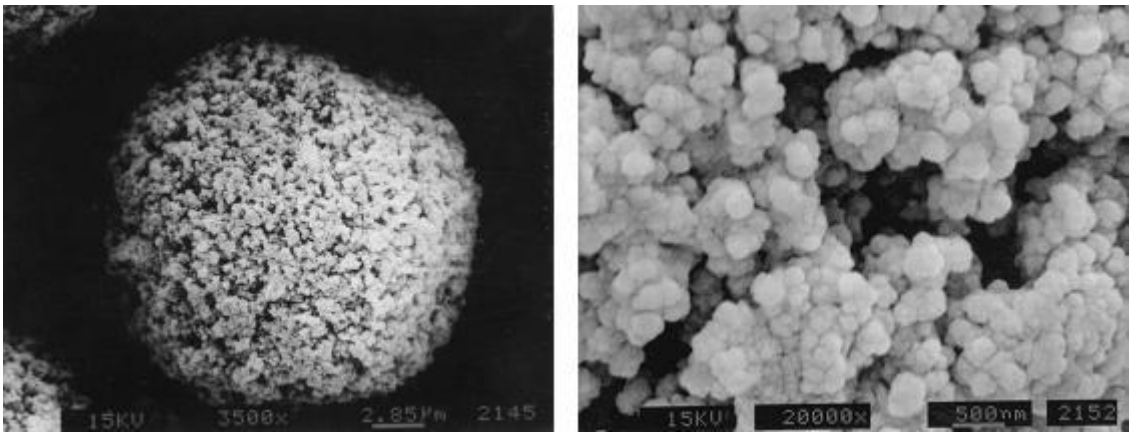


Figure I-17 Résine perfusive [Whitney 1998]

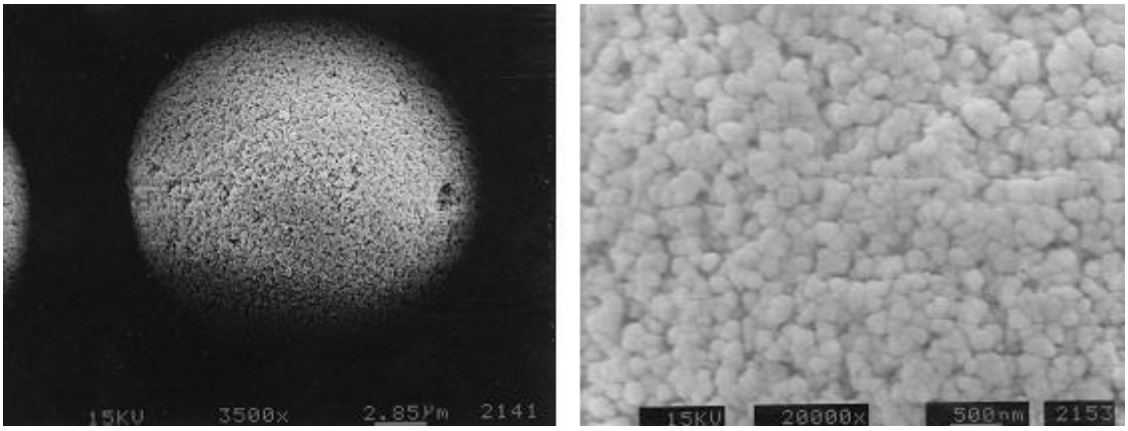


Figure I-18 Résine non-perfusive [Whitney 1998]

a.3) Porosimétrie au mercure et adsorption de gaz

Un grand nombre de méthodes de routine sont employées pour la détermination de la distribution de taille de pores (DTP) des matériaux poreux : porosimétrie au mercure, adsorption–désorption physique de gaz, etc. Ces méthodes peuvent aussi fournir des informations sur la porosité, la taille moyenne des pores, la surface spécifique, etc. Dans ces méthodes, tous les pores sont pris en compte et la discrimination entre les pores complètement ouverts ou interconnectés, et pores fermés d'un côté ou « cul de sac » ne peut être faite.

Pour quelques procédés cependant, seuls les pores complètement ouverts sont utiles et la détermination de la DTP est essentielle. Pour arriver à discriminer les types de porosités le couplage des méthodes comme la porosimétrie au mercure et l'adsorption d'azote est proposé comme une amélioration de la méthode analytique conduisant à mieux connaître la disposition spatiale des pores de différentes tailles [Rigby 2004a]. Ce même couplage entre porosimétrie au mercure et adsorption d'azote est utilisé pour évaluer la « distribution de longueur des pores ». À partir de cette distribution de longueur de pores, la connectivité de pores peut être estimée [Rigby 2004b].

a.4) Permporométrie d'expulsion de liquide (*Liquid expulsion permporometry*)

La distribution de taille de pores ouverts, peut être déterminée si les pores initialement bloqués par un liquide mouillant sont débloqués petit à petit. Ce déblocage est réalisé par une augmentation graduelle de la pression d'un côté du solide pendant que le liquide bloqué est expulsé des pores de taille décroissante. L'augmentation de la pression induit une vidange des

pores via l'expulsion de liquide des plus petits pores jusqu'aux plus grands. La relation obtenue entre le débit de gaz versus la différence de pression appliquée est comparée à celle obtenue avec le solide sec. Cette technique est appelée permporométrie [Solcova 2003].

Cette méthode est, par exemple, utilisée pour tester des membranes [Mietton 1997] [Hernandez 1996] mais aussi en combinaison avec la porosimétrie au mercure pour calculer les quantités de pores ouverts et de pores « cul de sac ». Il faut remarquer que pour l'étude ou la simulation de l'écoulement d'un gaz ou un liquide à l'intérieur d'un solide poreux c'est la distribution de taille de pores ouverts interconnectés qui doit être prise en compte [Solcova 2003, 2006].

Une particule dont la plupart des pores ne sont pas interconnectés (ou sont plutôt fermés d'un côté) doit avoir une très faible perméabilité. Pfeiffer et al. [Pfeiffer 1996] détermine la perméabilité d'une particule en utilisant une cellule de mesure qui teste une seule particule à la fois avec un tube de précision en utilisant un très faible débit d'eau.

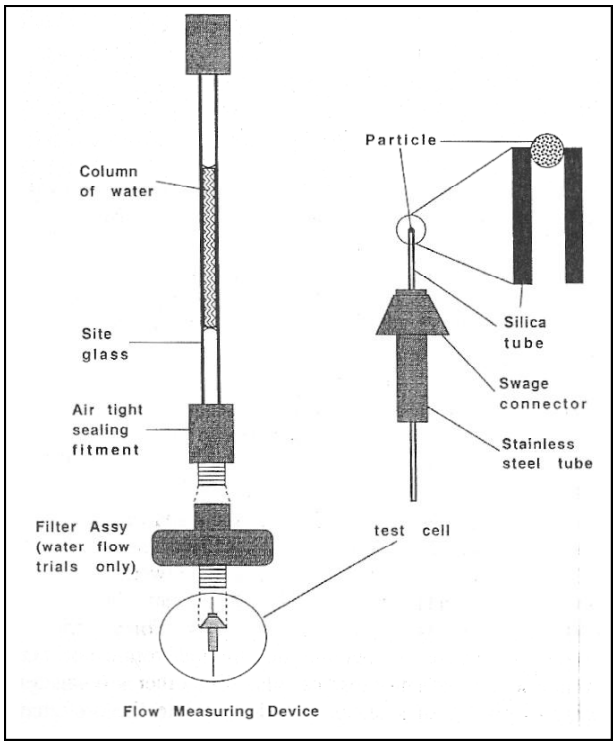


Figure I-19 Schéma d'une cellule de mesure pour une particule poreuse [Pfeiffer 1996]

b) Interconnectivité dans la silice

Le solide utilisé dans ce travail comme matrice poreuse est de la silice. La poudre de silice est constituée de petits grains sphériques de taille inférieure au micron qui forment des agrégats. En théorie la poudre de silice peut être formée simplement de particules séparées de silice, mais quand le diamètre de ces particules est inférieur à 100nm elles s'agrègent spontanément et forment les particules poreuses de silice. La silice précipitée est la silice formée lors qu'il y a agrégation des particules élémentaires de silice en milieu aqueux, qui sont ultérieurement collectés et séchés [Iler 1979].

Le fait que les agrégats-particules ou particules poreuses de silice soient formés par des particules sphériques plus petites suggère que leur porosité puisse être fortement

interconnectée. Par exemple, un schéma d'un pore formé par des particules élémentaires sphériques est proposé Figure I-20. La configuration est ici cubique et donc le nombre de coordination, c'est-à-dire le nombre de particules qui sont en contact avec une particule donnée, est égal à 6 et la porosité est égale à 48%. Dans ce cas, la forme sphérique de particules élémentaires donne une porosité ouverte et interconnectée à l'ensemble.

Pour des plus grandes porosités on devrait s'attendre à des nombres de coordination plus élevés comme le montre la Figure I-21. et donc à plus d'interconnectivité.

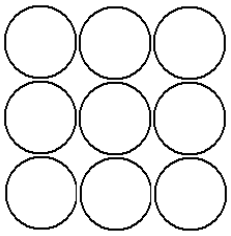


Figure I-20 Schéma d'une configuration cubique de particules sphériques. Nombre de coordination = 6.

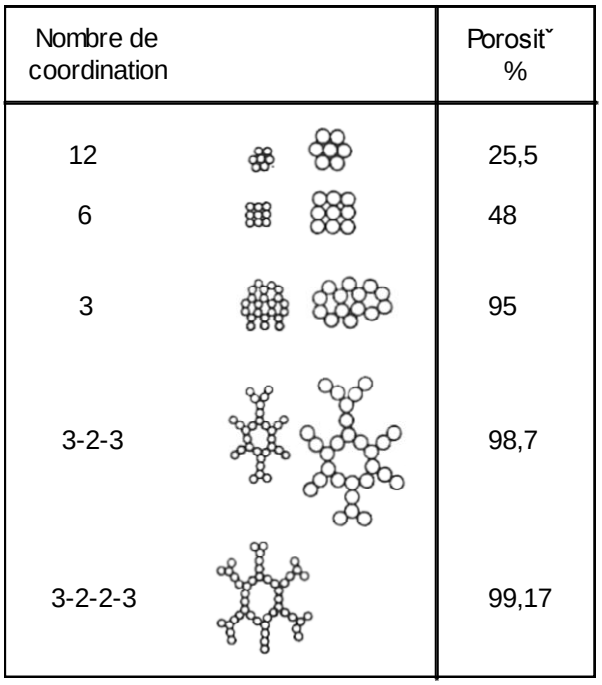


Figure I-21 Différentes configurations et nombres de coordination [Iler 1979]

I.2 Caractérisation du processus d'imprégnation.

Pour tenter de comprendre et décrire le processus d'imprégnation de ces liquides dans les particules de silice et également pouvoir obtenir un produit le plus homogène et reproductible possible, nous avons tenté de caractériser l'imprégnation au moment même où elle se déroule, en couplant rhéologie et des méthodes optiques. Trois techniques ont été employées : l'imprégnation directe dans un rhéomètre pour suivre la viscosité, l'imprégnation dans un microscope pour observer la pénétration de liquide, et l'imprégnation dans un évaporateur rotatif fin d'évaporer le solvant dans lequel le polymère a été dilué préalablement. Ces techniques se sont avérées peu satisfaisantes pour la caractérisation du processus d'imprégnation à cause de leur manque de sensibilité vis-à-vis des phénomènes étudiés,

pourtant elles sont présentées car les résultats nous donnent une idée des ordres de grandeurs de certaines variables, par exemple le temps d'imprégnation, et nous donnent quelques éléments pour mieux choisir une technique de caractérisation adéquate.

I.2.1 Matériels et Méthodes

I.2.1.1 Le solide poreux

L'objectif final de l'imprégnation d'un solide dans ce travail est d'utiliser le produit final comme absorbant en lit fixe, donc *a priori* nous avons besoin que le solide puisse contenir suffisamment de liquide, et que la taille de particule soit adéquate pour être utilisée en colonne. Les critères pour choisir le solide ont donc été un grand volume poreux, l'accessibilité des pores et la taille de particules.

Durant ce travail, nous avons utilisé comme solide pour l'imprégnation, des billes poreuses de silice précipitée (SiO_2) du type Tixosil 38X (Figure I-22) fournies par Rhodia qui représente un bon compromis entre les trois paramètres de choix décrits. La distribution de taille de particule est représentée Figure I-23.

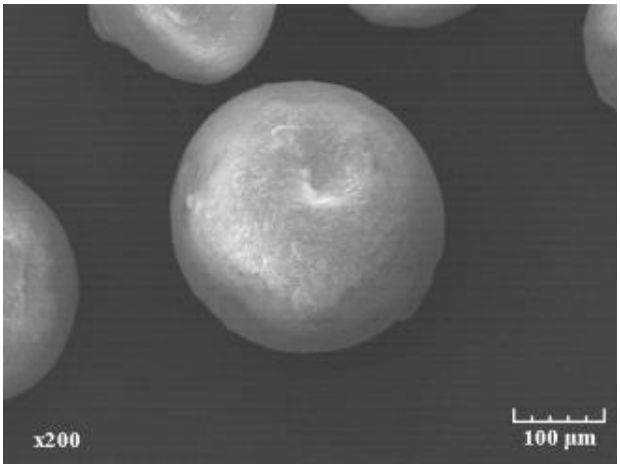


Figure I-22 Tixosil 38X

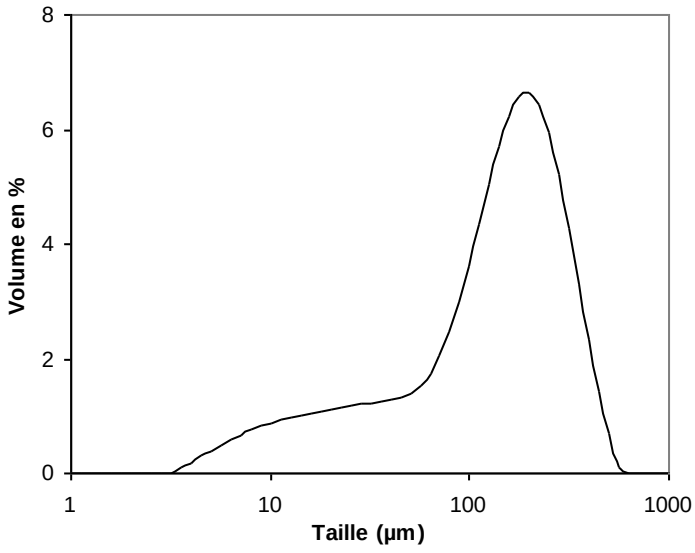


Figure I-23 Distribution de taille des particules de Tixosil 38X

Tableau I-1 Fiche technique du Tixosil 38X

Nom chimique	Dioxyde de silice
Nom générique	Silice amorphe précipitée
Formule chimique	SiO_2
Fournisseur	Rhodia
Masse volumique apparente	0,232 g/ml
Masse volumique de la matrice poreuse (mesurée par pycnométrie à gaz)	2,2 g/ml
Porosité en volume (mesurée par la porosimétrie à mercure)	82%
Porosité fermée (mesurée par pycnométrie à gaz)	0%
Diamètre moyen de particule	274µm

En accord avec ce qui a été expliqué en section I.1.3 sur l'interconnectivité des pores, nous faisons l'hypothèse que le ***Tixosil 38X*** *a un réseau de* ***pores complètement interconnectés*** *dû à l'absence de porosité fermée, à sa haute valeur de porosité (82%) et également au type de mécanisme de formation des particules (silice précipitée) qui fait que la structure, formée par de petites particules élémentaires sphériques, favorise l'existence d'un réseau poreux interconnecté.*

I.2.1.2 Les liquides d'imprégnation

Nous avons voulu tester des liquides de différentes polarités et viscosités, en allant de non polaires jusqu'aux très polaires pour avoir des variations de tension superficielle et de viscosité pour en étudier les effets.

Les choix des liquides d'imprégnation ont été faits sur la base de leur polarité et de leur viscosité, de façon à couvrir une large plage de valeurs. Nous avons donc choisi de travailler avec des PDMS (polydiméthylsiloxane) de différentes masses molaires (un liquide non polaire), des liquides polaires comme le Genosorb (polyéthylène glycol diméthyle éther) et différents types d'amines. Concernant leur utilisation ultérieure en colonne, le Genosorb sera utilisé comme solvant physique des gaz et les amines comme des solvants chimiques. Les propriétés des solvants choisis sont présentées dans les tableaux suivants :

Tableau I-2 Monoéthanolamine (MEA)

Formule chimique :	$H_2NCH_2CH_2OH$
Fournisseur	Huntsman Chemicals
Masse volumique	1,018 g/ml
Masse molaire	61,08 g/mol
Site amine (NH_2) par molécule	1
Mol NH_2 par volume	16,67 mol_{NH2}/lt_{Amine}
Température d'ébullition à 760mmHg	170,5 °C
Tension superficielle à 25°C	48,30 mN/m

Tableau I-3 Jeffamine T-403

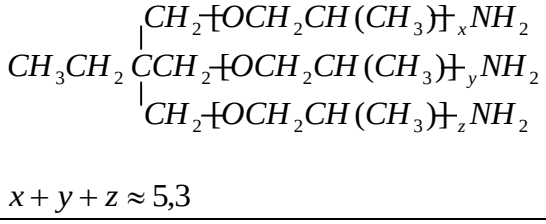
Nom	Polyoxypropylènetriamine
Formule chimique	 $x + y + z \approx 5{,}3$
Fournisseur	Huntsman Chemicals
Masse volumique	0,9812 g/mol
Masse molaire	440 g/mol
Site amine (NH_2) par molécule	3
Mol NH_2 par volume	6,69 mol_{NH2}/lt_{Amine}

Tableau I-4 Jeffamine T-3000

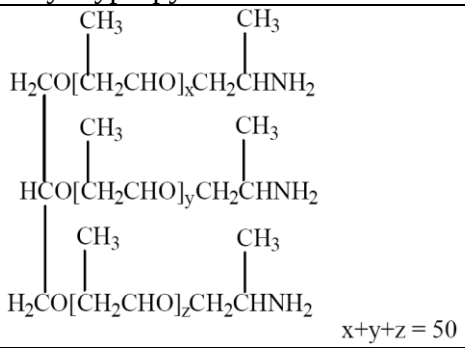
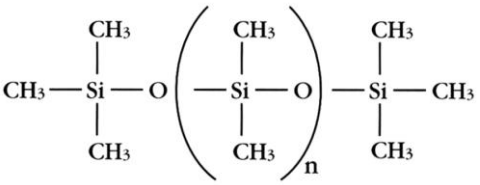
Nom	Polyoxypropylenetriamine
Formule chimique	 x+y+z = 50
Fournisseur	Huntsman Chemicals
Masse volumique	1,04 g/ml
Masse molaire	3000 g mol^{-1}
Site amine (NH_2) par molécule	3
Mol NH_2 par volume	1,04 mol_{NH2}/lt_{Amine}

Tableau I-5 Genosorb 1753

Nom	Polyéthylène glycol diméthyle éther
Formule chimique	$CH_3(OCH_2CH_2)_nOCH_3$ n = 3 – 8
Fournisseur	Hoechst-Clariant
Masse molaire	280 g mol^{-1}
Masse volumique à 20°C	1020 Kg m-3
Solubilité du CO_2 à 25°C	3,1 $Ncm^3\ g^{-1}\ bar^{-1}$
Tension superficielle à 80°C	28,19 mN/m

Tableau I-6 PDMS V50, PDMS V350, PDMS V100000

Nom	Polydimethylsiloxane
Formule Chimique	
Fournisseur	Rhodia
Viscosité à 25°C	50mPa.s, 350mPa.s, 100000mPa.s respectivement
Tension superficielle	20,8 ; 21,1 ; 21,5

Le solvant choisi pour faire des solutions de polymère a été l'éthanol car les polymères aminés utilisés dans ce travail y sont solubles et sa pression de vapeur est faible pour faciliter son évaporation.

Tableau I-7 éthanol

Nom	Éthanol
Formule chimique	$OHCH_2CH_3$
Masse molaire	45 g mol-1
Température d'ébullition	T°C P(mbar) 78,4 1000 60 490,8 50 319 40 201

I.2.2 Imprégnation dans un rhéomètre pour la caractérisation dynamique

Quand un solide granulaire est ajouté à un liquide, la viscosité de la dispersion résultante sera supérieure à la viscosité du liquide initial. Une première approche pour prédire la relation entre la viscosité d'une dispersion et une faible quantité φ de sphères rigides est la *loi d'Einstein* [Einstein 1905] :

$$\eta = \eta_0(1+[\eta]\varphi) \qquad \textbf{(1-41)}$$

où η est la viscosité mesurée, η_0 la viscosité newtonienne de la phase continue et φ est la fraction volumique de phase dispersée. $[\eta]$ est la viscosité intrinsèque qui, pour des sphères, est estimée à 5/2. Dans cette expression, si la fraction de phase dispersée varie (tout autre paramètre étant constant), cette variation sera proportionnelle à la viscosité.

L'équation d'Einstein donne de bons résultats pour des quantités très faibles de solide pour lesquels les particules sont tellement séparées entre elles que leurs interactions ne sont pas prises en compte. Pour une situation réelle où les fractions de phase dispersée sont beaucoup plus grandes, l'équation empirique de Kreiger-Dougherty peut être utilisée [Krieger 1959] :

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_m}\right)^{-[\eta]\varphi_m} \quad \textbf{(1-42)}$$

où φ_m est la fraction d'empilement maximale, c'est-à-dire la fraction pour laquelle la viscosité devient infinie. φ_m est fonction de la distribution de taille de particules et de la déformabilité, c'est-à-dire de la possibilité des particules à être déformées par les collisions entre elles ou par le cisaillement. Le facteur $[\eta]\varphi_m$ est souvent proche de 2 [Barnes 2000], une équation simplifiée peut donc être utilisée :

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_m}\right)^{-2} \quad \textbf{(1-43)}$$

la Figure I-24 montre l'évolution de la viscosité relative en fonction de la fraction volumique de la phase dispersée et de la forme de la particule.

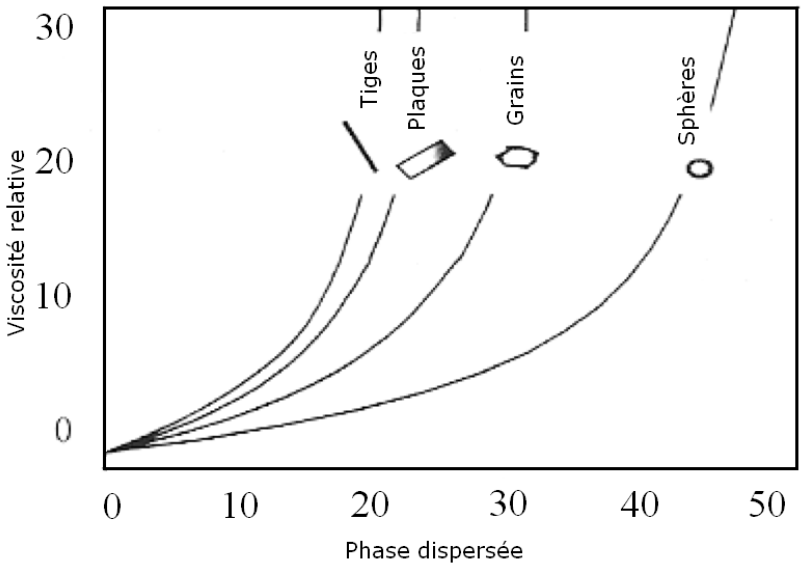


Figure I-24 Variation de la viscosité avec la fraction de phase dispersée [Barnes 2000]

Cette relation entre viscosité et fraction de phase dispersée pourrait être utilisée pour essayer de caractériser l'imprégnation directement dans un rhéomètre à l'instant où le solide rentre en contact avec le liquide. Le principe de cette expérience est que dans une dispersion qui, à l'instant initial, a une fraction initiale φ_i, le solide commence à être infiltré par le liquide dès qu'ils entrent en contact. Au fur et à mesure que les pores des particules se remplissent, la fraction effective de phase continue diminue et la fraction effective de phase dispersée φ augmente (Figure I-25), ce qui provoquerait une augmentation de la viscosité.

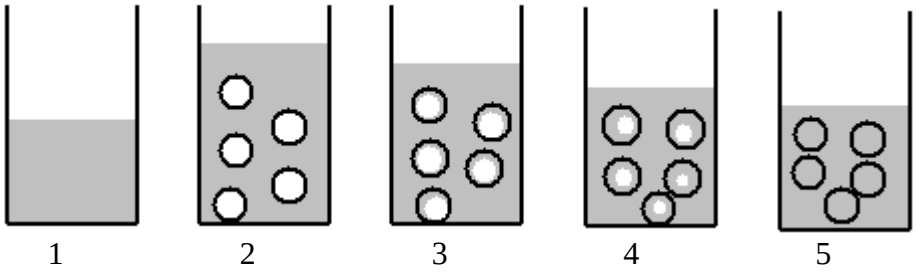


Figure I-25 $\varphi_2 < \varphi_3 < \varphi_4 < \varphi_5$ **donc** $\eta_2 < \eta_3 < \eta_4 < \eta_5$

Un changement brusque de la viscosité devrait être observé après le temps de mise en contact du solide avec le liquide (t_{mc}) et à partir de cet instant, théoriquement, nous pourrions observer l'augmentation de la viscosité et suivre l'imprégnation.

Pour tenter de décrire la dynamique d'imprégnation, nous avons réalisé l'incorporation de la poudre au liquide dans un rhéomètre de façon progressive pour suivre la viscosité au fur et à mesure que l'imprégnation se déroule.

Le suivi rhéologique du processus a été fait avec un rhéomètre à vitesse contrôlée dans une cuve cylindrique tournante avec un ruban hélicoïdal comme outil de macromélange.

La Figure I-26 représente une expérience avec du PDMS (0,35 Pa s). Dans les trois cas, la difficulté du solide à se disperser rapidement dans la phase continue crée un maximum de viscosité et nous a obligé à arrêter l'incorporation du solide dans le liquide. Dès que l'incorporation de solide est arrêtée, la viscosité commence à diminuer jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur constante. À aucun moment, l'infiltration du liquide ne provoque une remontée progressive de la viscosité qui puisse être reliée au processus d'imprégnation. Pour ce système, la viscosité du liquide est trop faible pour que le temps d'imprégnation soit assez long pour être réellement mesurable mais, déjà trop grande pour que la poudre soit dispersée facilement.

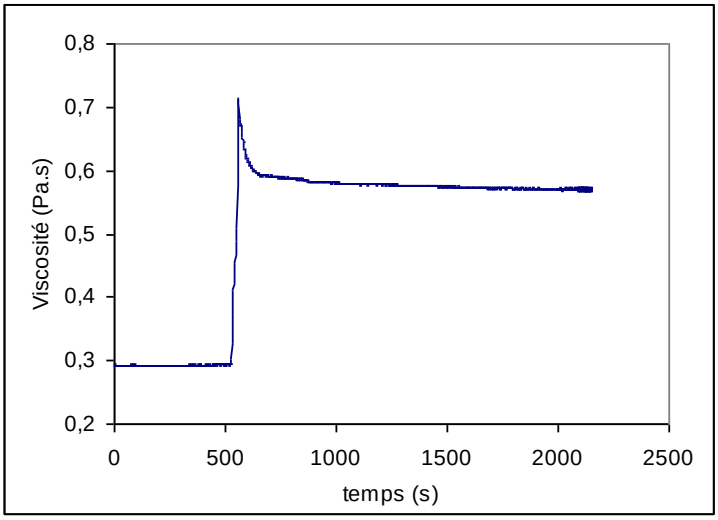


Figure I-26 Tixosil (1,65 g) avec du PDMS 1.65

L'équation de Kreiger-Dougherty prédit la montée brusque de la viscosité à cause de la présence du solide, puis une augmentation progressive de la viscosité directement liée à l'infiltration du liquide. Malheureusement, l'étape d'incorporation du solide domine tout le processus et cette incorporation est le seul phénomène observé dans la mesure de viscosité. En conséquence ce type d'expérience ne donne pas l'information nécessaire pour caractériser l'imprégnation des particules poreuses.

I.2.3 Imprégnation dans un microscope

Pour suivre l'imprégnation ou plutôt la cinétique d'imprégnation nous avons utilisé un microscope optique à l'image des travaux de Bohin *et al*. et Collin [Bohin 1994] [Colin 2004]. Nous avons utilisé un microscope Olympus BX51 avec un objectif Olympus A100. L'intention de ces manipulations était de vérifier si nos systèmes liquide-solide suivaient l'équation de Bohin ou si par contre il y avait des écarts tout comme l'ont reporté Collin et al. dans le cas des élastomères. Pour cette expérience, nous avons choisi parmi les liquides utilisés dans notre travail celui qui a la tension superficielle la plus faible et la viscosité la plus grande, c'est à dire celui qui en théorie aurait le plus de mal à entrer dans les particules.

Le liquide employé a été le PDMS V100000, de viscosité approximative 100 Pa.s. Quelques particules sont placées dans la cellule et, à l'instant initial, elles sont mises en contact avec le liquide. Le front de pénétration ou infiltration est suivi jusqu'à ce que la particule devienne transparente.

Le suivi de l'imprégnation de la silice par du PDMS V350 a également été réalisée à l'aide d'un microscope. De la même manière que précédemment, l'infiltration se fait très rapidement et la progression du front de liquide ne peut pas être suivie par cette technique. Nous avons donc utilisé un polymère beaucoup plus visqueux, le PDMS V100000, qui permettrait de voir le front d'imprégnation au microscope.

La Figure I-27 montre l'évolution en fonction du temps de l'imprégnation de particules de Tixosil par du PDMS V100000

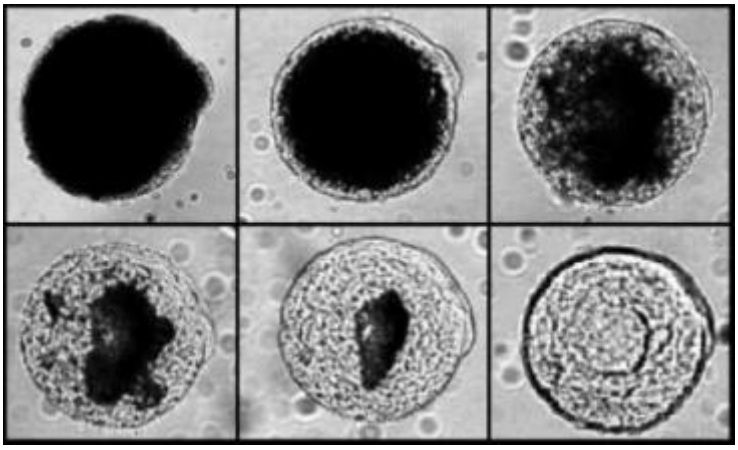


Figure I-27 Front du PDMS V100000 dans une particule de d = 250µm. Temps = 1, 13, 23, 31, 53 et 90 minutes

Tableau I-8

Temps (min)	R/a
0	1
1	0,939
13	0,844
23	0,697
31	0,531
53	0,375
90	0

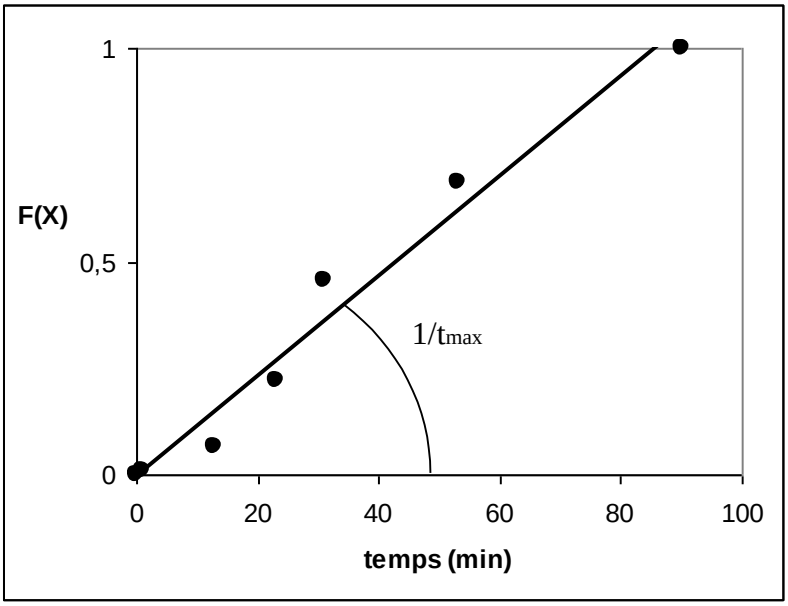


Figure I-28

$$F(X) = -3X + 2X^{3/2} + 1 = \Gamma t \qquad \textbf{(1-44)}$$

$$\Gamma = t_{\max}^{-1} = \left(\frac{36Rh \cdot \varepsilon \cdot \gamma \cdot \cos\theta}{25\eta \cdot a^2} \right) \qquad \textbf{(1-45)}$$

À partir de la pente, on peut recalculer le temps maximal d'imprégnation de ce système :

$\Gamma = 0{,}0117 \text{min}^{-1}$ $t_{max} = 85\text{min}$

$\Gamma = 1{,}96 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$

l'angle de contact θ peut être obtenu de la manière suivante :

$$\cos\theta = \frac{25 \cdot \Gamma \cdot \eta \cdot a^2}{36Rh \cdot \varepsilon \cdot \gamma} = \frac{25 \cdot 1{,}96 \times 10^{-4} \cdot 100 \cdot \left(1{,}25 \cdot 10^{-4}\right)^2}{36 \cdot 3{,}4 \times 10^{-8} \cdot 0{,}82 \cdot 21{,}1 \times 10^{-3}} = 0{,}36$$

soit un angle de contact θ d'approximativement 69°.

Si nous faisons le calcul du temps maximal pour des liquides moins visqueux, tout en gardant la valeur de l'angle à 69° et la même taille de particule nous obtenons les valeurs suivantes :

$t_{max\ PDMS\ V350} = 17s$

et

$t_{max\ Eau} = 0{,}015s$

avec $\gamma_{PDMS\ V350} = 21{,}1$ mN/m et $\gamma_{eau} = 72{,}7$ mN/m.

Ces temps sont extrêmement rapides. Donc, nous voyons que pour les plages de viscosité et tension superficielle de nos composés, il est évident que l'imprégnation va se faire de façon instantanée.

De plus, pour nos expériences, aucun temps de retard ni de fin d'infiltration ne sont trouvés (Figure I-12) et nous n'avons pas trouvé d'écart vis-à-vis du modèle de Bohin avec le PDMS V350. Ces écarts ont été expliqués par Collin [Colin 2004] par la grande taille des molécules mise en jeu (du même ordre de grandeur que les pores de particules), ce qui nous suggère que les molécules de polymères utilisées dans notre travail restent plus petites que les pores de nos solides.

Bien que le modèle ne considère pas l'air qui pourrait rester « encapsulé » à l'intérieur des particules, dans la pratique, on sait que si le liquide est très visqueux les possibilités d'avoir de l'air dans les pores sont plus grandes.

I.2.4 Imprégnation avec évaporation du solvant

Notre objectif est de fabriquer des particules qui puissent contenir une quantité donnée de liquide, tout en gardant leurs propriétés de solide granulaire, c'est-à-dire que le résultat de l'imprégnation ne peut pas être une pâte ou de gros agglomérats, mais des particules fines qui puissent être utilisées ultérieurement dans un lit fixe.

La faisabilité d'un procédé où l'imprégnation serait faite par la mise en contact directe du solide avec le liquide est incertaine : comment imprégner au maximum les particules sans former une suspension. Nous avions jusqu'à présent étudié l'imprégnation du point de vue de la limitation dans les pores, avec des particules immergées dans un liquide sans considérer leur séparation. Deux protocoles de mise en ouvre de l'imprégnation pour obtenir un solide granulaire imprégné d'un liquide peuvent être proposés : la première méthode est l'imprégnation dite « sèche », qui profite des énormes forces capillaires présentes dans les particules poreuses, et consiste à mettre en contact la poudre avec le liquide en ajoutant ce dernier lentement et en agitant jusqu'au taux d'imprégnation souhaité.

La deuxième méthode est l'imprégnation dite « humide » (*wet impregnation*) qui consiste à immerger les particules dans une solution et à évaporer le solvant. Cette méthode est avantageuse dans le cas de l'utilisation d'un polymère ou n'importe quel liquide visqueux et peu volatil. Les avantages de cette méthode sont une meilleure distribution du liquide dans les pores des particules et une séparation simple du solvant par évaporation [Hogendoorn 1994a,b] [Siriwardane 2005] [Birbara 1996] [Maroto 2005] [Filburn 2005].

L'équipement utilisé pour la préparation est un évaporateur rotatif. Une solution est faite avec le volume nécessaire du polymère choisi et trois fois son volume en éthanol. Quand elle

est prête, la solution est transvasée dans un ballon dans lequel on va ajouter lentement les particules. Le ballon est placé dans un rotavapor et le mélange est agité pendant 30 minutes pour s'assurer que le liquide est bien dans les pores. Le mélange est alors chauffé et mis sous vide. Les condition opératoires sont affichées sur le Tableau I-9.

Tableau I-9 Conditions opératoires pour l'imprégnation avec solvant dans un évaporateur rotatif.

Solvant utilisé	éthanol
Température du bain marie (°C)	60°C
Vitesse de rotation (rpm)	25
Pression de vide initiale (mbar)	250mbar
Temps d'évaporation initial (min)	60min
Pression de vide finale (mbar)	90mbar
Temps d'évaporation final (min)	60min

Quand la pression est très basse et le mélange solide-liquide est sous forme d'une pâte (*slurry*), il y a un risque pour les particules de sauter à l'intérieur du ballon et causer la perte d'une partie de l'échantillon. Pour cette raison, l'évaporation est faite à une pression initiale pas trop basse pendant un intervalle nécessaire pour évaporer la plus grande partie du liquide. Une deuxième pression plus basse est alors appliquée de façon à évaporer complètement les traces de solvant résiduelles.

I.2.4.1 Problèmes de la méthode sèche

La méthode sèche pose deux problèmes, d'abord l'attrition, qui a été remarquée au moment des expériences ; le Tixosil est très fragile et même avec l'application d'ultrasons la formation des particules de moindre taille est observée. Le deuxième problème concerne le contenu de liquide. Bien avant d'avoir ajouté la quantité équivalente au contenu critique en liquide (v_0), des agglomérats de particules commencent à se former, ce qui induit l'arrêt du procédé d'imprégnation. Cet arrêt ne permet pas aux particules de se remplir au maximum de leur porosité. Cette méthode crée une imprégnation non homogène parce que d'un côté il y aura des particules à faible taux d'imprégnation qui n'auront pas été en contact avec beaucoup de liquide et de l'autre coté des particules saturées en liquide auxquelles s'ajoutent même de petits agglomérats.

I.2.4.2 Problèmes avec l'imprégnation humide « wet impregnation ».

Quand l'imprégnation d'un polymère se fait à l'aide d'un solvant, certains phénomènes méritent d'être regardés de façon plus détaillée car ils peuvent modifier la distribution du polymère dans les pores des particules après l'imprégnation :

1) Formation de gradients de concentration par convection (Figure I-29) : le polymère ne passe pas par les pores les plus petits et s'accumule à certains endroits tandis qu'il passe aisément à travers d'autres.

2) Adsorption du polymère : qui diminue le rayon effectif du pore et peut gêner l'écoulement du liquide dans le pore.

3) Quand le rayon de giration est proche à celui du pore (RG > Rp) la vitesse du liquide et du polymère diminue et la viscosité devient plus grande que prévue.

4) Élongation et formation de ponts et de bouchons à une vitesse critique au-dessus de laquelle une molécule de polymère n'a pas le temps de s'étirer pour traverser le pore (Figure I-30).

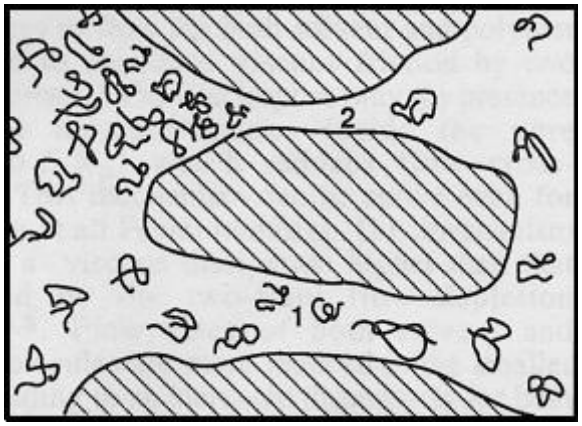


Figure I-29 Formation de gradients de concentration par convection. (1) le polymère passe le pore aisément, (2) accumulation de polymère dans un pore étroit.

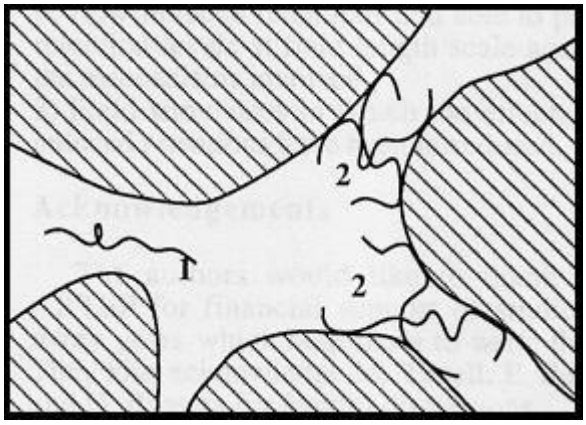


Figure I-30 Déformation. (1) Élongation et (2) formation de ponts [Chauveteau 1992]

I.3 Caractérisation finale des particules imprégnées. Techniques pour mesurer la saturation en liquide ou le taux d'imprégnation

Parmi les méthodes d'imprégnation possibles pour fabriquer nos particules, nous avons choisi la **méthode de l'imprégnation avec solvant** pour poursuivre le travail. Ce type d'imprégnation nous assure une répartition du polymère plus homogène et l'obtention d'un produit avec des caractéristiques plus reproductibles.

I.3.1 Méthodes potentielles de caractérisation des particules finales

Comment savoir si un polymère ou un liquide est rentré complètement dans le solide? Quelques matériaux comme la silice permettent de suivre l'imprégnation par le changement de couleur une fois imprégnés. Le liquide quand il pénètre dans les pores change l'indice de réfraction et au fur et à mesure que le front de liquide avance, la particule devient transparente. L'étude optique de l'infiltration d'un liquide dans un tel solide permet de voir dans quelle mesure ce liquide est rentré dans les pores (section I.2.3). Pourtant, si nous prenons une particule qui est devenue complètement transparente après avoir été infiltrée d'un liquide, la question sur le pourcentage d'imprégnation demeure sans réponse. En effet, même si optiquement elle semble être complètement imprégnée, il pourrait y avoir de minuscules bulles d'air piégées tout au long du réseau poreux, comme le prédit la loi de Darcy.

Pour de nombreuses applications, l'imprégnation ne doit pas obligatoirement atteindre 100% et des pourcentages plus faibles restent largement suffisants. La mesure du pourcentage de volume poreux imprégné reste cependant primordiale. La première (et la plus évidente) variable à mesurer est le poids ; à partir des masses de l'échantillon, avant et après l'imprégnation, la quantité de polymère présente peut être déterminée. Pourtant, le changement de masse des particules avant et après l'imprégnation est importante mais pas suffisant pour avoir une réponse, ce qui nous oblige à chercher d'autres sources d'information.

I.3.1.1 Rhéologie

Si on prend en compte la masse imprégnée, il nous faudra une technique pour identifier quelle quantité de liquide est à l'intérieur et quelle quantité enrobe l'extérieur des particules. Il serait suffisant de trouver une technique qui soit sensible à l'accumulation extérieure de liquide pour détecter à partir de quelle quantité de masse un liquide commence à enrober une particule. À cet effet on pourrait utiliser une technique sensible aux changements de l'état de surface d'un solide : la rhéologie des poudres.

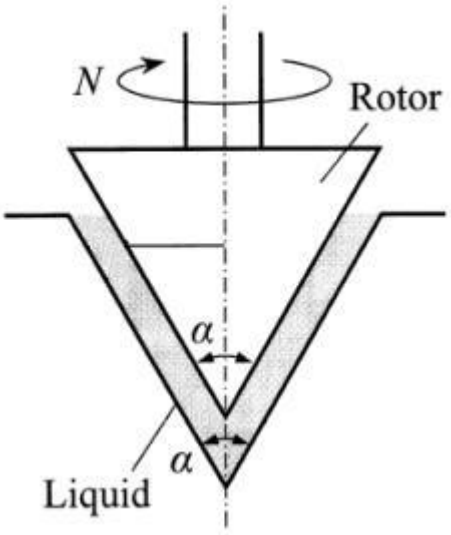


Figure I-31 Rotor conique d'un rhéomètre de type intrusion [Iwasaki 2003]

Iwasaki *et al*. [Iwasaki 2003] analysent des particules de silice auxquelles une quantité de liquide est ajoutée ou imprégnée. En utilisant un rhéomètre à poudre à intrusion avec un rotor

conique (Figure I-31) ils déterminent la quantité de liquide à partir de laquelle la surface de particules solides commence à se couvrir. Avec cette technique, ils calculent à partir de la force de cisaillement (*shear force*) pour trois porosités différentes le contenu critique en liquide (v_o), c'est à dire la quantité de liquide à partir de laquelle les pores débordent, et font une comparaison avec les valeurs théoriques du volume total des pores. La Figure I-32 montre cette comparaison des valeurs théoriques et expérimentales de v_o. Les valeurs expérimentales du contenu critique en liquide restent, dans les trois cas, inférieures aux valeurs théoriques. C'est-à-dire que le liquide sort des pores et enrobe la surface avant que l'intérieur ne soit complètement rempli. Ces résultats seraient une première indication qu'effectivement, comme le prévoient les lois d'imprégnation (spécifiquement par la loi de Darcy), il est très probable qu'à l'intérieur de pores du gaz reste toujours piégé, empêchant d'atteindre 100% d'imprégnation, du moins, pour des particules de ce type soumises au même protocole d'imprégnation.

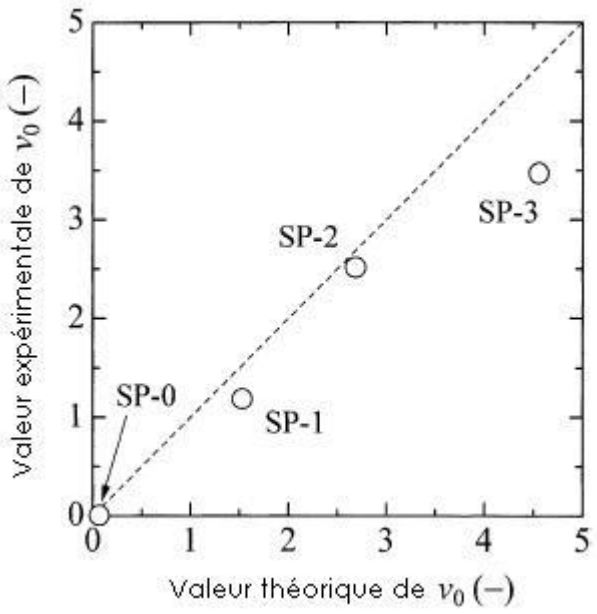


Figure I-32 Contenu critique de liquide dans des particules de silice [Iwasaki 2003]

L'enrobage de la particule par le liquide avant une imprégnation complète empêche-t-il la poursuite de cette imprégnation pour des valeurs de quantité de liquide supérieur à v_o ? Il semblerait que oui, parce que dès que le liquide commence à s'accumuler à la surface de la particule, il sera de plus en plus difficile pour l'air d'en sortir. Une technique intéressante pour mesurer la teneur exacte en liquide d'un solide poreux est la Cryoporométrie RMN.

I.3.1.2 Cryoporométrie RMN

La température à laquelle une plage particulière de solide contenu dans les pores d'un autre solide fond dépend de la taille (ou diamètre *d*) du pore. Cette température diminue avec la diminution de la taille de pores et la variation peut être exprimée par l'équation de Gibbs-Thompson (équation 1-46). Cette équation de Gibbs-Thompson relie la courbure de la surface à la pression de vapeur et au potentiel chimique. Elle prend en compte le fait que les gouttes petites de liquide ont des pressions de vapeur plus grandes à cause de leur plus grande surface effective.

$$T_f(r) = T_f(\infty) - \frac{2T_f(\infty)\gamma_{SL}}{\Delta H_f(\infty)\rho_S r} \quad \textbf{(1-46)}$$

où $T_f(\infty)$, $\Delta H_f(\infty)$, et ρ_S sont la température de fusion, l'enthalpie de fusion, et la masse volumique du solide. r représente le rayon de la goutte ou particule, $T_f(r)$ est le point de fusion de la goutte de rayon r et γ_{SL} est la tension superficielle [Jackson 1990] [Makkonen 2000] [Sun 2007].

Valiullin *et al*. [Valiullin 2004] proposent la technique de la cryoporométrie RMN pour étudier la séparation d'un mélange de deux liquides dans un milieux poreux. Un mélange de deux liquides miscibles, quand il est refroidi, doit se séparer par cristallisation lorsque la température atteint une valeur critique (liquidus) ; à ce moment-là, à la différence du point eutectique où le mélange se comporte comme un corps pur du point de vue de la fusion, il peut former deux phases avec la moins dense au-dessus.

Si ce mélange de liquide se trouve à l'intérieur d'un solide poreux la séparation peut être modifiée. L'expérience proposée utilise un mélange nitrobenzène-hexane qui est refroidi et solidifié dans une matrice poreuse. La décongélation ou fusion est analysée à l'aide de la RMN en fonction de la température. Les résultats représentés Figure I-33 montrent la distribution de diamètres de gouttes de la phase riche en nitrobenzène en fonction de la distribution de taille de pores du solide, ceci pour quatre échantillons.

Dans notre cas si les pores sont remplis d'un liquide pur on devrait trouver une distribution de taille de pore identique à la distribution de taille de pore obtenue par une autre méthode. S'il arrive que les particules aient été imprégnées partiellement, on obtiendrait des variations entre la DTP obtenue à partir de la RMN et la DTP obtenue par exemple par adsorption d'azote ou porosimétrie au mercure.

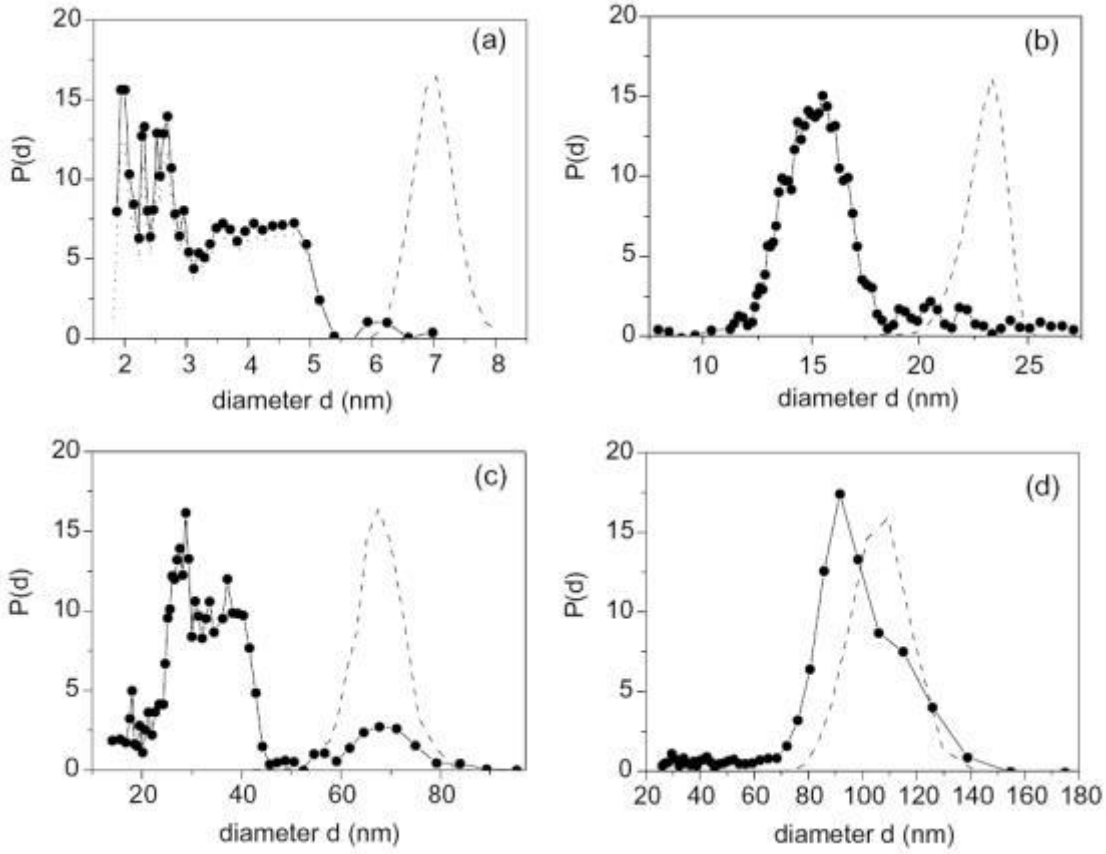


Figure I-33 Cryoporometrie RMN de quatre solides avec des tailles de pores moyennes de 7,5 nm, 24 nm, 73nm et 127 nm. Les courbes représentent la distribution de zones de la phase riche en nitrobenzène dans les pores. La ligne pointillée représente la distribution de taille de pores. [Valiullin 2004]

Gane et al. [Gane 2004] apportent des éléments de réponse sur l'applicabilité de cette méthode pour quantifier l'imprégnation. Ils ont testé cette technique, et comparé la cryoporométrie RMN avec la porosimétrie au mercure pour un solide poreux de carbonate de calcium. Pour les particules étudiées, ils trouvent un maximum de diamètre de pores entre 100 et 200 nm avec la porosimétrie au mercure, tandis que le maximum se trouve au-dessous de 100 nm pour les mesures avec cryoporométrie RMN. Étant donné que le mercure rentre complètement dans les pores, leur conclusion est que l'écart entre les deux résultats peut être expliqué par la présence de bulles d'air dans les pores les plus grands qui empêche l'entrée de liquide pendant l'imbibition, ce qui fait pencher la DTP vers les pores moins grands.

Nous pouvons conclure que, dû à la structure non homogène du réseau poreux, il resterait toujours des pores où l'air demeure coincé, ce qui empêchera d'atteindre une imprégnation totale. La technique de la cryoporométrie RMN permettrait de vérifier cette hypothèse.

I.3.2 Méthodes de caractérisation employées

Une des applications envisagées pour les particules imprégnées est celle de l'absorption de gaz dans un lit fixe. Cette utilisation des particules implique l'imprégnation de la plus grande quantité de liquide possible pour augmenter la capacité d'absorption, ce que peut donner lieu a un excès de liquide à l'extérieur de particules qui pourrait occasionner des problèmes au moment de leur utilisation en lit fixe, par exemple la formation d'agglomérats qui entraînerait une forte augmentation de la perte de charge. Par conséquent, il est indispensable de trouver une méthode de caractérisation de particules déjà imprégnées, pour mieux contrôler l'état de

leur surface. Les quatre méthodes suivantes ont été utilisées pour cet objectif, mais leur capacité à caractériser les particules finales a été peu satisfaisante, ce qui nous a amené à utiliser une technique originale, développée dans notre laboratoire, que l'on décrira plus tard.

I.3.2.1 Caractérisation optique des particules

Une tentative de caractérisation des particules a été la microscopie électronique à balayage (MEB). Des échantillons ont été imprégnés et comparés à des échantillons de particules non-imprégnées.

Les Figure I-34 et I-35 montrent des particules non-imprégnées et imprégnées à 62% en volume. On constate que pour ce taux d'imprégnation, aucune différence n'est remarquée, ce qui suggère que le liquide ne s'accumule pas à la surface.

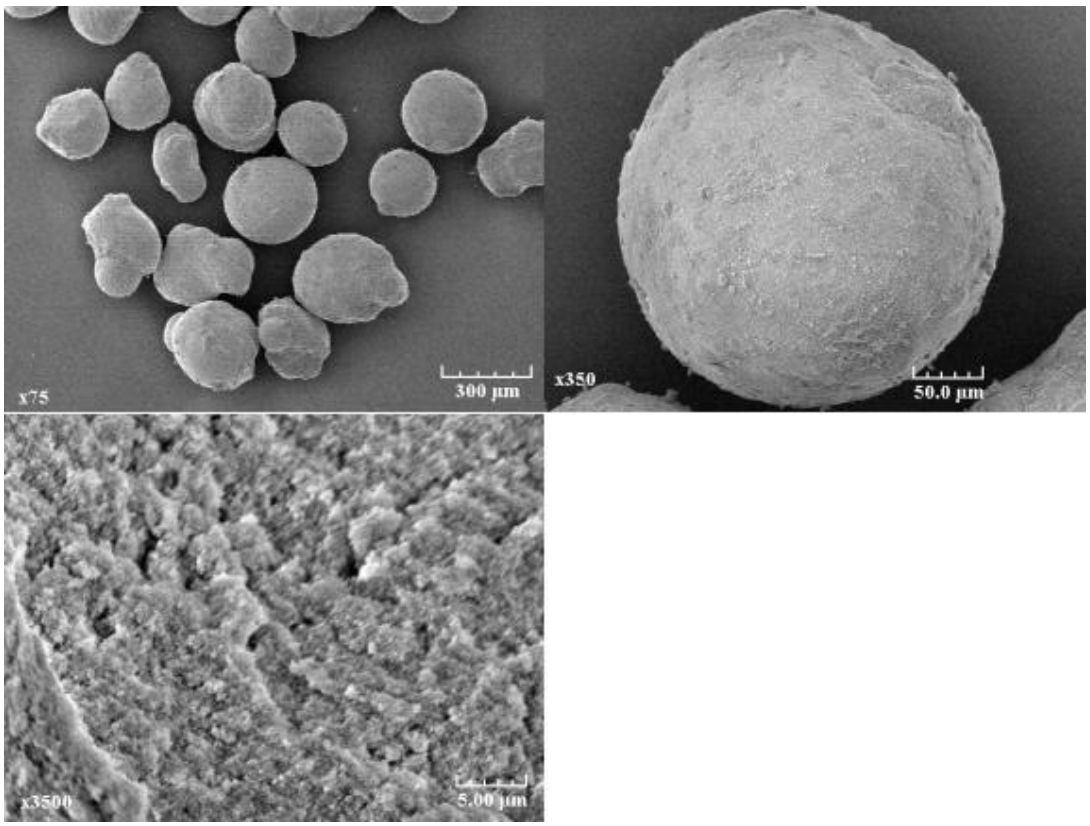


Figure I-34 Particules non imprégnées

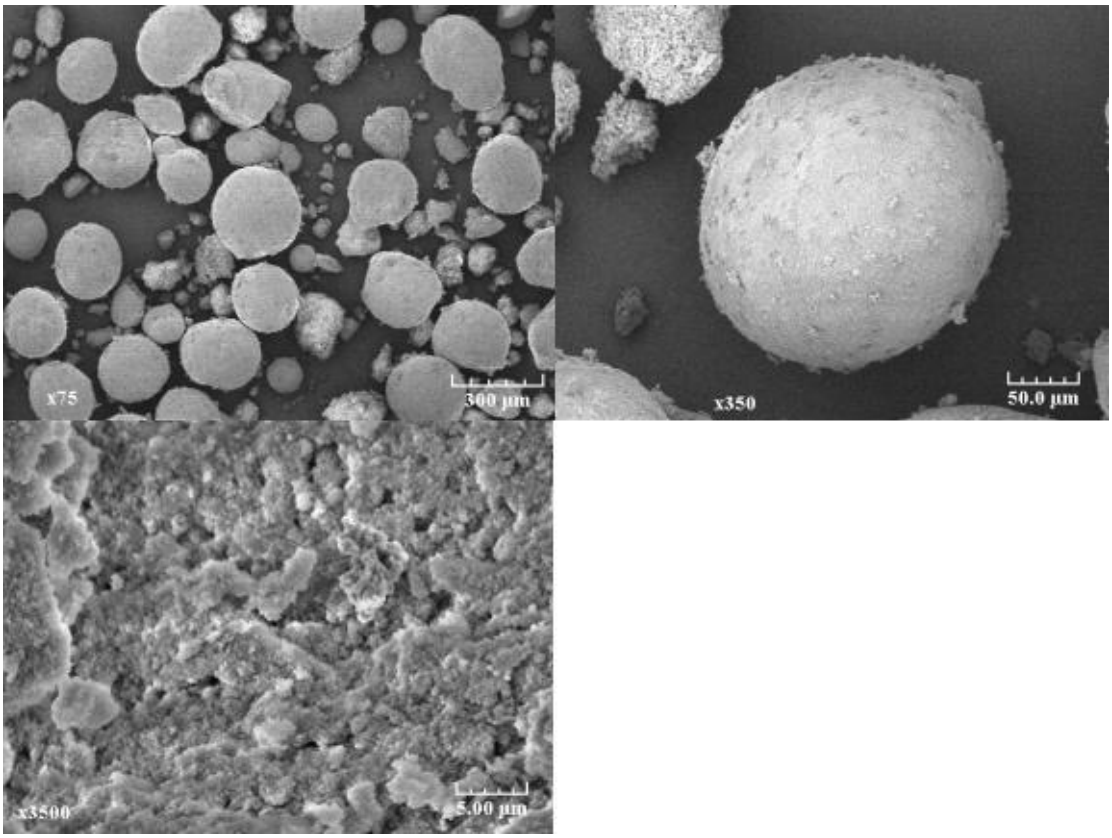


Figure I-35 Particules imprégnées

I.3.2.2 Pycnométrie

L'analyse de la masse volumique des particules imprégnées peut servir à identifier la présence ou non d'air coincé dans les pores [Jackson 1990]. La pycnométrie à gaz pourrait mesurer des masses volumiques différentes pour deux échantillons ayant pourtant la même quantité de liquide mais des distributions différentes comme l'illustre la Figure I-36.

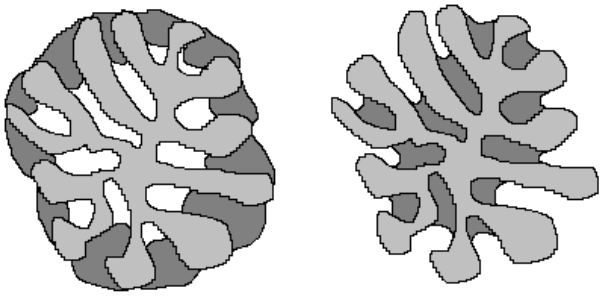


Figure I-36 Particules enrobées et imprégnées. $\rho_1 < \rho_2$

Les résultats des analyses de pycnométrie pour quatre échantillons différents imprégnés avec de la Jeffamine T-403 sont présentés Tableau I-10.

Tableau I-10

Taux d'imprégnation (%)	Masse volumique mesurée (g/ml)	Masse volumique théorique (g/ml)
0	2,2	2,2
30	1,53	1,5
56	1,35	1,32
66	1,30	1,28

La masse volumique théorique représente la valeur dans le cas où aucune bulle d'air ne serait restée coincée dans la structure poreuse. Cette valeur théorique doit être égale ou supérieure à la valeur mesurée. Pourtant la masse volumique mesurée avec le pycnomètre est plus haute. Deux explications sont possibles : 1) un peu de gaz est soluble dans le liquide ce qui nous fait surestimer la valeur de la masse volumique, ou 2) une partie du liquide d'imprégnation est perdue au cours du procédé d'imprégnation, donc la masse volumique de l'ensemble solide-liquide augmente. Les valeurs de masse volumique mesurée ne mettent pas clairement en évidence l'existence de bulles d'air à l'intérieur des particules.

Pour mettre en évidence l'existence de bulles d'air à l'intérieur des particules, la valeur de masse volumique mesurée devrait être inférieure à la masse volumique théorique, donc, dans ce cas, ces bulles d'air sont soit trop petites pour être détectées par cette méthode, soit inexistantes.

I.3.2.3 Analyse au Malvern en liquide.

L'enrobage des particules par le polymère pourrait changer la distribution de taille de particule en en changeant le diamètre ou par la création d'agglomérats. Une technique de diffraction laser comme celle utilisée par le Malvern Mastersizer 2000 pourrait donc montrer les différence entre particules imprégnées et non imprégnées. Pourtant le Malvern utilise une cellule de liquide où l'échantillon doit être dispersé et, dans notre cas, les polymères employés pour l'imprégnation sont solubles dans l'eau, ce qui pose problème pour l'analyse des résultats.

Une analyse au Malvern à plusieurs intervalles de temps d'un échantillon imprégné a cependant été effectuée et comparée à la distribution de taille de particule sans imprégnation. Un échantillon avec une forte teneur en fines a été utilisé car, lors de l'imprégnation, elles restent collées au polymère et aux plus grandes particules, donc, si le polymère présent en surface commence à se dissoudre au contact de l'eau, nous allons voir le détachement des fines et le changement de distribution de taille.

La Figure I-37 montre les résultats pour des particules avec un taux d'imprégnation de 62%, qui correspond au ratio 1:1 en masse de solide et polymère. On peut remarquer la différence dans la proportion de fines entre la première courbe (10 secondes) et la courbe non imprégnée. Les courbes à 60 et 500 secondes montrent qu'une partie des fines se détache dû à la dissolution du polymère et que l'utilisation d'eau pour l'analyse peut changer les caractéristiques des particules imprégnées. La méthode n'est donc pas adaptée à notre problématique.

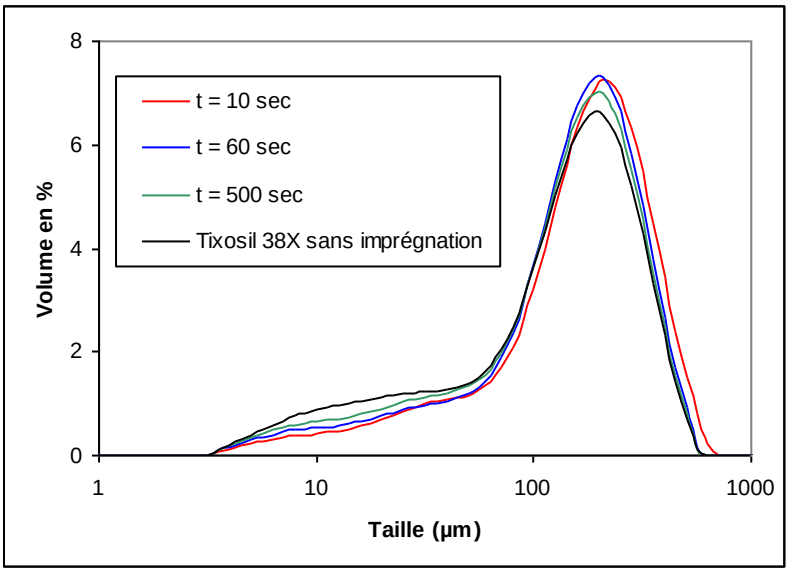


Figure I-37 Distribution de taille de particules pour Tixosil 38X imprégné et non-imprégné pour intervalles déférents de temps.

I.3.2.4 Analyse au Malvern en voie sèche.

Pour éviter la dissolution du polymère, une méthode en voie sèche avec une cellule du type Scirocco 2000 a été testée. Cette fois, les particules ont été tamisées entre 200µm et 315µm et imprégnées avec trois types de liquides, de masses molaires différentes (donc de tailles de molécules différentes) : de la Jeffamine T-403 et de la Jeffamine T-3000, et trois taux d'imprégnation.

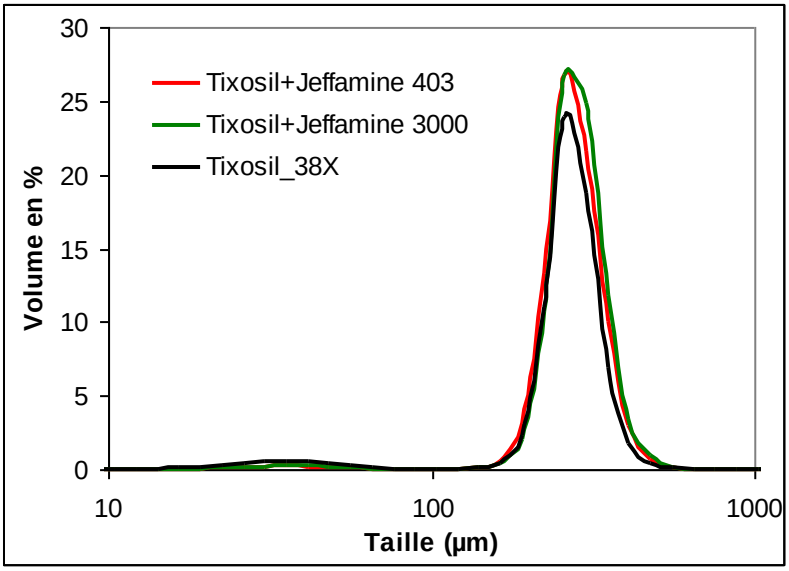


Figure I-38 Taux d'imprégnation 15%

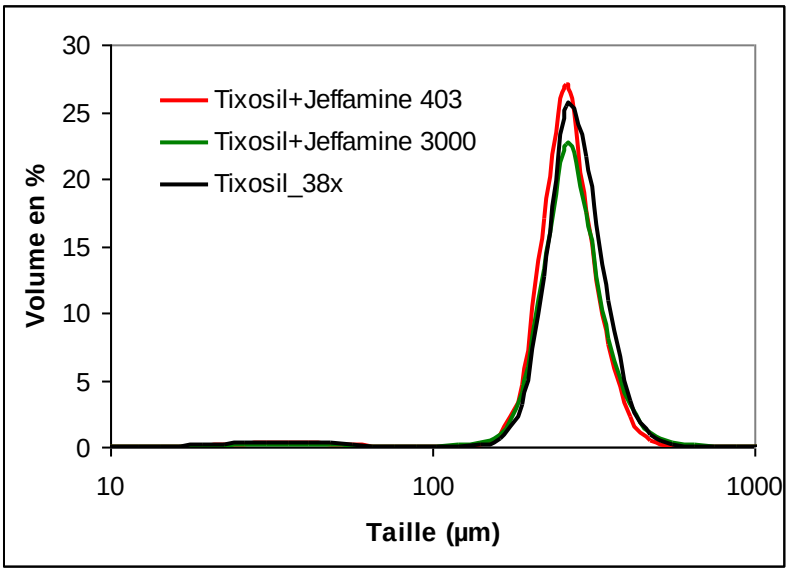


Figure I-39 Taux d'imprégnation 56%

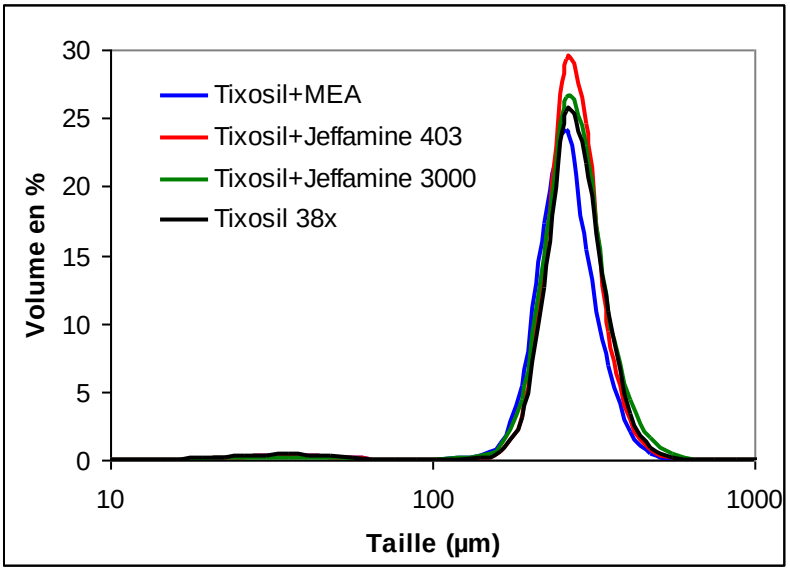


Figure I-40 Taux d'imprégnation 68%

Les Figure I-38, I-39 et I-40 montrent les distributions de taille de particule pour les trois taux d'imprégnation comparées à la distribution de taille du Tixosil pur. En mesurant la taille de la particule, ces expériences auraient pu montrer si la taille de la molécule ou la quantité de liquide incorporé au solide changent la quantité de liquide en surface,

En reproduisant l'expérience plusieurs fois pour un même échantillon, on se rend compte que les changements observés entre les courbes sont du même ordre de grandeur que l'erreur de mesure et ils ne montrent aucune tendance finale vis-à-vis du type ou de la quantité de liquide imprégné.

Si l'on compare le taux d'imprégnation pour une même amine, Figure I-41 et I-42, il n'y a pas non plus de tendance vis-à-vis du taux d'imprégnation. Ces résultats laissent à penser soit que le liquide entre dans les pores sans s'accumuler à l'extérieur, soit qu'il existerait des changements à l'interface occasionnés par l'addition de liquide mais que cette technique n'est pas assez sensible pour les détecter.

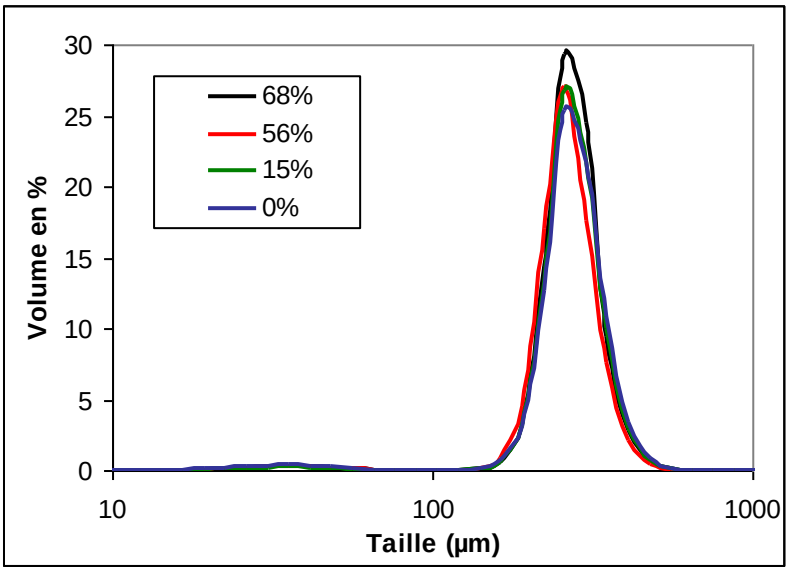


Figure I-41 Jeffamine T-403

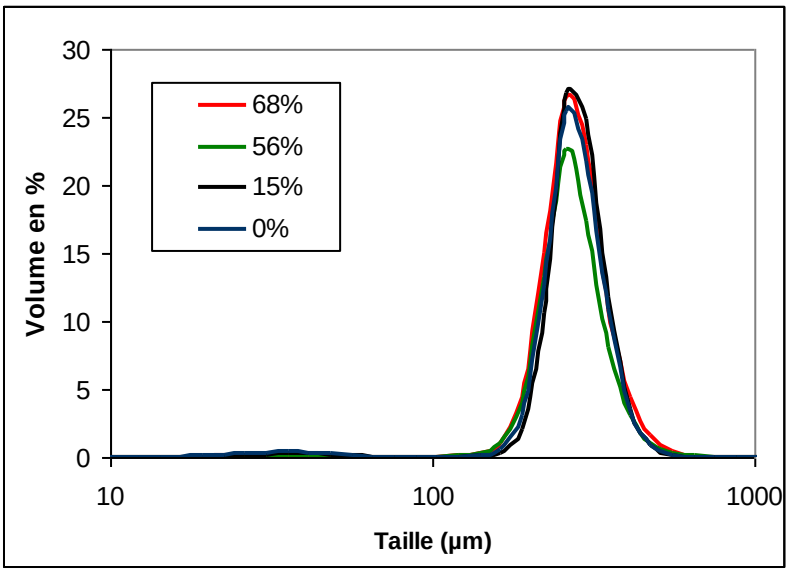


Figure I-42 Jeffamine T-3000

I.3.2.5 Conclusion

La recherche d'une technique qui soit assez sensible au changement de la surface et capable de mesurer les changements dus à l'imprégnation est très importante si l'on veut comprendre ce processus. Les méthodes employées présentées dans cette partie ne donnent malheureusement pas l'information nécessaire pour bien décrire l'état des particules imprégnées, c'est-à-dire les différences entre imprégnation partielle ou totale, imprégnation ou enrobage. Elles ont été présentées ici dans l'unique but d'une validation ou non de ces méthodes de mesure pour notre problématique. Il existe une technique qui pourrait nous donner de réponses et qui nous semble incontournable si nous prenions l'état de la surface comme base de l'analyse de l'imprégnation, cette technique est la rhéologie des poudres.

I.3.3 Méthode originale du laboratoire. Caractérisation rhéologique des particules imprégnées

Marchal *et al.* [Marchal 2005] ont développé dans notre laboratoire un prototype de rhéomètre à poudre (Figure I-43 et I-44), capable de générer un mouvement brownien à l'échelle macroscopique au sein des échantillons, qui permet aux milieux granulaires de se comporter comme des fluides non-newtoniens. Ils ont également développé un modèle qui permet de décrire l'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement, de la pression granulaire, de la fréquence et l'énergie de vibration, de la contrainte frictionnelle, de la durée de vie moyenne du réseau de contacts intergranulaires et du volume libre de grains.

Nous avons employé ce rhéomètre pour faire la caractérisation d'un groupe d'échantillons dont les taux d'imprégnations, c'est-à-dire le rapport entre le volume du liquide imprégné et le volume poreux des particules, varient de 0% à 120%. Chaque échantillon a été imprégné avec une solution de polymère, puis le solvant a été évaporé et le produit final passé au rhéomètre. Le modèle qui permet de décrire les comportements rhéologiques observés [Marchal 2004, 2007, 2008] a été adapté dans ce travail pour isoler l'effet de l'augmentation de masse des échantillons, car cette augmentation au fur et à mesure que l'on augmente les taux d'imprégnation pose un problème lié au fait que le comportement rhéologique de la poudre change avec sa masse volumique.

Les résultats ont montré que cette technique originale, développé au laboratoire GEMICO, permet de mieux décrire l'état des particules après l'imprégnation et donc à mieux comprendre le déroulement du processus qui a lieu. Une cinétique d'imprégnation a pu être identifiée, qui consiste en une première étape d'adsorption du polymère sur la matrice solide, suivie du remplissage du volume poreux par le liquide et finalement par l'accumulation de polymère à la surface.

L'explication plus approfondie de cette technique, l'analyse du modèle théorique, le déroulement des expériences, les résultats et les conclusions sont décrits dans l'article qui suit, article soumis au journal « Powder Technology ».



Figure I-43 Rhéomètre à poudres : 1. Rhéomètre. 2. Scissomètre. 3. Cuve et chicanes. 4. Mini-vibreur. 5. Générateur de signaux. 6. Amplificateur de puissance. 7. Accéléromètre. 8. Amplificateur de mesure.

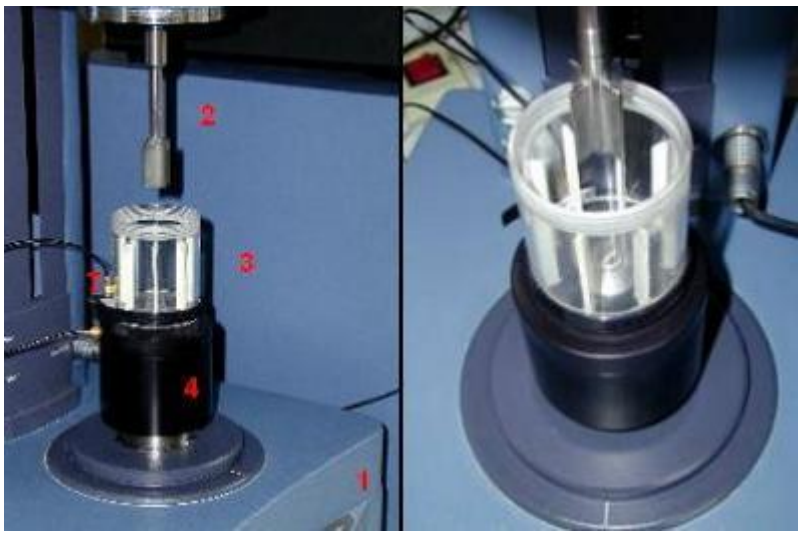


Figure I-44 Cellule de mesure : 1. Rhéomètre. 2. Scissomètre. 3. Cuve et chicanes. 4. Mini-vibreur. 7. Accéléromètre.

Characterization of impregnated particles via powder rheology

Luis F Madariaga, Philippe Marchal, Christophe Castel, Eric Favre, Lionel Choplin

Abstract

This work presents a specific application of a new powder rheometer prototype, for the characterization of liquid-impregnated particles which are used in chemical engineering for gas treatment on fixed beds. This new type of rheological characterization can provide useful information about the surface state of the particles and could contribute to the optimization of the impregnation process. The rheometer, consisting of a stress imposed rheometer coupled with a vibrating cell, generates a Brownian-like motion at a macroscopic scale which makes the sample behave as a non-Newtonian condensed fluid, and allows measuring rheological properties of powders which are very sensitive to changes on their surface. Their rheological behavior and its relationship with the impregnation ratio have been analyzed for several samples having different impregnation ratio, thanks to a free volume structural model taking into account the shear rate, the frictional stress, the granular pressure, the vibration frequency, the vibration energy, the free volume distribution and the mass of the samples. The resulting interpretation suggests a stepped kinetic of impregnation: first the liquid adsorbs on the surface of the silica matrix, then it fills progressively the pores, and finally it coats the outer surface of the particles.

1. Introduction

Impregnated particles have been increasingly used to make solid sorbents for gas separation. They consist of porous particles in which a liquid absorbent is immobilized; the solid support enables the absorbent to be used in a fixed-bed in the manner of any classical adsorbent (Arenillas *et al.*, 2005; Birbara and Nalette, 1996; Filburn *et al.*, 2005; Hogendoorn *et al.*, 1994; Madariaga *et al.*, 2006; Maroto-Valer *et al.*, 2005; Satyapal *et al.*, 2001; Siriwardane, 2005; Xu *et al.*, 2003). The capacity of absorption of the column will be proportional, among other parameters, to the amount of reacting liquid inside the particles. Therefore, for some cases, the highest possible loading of liquid would be desired. Nevertheless, incorporation of a liquid into granular solids, can cause its accumulation on the outer surface of the particles, especially if the liquid is a polymer. This excess of liquid will create liquid bridges and promote the formation of agglomerates, leading to an increase on pressure drop through the column. Thus, a characterization technique, able to detect any change in the surface conditions of the particles, would be useful to help producing particles with a high liquid loading but no liquid bridge formation.

1.1. Powder rheology as a technique of characterization of solids

Characterization of powders is very important in research and industrial areas involving their handling. Fabrication, mixing and transport of powders are strongly conditioned by their rheological properties. These properties depend strongly on the physical-chemical and geometrical characteristics of grains surface, on the intergranular pressure and on the mode in which the stress is transmitted (elastic, frictional or collisional) that is related to the topology of local packing (packing fraction, free volume distribution).

Different kinds of powder rheometers, like the GDR (Gravitational Displacement Rheometer) (Faqih *et al.*, 2007a, 2007b), Rotary-Intrusion type rheometers (Freeman, 2007; Iwasaki *et al.*, 2003; Komoda *et al.*, 2006), and Fluidized bed rheometers (Bruni *et al.*, 2007) have been

reported in literature for analyzing some rheological properties of a given powder. However, some devices are limited by the compacting of the sample and most of them do not give a complete rheological characterization.

The study of the rheological behavior of a powder is not an easy task as it is very sensitive upon the spatial arrangement of the grains, resulting from sample conditioning. As a consequence, mechanical measurements show a considerable variability due to the multiplicity of the accessible configurations. Therefore, the evaluation of any significant rheological characteristic requires the determination of an average value (the so-called ensemble-average) by taking into account a representative set of spatial configurations. Under the effect of Brownian motion (thermal energy), a molecular system explores spontaneously these various configurations and time-averaging is enough to integrate them during the measurement. Such a property defines the so-called ergodicity of the system. However, due to their macroscopic nature, granular media are insensitive to thermal agitation and are non-ergodic in nature.

1.2. The powder rheometer

In this context, Marchal *et al.* (2005) have developed a powder cell aimed at compensating the lack of thermal Brownian motion replacing thermal energy by mechanical energy in order to generate a granular dynamics, that has been shown to be Brownian (D'anna and Gremaud, 2001; D'anna *et al.*, 2003; Marchal *et al.*, 1999) at a macroscopic scale into the powder. This cell constitutes an optional accessory of a stress imposed rheometer (Marchal *et al.* 2005).

When sufficient vibration energy is supplied to the system, the powder contained in the cup achieves a particle "temperature" high enough to ensure its ergodicity. In these conditions, it has been shown that dense-phase vibrated powders exhibit rheological behaviors, archetypal of non-Newtonian viscoelastic fluids (Marchal *et al.* 2004, 2007).

In addition, one of the most important characteristics of this rheometer is to give true rheograms of granular samples. This makes possible to analyze the behavior of the sample not only on frictional regime – as it is usually the case for powders – but also on the zone of the Newtonian viscosity if the analogy with liquid fluids is made. Moreover, the rheometer is selective and sensitive enough to evidence significant rheological differences, even for samples apparently very similar in terms of physical-chemical composition, size distribution and shape of the grains. Rheograms are obtained in both steady-state and dynamic regimes that can be interpreted in terms of equivalent viscosity and equivalent elastic and viscous moduli. In this work the tests are carried out only on the steady-state regime.

1.3. The surface of the particles

The rheological properties are related to the conditions and characteristics of the surface in the points of contact of the particles. If moisture, for example, is present in the granular material it could change dramatically its properties, even more if the powder is impregnated with a liquid. After an impregnation process, if the critical liquid amount is reached, *i.e.* the amount of liquid at which the pores are completely filled, liquid bridges are formed and the system pass to a pendular state. Increasing the amount of liquid would lead the system to funicular state, capillary state and to form a slurry (Castel, 1995; Iwasaki *et al.* 2003).

This work is focused on the system before reaching the pendular state and before strong liquid bridges are formed *i.e.* for low amounts of liquid. In these conditions the solid can still be

considered as a powder. Here, the purpose is to characterize the impregnation of powders with a liquid. To do so, the theoretical model relating all measured parameters is first described, making special attention on isolating the effect of increasing the mass. Next, the powder rheometer is used to analyze particles with different impregnation ratios.

2. Material and methods

2.1. Powder rheometer

The experimental device (figure 1) consists of a stress-imposed rheometer (AR2000, TA instruments) equipped with a cylindrical measurement cell including a four bladed vane device (radius = R_i = 10 mm; length = L = 30 mm) installed into a cylindrical baffled cup (cup radius = R_c = 25 mm; baffles width = W_b = 5 mm). Such a configuration prevents the sample from slipping at the wall and at the surface of the measuring tool, as it is equivalent to a tangential annular flow between two vertical coaxial cylinders: the inner cylinder is the powder itself (radius = R_i = 10 mm) which is the part of the sample dragged by the vane blades; the outer cylinder (radius = R_e = R_c - W_b = 20 mm) is constituted by the part of the sample trapped between the baffles. The gap between the base of the vane and the bottom of the cup has been adjusted to 10 mm. The main advantage of this geometry is to replace powder-wall friction by powder-powder interaction.

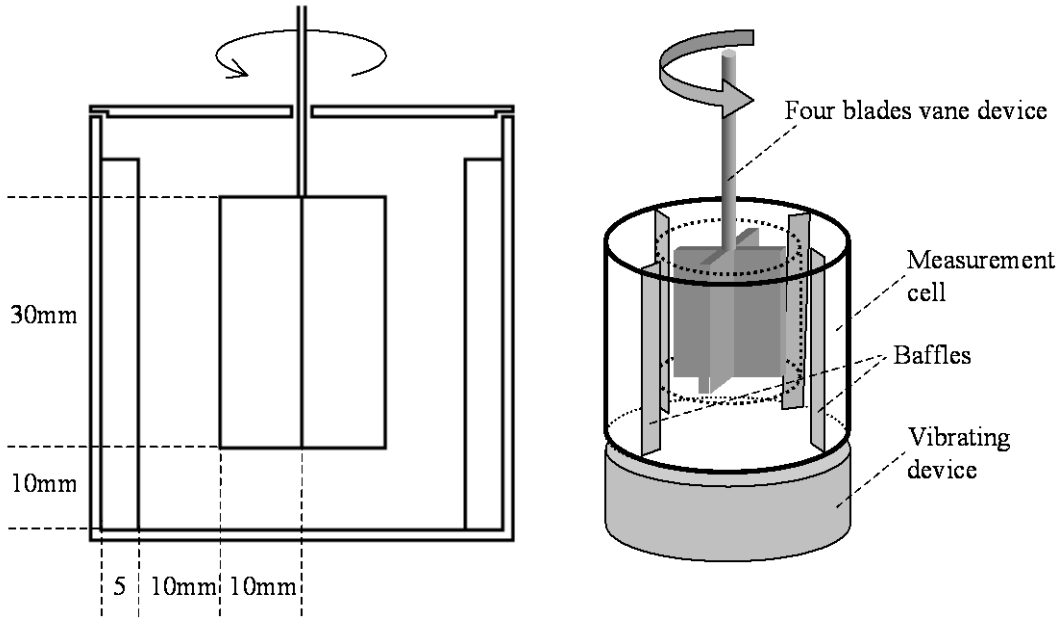


Figure 1 Rheometer measurement cell

Since the measurement tool of the rheometer is not a "classical" geometry, a calibration procedure has been performed based on a Couette analogy (Aït-Kadi *et al.*, 2004), in order to extract shear stress (σ) *vs.* shear rate ($\dot{\gamma}$) curves from torque (C) *vs.* angular velocity ($\dot{\theta}$) data through two geometrical factors, K_σ and $K_{\dot{\gamma}}$, in such a way that:

$$\sigma = K_\sigma C \quad \text{and} \quad \dot{\gamma} = K_{\dot{\gamma}}\,\dot{\theta} \tag{1}$$

where K_σ = 38580 Pa.N^{-1}.m^{-1} and $K_{\dot{\gamma}}$ = 2.037 rad^{-1} according to the dimensions of the cell. In addition, it has been shown that rheograms extracted from torque/rotor speed data remain unchanged by changing the vane radius R_i (Barois-Cazenave *et al.*, 1999).

The cylindrical cup is coupled to a vibration exciter (type 4810, Brüel & Kjær) connected to a power amplifier (type 2718, Brüel & Kjær). It is controlled through a function generator (type PCG10/8016, Velleman Instruments) and an accelerometer (type Delta Tron 4508, Brüel & Kjær) connected to a measuring amplifier (type 2525, Brüel & Kjær) (Marchal *et al.*, 2005). The vibrations considered in this paper are sinusoidal, of frequency *f* and amplitude *A*, and their energy E_v has been calculated as that of the harmonic oscillator owning the same mass *m* than the samples:

$$E_v = \frac{1}{2} m (2\pi f)^2 A^2 \qquad (2)$$

2.2. Samples

The impregnation of the particles requires the contact of the solids support or porous particles with a solution of a polymer and subsequent drying. The solid support is Tixosil 38X provided by Rhodia which is precipitated silica spherical particles with an average diameter of 175µm after being sieved. The pore volume and pore size were measured by mercury porosimetry analysis and it gives an average porosity value of 82%. The percentage of liquid in silica particles was expressed on volume of liquid by volume of pores. Seven samples of the particles were impregnated with different amounts of liquid from 0 to 120%, being 100% the impregnation ratio corresponding to the theoretical liquid amount for the complete filling of the pore volume. The density of the skeleton of the silica was measured by a gas pycnometer which is 2200Kg/m^3. The polymer liquid used for the tests is the Jeffamine T-403 (Huntsmann) MW = 440 g/mol, which is mixed with ethanol as a solvent before impregnation. The solution of the polymer is then mixed with a given mass of particles according to the desired impregnation ratio. The process takes place in a vacuum rotating vessel (rotavapor) to avoid the formation of large agglomerates that are normally created when the drying process is carried out without any movement or agitation; stirring with an axial tool would cause excess of attrition. A rotavapor combines the advantage of working under vacuum with a gentle stirring condition.

2.3. Model

Model derivation and experimental validations can be found elsewhere in more details (Marchal *et al.*, 2004, 2007, 2008) but, for convenience, the key points are summarized in this section.

This is a free volume structural model based, on simple "stick-slip" granular interactions, describing the evolution of the steady state viscosity η as a function of the shear rate $\dot{\gamma}$, the frictional stress σ_f, the vibration frequency *f*, the vibration energy E_v, the mass of the samples *m*, the granular pressure $P = \rho gz = mgz/V$, $\rho = m/V$ is the apparent density of the sample of volume *V*

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} = \frac{\eta_o}{1+\dfrac{\dot{\gamma}}{\gamma_c f_b}} = \frac{\sigma_f}{\gamma_c f_b + \dot{\gamma}} \qquad \text{with} \qquad f_b = f \exp(-\xi v_f^* / \bar{v}_f) \tag{3}$$

where $\sigma_f = \eta_o \gamma_c f_b = \eta_o \dot{\gamma}_c = \mu_f P$. η_o is the Newtonian plateau viscosity, σ_f the frictional stress, μ_f the friction coefficient, γ_c the critical strain corresponding to the onset of contacts breaking and $\dot{\gamma}_c = \gamma_c f_b$ the critical shear rate corresponding to the onset of the Coulombian frictional flow regime. f_b is the Brownian reorganization frequency, ξ is an overlap factor of the grains free volumes and $\bar{v}_f$ is the average free volume per grain defined as:

$$V_f = N\bar{v}_f = V - V_p - V_i = V\left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right) \tag{4}$$

where V_f is the total free volume, N the total number of particles, $\bar{v}_f$ the average free volume per particle, V the total volume, V_p the volume of particles, V_i the interstitial volume, $\phi = V_p/V$ the packing volume fraction and $\phi_m = V_p/(V-V_f)$ the maximum packing volume fraction corresponding to $V_f = 0$.

Equation (3) as well as experimental results (Marchal *et al*., 2004, 2007, 2008) show a non-Newtonian behavior of dense-phase vibrated powders bounded by two extreme flow regimes: a Newtonian regime at low shear rate characterized by a plateau viscosity η_o followed by a Coulombian regime at high shear rate characterized by a frictional stress σ_f that agrees with Amonton-Coulomb's law $\sigma_f = \mu_f \sigma_n$ expressed in terms of stresses with $\sigma_n \equiv P$. The transition between these two regimes is characterized by the critical shear rate $\dot{\gamma}_c = \gamma_c f_b$.

In equation (3), every parameter can be determined experimentally except $\bar{v}_f$, since it is difficult to measure the free volume in a dynamic system with high enough accuracy. To bypass this difficulty, $\bar{v}_f$ has been expressed as a function of potential and vibration energies of the system. The gravitational potential energy E_{pot} of a powder of volume V and height H confined in an open cylinder of section S is given by:

$$E_{pot} = \int_0^H gh \, \mathrm{d}m = \frac{1}{2} mgH = \frac{1}{2} mg \frac{V}{S} = \frac{1}{2} mg \frac{N\bar{v}_f + V_p + V_i}{S} \tag{5}$$

Combining equations (3), (4) and (5) η_o can be expressed as:

$$\eta_o = \frac{G}{f}\exp\left(\frac{\xi v_f^*}{\bar{v}_f}\right) = \frac{\mu_f \bar{P}}{f\,\gamma_c}\exp\left(\frac{\xi v_f^*}{\bar{v}_f}\right) = \frac{\mu_f \rho g\,(L+2z_o)}{2f\,\gamma_c}\exp\left(\frac{N\,\xi\,v_f^*}{V - V_p - V_i}\right)$$

$$= \frac{\mu_f mg(L+2z_o)}{2f\,\gamma_c V}\exp\left(\frac{N\,\xi\,v_f^*}{V - V_o}\right) = \frac{g}{4S}\frac{\mu_f}{f\,\gamma_c}\frac{mg\,(L+2z_o)}{\left(\frac{E_{pot}}{m}\right)}\exp\left(\frac{g}{2S}\frac{N\,\xi\,v_f^*}{\left(\frac{E_{pot}}{m} - \frac{E_o}{m}\right)}\right) \quad (6)$$

where $V_o = V_p + V_i$ and E_o are, respectively, the volume and the potential energy of the sample at its maximum packing state, corresponding to $\phi = \phi_m$. In order to relate the gravitational potential energy to the vibration energy, E_{pot} can be split in two terms such as $E_{pot} = \alpha E_v + E_{rcp}$ where E_{rcp} is the potential energy of a sample at rest with a random close packing fraction ϕ_{rcp} and αE_v is the part of the vibration energy contributing to increase the potential energy. Finally, noting that, according to equations (4) and (5) $(E_{rcp} - E_o)/E_{rcp} = (\phi_m - \phi_{rcp})/\phi_m$, the following equation is obtained:

$$\frac{\eta_o}{m} = \frac{g}{4S}\frac{\mu_f}{f\,\gamma_c}\frac{g\,(L+2z_o)}{\left(\frac{\alpha E_v}{m} + \frac{E_{rcp}}{m}\right)}\exp\left(\frac{g}{2S}\frac{N\,\xi\,v_f^*}{\left(\frac{\alpha E_v}{m} + \frac{E_{rcp}}{m}\left(\phi_m - \phi_{rcp}\right)/\phi_m\right)}\right) \quad (7)$$

Equation (7) shows the dependence of rheological behavior of the samples on their mass at two levels: it influences the granular pressure and the free volume. Impregnation changes the sample mass, thus the granular pressure would also be changed; the higher the impregnation ratio, the higher the granular pressure. As a consequence of the pressure being proportional to the mass, the value of Newtonian viscosity is divided by the sample mass. Therefore, the only parameter left as function of the mass in equation (7) is the free volume, represented by the mass energy (E_v/m and E_{rcp}/m). This equation will be employed in this work to examine the results obtained with the impregnated particles.

3. Experimental results

Table 1 shows the impregnation ratio of each sample. After impregnation, and before making any rheological test, two groups of particles are identified. The first group of particles has a dry and dull-white look, it includes sample P0, which has not been in contact with the polymer, as well as five impregnated samples (P6, P25, P56, P62 and P67). The other group consists of two samples (P100 and P120), that look more shiny and wet, showing that the polymer is coating the particles. The sample P120 was excluded of all other tests because excess of polymer created large agglomerates which made the sample unsuitable for being considered as a non-cohesive powder and characterized with the powder rheometer.

Table 1 Impregnation ratio of the samples

Sample	P0	P6	P25	P56	P62	P67	P100	P120
Impregnation ratio	0%	6%	25%	56%	62%	67%	100%	120%

The next step was the analysis of the samples with an optical microscope. The images show the two states previously identified plus an additional one among the less impregnated samples. Figure 2 shows sample P0 of transparent particles. Figure 3 and 4 are pictures of the particles from P25 to P67 obtained by optical microscope. These particles look like solid dark spheres that do not let any light passing through their structure; the four samples do not present any difference with each other when viewed through an optical microscope. Finally, in figure 5, a wet and clear bright look reveals that the particles (sample P100) are completely impregnated and coated with the polymer making them translucent. All pictures were taken with the same conditions and light intensity. The series of pictures describes three stages or states for the impregnated particle: a non-impregnated state, an impregnated state and a state where the particle is brimming with the polymer.

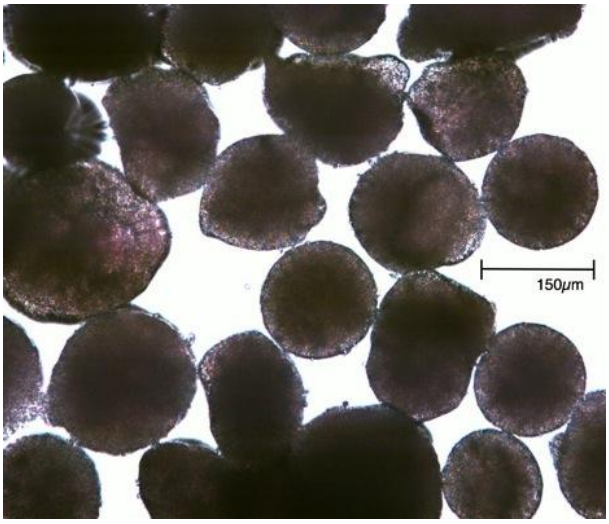


Figure 2 Sample P0 (particles without impregnation)

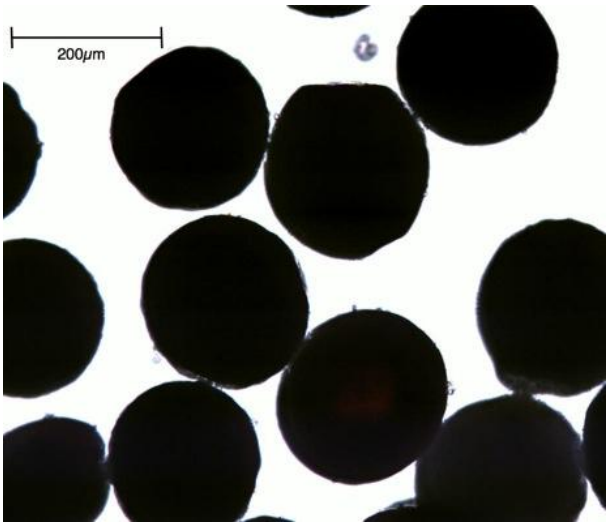


Figure 3 Sample P25

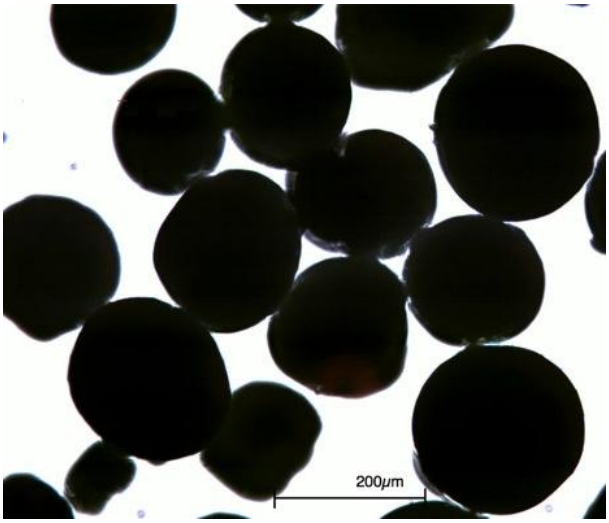


Figure 4 Sample P67

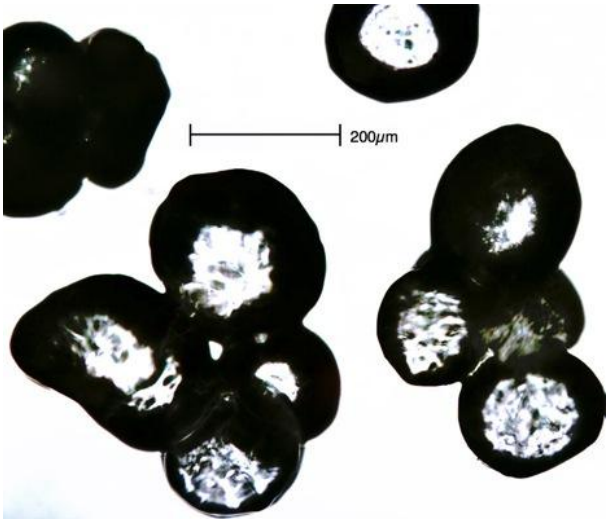


Figure 5 Sample P100

3.1. Rheological test

The goal of the characterization with the Powder Rheometer is to report any change on the surface of the particles. Nevertheless, when the liquid is incorporated, the mass of the particles changes, increasing granular pressure and influencing the global rheological behavior. As a consequence, when comparing samples, this effect must be isolated to make sure the differences in the rheological properties are not generated by the mass changes but only by the characteristics of the surface. Therefore, to avoid misinterpretation, all experiments were carried out with the same volume of sample (so, E_{rcp}/m is kept constant) and with constant vibration mass energy (E_v/m) by always keeping the same frequency and by adjusting all the other parameters on the vibration cell for every single measurement.

Having constant mass energy means the *free volume* would be the same, therefore the number of particles by volume of sample will be constant. If the number of particles in the same volume is larger, for example, the energy dissipation by friction between particles would increases and the viscosity would be higher. Therefore, according to equation 7, if the mass energy is kept constant, the term η_0 / m can be analyzed independently of the sample mass.

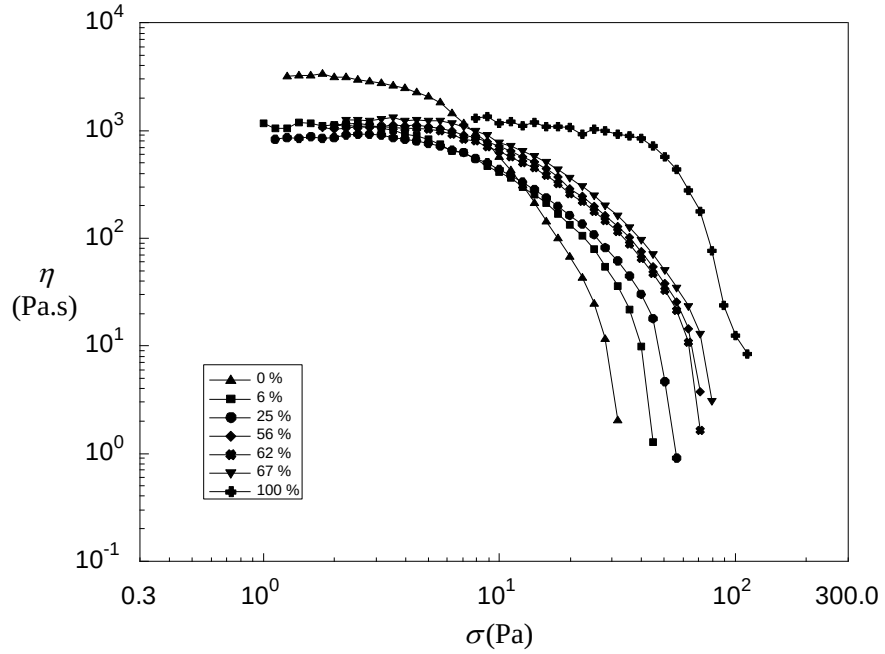


Figure 6: Evolution of the steady-state viscosity η as a function of the shear stress σ, for samples impregnated with different amount of polymer and submitted to vibrations of constant frequency f = 50 Hz and mass energy $E_v/m = 2.28\ 10^{-3}$ J.kg^{-1}.

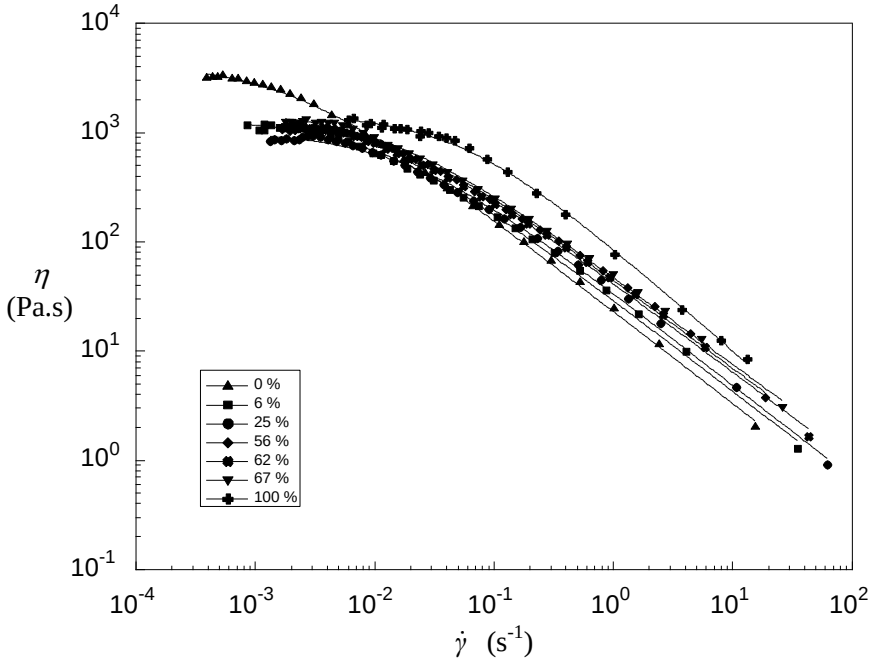


Figure 7: Evolution of the steady-state viscosity h as a function of the shear rate , for samples impregnated with different amount of polymer and submitted to vibrations of constant frequency f = 50 Hz and mass energy Ev/m = 2.28 10-3 J.kg-1. The full line represents the fitting of equation (3) to experimental

On the rheograms obtained for each powder sample (figures 6 and 7) three different behaviors can be identified: (1) the 0% rheogram, (2) the group formed by the rheograms of all

intermediate impregnation ratios, and (3) the rheogram of the 100%. These curves are equivalent to those usually obtained when treating liquid fluids, in which two characteristic values can be identified: the constant value of viscosity, the so-called Newtonian viscosity plateau (η_o), and the value of shear rate at which the viscosity starts to decrease which is called critical shear rate ($\dot{\gamma}_c$). In the case of powders, a third characteristic value is given by the frictional shear stress (σ_f) at which the behavior of the powder sample becomes completely independent of shear rate. All these parameters have been determined by fitting equation (3) to experimental points.

3.2 Newtonian regime

Equation 7 relates the rheological parameters η_0/m and γ_c to the sample vibration mass energy (E_v/m) which is kept constant, so, the differences in the reduced Newtonian viscosity (η_0/m) in figure 8 are not given by the mass difference but probably by the changes in the particles surfaces.

Figure 8 shows the values of reduced Newtonian viscosity for different impregnation ratios. The sample with no liquid has a much higher value while all the other samples, no matter what amount of liquid is impregnated, show a lower reduced Newtonian viscosity value which, furthermore, is almost constant for each impregnated sample.

The fact that sample P0, the non-impregnated sample, is the only one located out of the constant value of η_0/m suggests that from the first contact of the liquid with the particle, this compound adsorbs on the solid matrix of the particles changing the composition of the outer surface even for very small amount. At the Newtonian regime, when the shear force applied over the contact points is small, the viscosity is almost independent of the amount of the polymer on the surface and depends more on the composition of the surface. In this case the original particles have a higher reduced viscosity due to the silica-silica contact; any other sample (all of them, already impregnated) has polymer that changes the nature of the contact points between them. This could explain why reduced viscosity does not considerably change for higher impregnation ratio.

3.3. Frictional regime

The reduced frictional shear stress (σ_f/m)(figure 9) of particles with lower impregnation ratio than 100% remains around a constant value, close to 0.5 Pa/g. When the impregnation polymer has completely filled the pores (around the theoretical value of 100% of impregnation) the value of σ_f/m becomes higher, changing drastically the characteristics of the surface. If the Newtonian viscosity has been related to the composition of the surface, figure 9 shows that reduced frictional stress (σ_f/m) for an impregnated powder could be related to the thickness of the liquid film.

The rheological behaviour and the characteristics of the surface could be seen more clearly with the critical shear rate $\dot{\gamma}_c$ (figure 10) because, appearing in the transition between the frictional regime and Newtonian regime, it relates the two other parameters η_o and σ_f (equation 3). As we can see, η_o/m (figure 8) shows zones *1* and *2*, and σ_f/m (figure 9) shows zones *2* and *3*, while $\dot{\gamma}_c$ (figure 10) which is the result of the combination of the other two parameters (η_o/m and σ_f/m), shows the three zones.

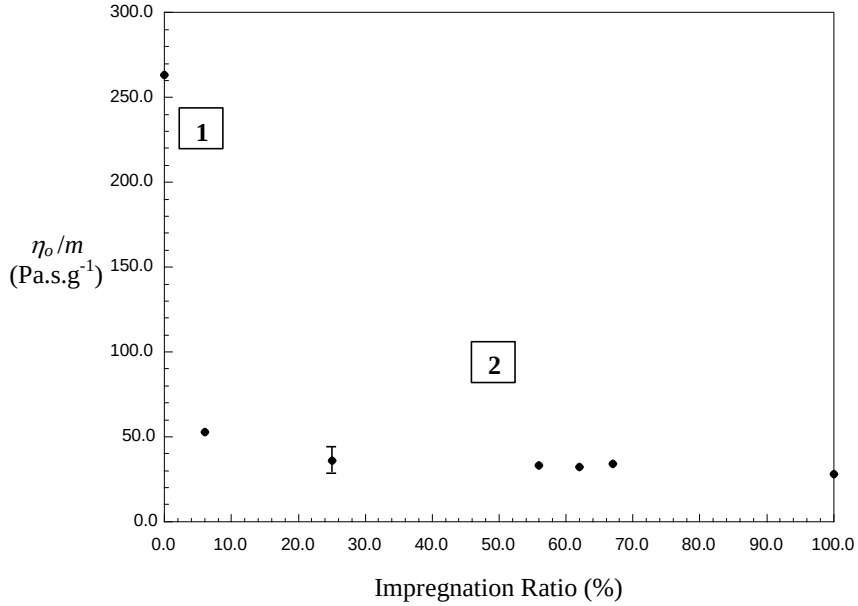


Figure 8: Reduced Newtonian Viscosity

Thus, figure 10 can be interpreted in the following way: a particle with no liquid has a low critical shear rate value; then, after some polymer has been deposited on the surface, the critical shear rate value increases until a "critical thickness" of the film is reached; this could be the thickness corresponding to an adsorption layer of polymer. From that point and for all the samples "in between" or partially impregnated, the liquid would not contribute to form a film on the outer surface but it would only fill the pores. That explains why the amount of liquid in the particle is increased without changing the rheological properties for the samples P25 to P67. Once the pores are completely filled, the liquid brims over the pores, accompanied with a brutal change on critical shear rate.

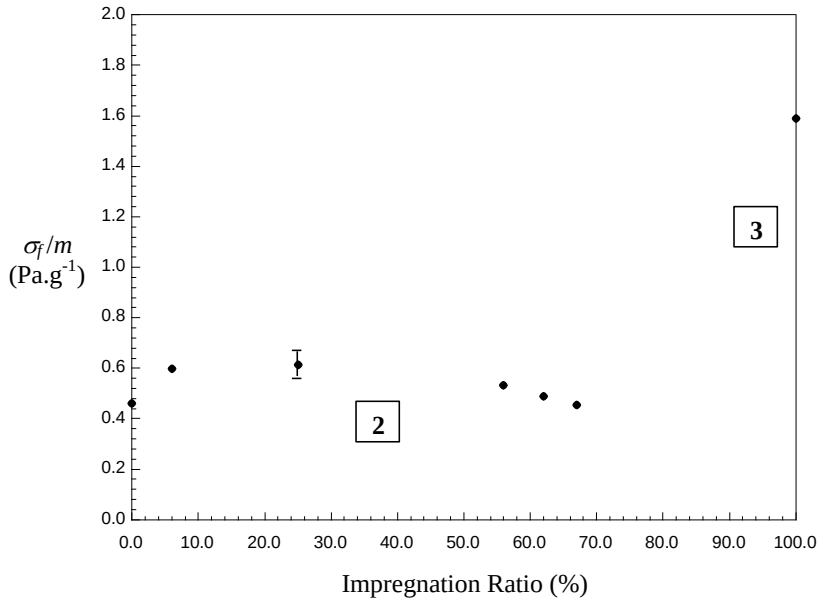


Figure 9: Reduced frictional Shear Stress

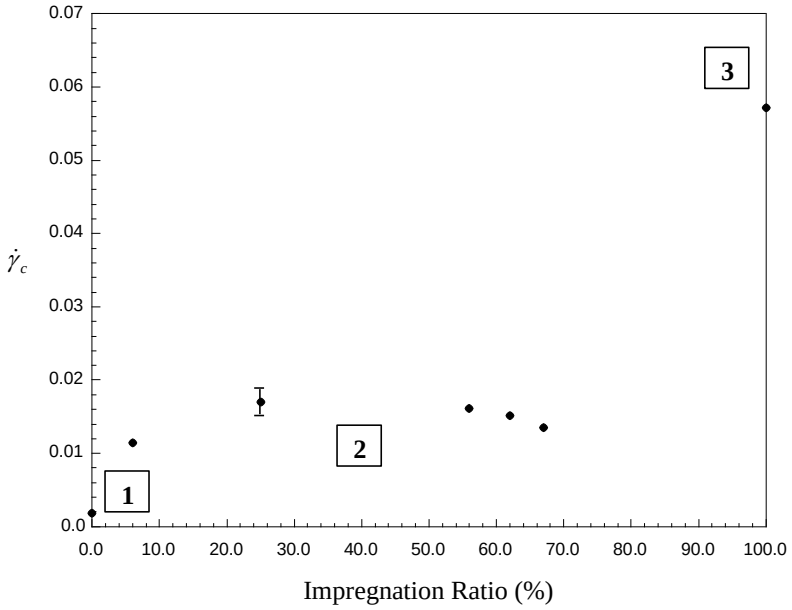


Figure 10: Critical Shear Rate

3.4. Kinetics of impregnation

The results give an idea of how the impregnation takes place, allowing us to deduce the kinetics of impregnation which could be described as follows: a first stage (Adsorption) where the liquid spreads and adsorbs on the surface of the solid silica matrix, a second stage (Filling) where the liquid due to the capillary forces fills all the pore volume of the particles, and a third stage (Coating) where the liquid accumulates on the outer surface of the spherical particle. If more liquid continues to be impregnated the particles would first form a sticky powder, until the formation of slurry. However, since the particles used for the tests are the final product of single impregnation process (dissolution of the polymer, incorporation of the solid and solvent evaporation), the kinetics means the progress of impregnation as a function of the amount of liquid rather than the more conventional meaning that would be the progress of impregnation as a function of time.

In the case of the impregnated particles employed for gas separation in a fixed-bed, the kinetics suggest that large liquid loadings can be achieved while avoiding the formation of agglomerates, because the liquid to be incorporated into the particles would not remain on the surface until the filling of the pores have been completed.

All the information about the surface of granular solids obtained with the powder rheometer can contribute to have a better understanding of the impregnation process and could be useful to industrials and researchers to characterize some materials for which a very small difference on their surfaces (for example the level of moisture, or difference in fabrication protocol) can induce important changes in their global properties.

Conclusions

Liquid-impregnated particles, recently used for a new gas treatment process, impregnated with different amounts of polymers, have been characterized with an original rheological method for granular solids. True rheograms have been obtained through this powder rheometer, which allows to detect differences on the surface of the impregnated particles. A theoretical model has been successfully adapted to isolate the effect of changes in the particles weight. The main conclusion is that, on the Newtonian regime, the value of viscosity can be related to the physico-chemical composition of the surface while on frictional regime, the reduced frictional stress can be related to the thickness of the film that coats each particle. By varying the impregnation ratio, three steps of the impregnation process have been identified: adsorption, filling and coating. These tests show that the powder rheometer can be a useful tool in industry and research for characterizing granular solids due to its sensibility to subtle changes in the surface properties of the particles.

References

Aït-Kadi, A., Marchal, P., Chrissemant, A.S., Bousmina, M., Choplin, L., (2002). Quantitative analysis of mixer-type rheometers using Couette analogy. Canadian Journal of Chemical Engineering 80, 1166-1174

Arenillas, A., Smith, K.M., Drage, T.C., Snape, C.E., (2005). CO_2 capture using some fly ash-derived carbon materials. Fuel 84, 2204–2210

Barois-Cazenave, A., Marchal, P., Falk, V., Choplin, L., (1999). Experimental study of powder rheological behavior. Powder Technology 103, 58-64

Birbara, P.J., Nalette, T.A., (1996). Regenerable supported amine-polyol sorbent. US patent 5,492,683.

Bruni, G., Barletta, D., Poletto, M., Lettieri, P., (2007). A rheological model for the flowability of aerated fine powders. Chemical Engineering Science 62 (1-2), 397-407

Castel, B., (1995). Mise en forme de solides. Techniques de l'ingénieur, J3380.

D'anna, G., Gremaud, G., (2001). The jamming route to the glass state in weakly perturbated granular media. Nature 413, 407-409

D'anna, G., Mayor, P., Barrat, A., Loreta, V., Nori, F., (2003). Observing Brownian motion in vibration-fluidized granular matter. Nature 424, 909-912.

Faqih, A.M., Alexander, A.W., Muzzio, F.J., Tomassone, M.S., (2007). A method for predicting hopper flow characteristics of pharmaceutical powders. Chemical Engineering Science 62 (5), 1536-1542.

Faqih, A.M., Hammond, S.V., Muzzio, F.J., (2007). Effect of moisture and magnesium stearate concentration on flow properties of cohesive granular materials. International Journal of Pharmaceutics 336 (2), 338-345.

Filburn, T., Helble, J.J., Weiss, R.A., (2005). Development of supported ethanolamines and modified ethanolamines for CO_2 capture. Industrial & Engineering Chemistry Research 44, 1542-1546.

Freeman, R., (2007). Measuring the flow properties of consolidated, conditioned and aerated powders — A comparative study using a powder rheometer and a rotational shear cell. Powder Technology 174 (1-2), 25-33.

Hogendoorn, J. A., Van Swaaij, W. P. M., Versteeg, G.F., (1994). Experimental study of the absorption of acid gases in porous particles impregnated with aqueous alkanolamide solutions. Chemical Engineering Science 49 (20), 3421-3438.

Iwasaki, T., Satoh, M., Okui, M., Kobayashi, M., Sugawara, T., Tsuchiya, R., (2003). Evaluation of apparent viscosity of liquid-containing porous particles by the intrusion method using a conical rotor. Powder Technology 131, 40-47.

Komoda, Y., Nakashima, K., Suzuki, H., Usui, H., (2006). Viscosity measuring technique for gas–solid suspensions. Advanced Powder Technology 17 (3), 333-343.

Madariaga, L.F., Castel, C., Favre, E., Choplin, L., (2006). High capacity impregnated particles for the post combustion recovery of CO_2. Proceeding of the 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-8), Trondheim, Norway.

Marchal, P., Barois-Cazenave, A., Choplin, L., (1999). Modélisation structurale du comportement rhéologique de poudres modèles non cohésives. Le Cahier de Rhéologie XVI, 2, 143-150.

Marchal, P., Choplin, P., (2004). Eléments de physique statistique appliqués à la rhéologie des milieux granulaires non-cohésifs : le modèle du château de sables mouvants. Rhéologie, 5, 10-26.

Marchal, P., Choplin L., Smirani, N., (2005). System and method for rheological characterization of granular materials. United States Patent 6,971,262.

Marchal, P., Smirani, N., Choplin, L., (2007). Rhéologie des milieux granulaires denses vibrés. Les Cahiers de Formulation Formulation des solides divisés, EDP Sciences.

Marchal, P., Smirani, N., Choplin, L., (2009). Rheology of dense-phase vibrated powders and molecular analogies. Journal of Rheology 53, 1, 1-29.

Maroto-Valer, M.M., Tang, Z., Zhang, Y., (2005). CO_2 capture by activated and impregnated anthracites. Fuel Processing Technology 86, 1487-1502.

Satyapal, S., Filburn, T., Trela, J., Strange, J., (2001). Performance and properties of a solid amine sorbent for carbon dioxide removal in space life support applications. Energy & Fuels 15, 250-255.

Siriwardane, R., (2005). Solid sorbents for removal of carbon dioxide from gas streams at low temperatures. US patent 6,908,497.

Xu, X., Song, C., Andresen, J.M., Miller, B.G., Scaroni, A.W., (2003). Preparation and characterization of novel CO_2 “molecular basket” adsorbents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve MCM-41. Microporous and mesoporous materials 62, 29-45.

Chapitre II Étude thermodynamique des systèmes gaz-polymère

Les particules imprégnées pourraient être employées dans de nombreux domaines et à des fins différentes. Le composé à imprégner dans les particules poreuses dépendra de son utilisation : procédés de séparation, procédés catalytiques, etc. Dans le cas des procédés de séparation, le principal objectif est d'immobiliser un liquide, normalement utilisé dans les procédés classiques de séparation gaz-liquide, afin de l'utiliser en lit fixe. Ce type d'utilisation est celui qui a été principalement envisagé dans ce travail.

Avant de dimensionner une colonne et de définir les caractéristiques du solide, il nous faut pour un système gaz-liquide donné, vérifier que thermodynamiquement la séparation est possible pour des conditions définies de pression et température, et comparer avec d'autres systèmes de séparation pour savoir s'il y a des avantages vis-à-vis de ces derniers.

Les trois polymères choisis et employés dans ce travail concernent une large gamme de polarité : le PDMS (polydimethylsiloxane), apolaire, le Genosorb (Polyéthylène glycol diméthyléther) moyennement polaire et la Jeffamine (polyetheramine), polymère aminé très polaire. Chaque polymère, selon ses propriétés physico-chimiques, pourrait solubiliser certains types de gaz ou de vapeurs. On cherchera à identifier les plages de concentration ainsi que quelques types de gaz ou vapeurs (COV, CO_2, etc.) pour lesquels ces polymères présenteraient une capacité de rétention comparable ou supérieure à celle des adsorbants classiques.

À l'heure actuelle, pour les procédés de traitement de gaz en lit fixe, le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment employé, particulièrement pour la rétention de composés organiques volatils et le CO_2. Nous avons, pour cette raison choisi l'adsorption et particulièrement le charbon actif comme base de comparaison pour les polymères absorbants.

II.1 Données d'équilibre pour les systèmes gaz-adsorbant

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un gaz (ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide. Ces solides ont en général des surfaces d'adsorption très grandes. Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique. Dans le cas de l'adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbat se fait sans modification de la structure moléculaire et est réversible. Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formations de liens chimiques entre les molécules du gaz et la surface du solide [Sun 2003].

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. L'adsorption avec du charbon actif représente aujourd'hui autour de 30% des procédés mis en place pour la séparation de COV [Le Cloirec 2004]

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbant-adsorbat sont caractérisées par les isothermes d'adsorption. Elles expriment l'équilibre thermodynamique entre la phase gaz et la phase solide c'est-à-dire la relation entre la quantité adsorbée et la pression partielle du composé pour une température donnée.

Pour des concentrations suffisamment faibles, la concentration croît linéairement avec la concentration (ou pression). Cette plage de concentration est appelée domaine linéaire ou domaine de Henry. Dans ces domaines, les interactions entre les molécules adsorbées sont faibles et les quantités adsorbées aussi.

Pour des concentrations plus fortes et lorsque l'adsorption se produit en une seule couche, sur des sites d'adsorption énergiquement équivalents, l'un des modèles les plus utilisés, s'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées, est le modèle de Langmuir représenté par la relation suivante :

$$q = \frac{q_m KP}{1 + KP} \qquad \textbf{(2-1)}$$

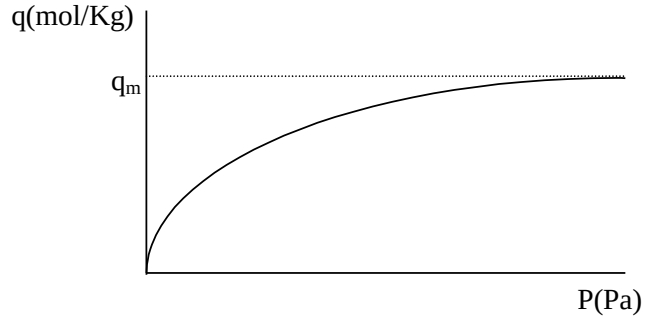


Figure II-1 Isotherme de Langmuir

où q est la quantité de gaz adsorbée par unité de masse (ou de volume) d'adsorbant, P sa pression partielle en phase gazeuse, T sa température q_m est la quantité maximale adsorbable. La dépendance à la température est représentée par une loi de type Arrhenius (Figure II-2):

$$K = K_0 \exp \frac{-E_A}{RT} \qquad \textbf{(2-2)}$$

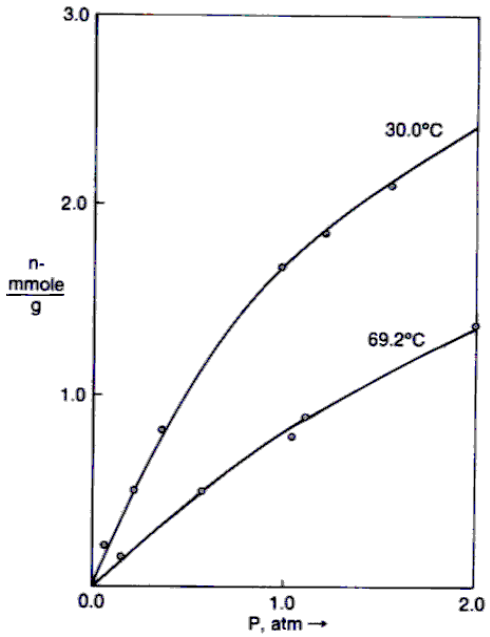


Figure II-2 Dépendance de la température. Isothermes d'adsorption du CO_2 pur dans du charbon actif BPL [Sircar 1986]

Des nombreux travaux ont déjà été effectués sur l'utilisation du charbon actif pour la récupération de COV et d'autres gaz d'effluents gazeux, [Soltys 1998] [Le Cloirec 2003] [Sun 2003] [Yang 1987] [Perrin 2003] [Huang 2003] mais les applications des polymères dans ce domaine restent peu abordées. Une étude comparative plus générale charbon actif / polymère serait intéressante.

Les solvants pour comparer les processus d'adsorption et d'absorption ont été choisis en fonction du polymère qui pourrait servir d'absorbant. Nous avons choisi d'abord un polymère non-polaire : le PDMS. Le choix des gaz à traiter a été le butane et le n-hexane en raison de leur caractère non-polaire, et le dichlorométhane pour sa solubilité dans le PDMS. Leurs propriétés physiques sont listées dans le Tableau II-1.

L'étude du gaz butane visait l'utilisation des particules dans les canisters de voitures. L'hexane est utilisé comme solvant pour le dégraissage, le nettoyage et dans la fabrication de plusieurs produits, c'est aussi un constituant de plusieurs distillats de pétrole dont l'essence, le solvant de caoutchouc et l'éther de pétrole. Le dichlorométhane est largement utilisé comme solvant industriel, décapant à peinture, comme agent dégraissant et propulseur pour bombes aérosols [Ullman 2003] [Kirk 2004].

Tableau II-1 Propriétés des solvants utilisés [Weast 1989]

	Dichlorométhane	**Butane**	**Hexane**
Formule chimique	CH_2CL_2	C_4H_{10}	C_6H_{14}
Masse molaire (g $mole^{-1}$)	84,93	58,12	86,18
Température d'ébullition (°C)	40	-0,5	68,7
Pression de vapeur (KPa)			
10°C	33,33	148,9	10,67
20°C	47,32	205,6	16,62
30°C	70,47	266,7	24,81

50°C 70°C 90°C		496,1 810,2 1250	
Masse volumique à 20°C (kg/m^3)	1326,6	578,8	654,83 (à 25°C)
Température critique (K)		425	
Pression critique (Bar)		38	
Volume critique (l.mol-1)		225	

Nous cherchons donc les données d'équilibre des trois composés choisis pour le charbon actif. Pour le système n-butane – charbon actif, les données obtenues à partir de la littérature [Szepesy 1963] [Valenzuela 1989] sont présentées Figure II-3 en millimoles de gaz adsorbé par gramme d'adsorbant en fonction de la pression partielle du gaz.

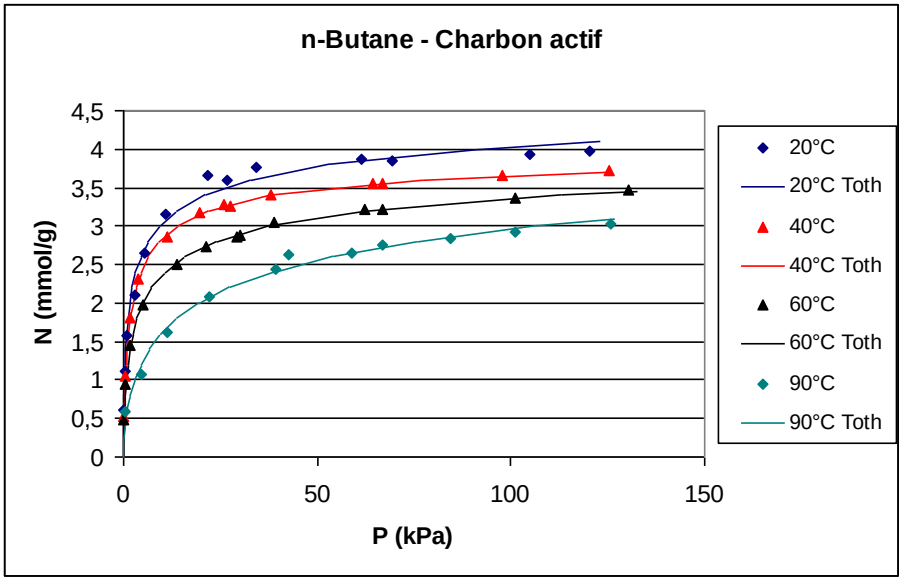


Figure II-3 Données d'équilibre sur du charbon actif [Valenzuela 1989]

Les points représentent les données expérimentales, et la ligne continue la modélisation par l'équation de Toth après avoir estimé ses paramètres (*m*, *b*, *t*) à partir des données expérimentales [Toth 1962]. L'équation de Toth a la forme suivante :

$$n = \frac{mP}{\left(b + P^t\right)^{1/t}} \qquad \textbf{(2-3)}$$

où P est la pression partielle du gaz en kPa et n est la quantité spécifique adsorbée en moles par kilogramme d'adsorbant. Les paramètres sont estimés à partir de données expérimentales. Si $t = 1$, nous obtenons l'équation de Langmuir.

Les données d'équilibre pour l'hexane et le dichlorométhane ont également été aussi répertoriées pour le charbon actif et d'autres adsorbants comme le gel de silice. Elles seront présentées dans les sections suivantes où les propriétés des adsorbants et des polymères seront comparées.

II.2 Comparatif avec des systèmes non-polaires.

Pour un polymère apolaire comme le PDMS, il serait intéressant d'étudier la solubilité de certaines vapeurs d'hydrocarbures ou de COV halogénés. Un COV comme le dichlorométhane, et des hydrocarbures comme l'hexane ou le butane semblent de bons candidats pour cette étude.

Pour un matériau de type élastomère comme le PDMS, une hypothèse de départ classique postule une isotherme décrite selon le modèle de Flory-Huggins :

$$\ln a = \ln \phi_S + (1-\phi_S) + \chi(1-\phi_S)^2 \qquad \textbf{(2-4)}$$

Cette théorie de la thermodynamique des solutions de polymères prend en compte la différence de taille des molécules en adaptant l'expression de l'entropie de mélange et en ajoutant un paramètre de solubilité χ qui dépend de la nature du solvant et du polymère, Ce paramètre de Flory-Huggins χ est le seul paramètre spécifique des matériaux dans la relation [Danner 1993].

II.2.1 Modèle de la thermodynamique de solutions de polymères. Le modèle de Flory-Huggins.

La condition pour que deux composés soient solubles est que le changement d'énergie libre de Gibbs de mélange soit négative ($\Delta G_m < 0$). Ce paramètre ΔG_m est fonction de deux autres paramètres : l'enthalpie et l'entropie de mélange (équation 3-3)

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \qquad \textbf{(2-5)}$$

S'il n'y a pas d'interactions entre les molécules d'un solvant et un soluté, le ΔH_m est égal à zéro (solution idéale). En général, la détermination de ΔS_m est possible avec un modèle de réseau simple tridimensionnel, présenté en Figure II-4***a*** où chaque molécule en occupe une cellule, selon l'expression :

$$\Delta S_m = -R[n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2] \qquad \textbf{(2-6)}$$

où *x* est la fraction molaire et *n* le nombre de moles. [Young 1983]

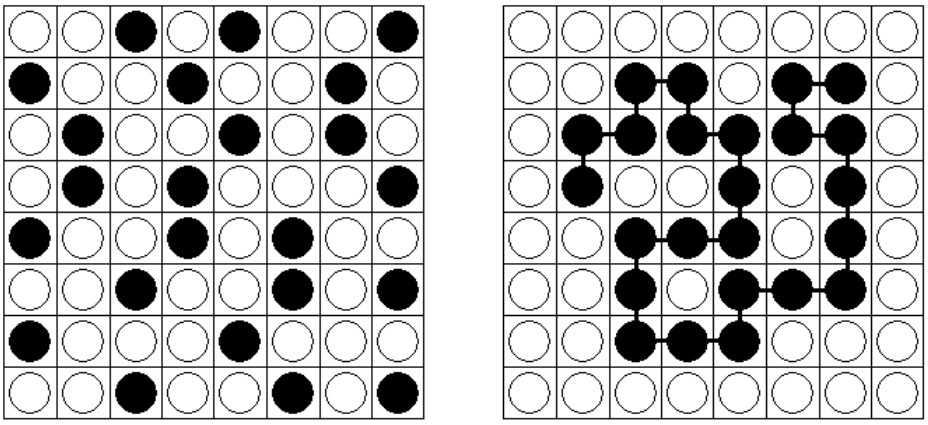


Figure II-4 Représentation schématique d'un réseau liquide. (a) liquide monomère ou atomique. (b) Polymère dissous dans un solvant de masse molaire faible [Young 1983]

Le modèle de Flory-Huggins est un modèle de réseau, développé indépendamment par Flory (1941) [Flory 1941] et Huggins (1941, 1942) [Huggins 1941] [Huggins 1942a] [Huggins 1942b] [Huggins 1942c] pour décrire la thermodynamique des solutions de polymère. Dans ce type de modèle on fait l'hypothèse que chaque molécule (ou segment de molécule) occupe une cellule du réseau. L'arrangement des molécules dépend seulement de la composition et de la taille et forme de la molécule [Danner 1993].

II.2.1.1 Le terme entropique

L'approche de Flory-Huggins peut être utilisée pour déduire les modèles de coefficients d'activité ou les équations d'état. Dans ce modèle, le comportement des molécules est décrit comme la somme de deux contributions. La première se base sur l'hypothèse qu'il n'y a pas d'interactions énergétiques entre les molécules, et que seule leur taille et leur forme sont considérées. Ce sera la contribution prédominante lors que l'on travaillera à haute température. L'énergie cinétique des molécules sera ainsi très grande vis-à-vis de leurs énergies d'interaction. Cette contribution est également appelée terme athermique ou *terme entropique* et elle est calculée à partir du nombre de distributions statistiquement possibles dans le réseau [Danner 1993].

Dans le cas d'un polymère, on doit prendre un modèle de réseau modifié, illustré schématiquement Figure II-4***b***, qui prend en compte la grande taille des molécules du polymère comparée aux molécules de solvant, en faisant l'hypothèse que chaque cellule ou espace du réseau est occupée par une molécule de solvant ou un segment du polymère. Chaque segment de polymère est supposé avoir deux segments adjacents de façon à garder une continuité dans la molécule de polymère. Dans ce cas, le calcul de l'entropie de mélange est plus complexe que pour le cas idéal montré Equation *3-4* mais Flory a montré que ΔS_m peut être exprimé par :

$$\Delta S_m = -R\left[n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2\right] \qquad \textbf{(2-7)}$$

où l'indice *1* représente le solvant et l'indice *2* représente le polymère, et les fractions volumiques φ_1 et φ_2 sont définies par les expressions :

$$\phi_1 = \frac{N_1}{N_1 + rN_2} \quad \textbf{(2-8)}$$

$$\phi_2 = \frac{rN_2}{N_1 + rN_2} \quad \textbf{(2-9)}$$

où N_1 et N_2 sont les nombres de molécules de solvant et de polymère respectivement et r est le nombre de segments dans la chaîne de polymère [Young 1983].

II.2.1.2 La contribution enthalpique

La seconde contribution a pour origine les attractions intermoléculaires. Elle est aussi appelée terme d'énergie potentielle, terme résiduel ou *contribution enthalpique*. Elle est directement responsable de la chaleur de mélange et elle est calculée par le produit d'une énergie caractéristique d'interaction par contact entre molécules et le nombre de contacts dans le système [Danner 1993].

Le modèle de Flory-Huggins fait l'hypothèse que l'enthalpie de mélange est différente de zéro parce que les interactions polymère-polymère sont différentes des interactions polymère solvant (Tableau II-2)

Tableau II-2

Type de contact	Énergie d'interaction
Solvant-solvant	w_{11}
Polymère-polymère	w_{22}
Solvant-polymère	w_{12}

La différence d'énergie d'interaction pour le mélange est égale à

$$\Delta w = w_{12} - \tfrac{1}{2}\left(w_{11} + w_{22}\right) \quad \textbf{(2-10)}$$

L'enthalpie de mélange devient le produit de la différence d'énergie d'interaction par le nombre de contacts. Avec le modèle de réseau, le nombre de contacts entre les molécules peut être déterminé statistiquement. Enfin, si nous introduisons le paramètre adimensionnel χ de Flory-Huggins qui représente l'énergie d'interaction solvant-polymère par molécule de solvant divisé par la constante de Boltzman et la température, le terme de contribution enthalpique devient donc [Young 1983] :

$$\Delta H_m = n_1 \phi_2 \chi_1 RT \quad \textbf{(2-11)}$$

II.2.1.3 Équation de Flory-Huggins

Finalement, avec les équations *2-5, 2-7* et *2-11,* ΔG_m peut être calculé par :

$$\Delta G_m = RT\left(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi_1 n_1 \phi_2\right) \quad \textbf{(2-12)}$$

cette équation devient celle des solutions idéales pour $r = 1$ et $\chi_1 = 0$.

Si nous exprimons l'équation en fonction de la fraction volumique (φ_1) du solvant et supposons que $r >> 1$, nous obtenons l'équation de Flory-Huggins pour l'activité d'un solvant :

$$\ln a_1 = \ln(\phi_1) + (1-\phi_1) + \chi(1-\phi_1)^2 \qquad \textbf{(2-13)}$$

Le modèle de Flory-Huggins ne correspond pas complètement au comportement de solutions de polymères, tout d'abord parce que l'occupation de sites du réseau dans le modèle est seulement statistique et ne prend pas en compte les interactions entre molécules [Rudin 1982]. Mais également parce qu'il fait l'hypothèse qu'une cellule (ou espace) d'un réseau est occupée avec une quantité fixe de matière, par exemple un monomère, donc que les changements en volume n'affectent pas les fonctions de potentiel thermodynamique, et ainsi le modèle est indépendant de la pression : par conséquent, pour son application, il faut supposer qu'il n'y a pas de changement de volume lors du mélange entre le solvant et le polymère [Danner 1993]. D'autres modèles plus complexes existent pour décrire les solutions de polymères, mais leur complexité n'apporte pas d'améliorations significatives au modèle de Flory-Huggins, c'est pourquoi nous utilisons ce dernier.

II.2.1.4 Le paramètre de solubilité et le modèle de Flory-Huggins

Les interactions énergétiques entre molécules, sont quantifiées par le paramètre de solubilité δ_i, et peuvent être utilisées pour estimer le paramètre χ pour un système polymère-solvant donné. Ce paramètre de solubilité δ_i, est la racine carrée de la densité d'énergie cohésive c_{ii} de deux molécules du composé *i* et il est calculé à partir de

$$\delta_i = c_{ii}^{1/2} = \left(\frac{\Delta E_i^{vap}}{v_i} \right)^{1/2} \qquad \textbf{(2-14)}$$

où ΔE_i^{vap} et v_i sont l'énergie de vaporisation et le volume molaire du composé *i*. La densité d'énergie cohésive c_{ii} est la quantité d'énergie par unité de volume qui maintient le fluide à l'état liquide.

Les paramètres de solubilité du solvant et du polymère pourront être utilisés pour estimer le paramètre χ d'interaction de Flory par :

$$\chi = \frac{v_1}{RT}(\delta_1 - \delta_2)^2 \qquad \textbf{(2-15)}$$

où v_1 est le volume molaire liquide du solvant. Plus petite sera la valeur de χ et plus grande sera la solubilité. C'est-à-dire que les composés auront d'autant plus d'affinité que les valeurs de δ_1 et δ_2 seront proches. Pour δ_1 égal δ_2, χ est égal à zéro, ceci définit la condition optimale de solubilité. Malheureusement, à cause des hypothèses simplificatrices du modèle, et principalement le fait que δ soit déduit des propriétés d'un composé seul, le critère ne doit être considéré que comme une mesure qualitative de solubilité.

Une des limitations du modèle de Flory-Huggins est que l'expression pour le calcul de H_m s'obtient en faisant l'hypothèse que les forces intermoléculaires sont les interactions de Van-der-Waals. Les interactions de type ionique ou hydrogène sont implicitement éliminées du modèle. Le calcul des paramètres de solubilité δ ne peut pas prendre en compte de telles

interactions car chaque composé a son propre paramètre de solubilité, indépendant des autres composés présents dans le mélange.

D'après la théorie, χ devrait être indépendant de la concentration et de la masse molaire du polymère, mais il est connu qu'il varie avec les deux. Le modèle donne de bons résultats si le paramètre d'interaction à faible concentration de solvant est utilisé pour estimer le coefficient d'activité à de plus fortes concentrations de solvant. Les extrapolations aux faibles concentrations en utilisant le paramètre d'interaction basé sur une forte concentration de solvant peuvent, elles, donner des erreurs importantes. Finalement, le modèle n'est pas exact pour des systèmes polaires [Danner 1993].

II.2.2 Données d'équilibre des systèmes PDMS-COV

Des valeurs expérimentales [Brandrup 1999] du paramètre χ de Flory-Huggins pour quelques hydrocarbures avec du PDMS sont reportées dans le Tableau II-3 en fonction de la concentration de polymère et de la température. M_{PDMS} est la masse molaire du PDMS.

Tableau II-3 Données expérimentales, des différents auteurs, du paramètre de Flory-Huggins du PDMS avec différents solvants, pour des différentes températures, masses molaires de polymère et concentration de polymère [Brandrup 1999].

			Fraction de polymère dans le mélange					
Solvant	*T(°C)*	*M_{PDMS}(Kg/mol)*	*0,0*	*0,2*	*0,4*	*0,6*	*0,8*	*1,0*
n-Heptane	20	30						0,5
	20	50			0,45	0,45	0,46	0,48
	25-70	50						0,48-0,5
	25-70	50						0,49-0,5
	30	89					0,43	0,45
n-Hexane	20		0,4	0,4				0,45
	20	30						0,50
	25	89					0,41	0 ,43
	25-70	50						0,46-0,47
	25-70	50						0,45
	30	6,65					0,37	0,39
	30	15,65					0,38	0,40
	30	26					0,38	0,41

	30	89					0,41	0,43
	30	89					0,38	0,40
	30	89					0,40	0,41
	35	89					0,41	0,42
n-Pentane	25-70	50						0,45-0,49
	25-70	50						0,41-0,43
	20	30						0,48
	20	50			0,43	0,41	0,4	0,4
	25	50						
Tetrachlorométhane	100							0,36
Trichlorométhane	30	89					0,64	0,65
	100							0,60

Avec ces valeurs et les isothermes d'adsorption pour les trois composés, nous pourrons construire les trois abaques (Figure II-5, II-6 et II-7) qui permettent de comparer les capacités de rétention du charbon actif et du PDMS pour les trois COV étudiés. En l'absence des valeurs du paramètre de Flory-Huggins pour le butane, nous avons postulé une valeur de 0,45 à partir des valeurs de deux alcanes similaires comme le n-pentane et le n-hexane, pour lesquels cette donnée est disponible.

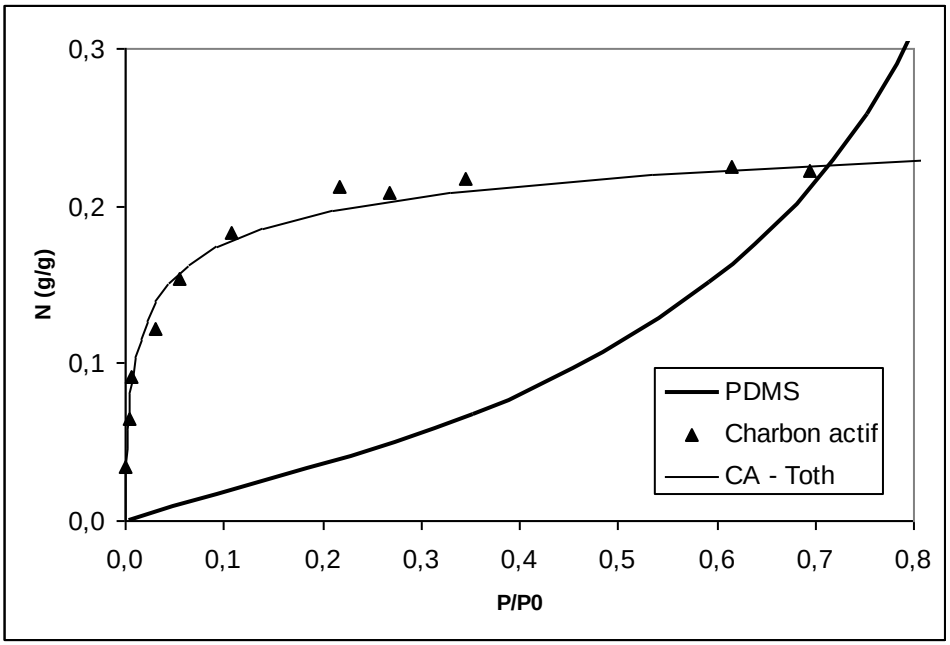


Figure II-5 Courbes d'adsorption et d'absorption du <u>n-butane</u> dans du charbon actif et du PDMS. La valeur du paramètre Flory-Huggins pour le n-butane et PDMS à partir des valeurs du n-Hexane et n-Pentane χ = 0 ,45. Charbon actif (Nuxit-AL) (20°C) [Valenzuela 1989]

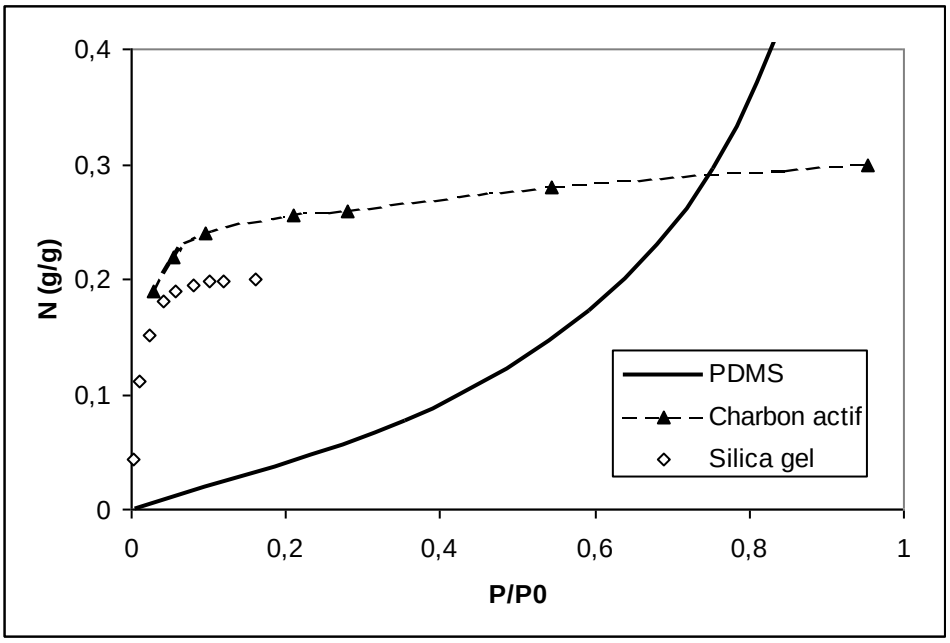


Figure II-6 Courbes d'adsorption et d'absorption du <u>n-hexane</u> pour du charbon actif et du PDMS Valeur du paramètre Flory-Huggins χ = 0,45. Charbon actif BPL (T = 25°C) [Grant 1962] Silica Gel (20°C) [Al-Sahhaf 1981]

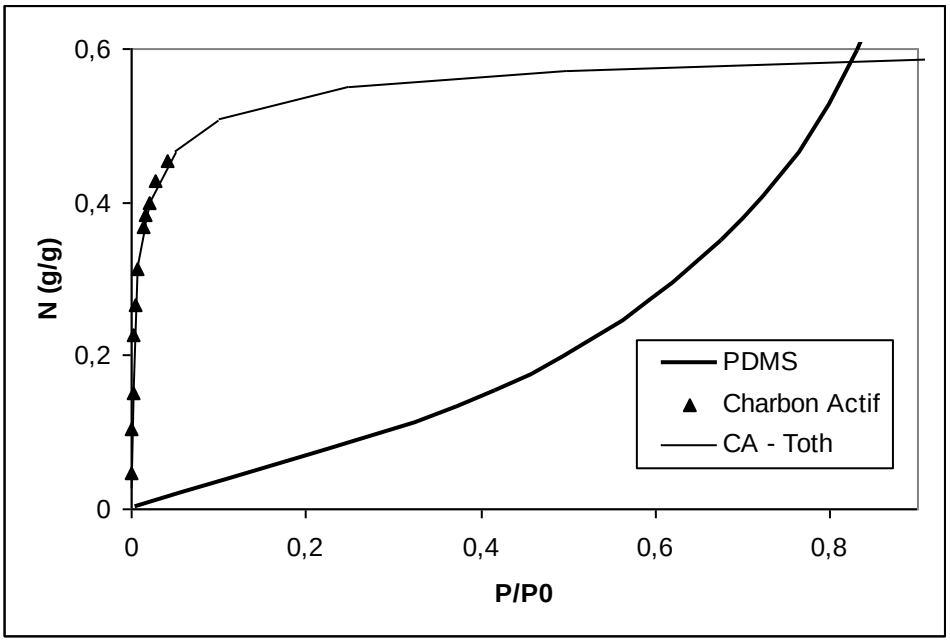


Figure II-7 Courbes d'adsorption et d'absorption du dichlorométhane pour du charbon actif et du PDMS. Activated carbon fiber nano–10 (27°) [Park 2002]

Nous pouvons voir que les capacités d'absorption du PDMS pour ces trois COV sont proches de celles du charbon actif pour des pressions partielles élevées, domaine dans lequel ce polymère pourrait être une option compétitive en terme de sorption vis-à-vis du charbon actif ou d'autres adsorbants.

II.3 Comparatif des systèmes polaires avec un solvant physique

Le deuxième système étudié dans notre échelle de polarité est celui du Polyéthylène glycol diméthyléther ou Genosorb qui pourrait solubiliser une vapeur comme le dichlorométhane ou un gaz polaire comme le CO_2. En fait, ce type de composé est utilisé dans l'industrie pour l'absorption sans réaction chimique du CO_2. Des solvants comme le DEGDME, TEGDME et TTEGDME sont considérés comme les meilleurs solvants physiques pour le CO_2 [Henni 2005]. Les mélanges de ces solvants, le Genosorb et le Selexol, sont aussi d'excellentes options.

La solubilité d'un gaz dans un liquide est directement proportionnelle à la pression partielle de ce gaz. La constante de proportionnalité est appelée constante de Henry et notée H. Sa définition [Henry 1803] [Carrol 1991] est la suivante :

$$H \equiv \lim_{x_1 \to 0} \left(\frac{f_i^1}{x_i} \right) \qquad \textbf{(2-16)}$$

où f_i^1 représente la fugacité du constituant *i* et x_i sa fraction molaire dans la phase liquide.

Pour le dichlorométhane, nous allons prendre comme valeur de la constante d'Henry celle d'un solvant similaire, le Tétraéthylène glycol diméthyléther (TEGDME) :

Tableau II-4 Valeurs de constantes de Henry du dichlorométhane (DCM) dans le solvant Tétraéthylène glycol diméthyléther (TEGDME) [Hadjoudj 2004] :

Solvant	COV	T(°C)	H(kPa)	P_i^{sat} (kPa)
TEGDME	DCM	30	14,1	70,1
		40	21,7	102
		50	32,7	143
		60	49,3	197
		70	67,5	265

Le Tableau II-4 et la Figure II-8 montre que la constante d'Henry augmente avec la température c'est-à-dire que la solubilité diminue.

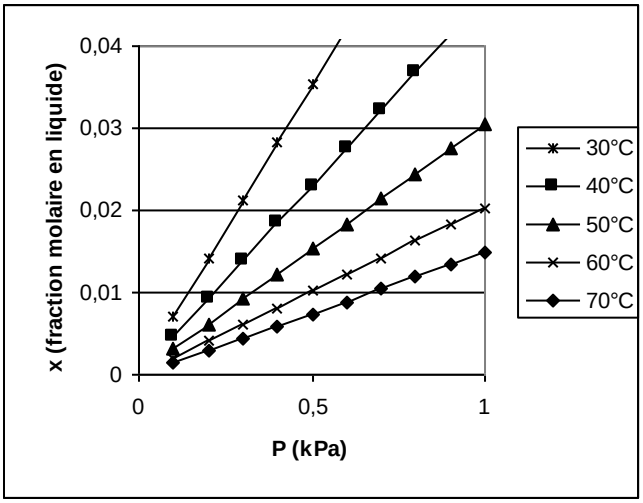


Figure II-8 Solubilité du dichlorométhane dans du TEGDME en fonction de la température.

Pour la solubilité du CO_2 dans des solvants physiques les valeurs suivantes sont disponibles dans la littérature :

Tableau II-5 Valeurs de constantes d'Henry du dioxyde de carbone (CO_2) dans différents solvants [Henni 2005] :

Pour le CO_2	H(Mpa)		
	25°C	40°C	60°C
Tetraéthylèneglycol dimethyl ether	3,0	4,3	6,5
Polyéthylène glycol diméthyléther	3,2	4,3	6,6
Selexol	3,6	4,7	6,5

Dans notre cas où les pressions partielles sont faibles, nous pouvons représenter la loi de Henry par

$$H_1 = \frac{P_1}{x_1} \qquad \textbf{(2-17)}$$

où P_1 est la pression partielle du composé dans la phase gaz.

Les figures suivantes montrent les comparaisons entre l'absorption physique, qui dépend de la loi d'Henry, et l'adsorption sur un adsorbant classique comme le charbon actif. Pour les deux composés (dichlorométhane et CO_2) nous utilisons les constantes de Henry du TEGDME.

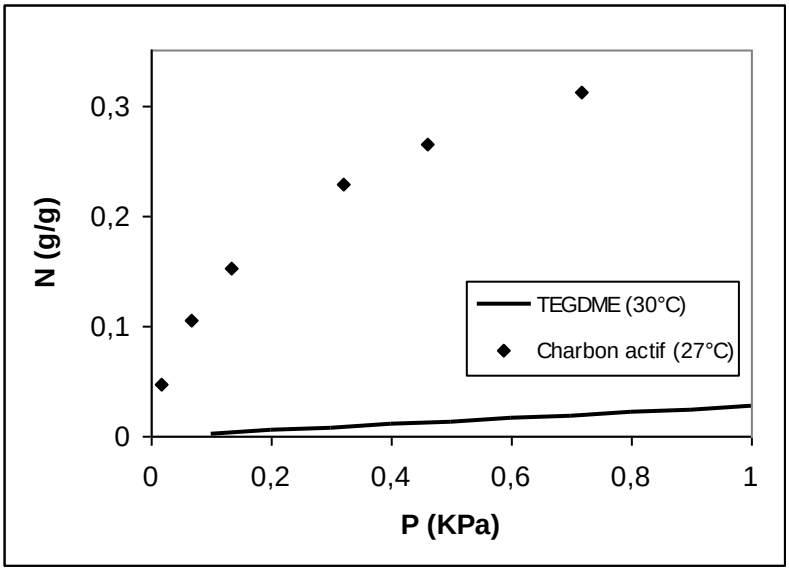


Figure II-9 Isothermes d'adsorption et d'absorption du dichlorométane avec du charbon actif (Activated carbon fiber nano –10) [Park 2002] et du TEGDME (loi d'Henry) [Hadjoudj 2004].

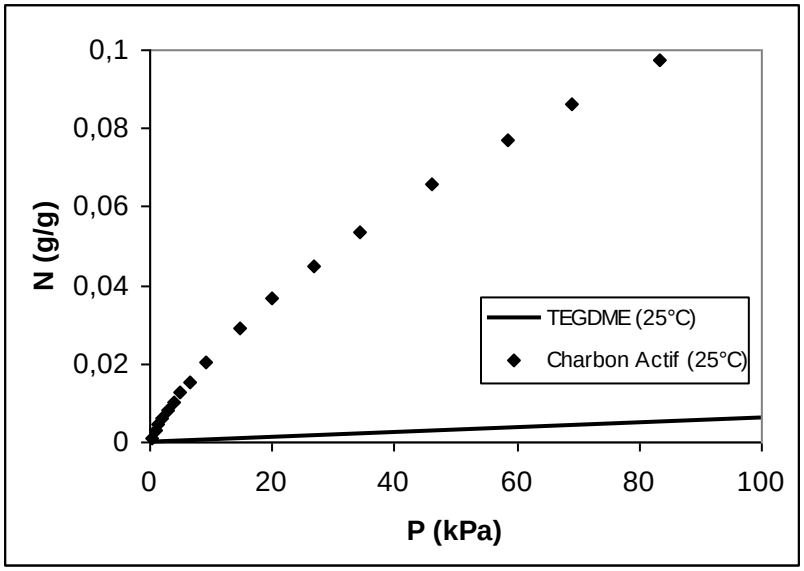


Figure II-10 Isothermes d'adsorption et d'absorption du CO_2 dans du charbon actif (Fiber Carbon, KF-1500, Toyobo Co.) [Kuro-Oka 1984] TEGDME [Hadjoudj 2004]

La loi d'Henry n'est valable que pour des faibles concentrations de gaz. Avec l'augmentation de la pression partielle, la relation entre la fraction solubilisée dans le liquide et cette pression n'est plus linéaire. Pourtant, pour les quantités absorbées représentées Figure II-9 et II-10, nous pouvons considérer que la loi d'Henry est respectée. Les données ici représentées nous montrent clairement que, pour de basses pressions partielles, les capacités de rétention des polymères étudiés n'étaient de loin pas compétitives avec les capacités d'adsorption des adsorbants classiques pour des composés tels que du CO_2 et du dichlorométhane.

II.4 Comparatif de systèmes polaires avec un solvant réactif.

Dans notre échelle de polarité, nous arrivons à des liquides très polaires et qui ont comme particularité leur réactivité avec un gaz donné. Nous avons choisi pour cette étude de travailler avec un système de CO_2 et des amines qui nous permettra d'utiliser un gaz modèle comme le CO_2 beaucoup plus facile à manipuler que les vapeurs de COV, mais également de profiter de la solubilité du gaz et de la réaction chimique qui a lieu au sein du liquide. Nous avons besoin donc de prendre en compte les équilibres des phases et l'équilibre chimique.

Nous sommes confrontés dans ce cas à deux problèmes, le premier est simplement lié à l'équilibre liquide-vapeur, c'est-à-dire déterminer la pression partielle du composé volatil en équilibre avec une composition donnée en phase liquide. Le deuxième problème est lié au fait que, pendant un procédé d'absorption ou désorption (bien que les phases liquide et gazeuse ne soient pas en équilibre), l'équilibre chimique persiste au sein du liquide pour la plupart des conditions et procédés industriels. Le problème thermodynamique est de déterminer la concentration ou les concentrations du composé volatil dissous au sein du liquide qui correspondent à une concentration donnée du composé non-volatil en équilibre à l'interface gaz-liquide. Ces concentrations du composé volatil au sein du liquide, en général, ne correspondent pas à celles qui équilibrent la pression partielle de la phase gaz (loi de Henry); la différence engendre la force motrice qui produit l'absorption ou la désorption [Astarita 1983].

A une température donnée, la quantité de gaz absorbé y par un solvant est fonction de la pression de vapeur du gaz p^*. Cette relation d'équilibre liquide-vapeur est de la forme $p^* = f(T, y)$. La loi de Henry précédemment évoquée est un cas particulier pour des systèmes non réactif et dilués.

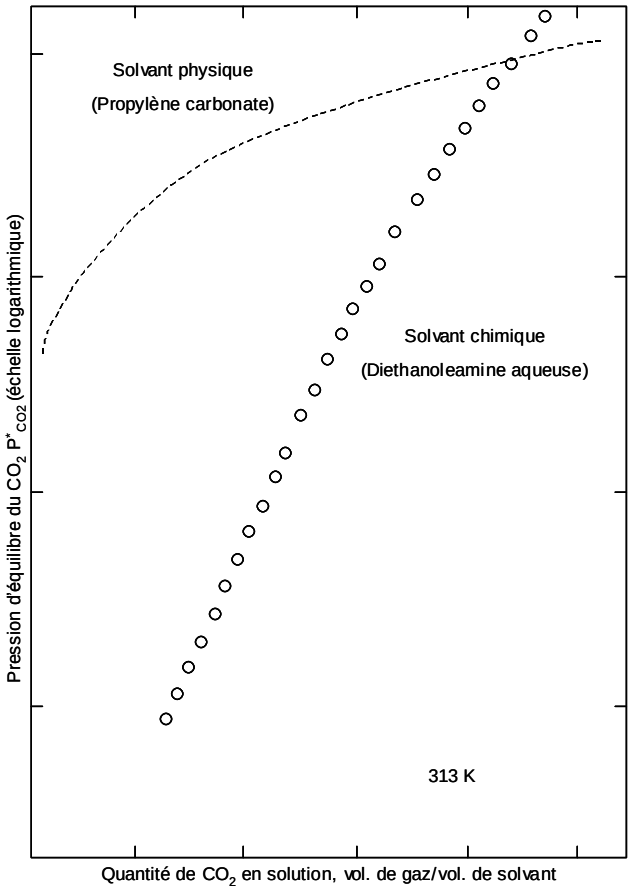


Figure II-11 Isothermes d'absorption du CO_2 avec du Carbonate de Propylène et avec de la Diéthanolamine, un solvant physique et un solvant chimique respectivement [Astarita 1983]

Quelques courbes pour les systèmes CO_2-solvant sont disponibles dans la littérature. Astarita *et al.* [Astarita 1983] nous donne un exemple Figure II-11 qui montre les courbes d'absorption du CO_2 avec un solvant physique (carbonate de propylène) et un solvant chimique (solution aqueuse de Diéthanolamine, DEA). L'échelle de pression est logarithmique et l'échelle de fraction molaire est linéaire. Cette figure montre les comportements caractéristiques des solvants physique et chimique, la capacité du premier est faible à basse pression, mais devient très importante à haute pression. Par contre, le solvant chimique montre des très fortes capacités à basse pression mais il est chimiquement saturé à des pressions modérées.

II.4.1 Absorption réactive

II.4.1.1 Réaction chimique

Le CO_2 est un gaz acide. En solution aqueuse d'amines primaires et secondaires il produit les réactions suivantes : [Blauwhoff 1984]

-. Formation de carbamate

$$CO_2 + 2R_1R_2NH \underset{k_{-1}}{\overset{k_2}{\leftrightarrow}} R_1R_2NCOO^- + R_1R_2NH_2^+ \qquad \textbf{(2-18)}$$

-. Formation de bicarbonate

$$CO_2 + OH^- \leftrightarrow HCO_3^- \qquad \textbf{(2-19)}$$

-.Formation d'acide carbonique

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + H^+ \quad \textbf{(2-20)}$$

Quand on utilise des solutions de carbonate à la place des amines pour le traitement de gaz il n'y a pas de réaction directe entre le CO_2 et l'ion carbonate, CO_3^{2-}, qui réagissent seulement comme une source de OH^-. La réaction du CO_2 avec les alkanolamines est sensée être similaire aux amines car il ne réagit pas avec le groupe alcool (-OH) [Astarita 1983].

La réaction d'une amine primaire et du CO_2 en présence d'eau se fait selon l'équation suivante :

$$RNH_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow RNH_3^+ + HCO_3^- \quad \textbf{(2-21)}$$

Les amines tertiaires ne réagissent pas directement avec le CO_2 n'ayant pas de protons libres. Elles ont donc besoin d'eau pour réagir avec le CO_2 (eq 2-21). On peut considérer que la formation d'acide carbonique entre le CO_2 et l'eau est négligeable (eq 2-20) [Versteeg 1988]

$$CO_2 + R_1R_2R_3N + H_2O \xrightarrow{k_2} R_1R_2R_3NH^+ + HCO_3^- \quad \textbf{(2-22)}$$

La compréhension du mécanisme de réaction tout comme l'accès aux valeurs des constantes cinétiques de la réaction est important pour la compréhension de notre procédé de séparation. Plusieurs mécanismes ont été proposés dans la littérature : Danckwerts [Danckwerts 1979] a proposé un mécanisme pour décrire la réaction des alkanolamines primaires et secondaires. Pour les amines tertiaires Donaldson et Nguyen [Donaldson 1980] ont suggéré une catalyse basique de la réaction d'hydratation du CO_2, c'est-à-dire que ces type d'amines se comportent comme des bases faibles en solution aqueuse et donc le CO_2 réagit avec les OH^- libres.

La formation de carbamate par réaction entre le CO_2 et une amine primaire ou secondaire peut être décrit selon la réaction globale (2-18) où R_1 est un groupe alkyle et R_2 un H si c'est une amine primaire et un groupe alkyle pour une amine secondaire.

Le mécanisme du zwiterion (ion double) est le plus accepté pour la formation de carbamate entre le CO_2 et une amine primaire ou secondaire [Caplow 1968] [Danckwerts 1979]. Ce mécanisme a été utilisé avec succès pour décrire la réaction en solution aqueuse [Blauhoff 1984] ainsi qu'en solution organique [Alvarez-Fuster 1980 1981] [Sada 1985] [Versteeg 1988b].

Le mécanisme proposé consiste en deux étapes successives : la formation d'un « zwiterion » ou ion double

$$CO_2 + R_1R_2NH \underset{k_{-1}}{\overset{k_2}{\leftrightarrow}} R_1R_2NH^+COO^- \quad \textbf{(2-22)}$$

et une réaction ultérieure pour enlever un proton avec une base (B) :

$$R_1R_2NH^+COO^- + B \xrightarrow{k_b} R_1R_2NCOO^- + BH^+ \quad \textbf{(2-23)}$$

Pour ce mécanisme Danckwerts [Danckwerts 1979] propose l'expression suivante de la vitesse de réaction :

$$r = \frac{k_2[CO_2][R_1R_2NH]}{1+\frac{k_{-1}}{\Sigma k_b[B]}} \qquad \textbf{(2-24)}$$

Le mécanisme couvre la plage d'ordres de réaction globaux entre 2 et 3 pour différentes amines primaires et secondaires. Dans plusieurs ouvrages la dépendance de la vitesse de réaction par rapport à la concentration de CO_2 est une relation de premier ordre [Blauwhoff 1984].

Danckwerts néglige la contribution de H_2O et OH^- et considère seulement les amines comme les bases réagissant selon l'équation (2-23). D'autres auteurs [Blauwhoff 1984] [Liao 2002] prennent en compte les H_2O et OH^- comme partie des bases qui réagissent (éq. 2-23) et rendent mieux compte des données expérimentales. Il est important de remarquer le rôle de l'eau dans la réaction qui peut participer comme une base (éq. 2-23) ce qui change la stœchiométrie de la réaction. L'eau participe aussi à travers la réaction CO_2/OH^- (1-4) qui est très rapide et qui peut améliorer le transfert de matière même pour des petites concentrations [Liao 2002].

En ce qui concerne les données cinétiques de la réaction, la comparaison n'est pas facile puisque les auteurs utilisent différentes techniques d'analyse, données physico-chimiques et puretés d'amines. Ce dernier facteur est souvent négligé, mais, des petites quantités d'amine primaires dans les amines secondaires ou amines primaires et secondaires dans les amines tertiaires peuvent accroître l'absorption [Blauwhoff 1984]. Quelques valeurs des constantes de réaction pour la MEA (l'amine la plus utilisée) sont compilées par Blauwhoff et al. dans le Tableau II-6.

Tableau II-6

Référence	Température (plage) °C	Concentration de MEA (mole/l)	k_2 (l mole^{-1} s^{-1})
Hikita et al.	5,6 – 35,4	0,0152-0,177	log k_2 = 10,99-2152/T
Jensen et al.	18	0,1 ; 0,2	4065
Danckwerts and Sharma	18	1	5100
Alvares-Fuster et al.	20	0,2 – 2,02	4300
Astarita	21,5	0,25 – 2,0	5400
Clarke	25	1,6 ; 3,2 ; 4,8	7500
Donaldson and Nguyen	25	0,0265 – 0,0828	6000
Groothuis	25	2,0	6500 5720
Laddha and Danckwerts	25	0,49 – 1,71	5720
Sada et al.	25	0,245 – 1,905	8400
Sada et al	25	~0,2 – 1,9	7140
Sharma. Danckwerts and Sharma	35	1,0	7600 6970
Sharma. Danckwerts and Sharma	80	1,0	9700 13000
Leder		-	9,4 * 10^4

II.4.1.2 Thermodynamique d'un système de traitement d'un gaz dans un liquide réactif.

La solubilité du CO_2 à l'équilibre dans une amine est la somme de la solubilité physique du gaz et de la réaction qui a lieu au sein du liquide [Astarita 1983]. La quantité de gaz absorbé peut s'écrire comme

$$\alpha = a + y*m = y'*m \quad \textbf{(2-25)}$$

où *a* est la quantité *solubilisée physiquement*, *m* est la molarité du solvant chimique et *y* le degré de saturation. *y*m* est donc la concentration de CO_2 combiné chimiquement ou *solubilisé chimiquement* dans le liquide.

II.4.1.3 Solubilité non réactive ou solubilité physique.

Pour estimer de manière satisfaisante la solubilité physique d'un gaz avec un liquide réactif on peut utiliser, si c'est possible, un gaz très similaire non réactif. Dans le cas du couple CO_2-amine, on utilise le plus souvent du protoxyde d'azote (N_2O) qui présente des caractéristiques très proches de celles du CO_2, mais qui ne réagit pas avec les amines. Plusieurs auteurs appliquent l'analogie N_2O/CO_2 pour estimer la solubilité et le coefficient de diffusivité du CO_2 [Laddha 1981] [Li 1996] [Bensetiti 1999] [Haimour 1984] [Diaz 1988] [Wang 1992] [Mandal 2005] [Horng 2002] [Liao 2002]. Cette analogie s'exprime par les équations suivantes :

$$\left(H_{CO_2}\right)_{\text{amine}} = \left(H_{N_2O}\right)_{\text{amine}} \left(\frac{H_{CO_2}}{H_{N_2O}}\right)_{\text{eau}} \quad \textbf{(2-26)}$$

où $(H_{N2O})_{\text{amine}}$ est la constante d'Henry du N_2O dans la solution d'amine. Versteeg et Van Swaaij [Versteeg 1988] proposent une corrélation pour les solubilités du CO_2 et N_2O dans l'eau en fonction de la température.

$$H_{N_2O}(kPa \cdot m^3 \cdot kmol^{-1}) = 8,7470 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{2284}{T(K)}\right) \quad \textbf{(2-27)}$$

$$H_{CO_2}(kPa \cdot m^3 \cdot kmol^{-1}) = 2,8249 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{2044}{T(K)}\right) \quad \textbf{(2-28)}$$

Les corrélations seront utilisées dans la modélisation du procédé de séparation en colonne.

II.4.2 Solubilité du CO_2 dans différentes solutions d'amines

Les procédés d'absorption de CO_2 sont le plus fréquemment faites dans l'industrie avec des solutions aqueuses d'amines. Jou *et al.* [Jou 1995] donnent des valeurs à l'équilibre d'une solution de 30% en MEA et du CO_2 pour plusieurs pressions partielles du gaz et plusieurs températures (Figure II-12).

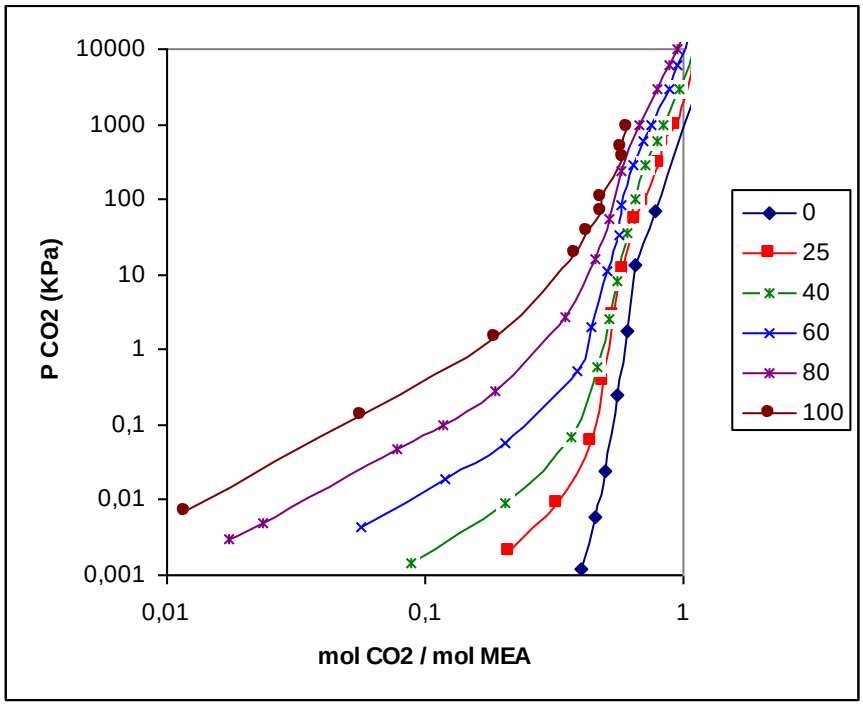


Figure II-12 Isothermes d'absorption du CO_2 dans une solution aqueuse de 30% en Monoéthanolamine (MEA). Données expérimentales de Jou *et al.* [Jou 1995]

La Figure II-12 présente la comparaison des valeurs à l'équilibre. En comparant les valeurs à l'équilibre en mole par gramme de solution pour un charbon actif [Kuro-Oka 1984], la Figure II-13 reprend les données à 25°C et les compare à l'absorption de CO_2 par la MEA. On remarque une grande différence en faveur de la MEA principalement pour les faibles pressions partielles.

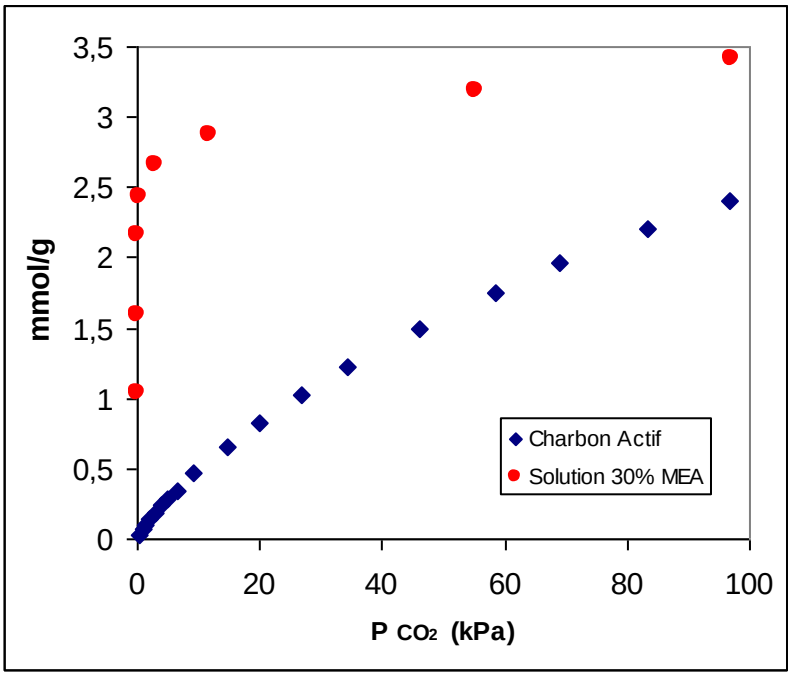


Figure II-13 Comparaison des isothermes d'adsorption du CO_2 à 25°C sur du charbon actif et d'absorption dans une solution aqueuse 30% en Monoéthanolamine (MEA) [Kuro-Oka 1984] [Jou 1995].

L'utilisation envisagée est celle de la séparation en colonne avec des particules imprégnées. Il serait ainsi plus judicieux de faire la comparaison des isothermes d'adsorption et absorption par unité de volume du lit. Dans ce cas le volume de lit de charbon actif sera comparé à un volume équivalent de lit de particules imprégnées.

Les valeurs d'équilibre de la Figure II-13 sont donc maintenant reprises mais en mole de CO_2 par volume de lit de sorbant. En prenant comme référence des particules de silice (Tixosil, ε = 82%) imprégnée avec une solution 30% en MEA avec un taux d'imprégnation de 1:1 en masse, c'est-à-dire des masses de liquide et solide égales. Les résultats présentés Figure II-14 montrent un écart conséquent entre l'amine et les adsorbants classiques et donc la possibilité d'obtenir des résultats intéressants en colonne avec des particules imprégnées, d'autant plus si notre intention est de travailler avec une amine pure et non une solution à 30% ce qui pourrait permettre d'avoir encore plus de capacité.

Il est connu que l'effet de la présence d'eau dans un gaz est un facteur limitant de l'adsorption, le molécules d'eau prenant la place des molécules de gaz sur les sites d'adsorption [Huang 2003]. Dans ce cas, l'écart entre le charbon actif et les particules imprégnées pourrait être accru si le gaz à traiter contient de l'humidité ce qui entraînerait une diminution de la capacité de rétention du charbon actif.

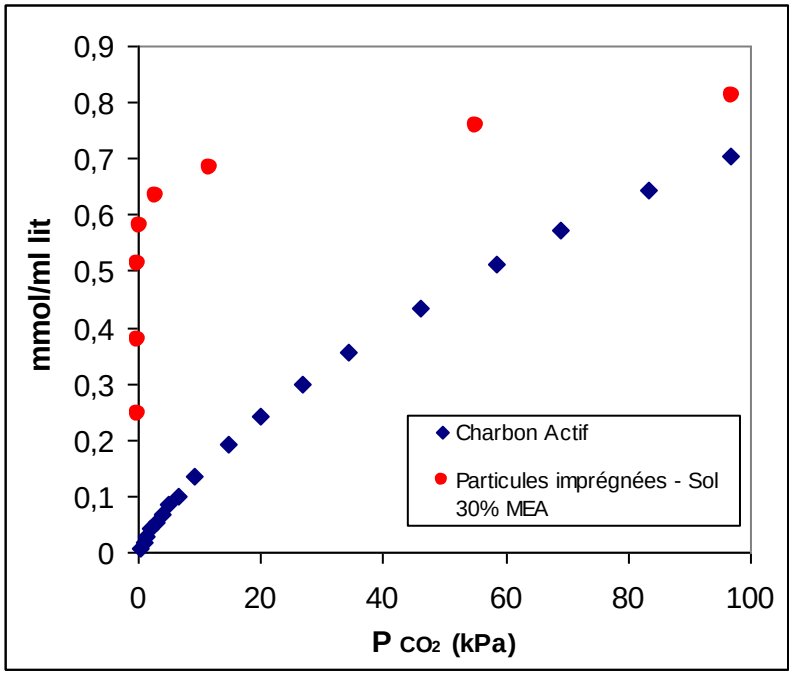


Figure II-14 Comparaison des isothermes d'adsorption du CO_2 à 25°C sur du charbon actif et d'absorption dans une solution aqueuse 30% en Monoéthanolamine (MEA) [Kuro-Oka 1984] [Jou 1995] représentées en milimoles de CO_2 adsorbé ou absorbé par unité de volume de lit. Tixosil (ε = 82%) et masse de solide = masse de liquide, et la masse volumique apparente du Tixosil non imprégné = 0,238.

II.4.3 Conclusions

Toutes ces données, utilisables comme des « abaques » pour les systèmes gaz-liquide étudiés peuvent nous aider à identifier les conditions dans lesquelles il serait intéressant de remplacer un lit fixe d'adsorbant classique par un lit de particules imprégnées. Dans le cas des solvants non-polaires où la solubilité varie en accord avec la théorie de Flory-Huggins, les polymères pourraient êtres compétitifs pour de fortes concentrations, par contre, pour de faibles

concentrations de vapeurs, la différence est tellement grande qu'on doit s'attendre à ce que le polymère ne soit pas une option.

Dans le cas de solvants physiques polaires, la différence, à pression atmosphérique, entre la quantité de gaz (ou vapeur) adsorbé est très grande ce qui écarte la possibilité d'utiliser ce type de système pour une séparation en lit fixe, au moins à basse pression. Dans le futur, leur étude à haute pression pour des applications particulières pourrait être envisagée. À pression atmosphérique, le système qui présente le plus de potentiel de séparation au niveau thermodynamique est le système de gaz liquide réactif. Les données thermodynamiques montrent une grande différence spécialement pour les concentrations moyennes et basses.

Chapitre III Absorption en lit fixe par des particules imprégnées. Étude des processus mis en jeu.

III.1 Absorption physique. PDMS

Dans cette partie du travail, nous testons la mise en œuvre et la faisabilité du procédé d'absorption en colonne sur des particules imprégnées avec des systèmes gaz-polymère qui ont été identifiés dans la partie précédente. Les essais de laboratoire sur la rétention d'un gaz modèle par des particules imprégnées ont pour but de valider la faisabilité de ce type de mise en forme des absorbants mais aussi de permettre une étude comparative des polymères et du charbon actif directement en colonne, pour identifier de possibles avantages de cette nouvelle mise en forme des absorbants.

Cette étude entre polymères en lit fixe et adsorbants classiques présente une série d'intérêts : La rétention des gaz ou vapeurs sur du charbon actif s'effectue par un processus d'adsorption en *surface*, mais les matériaux polymères fonctionnent selon un mécanisme *volumique* basé sur la solubilité : l'absorption. Les caractéristiques d'équilibre diffèrent également entre un adsorbant minéral (mécanisme de saturation de sites de type Langmuir) et un matériau polymère pour lequel les lois d'équilibre sont décrites par le modèle de Flory-Huggins (isothermes d'allure exponentielle). Il est donc intéressant de comparer les répercussions de ces types de mécanismes sur les courbes de percée pour pouvoir identifier quelques utilisations pratiques potentielles des particules imprégnées étudiées.

III.1.1 Matériels et méthodes

III.1.1.1 Les particules absorbantes

Les particules solides utilisées dans cette partie sont des particules de silice poreuse précipitée de Tixosil 38X, dont les propriétés sont répertoriées dans le chapitre II, dans lesquelles est imprégnée la phase liquide stationnaire : le PDMS. Ces particules imprégnées de PDMS ont été fournies par Rhodia, avec un taux d'imprégnation de 1:1 en masse de polymère par masse de solide. L'adsorbant utilisé pour faire la comparaison est le charbon actif du type NORIT CNR 115, charbon actif granulé, activé chimiquement, en forme de cylindres de 2mm de diamètre, spécifiquement destiné à la rétention de vapeurs d'essence.

III.1.1.2 Montage expérimental pour des vapeurs

Le schéma du montage expérimental permettant de travailler avec des vapeurs est représenté Figure III-1

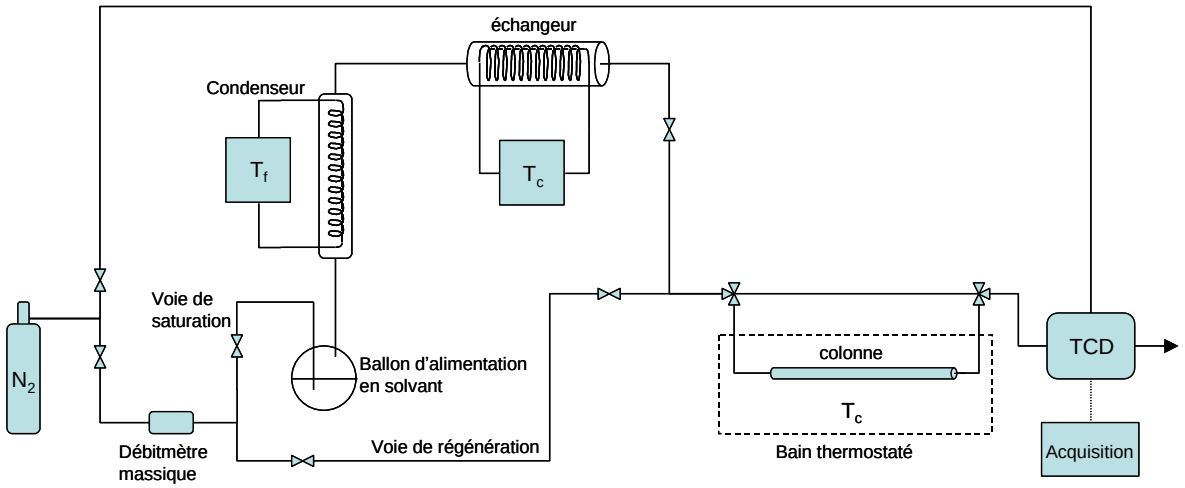


Figure III-1 Montage expérimental pour les essais avec des vapeurs d'hexane et de dichlorométhane.

Ce montage expérimental a un système de génération de mélanges gazeux azote-dichlorométhane ou azote-hexane. Un débitmètre massique contrôle un flux d'azote qui est mis en contact par bullage avec un liquide, soit du dichlorométhane, soit de l'hexane. Le mélange traverse un condenseur puis un échangeur de chaleur permet d'équilibrer la vapeur à sa température finale. La composition de la vapeur dans l'azote peut être modulée en changeant la température du condenseur. Une plage d'activité comprise entre 0,32 et 0,64 du composé a été testée dans cette partie. La colonne est immergée dans un bain d'eau thermostatée de 30°C. L'analyse est faite par un détecteur de type conductivité thermique pour chromatographie (catharomètre) qui permet de déterminer la teneur en dichlorométhane ou hexane du mélange en sortie de la colonne, signal envoyé à un dispositif d'acquisition.

La colonne utilisée pour tester les adsorbants et absorbants est une colonne en inox de 8mm de diamètre, 12,9 cm de long soit un volume total de 6,5cm^3.

III.1.2 Protocole expérimental

Les expériences consistent à faire passer un débit contrôlé du mélange à une concentration constante du composé à travers la colonne. La courbe obtenue ou courbe de percée permet de calculer la quantité du composé qui a été retenue dans les particules lors de l'étape de saturation. Dès que la colonne est saturée (concentration en sortie égale à la concentration d'entrée), la régénération est faite par balayage d'azote sec à la même température. La courbe obtenue traduit l'aptitude à une régénération isotherme isobare des particules ou du charbon actif.

L'intégration des courbes de percée fournit les quantités de vapeur retenues ou régénérées. Les quantités totales retenues et régénérées sont comparées en termes de capacité d'absorption (thermodynamique) et de difficulté de régénération (hydrodynamique, limitations cinétiques et de transfert, etc.).

Une série d'expériences visant à déterminer l'efficacité de rétention d'un composé organique volatil par des particules imprégnées et à comparer à un échantillon de charbon actif a été réalisée. Les composés utilisés sont l'hexane et le dichlorométhane. Les conditions opératoires sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau III-1 Conditions opératoires

Débit de N_2	20 ml/min
Température de la colonne	30°C
Activités	0,32 0,54 0,64

III.1.3 Courbes de percée expérimentales. Adsorption et Absorption

En effectuant une série de manipulations à différentes activités (a=0,64 ; a=0,54 ; a=0,32), pour deux COV, le dichlorométhane et le n-hexane, avec du PDMS nous obtenons les courbes de sorption et de désorption Figure III-2 et III-3. Les courbes de percée nous permettent de suivre les fronts de concentration à l'intérieur de la colonne. Ces fronts peuvent se comporter de manière différente selon le processus mis en jeu à l'intérieur de la colonne : absorption ou adsorption, et ils peuvent nous aider à mieux comprendre les caractéristiques de chacun de ces deux processus.

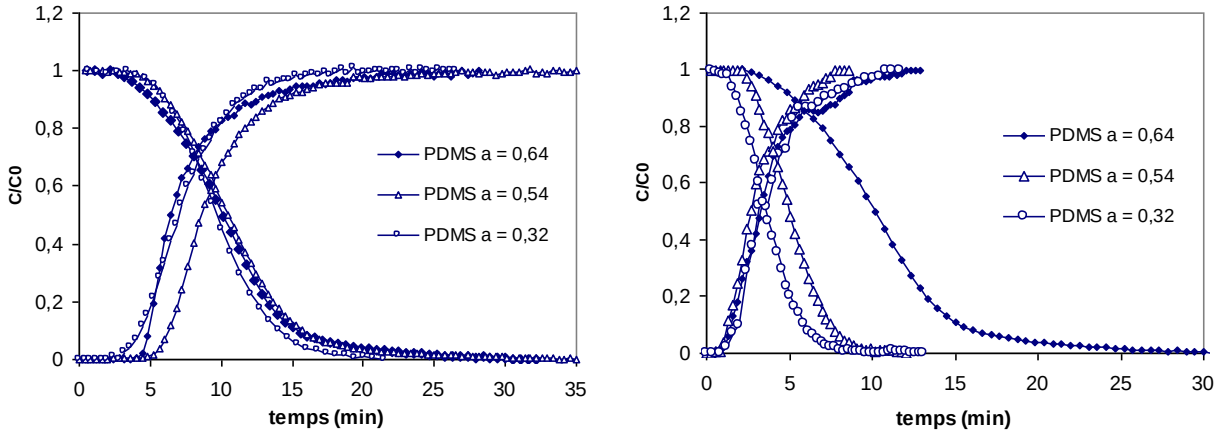


Figure III-2 Courbes de sorption et désorption dans du PDMS avec a) du dichlorométhane et b) du n-hexane. Processus d'absorption.

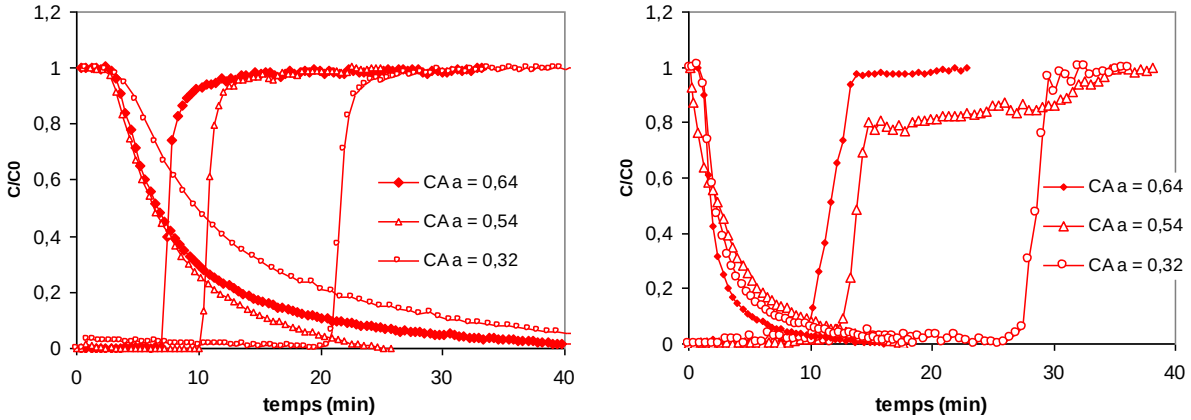


Figure III-3 Courbes de sorption et désorption dans du charbon actif avec a) du dichlorométhane et b) du n-hexane. Processus d'adsorption.

Après intégration de ces courbes, on obtient les quantités absorbées et désorbées représentées Figure III-4 et III-5 :

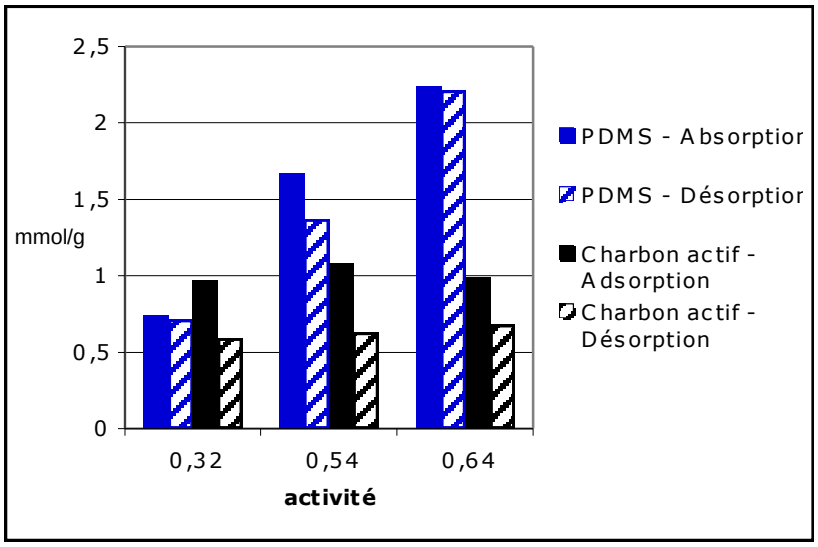


Figure III-4 Quantités sorbées et désorbées de dichlorométhane dans du PDMS et du charbon actif

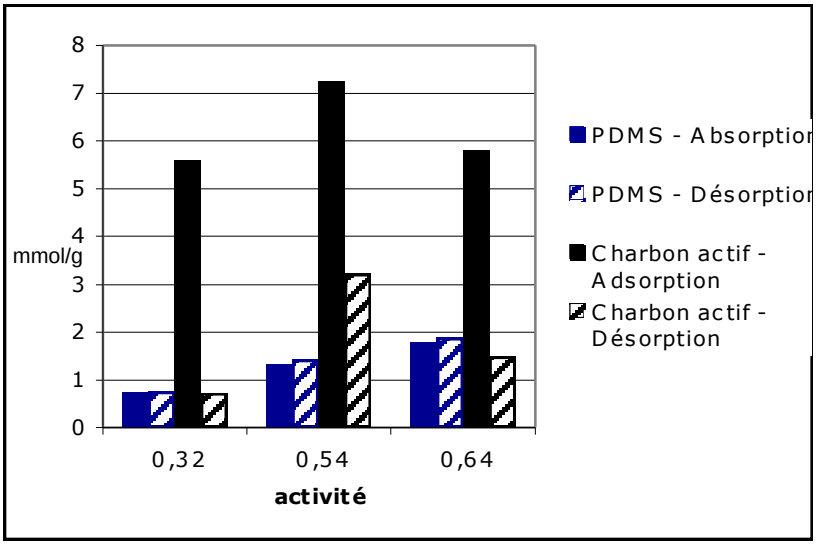


Figure III-5 Quantités sorbées et désorbées d'hexane dans du PDMS et du charbon actif

Les résultats coïncident avec le comportement montré à la Figure II-7 c'est-à-dire les valeurs d'absorption du polymère augmente avec l'activité de la vapeur et pour l'adsorption sur charbon actif la capacité devient presque constante à partir d'une certaine plage d'activité, ce qui pourrait correspondre au plateau de l'isotherme. On constate également que le PDMS, avec des quantités absorbées et désorbées similaires, semble se régénérer plus facilement.

En termes de capacité, pour les fortes activités, les particules imprégnées du PDMS représenteraient une option compétitive pour la séparation du dichlorométhane d'un mélange gazeux. Le charbon actif a donc l'avantage d'une capacité supérieure de sorption, mais le PDMS est plus facile à régénérer. Ces résultats montrent la faisabilité d'un procédé d'absorption en lit fixe par des particules poreuses imprégnées de PDMS d'un certain nombre de composés de type hydrocarbure ou chlorés.

Une caractéristique intéressante est la symétrie ou non de courbes d'absorption-désorption. Dans le cas des deux composés étudiés (n-hexane et dichlorométhane) les courbes sont plutôt symétriques pour le PDMS ce qui est caractéristique des processus de diffusion avec un coefficient de partition « constant » (Figure III-2). Cella voudrait dire que le gaz a la même difficulté (ou facilité) pour s'absorber dans le polymère que pour désorber.

La régénération de la colonne est faite dans notre expérience par simple balayage isobare à l'azote, c'est qui n'est bien sûr pas le cas dans les procédés de séparation industriels. Cette régénération à l'azote sert simplement à comparer les comportements des absorbants et adsorbants en colonne.

Nous avons trouvé que, pour des valeurs d'activité importantes du dichlorométhane, la capacité du PDMS était équivalente ou meilleure que celle de notre charbon actif. Les figures III-2 et III-3 montrent les courbes de ce système qui montrent les traînées des courbes de désorption, où nous pouvons remarquer que celles du charbon actif sont beaucoup plus longues que celles du PDMS. C'est à dire que la régénération complète se fait plus facilement pour le polymère que pour le charbon actif. La régénération du polymère se fait plus facilement car il s'agit de la solubilité et lorsque la pression partielle de vapeur est diminuée le gaz peut sortir facilement du polymère. Dans le cas du charbon actif, ce sont probablement les phénomènes de condensation et d'hystérèse thermodynamique qui font plus lente la désorption et qui donnent sa forte affinité pour les traces.

Ces résultats sont importants car ils permettent de remarquer au moment de comparer les performances d'un adsorbant classique et un absorbant imprégné, que le critère de comparaison n'est pas seulement la capacité totale, liée à la thermodynamique, mais aussi la facilité de régénération qui peut être liée à plusieurs facteurs comme les limitations de transfert dans les pores de l'adsorbant.

Dans des conditions de séparation plus proches de celles d'un procédé industriel de séparation (régénération thermique des charbons actifs et sous pression réduite pour les absorbants) nous pourrions trouver des comportements similaires, où une plus petite capacité de rétention puisse être compensée par une régénération plus facile. Nous pourrions attendre ce type de comportement non seulement pour le système PDMS-dichlorométhane mais aussi pour d'autres systèmes.

Les expériences faites pour le système hexane/PDMS (Figure III-2) montrent que pour l'hexane, les capacités de rétention du PDMS sont plus faibles (Figure III-5) que pour le charbon actif. Ce procédé d'absorption ne convient donc *a priori* pas, même si on observe les mêmes traînées importantes des courbes de désorption du charbon actif par rapport au polymère absorbant.

III.1.4 Conclusions sur les solvants physiques

Sur la base des différentes manipulations effectuées au cours de cette partie, les conclusions suivantes peuvent être tirées:

Les particules imprégnées de polymères (PDMS) présentent une bonne capacité de rétention vis-à-vis de solvants chlorés lorsque l'activité est élevée, comparativement au charbon actif.

Des applications concrètes pourraient donc être identifiées pour des effluents contenant une concentration élevée en ce type de solvants.

Pour les COV étudiés le charbon actif présente une capacité de rétention équivalente ou supérieure à celle du PDMS, mais une désorption plus problématique aux conditions étudiées (isotherme et isobare). Dans un procédé cyclique, cette caractéristique du PDMS pourrait compenser dans certains cas sa faible capacité de rétention.

Ces résultats montrent l'intérêt du PDMS pour la rétention de COV halogénés à forte activité. Une étude systématique sur des composés de ce type (concentration, température) permettrait de trouver une plage de systèmes vapeur-polymère ou gaz-polymères et des conditions qui pourraient être potentiellement intéressantes.

De manière plus générale, l'efficacité d'un tel procédé dépendra non seulement de la capacité totale du support correspondant à la concentration d'entrée en soluté mais également du type de processus mis en jeu (type d'isotherme d'adsorption pour les adsorbants, solubilité/diffusion pour les absorbants) ce qui induirait des comportements radicalement différents lors des phases d'élution quelles qu'en soient les conditions opératoires de température et de pression, les limitations de transfert de matière ne devront pas être négligées en particulier pour les processus diffusionnels.

Enfin, à partir de ces résultats qui comparent les particules de charbon actif (forte affinité pour les traces, régénération lente) et des particules imprégnées du PDMS (forte affinité pour les concentrations élevées, régénération aisée), nous passons à étudier dans la partie qui suit les systèmes qui semblent les plus favorisés par la thermodynamique, c'est-à-dire les gaz traités avec des particules imprégnées de polymères réactifs. L'utilisation d'un solvant chimique dans un lit fixe pourrait permettre d'obtenir un système de séparation de gaz compétitif à l'adsorption ou l'absorption classiques.

III.2 Absorption réactive. Jeffamine.

Dans la classification des systèmes présentée chapitre II les systèmes « réactifs » ont été identifiés comme particulièrement intéressants pour la mise en place d'un procédé en lit fixe. C'est le système CO_2/amine qui fera l'objet d'une étude de procédé détaillé et complète, présentée dans les parties suivantes parce qu'il illustre parfaitement les problématiques liées aux systèmes d'absorption/réaction.

Le choix du système a obéi à certains critères, la facilité de manipulation (le CO_2 et l'azote sont deux gaz non toxiques) dont la composition du mélange est facilement contrôlable et mesurable par moyen d'un détecteur infrarouge. Le caractère réactif du système est aussi un facteur important, ayant déjà étudié le cas où seule la solubilité dans le polymère était considérée. Une particularité supplémentaire est que ce système est sensible à la présence d'eau, en raison des réactions acido-basiques entre le CO_2 et l'amine, et, comme on le verra plus tard, un des systèmes pour l'application potentielle des particules imprégnées sont les fumées de postcombustion qui contiennent un pourcentage non négligeable d'eau.

Enfin, le choix du CO_2 a un intérêt de grande actualité, lié à la problématique des gaz à effet de serre. Le captage et stockage de CO_2 est devenu ces dernières années une de plus importantes thématiques de recherche, et est divisée en plusieurs axes parmi lesquels on trouve la recherche en nouvelles méthodes de séparation. Le captage de CO_2 pourrait donc être une application concrète et intéressante pour nos particules imprégnées.

III.2.1 Matériels et Méthodes

III.2.1.1 L'absorbant

Les particules solides utilisées sont des particules poreuses de Tixosil 48X présentés au chapitre I. Leur imprégnation suit le protocole dit « humide » décrit dans la partie I.2.4. Ses propriétés sont également répertoriées dans le chapitre I. Différentes amines ont été testées, une polyamine la Jeffamine T-403 et une amine utilisée fréquemment dans les procédés de séparation gaz/liquide de gaz acides comme la MEA (Monoéthanolamine). Trois solvants différents ont été utilisés pour réaliser l'imprégnation : l'éthanol, l'eau et THF dont les propriétés sont reportées Tableau III-2. Les choix des solvants correspondent à des critères tels que la solubilité du CO_2, le coût, la toxicité, et leur pression de vapeur (évaporation plus facile). Le CO_2 a de plus une solubilité importante dans le THF.

Tableau III-2 Propriétés des solvants utilisés

	Masse molaire (g/mol)	Formule chimique	Température d'ébullition à 1 bar
THF	72,12	C_4H_8O	67°C
Éthanol	46,07	CH_3CH_2OH	78,4°C

III.2.1.2 Montage expérimental pour l'absorption de CO_2

Le montage expérimental devra permettre la comparaison des propriétés de sorption d'un lit de particules imprégnées et d'un adsorbant classique comme le charbon actif (une des options courantes pour le traitement de gaz). Le charbon actif utilisé pour faire la comparaison est le NORIT CNR 115 décrit et utilisé en section III.1.1

Pour travailler avec du CO_2 une modification du montage décrit en section III.1.1 a été réalisée. Le montage présenté Figure III-6 est constitué des éléments suivants:

- Un système d'alimentation de CO_2 et N_2 dont le débit est réglé par des débitmètres massiques.
- Un humidificateur constitué d'un barboteur rempli des billes de verre, couplé à un bain thermostaté pour régler la température et donc l'humidité du gaz.
- Un bain thermostaté qui permet de maintenir la colonne aux températures souhaitées.
- Un détecteur infrarouge qui mesure en continu la concentration en CO_2 à la sortie de la colonne.
- Un condenseur placé en amont du détecteur infrarouge pour assurer que le gaz qui est analysé est sec.
- Une pompe à vide pour la régénération sous pression réduite.
- Un système d'acquisition de données et une colonne en inox utilisée dans le montage antérieur (section III.1.2)

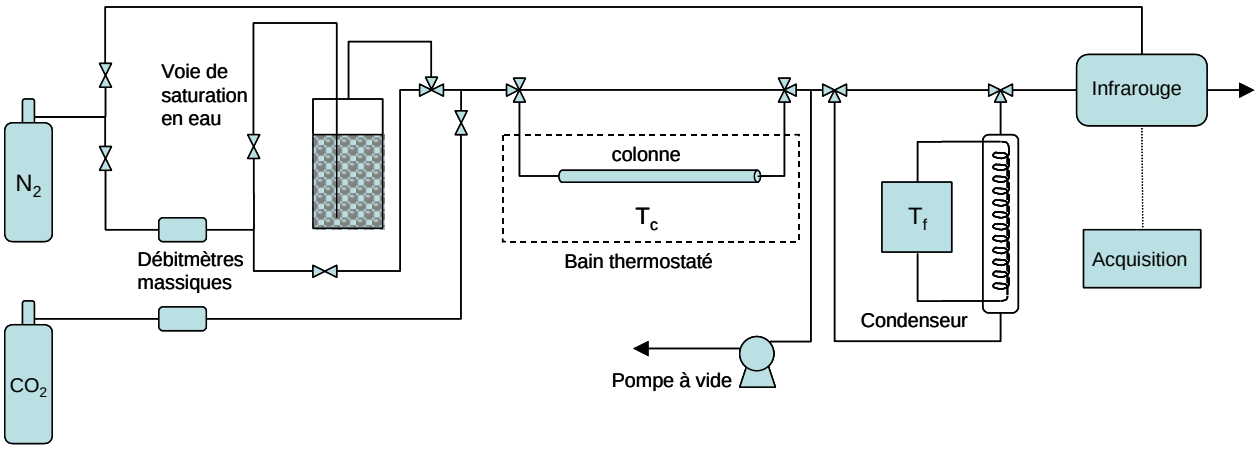


Figure III-6 Montage expérimental pour l'absorption de CO_2 en lit fixe par des particules imprégnées.

Une fois la colonne remplie avec les particules, on fait passer un mélange CO_2-N_2 de composition connue. On suit la composition en CO_2 du flux sortant par infrarouge pour obtenir la courbe de percée. Dès que la colonne est saturée (concentration en sortie égale à la concentration d'entrée), elle est régénérée par un flux d'azote pur à une température et une pression données.

Pour les expériences avec un gaz humide, le courant d'azote est humidifié dans le barboteur avant de le mélanger avec le CO_2. L'humidité est éliminée en aval de la colonne juste avant le détecteur infrarouge. Toutes les courbes sont représentées en concentration normée (C/C_0) (concentration divisée par la concentration de l'alimentation), en fonction du temps. Désormais, les taux d'imprégnation seront exprimés en masse de liquide imprégné par masse de Tixosil pur, c'est-à-dire qu'un échantillon qui a un taux d'imprégnation de *x*:1 a été imprégné avec *x* grammes d'amine par gramme de Tixosil.

III.2.2 Gaz sec. Application des particules imprégnées au captage du CO_2.

III.2.2.1 Étude d'un mélange de gaz sec

Les expériences faites avec un échantillon de taux d'imprégnation 0,63:1 en masse et avec un gaz contenant 30% en volume de CO_2, dont les conditions opératoires sont représentées dans le Tableau III-3, seront comparées à un échantillon de charbon actif. Pour les deux sorbants, la régénération de l'absorbant se fait par balayage isobare et isotherme d'azote pur.

Tableau III-3 Débit et conditions de fonctionnement

	Sorption	Désorption
Débit de CO_2 dans la colonne	10 ml/min	0 ml/min
Débit de N_2 dans la colonne	21 ml/min	21 ml/min
Concentration de CO_2 dans l'alimentation	30 %	0 %
Température	26°C	26°C
Pression	1 bar	1 bar
Masse de l'échantillon de Tixosil imprégné	3,14g	
Masse de l'échantillon de charbon actif	1,86g	

La Figure III-7 présente les courbes de percée obtenues. Après intégration des courbes, on obtient les valeurs de CO_2 capté par chaque sorbant (Figure III-8).

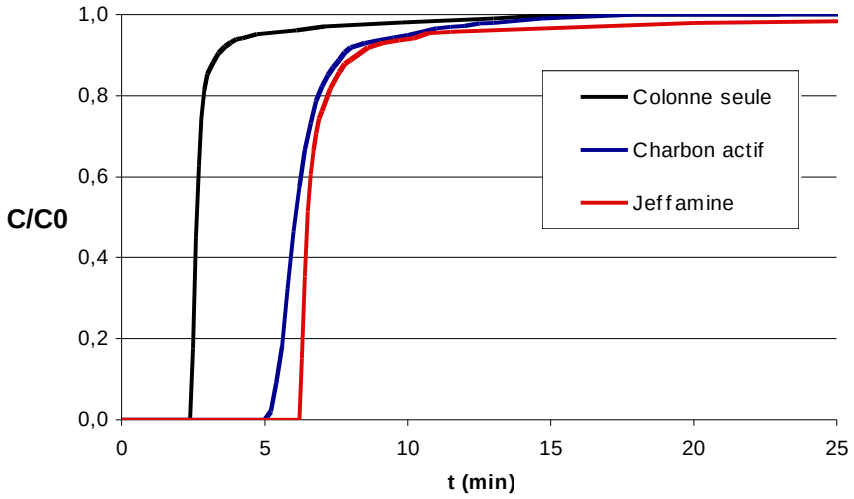


Figure III-7 Courbes de percée de l'absorption sur Tixosil imprégné de Jeffamine et adsorption sur charbon actif d'un mélange de gaz N_2 et 30% de CO_2 à 26°C.

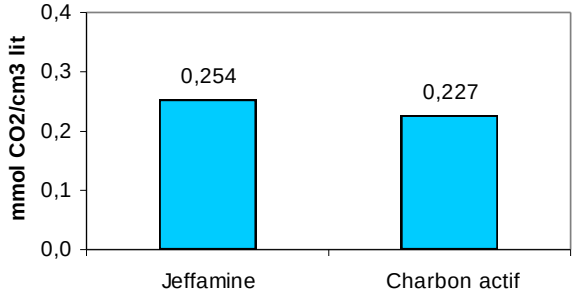


Figure III-8 Quantités absorbées par le Tixosil imprégné, et adsorbées par le charbon actif pour le mélange 30% de CO_2 à 26°C.

Ces résultats ne sont pas suffisants pour dire que les particules imprégnées représentent une meilleure option que le charbon actif, mais ce qui est important de remarquer à ce stade c'est que les particules donnent des capacités de rétention de CO_2 équivalentes à celles du charbon actif.

III.2.2.2Effet de cycle

Une caractéristique importante des procédés en colonne est qu'ils doivent fonctionner de façon cyclique, c'est-à-dire que le lit de particules doit subir des cycles continus sorption-désorption. Il faut donc s'intéresser non seulement à la capacité du premier cycle de sorption, mais, comme on le verra, à un éventuel effet de cycle et vérifier si nous parvenons à régénérer totalement ou partiellement le support.

Plusieurs cycles complets sorption/désorption ont donc été réalisés (conditions opératoires regroupées au Tableau III-4) pour différents échantillons de particules imprégnées de Jeffamine T-403 et de charbon actif. On attend toujours la saturation complète des particules

durant les étapes de sorption (concentration en sortie = concentration d'entrée) et une concentration nulle en CO_2 durant l'étape de désorption.

Tableau III-4 Débits et conditions de fonctionnement

	Débit de CO_2	Débit d'azote
Sorption	10 ml/min	21 ml/min
Désorption	0 ml/min	21 ml/min
% CO_2	0%	32%
Température	30°C	
Pression	1 bar	
Taux d'imprégnation des particules	1 :1	

Plusieurs solvants ont été utilisés pour réaliser l'imprégnation de l'amine polymère dans les particules (selon le protocole décrit section I.2.4).

La Figure III-9 montre les courbes de percée en gaz sec pour un échantillon de charbon actif, un échantillon de particules imprégnées de Jeffamine avec THF comme solvant et un échantillon de particules imprégnées avec de l'eau comme solvant. Deux types de comportement sont observés, le premier, pour les figures *a* et *b* où la courbe de percée est toujours la même, et le second, figure *c*, où le premier cycle est différent du reste, c'est-à-dire qu'il y a un effet de cycle.

Les résultats montrent que le charbon actif et les particules imprégnées avec du THF peuvent être complètement régénérés de manière isobare et isotherme. Contrairement, on peut voir que l'absorption sur la Jeffamine préparée dans l'eau est fortement changée et les résultats du premier cycle se détachent des autres. Après intégration des courbes (Figure III-11) on remarque que la quantité de CO_2 absorbée lors du premier cycle est plus de deux fois supérieure à celle du deuxième, ce qui est en accord avec le rôle de l'eau décrit dans la littérature [Birbara 1996, 1997] [Satyapal 1999, 2001] [Xu 2005b]. Par ailleurs, le cycle limite correspond approximativement au cycle limite de l'échantillon imprégné avec du THF.

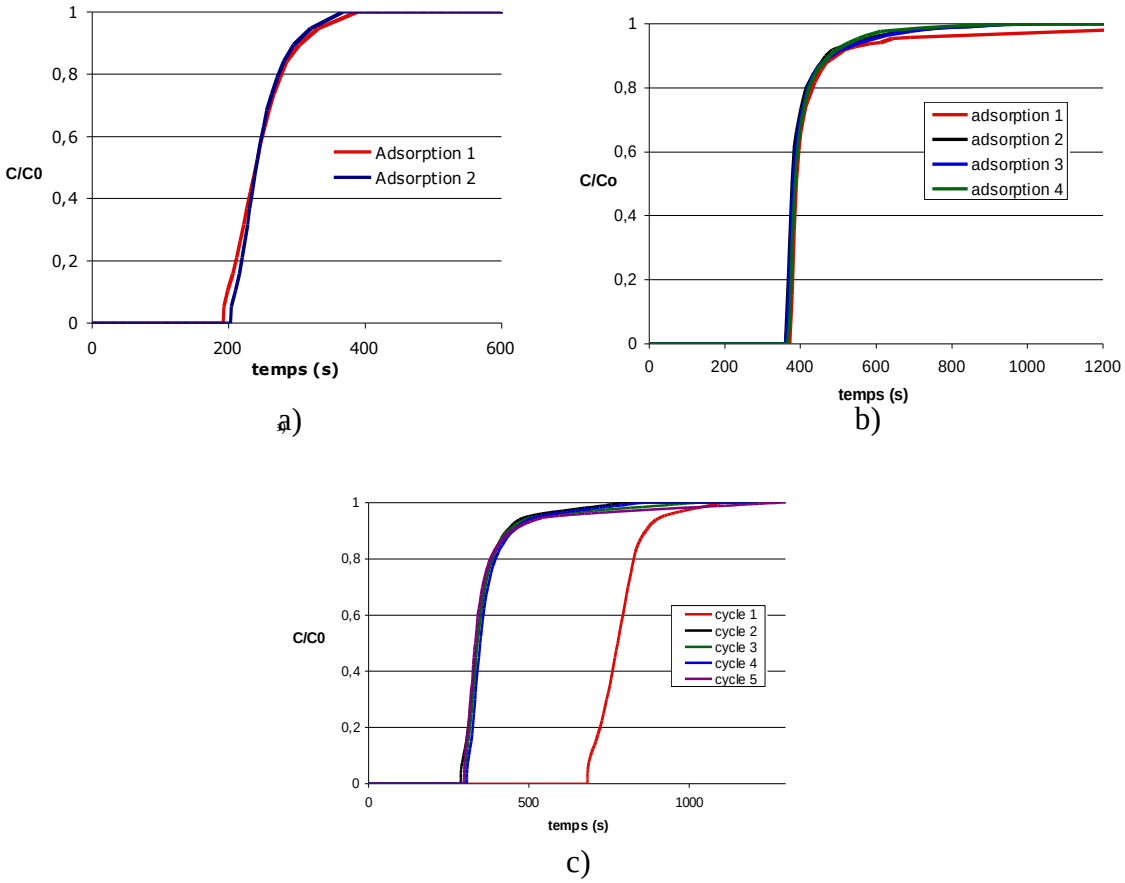


Figure III-9 a) Adsorption sur Charbon actif. b) Absorption sur Tixosil imprégné (solvant THF). c) Absorption sur Tixosil imprégné de Jeffamine (solvant eau).

Un résultat intéressant est que ces solvants initialement prévus pour faciliter l'imprégnation en solubilisant les amines ont une influence dans la performance d'absorption des particules. Le comportement du premier cycle nous fait penser que les traces d'eau présentes dans l'échantillon jouent un rôle dans l'absorption qui reste à déterminer et que nous aborderons par la suite. En tout cas, une partie du CO_2 absorbé au premier cycle ne peut pas être régénérée par balayage d'azote et le deuxième cycle devient le cycle limite, (quel que soit le nombre de cycles d'absorption-désorption effectués par la suite, la quantité absorbée à chaque cycle est identique).

III.2.2.3 Rôle des solvants d'imprégnation

Comme l'eau utilisée pour faire l'imprégnation paraît avoir un effet sur la performance des particules, nous avons imprégné les particules avec un autre solvant, l'éthanol (Figure III-10), afin d'avoir un solvant non aqueux autre que le THF. Il semblait possible que si l'eau soit la cause du changement, une courbe similaire à celle du THF pourrait donc être obtenue et ainsi confirmer le rôle de l'eau dans la réaction. Pourtant, la Figure III-10 montre des performances très similaires à celles des particules imprégnées avec de l'eau (Figure III-9c). Nous retrouvons ici un premier cycle avec une capacité d'absorption plus importante et un deuxième cycle avec une plus faible capacité qui devient le cycle limite. Probablement les petites traces d'eau présentes dans l'éthanol suffissent-elles pour changer d'une façon importante la réaction et augmenter la quantité de CO_2 absorbé au premier contact entre le gaz et l'amine.

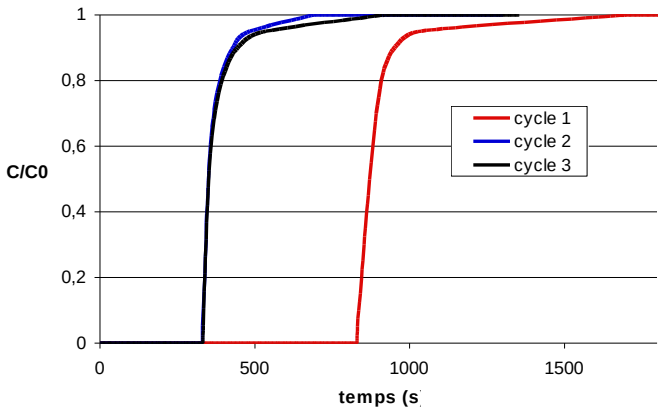


Figure III-10 Absorption sur Tixosil imprégné de Jeffamine (solvant éthanol).

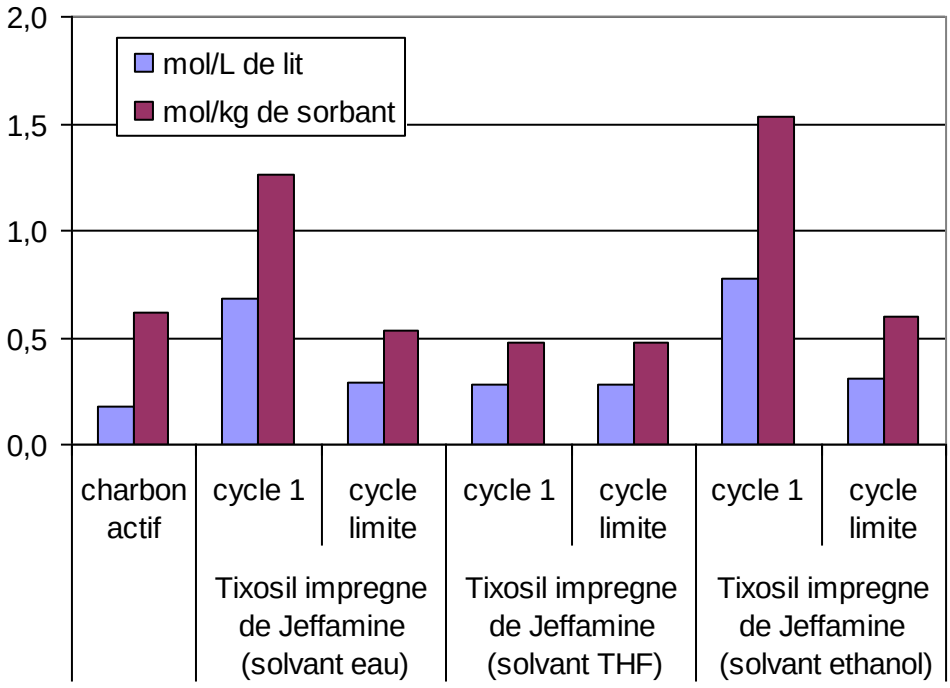


Figure III-11 Capacités de rétention de CO_2. Gaz sec.

Cet effet de l'eau sur les résultats pourrait être expliqué par son rôle stœchiométrique (voir section II.4.1) et aussi probablement par son rôle catalyseur. L'eau présente dans les particules peut fonctionner comme catalyseur pour la réaction acido-basique entre le CO_2 et l'amine comme dans le cas des amines tertiaires. La réaction des amines sans eau est limitée à deux molécules d'amines par molécule de CO_2 mais en présence d'eau le rapport peut changer jusqu'à une molécule d'eau par molécule de CO_2 grâce à la formation de bicarbonate.

On constate en Figure III-11 que la méthode d'absorption en lit fixe est capable de faire la séparation de CO_2 avec des valeurs de capacité similaires ou plus importantes qu'avec des adsorbants traditionnels comme le charbon actif.

III.2.2.4 Influence du type d'amine imprégnée

Une amine autre que la Jeffamine T-403, la MEA, a été utilisée pour tester ce procédé d'absorption. La MEA (Monoéthanolamine), amine la plus couramment utilisée en séparation de CO_2 a été imprégnée avec de l'eau comme solvant. Les résultats obtenus sont présentés

Figure III-12 pour la MEA. Ils sont analogues à ceux de la Jeffamine T-403 présentés Figure III-9 dans le sens qu'il existe un premier cycle à forte absorption et un deuxième cycle à partir duquel les courbes de percée se stabilisent. La comparaison des premiers cycles et cycles limites sont présentés à la Figure III-12 et les quantités absorbées dans le Tableau III-6 et à la Figure III-13

Il est intéressant de remarquer à la Figure III-13 les différences de capacité d'absorption obtenues au premier cycle et au cycle limite entre la Jeffamine et la MEA : une plus forte capacité d'absorption pour la MEA au premier cycle alors qu'au cycle limite, au contraire c'est la Jeffamine qui a la plus importante capacité d'absorption. Ce comportement est clairement observé sur les courbes de percée Figure III-12 ce qui traduit la meilleur régénérabilité de la Jeffamine.

Tableau III-5 Relation de moles de sites NH_2 par mole d'amine et par volume

Amine	*mol NH2/mol amine*	*mol NH2/lt amine*
JeffamineT-403	3	6,69
Monoéthanolamine	1	16,67

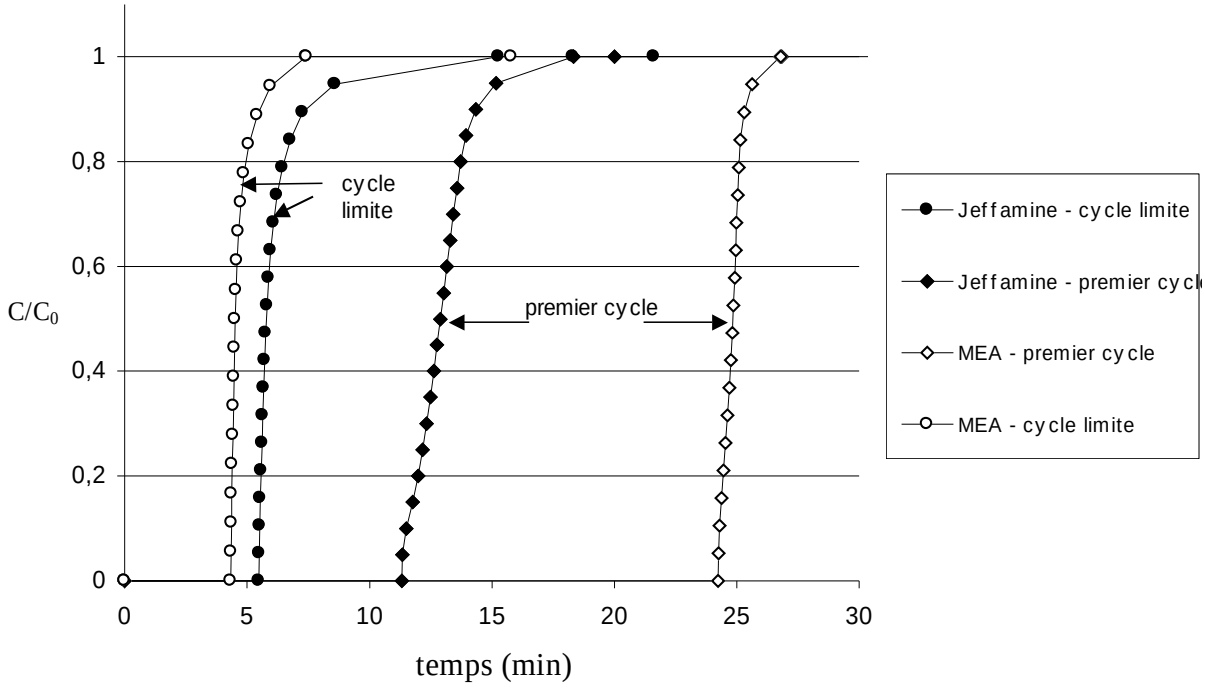


Figure III-12 Courbes de percée de particules de Tixosil imprégnées de Jeffamine et de Monoéthanolamine (MEA). Premier cycle et cycle limite avec du gaz sec.

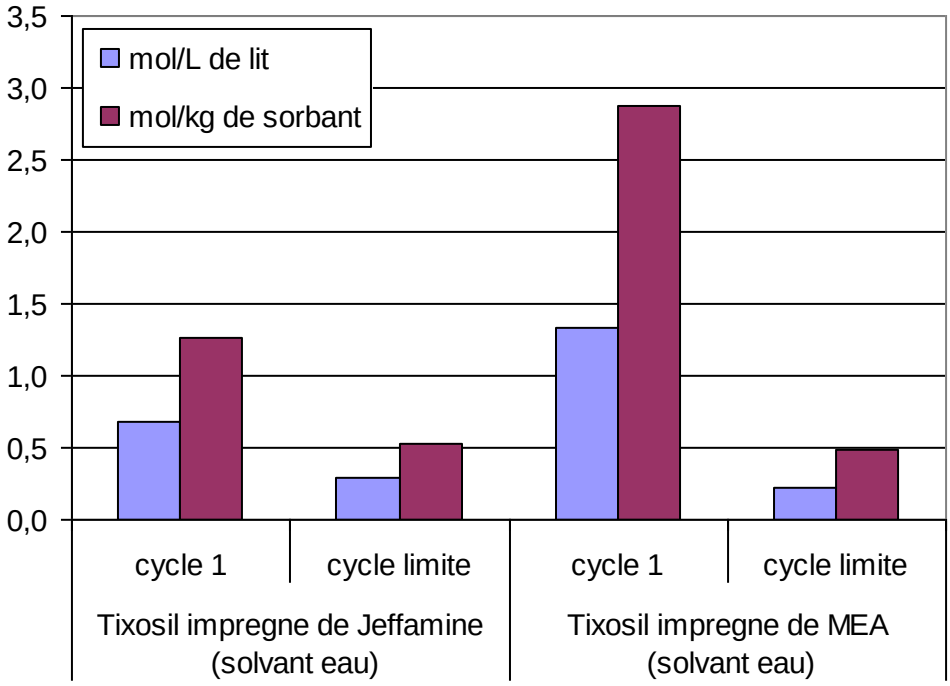


Figure III-13 Capacités de rétention de CO_2. Gaz sec

Tableau III-6 Quantités absorbées pour le Tixosil imprégné par rapport au volume du réacteur et à la quantité d'amine

Amine	*Cycle*	*mol CO_2/cm^3 réacteur*	*mol CO_2/ groupe amine*	*mol CO_2/groupe amine*
Jeffamine-T403	Limite	0,29	0,47	0,16
Jeffamine-T403	Premier	0,68	1,11	0,37
MEA	Premier	1,33	0,35	0,35
MEA	Limite	0,22	0,06	0,06

En analysant les valeurs du rapport *mol CO_2 / groupe amine* pour le premier cycle dans le Tableau III-6, nous observons que les deux valeurs pour les deux amines sont proches, ce qui suggère que la différence en capacité globale est seulement due au nombre de groupes amine présents par volume, toujours plus faible pour la Jeffamine (6,69 mol_{NH2}/lt_{Amine}) que pour la MEA (16,67 mol_{NH2}/lt_{Amine}) (Tableau III-5). Il faut rappeler que les deux échantillons (MEA et Jeffamine) ont été imprégnés avec le même volume d'amine par volume de Tixosil sec, donc on aura toujours, pour n'importe quelle des deux amines, approximativement le même volume de liquide par volume de lit.

En définitive, les amines ont pour le premier cycle la même capacité d'absorption (0,36 *mol CO_2/groupe amine*). Par contre, pour le cycle limite la MEA montre une relation *mol CO_2/groupe amine* plus faible (Tableau III-6) que celle de la Jeffamine. Cette amélioration de la performance de la Jeffamine par rapport à la MEA pourrait être expliquée, par la plus grande stabilité du carbamate produit par la MEA. Il est connu dans la littérature que la MEA a l'un des carbamates les plus stables ce qui peut rendre plus difficile sa régénération. Le nombre de moles de CO_2 absorbés par m^3 de lit devient donc le véritable critère de choix.

Ainsi, la facilité de régénération de la Jeffamine fait qu'au cycle limite, une amine de ce type devient probablement plus adéquate pour les procédés cycliques en lit fixe que la MEA.

Cet avantage de la Jeffamine sur la MEA n'est évidement valable que pour ce procédé spécifique de séparation en lit fixe avec des particules imprégnées. Certaines caractéristiques avantageuses des amines utilisées dans ce procédé peuvent être des inconvénients pour d'autres types de procédé plus classiques. Par exemple, la viscosité de la Jeffamine lui permettant rester plus facilement dans les pores des particules, pourrait rendre sa manipulation plus difficile dans un procédé classique de séparation gaz/liquide. De la même manière, sa faible quantité de groupes amines par volume comparée à la MEA rendrait nécessaire des volumes plus importants de Jeffamine pour avoir une capacité de séparation équivalente à la MEA dans une colonne à garnissage classique.

III.2.3 Gaz humides

Une fois identifié l'effet de l'eau sur la réaction à cause de sa présence lors du processus d'imprégnation, la question qui se pose est de savoir si cet effet est du au long contact entre l'eau et l'amine ce qui provoquerait des changements chimiques des groupes amines avant le contact avec le CO_2, ou si par contre la présence d'eau uniquement dans le gaz à traiter suffirait pour avoir le même effet.

Plusieurs expériences ont été faites avec un mélange de gaz humide avec deux types d'échantillons des particules de Jeffamine imprégnées avec différents solvants : l'un imprégné avec de l'eau comme solvant et l'autre avec du THF. Les débits et les conditions d'opération sont les mêmes que dans les dernières expériences et le gaz a cette fois une humidité relative de 63%.

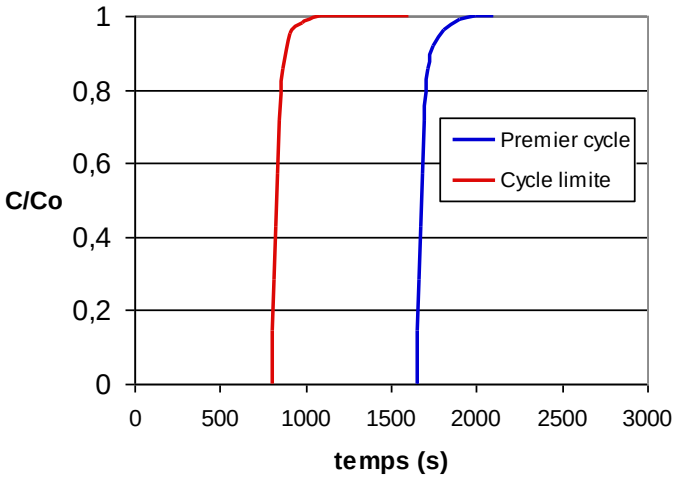


Figure III-14 Absorption sur Tixosil imprégné de Jeffamine. Gaz humide (solvant eau).

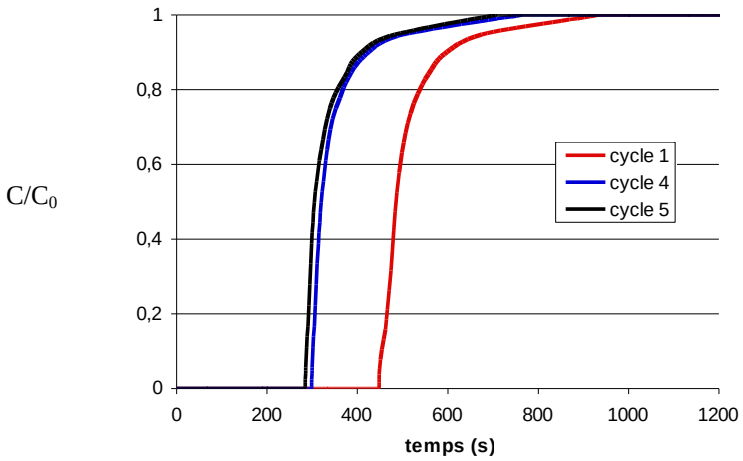


Figure III-15 Absorption de CO_2 sur Tixosil imprégné de Jeffamine (solvant THF)

Les courbes de percée pour un mélange humide de CO_2 et des particules imprégnées de Jeffamine sont représentées Figure III-14 pour l'imprégnation faite avec de l'eau, Figure III-15 pour l'imprégnation faite avec du THF. Les quantités de CO_2 absorbé ou adsorbé sont représentées Figure III-16.

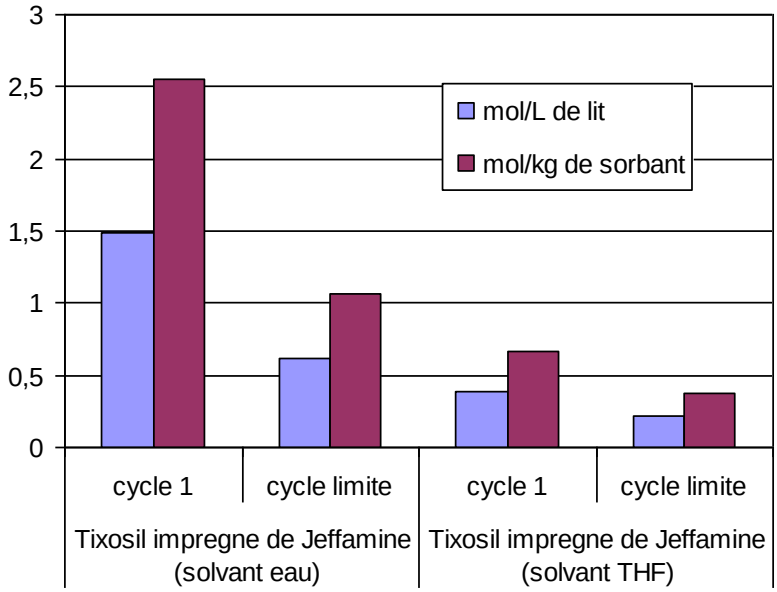


Figure III-16 Capacités de rétention de CO_2. Gaz humide.

La capacité de rétention de CO_2 dans ces conditions sur le Tixosil imprégné avec de l'eau est bien supérieure à celle du cas d'un gaz sec. Ce phénomène peut être expliqué par la présence de l'eau qui joue un rôle important dans la réaction, ce qui provoque l'augmentation significative de la capacité d'absorption comme l'ont évoqué certains auteurs [Xu 2005b, Birbara 1996, 1997, Satyapal 1999, 2001] or, d'autres auteurs [Pirngruber 2008] ont cependant rapporté le contraire.

Le Tixosil imprégné de Jeffamine avec du THF (Figure III-15) qui est mis en contact avec un gaz humide nous montre, au contraire de ce qui a été vu pour un gaz sec, qu'il subit un effet de cycle. Cet effet de cycle est donc certainement dû à l'humidité du CO_2 qui peut réagir avec

la Jeffamine. Mais, que ça soit au premier cycle ou au cycle limite, la quantité de CO_2 absorbée est inférieure à la quantité absorbée lorsque l'imprégnation est faite dans l'eau (Figure III-14). Cette différence de capacité pourrait être expliquée à nouveau par la présence de traces d'eau au sein de l'amine, ce qui n'est pas le cas pour l'échantillon imprégné avec du THF. Dans les deux cas la réaction change par rapport au cas de la Jeffamine-THF en gaz sec. Le schéma réactionnel humide serait donc possible grâce à la contribution de l'humidité présente dans le gaz et aussi à la contribution de l'eau déjà dans l'amine au moment de la séparation.

La différence quand l'eau n'est pas présente au cœur de l'amine est que l'humidité doit diffuser de la surface de l'amine vers l'intérieur, ce qui fait le processus d'absorption moins facile par rapport à l'échantillon déjà riche en eau à l'intérieur. C'est à dire que la réaction est limitée par la diffusion de l'eau dans le polymère et elle est accélérée par la présence d'eau dans le polymère.

III.2.3.1 Effet de l'humidité sur le charbon actif

Il est connu que les adsorbants classiques comme le charbon actif ont des problèmes de fonctionnement avec les gaz humides à cause de la condensation d'eau dans les pores rendant inaccessibles les sites d'adsorption. A titre d'illustration, nous avons réalisé les mêmes expériences avec le charbon actif.

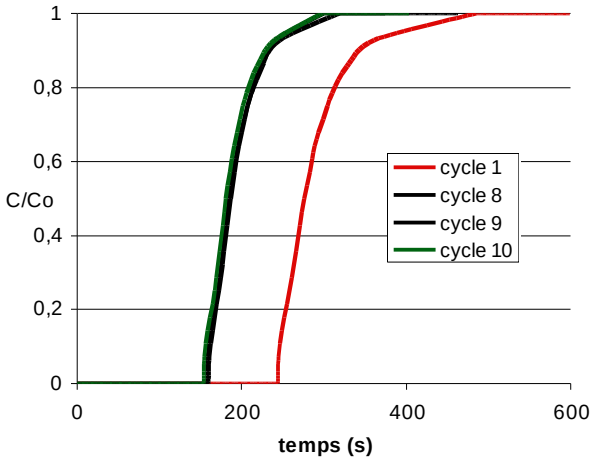


Figure III-17 Adsorption d'un gaz humide sur charbon actif.

La Figure III-17 illustre la perte de capacité d'adsorption du charbon actif au fur et à mesure des cycles de fonctionnement pour un mélange CO_2/N_2/eau. Le premier cycle est équivalent à celui du gaz sec, mais, au bout d'un certain nombre de cycles, le charbon actif perd une partie de sa capacité d'adsorption, avec une stabilisation au huitième cycle. Ces résultats montrent que le charbon actif fonctionne mieux s'il n'y a pas d'humidité et ils sont en accord avec la littérature [Huang 2003].

III.2.4 Régénération

Le procédé de séparation doit être étudié dans sa globalité c'est-à-dire coupler absorption/désorption en termes de cycles. Dans la partie précédente nous avons déjà parlé d'effet de cycle pour des régénérations « totales » des particules. Nous allons maintenant

regarder plus en détail les courbes de désorption pour mieux comprendre cette étape du procédé.

Dans notre cas, l'objectif d'un absorbant pour Capture et Stockage de CO_2, est de séparer le CO_2 et d'obtenir à la fin du processus durant la phase de désorption un effluent beaucoup plus concentré en CO_2 que le gaz d'alimentation, pour son stockage ou son utilisation ultérieures. Ainsi, la facilité et la vitesse de régénération, ainsi que la concentration en CO_2 du gaz capturé sont des facteurs aussi importants que la capacité de sorption (% de récupération et facteur de concentration). Une première approche des capacités de régénération d'un tel système consiste à réaliser le procédé de manière isobare et isotherme par balayage d'azote.

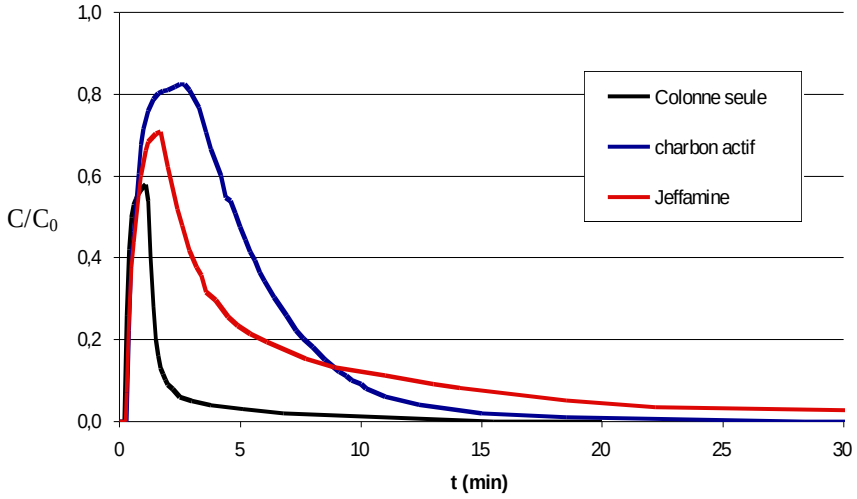


Figure III-18 Courbes de percée de l'absorption sur Tixosil imprégné de Jeffamine et adsorption sur charbon actif d'un mélange de gaz N_2 et 30% de CO_2 à 26°C.

La Figure III-18 présente les courbes de désorption correspondant aux expériences de la Figure III-7 (section III.2.2.1) où les particules imprégnées de Jeffamine ont servi à traiter un mélange de gaz de 30% en CO_2. La courbe de la colonne seule nous montre le volume mort du système. Les désorptions de ces manipulations ont été faites par balayage avec le même débit d'azote (20,1 ml/min).

La courbe de désorption pour l'absorbant aminé présente une longue traînée qui montre des difficultés de régénération. Ces traînées peuvent être classiquement dues à la cinétique de réaction où a la cinétique de diffusion dans le liquide. La courbe de désorption du charbon actif présente les profils classiques de fronts diffusifs de régénération. Une analyse brute nous permet de constater (Figure III-19) que pour récupérer 80 % de CO_2 absorbé la Jeffamine nécessite de manière isotherme et isobare plus du double de temps que le charbon actif.

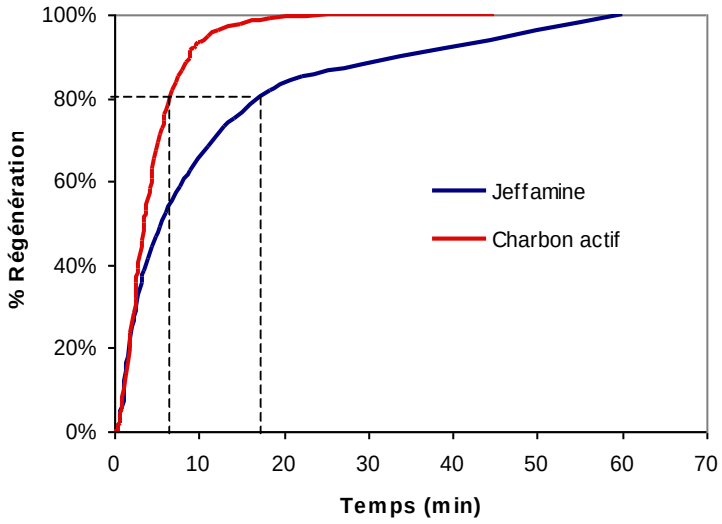


Figure III-19 Pourcentage de CO_2 régénéré en fonction du temps. Régénération par balayage d'azote à 26°C.

Notre absorbant présente donc une forte capacité d'absorption, malheureusement associée à une régénération plus difficile. Nous nous trouvons dans le cas contraire à celui étudié en section III.1.3 avec le dichlorométhane et PDMS où la capacité insuffisante dans le cycle d'absorption était compensée par la facilité de régénération.

Ce procédé de régénération par balayage isobare et isotherme d'azote, hormis son intérêt dans l'analyse des performances des particules imprégnées, n'a pas d'application réelle en séparation parce qu'il dilue le CO_2 dans du N_2 alors que l'objectif principal est la concentration de ce gaz.

D'autres méthodes de régénération plus adaptées aux besoins réels des procédés de séparation actuelles ont donc été explorées. Les méthodes de régénération les plus couramment utilisées dans l'industrie sont les procédés modulés en température (TSA) et en pression (PSA). Parmi cette dernière catégorie ce sont les procédés à désorption sous pression réduite VSA qui nous intéressent.

III.2.4.1 Procédé modulé en température (TSA)

Une série d'expériences ont été réalisées en régénérant par un procédé modulé en température. Ces expériences ont été réalisées avec un mélange de gaz sec pour simplifier le système en diminuant les variables d'étude.

a) Conditions opératoires et protocole expérimental

Pour assurer la régénération thermique la colonne est immergée, après chaque cycle d'absorption, dans un bain d'eau thermostaté et un léger courant d'azote est injecté dans la colonne. Les caractéristiques de l'échantillon étudié sont présentées dans le Tableau III-7. Ce lit a été préalablement saturé avec un mélange d'azote et CO_2. La valeur de concentration en CO_2 dans le mélange a été fixée à 20% pour être plus proche de valeurs trouvés dans la pratique (20% pour le gaz naturel et 15% pour certains gaz de postcombustion [White 2003]).

Tableau III-7 Conditions opératoires des manipulations de désorption

Pression	1 bar
Débit d'azote durant la désorption	57 ml/min
Masse de l'échantillon	3,38g
Taux d'imprégnation	1:1 (1g d'amine/1g de tixosil)
Températures	22°C et 80°C (isotherme)

b) Résultats

À partir des courbes de percée, les quantités de CO_2 régénéré sont calculées. Les pourcentages du CO_2 régénéré sont représentés à la Figure III-20 en fonction du temps à deux températures différentes (20°C et 80°C) pour un échantillon de Tixosil imprégné de Jeffamine. La phase de régénération est clairement améliorée par l'augmentation de la température. La désorption faite à 80°C s'achève plus rapidement dû au fait que la réaction entre le CO_2 et l'amine est exothermique, donc une augmentation de la température favorise la réaction inverse, c'est-à-dire la régénération de l'absorbant.

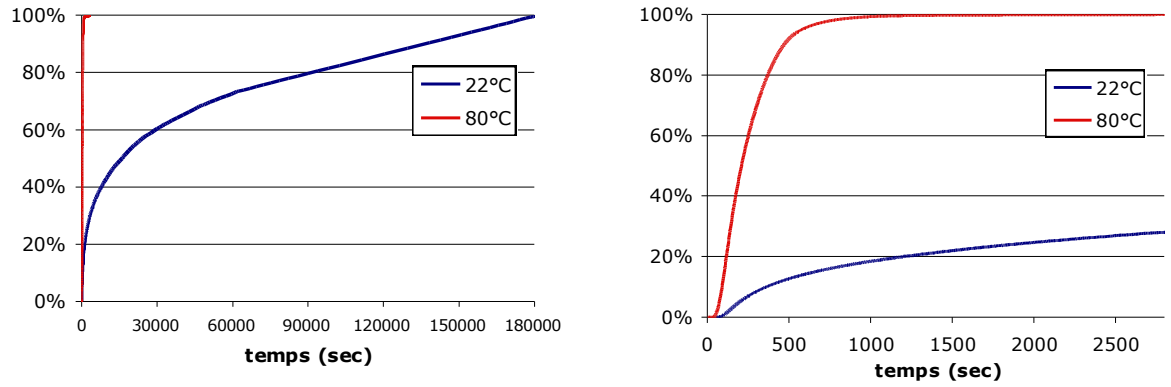


Figure III-20 Désorption par température. Pourcentage de régénération en fonction du temps pour le Tixosil imprégné de Jeffamine T-403 à 22°C et 80°C.

c) Comparaison entre le Tixosil imprégné et du charbon actif

Nous avons fait la même expérience pour un échantillon de charbon actif pour comparer les performances de régénération de cet adsorbant à celle de nos particules. D'abord, les capacités de rétention pendant le cycle d'absorption des deux sorbants n'ont pas été les mêmes, donc, pour comparer de façon plus juste les fronts de désorptions nous avons représenté Figure III-21 le pourcentage de CO_2 régénéré en fonction du temps normé par le moment d'ordre un (μ_1) de la courbe d'élution. Les allures des courbes peuvent ainsi être comparées.

Nous pouvons constater que la courbe du charbon actif (σ^2 = 0,16) est moins étalée que celle du Tixosil imprégné (σ^2 = 0,51), ce qui veut dire que, dans le cas de la régénération par température, la désorption continue d'être plus difficile pour l'amine que pour le charbon actif, à cause des limitations de transfert dans le liquide ou des limitations cinétiques ou encore à des différences dans les capacités calorifiques du charbon actif et de la silice.

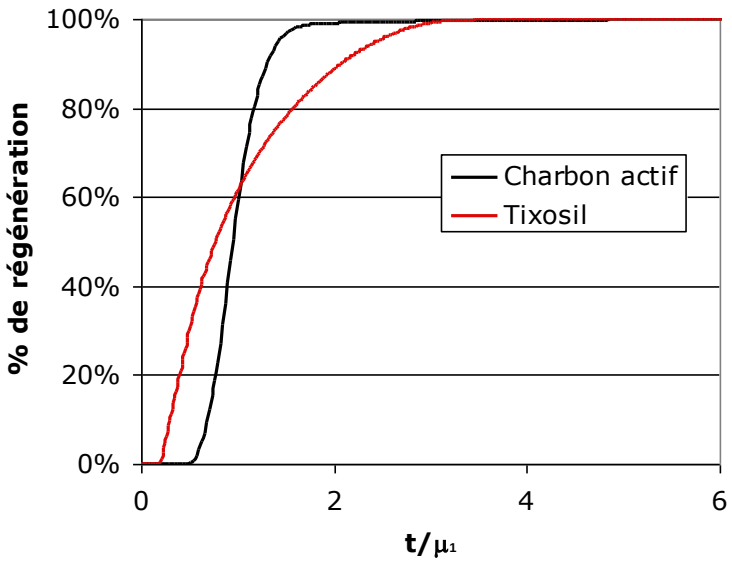


Figure III-21 Désorption en température à 80°C du charbon actif et du Tixosil imprégné. Pourcentage régénéré du CO_2 absorbé en fonction du temps divisé par le moment d'ordre 1. Variances σ^2 : Charbon actif = 0,16 ; Tixosil imprégné = 0,51.

III.2.4.2 Procédé modulé en pression. Régénération sous vide (VSA)

Les particules imprégnées sont maintenant testées avec un procédé modulé en pression. Dans ce contexte, comme le cycle d'absorption est fait à pression atmosphérique, nous utilisons la régénération sous pression réduite.

a) Mesure indirecte de la désorption

Pour ce type de régénération nous avons rencontré un problème de dimensionnement de notre montage expérimental. Jusqu'à maintenant nos résultats de désorption ont eu comme origine les courbes d'élution enregistrées par le détecteur infrarouge lors de la désorption. Or, pour le cas de la désorption sous vide, il est impossible de placer la pompe à vide en aval du détecteur, ce qui nous oblige à le faire en amont et à mesurer les concentrations non pas à la sortie de la colonne mais en sortie de la pompe. Dans ce cas, la grande différence de volume entre la colonne et le système de mesures, c'est-à-dire le volume des tuyaux plus le volume de la pompe, perturbaient énormément les résultats. En effet, la pompe à vide fonctionnait comme un grand mélangeur qui aplanissait la courbe d'élution de telle façon qu'il était impossible de calculer les concentrations du gaz régénéré. Cette difficulté technique ne modifie pas la discussion de nos résultats mais rend l'analyse expérimentale des courbes de désorption difficile.

Pour contourner le problème de la mesure de la concentration du gaz régénéré, nous avons essayé de faire les mesures de désorption de façon indirecte. Pour ce faire nous plaçons en sortie de colonne une vanne à trois voies pour connecter la sortie de la colonne soit vers la pompe à vide soit vers le détecteur infrarouge (Figure III-6). Les cycles absorption/désorption se déroulent de la manière suivante :

1. Absorption jusqu'à la saturation complète. On obtient la quantité maximale absorbable.
2. Désorption sous vide, avec débit d'azote, pendant un temps donné t_d.

3. Nouveau cycle d'absorption jusqu'à la saturation, dont la quantité absorbée est égale à la quantité de CO_2 régénérée pendant le temps t_d de la désorption antérieure.

De cette manière, nous pouvons obtenir la quantité désorbée des particules en fonction du temps de désorption t_d et de la pression P_d.

b) Expériences sous pression réduite

La désorption à été réalisée pour quatre valeurs différentes de pressions et à trois débits différents d'azote d'élution (Tableau III-8). Un léger débit d'azote d'élution sert à balayer le gaz désorbé mais également à calculé le débit totale de gaz en sortie de colonne lors de la désorption. L'injection de ce débit d'azote implique la dilution de l'effluent riche en CO_2.

Tableau III-8 conditions de pression et débit d'azote

P (mbar)	Q azote (ml/min)
25	0
25	43
25	20
91	20
300	20
1000	20

L'objectif principal est de récupérer la plus grande quantité possible de CO_2, le plus vite possible et le plus concentré possible. Les conditions opératoires sont dans le Tableau III-9.

Tableau III-9 conditions opératoires pour la régénération sous vide

Masse de l'échantillon	3,38g
Taux d'imprégnation	1:1 (1g de Jeffamine/g de Tixosil)
Température	22°C

Dû à la façon indirecte dont on calcule la quantité régénérée il est impossible d'avoir une autre valeur de concentration que celle de la concentration moyenne. Cette technique nous a empêchés d'observer les fortes surconcentrations de CO_2 en début de régénération. Après avoir réalisé plusieurs cycles absorption-désorption, nous avons calculé à partir de courbes de percée les quantités régénérées pour chaque cycle et les concentrations moyennes du gaz en CO_2.

b.1) Pression constante

La Figure III-23 montre le pourcentage de récupération en fonction du temps pour une pression de 25 mbar et trois différents débits d'azote d'élution. On constate que l'absence de courant d'azote pour pousser le CO_2 régénéré retarde énormément la désorption, et en fait, une partie du CO_2 reste dans la colonne. Les débits de 20 ml/min et 45 ml/min éluent plus rapidement le CO_2 que dans l'expérience sans débit, sans différence notable entre les débits.

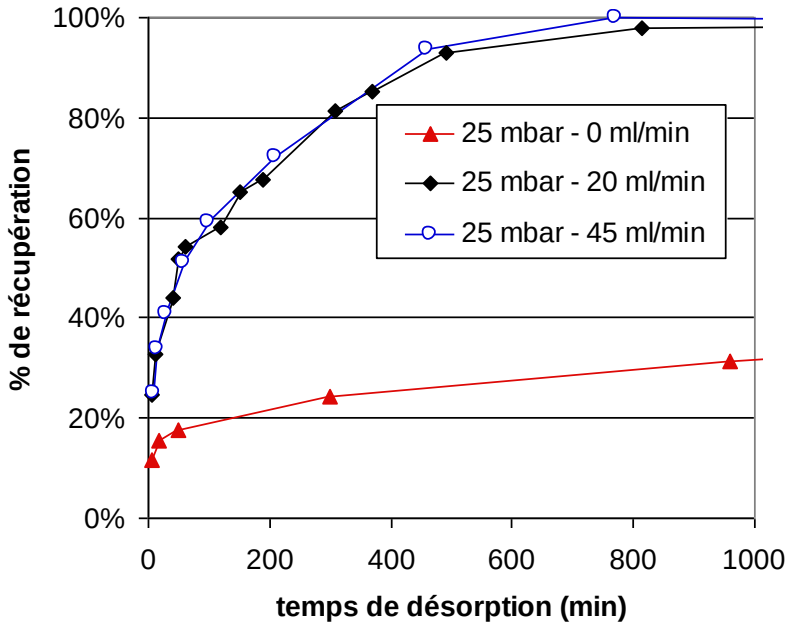


Figure III-23 Désorption sous vide du Tixosil imprégné. Pourcentage de récupération de CO_2 en fonction du temps. Pression constante (25 mbar) et débit d'azote variable..

Sur la Figure III-24, la concentration moyenne en CO_2 du gaz régénéré est représentée en fonction du pourcentage de récupération du CO_2. Les concentrations plus hautes sont obtenues avec les débits d'azote d'élution les plus bas. Ce type de graphique (% concentration *vs*. % récupération) est un outil majeur dans la comparaison des procédés de capture de CO_2. Les valeurs actuellement utilisées sont d'environ 80% de récupération du CO_2 injecté et 80% de concentration en CO_2.

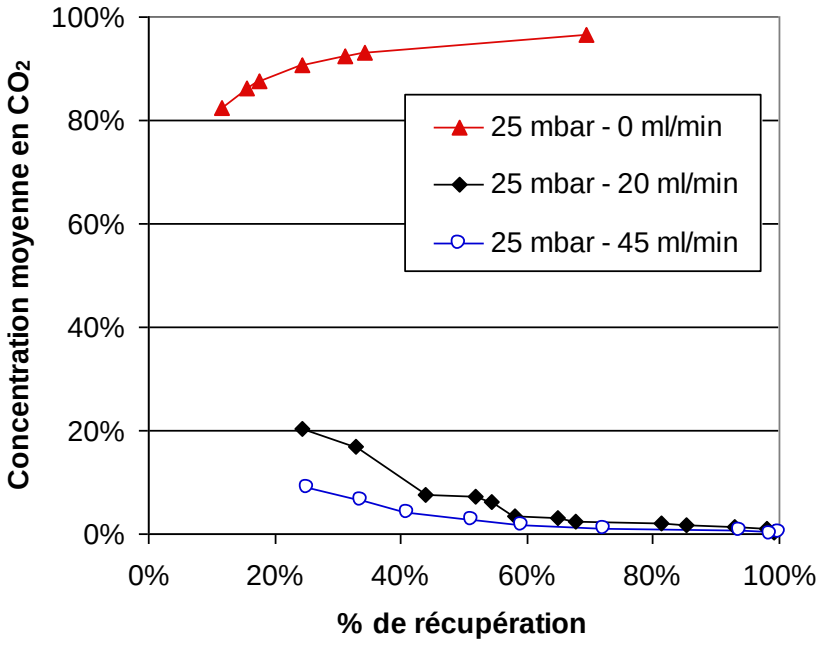


Figure III-24 Désorption sous vide du Tixosil imprégné. Concentration moyenne en CO_2 du gaz régénéré en fonction du pourcentage de récupération du CO_2. Pression constante (25 mbar) et débit d'azoté d'élution variable.

b.2) Débit d'azote d'élution constant

Pour un débit constant d'azote d'élution la pression de désorption est modifiée. Les courbes de désorption sont présentées Figure III-25. La diminution de la pression augmente la vitesse de désorption. Cette modification de la pression provoque le déplacement de l'équilibre de solubilité du CO_2 donc le déplacement de la réaction (2-18) dans le sens de la régénération de CO_2.

Les limitations techniques ne nous ont pas permis de travailler des pressions inférieures à 25 mbar, ni avec des débits d'azote inférieurs a 20 ml/mn .

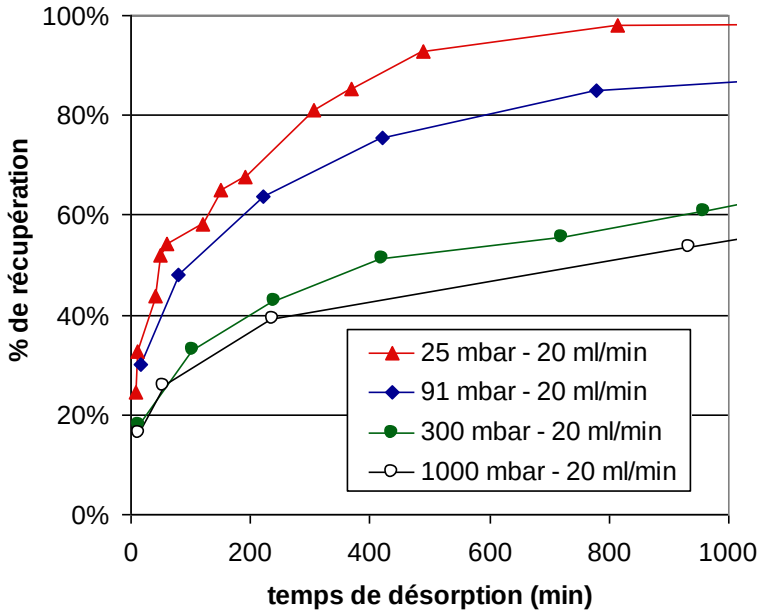


Figure III-25 Désorption sous vide du Tixosil imprégné. Pourcentage de récupération de CO_2 en fonction du temps. Débit d'azote constant (20 ml/min) et pression variable.

Il faut rappeler que les concentrations obtenues lors des étapes de désorption sont moyennées sur de grands volumes d'échantillons, et la méthode ne permet que l'estimation des quantités. Les valeurs obtenues dans nos expériences sont évidement loin des valeurs utilisées en capture et stockage de CO_2, mais les résultats présentés Figure III-24 et III-26 nous laissent penser qu'avec des pressions plus basses, des débits de gaz adéquats et surtout un procédé optimisé, de meilleurs résultats devraient être obtenus. Il reste la contrainte énergétique car, lors de la régénération sous vide, la diminution de la pression constitue une importante dépense d'énergie.

Ainsi après avoir validé le système de séparation avec des expériences en colonne, et avoir identifié et quantifié les processus, il est nécessaire de construire un modèle le plus complet possible qui décrit les cycles d'absorption-désorption en colonne avec ce type d'absorbants. Ce modèle nous permettra, dans le chapitre suivant, de tester la mise en œuvre de ce système dans un procédé de type procédé chromatographique-cyclique.

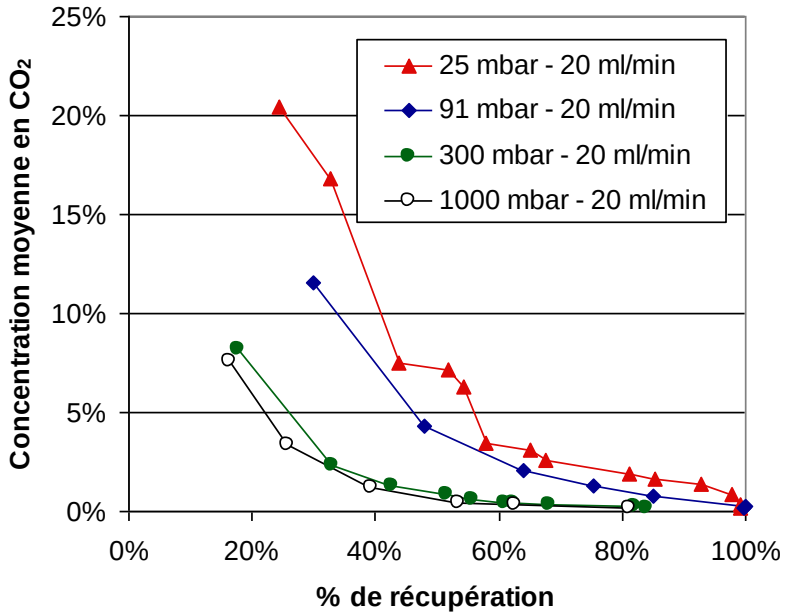


Figure III-26 Désorption sous vide du Tixosil imprégné. Concentration moyenne en CO_2 du gaz régénéré en fonction du pourcentage de récupération du CO_2. Débit d'azoté constant (20ml/min) et pression variable.

Chapitre IV Faisabilité d'un procédé d'absorption en lit fixe par des particules imprégnées. Étude des Procédés en lit fixe

Après avoir étudié les processus mis en jeu lors de l'utilisation des particules imprégnées pour le traitement d'un gaz, nous abordons dans cette dernière partie le procédé d'absorption en colonne proprement dit. D'abord nous parlerons des différents travaux faits avec ce type de particules pour la séparation de CO_2. Ensuite, nous allons essayer de construire un modèle décrivant le procédé d'absorption en lit fixe puis simuler le procédé d'absorption en colonne pour des différentes conditions opératoires.

IV.1 Procédés de captage de CO_2 avec de particules imprégnées

Le choix d'un mélange modèle de N_2/CO_2 pour notre étude, nous permet d'aborder un sujet d'actualité tel que la problématique du CO_2 comme gaz à effet de serre. Le traitement des rejets de CO_2 fait appel à une chaîne d'étapes spécifiques que l'on a regroupé sous le nom de captage et stockage de CO_2 ou CCS (*Carbon Capture and Storage*). Il combine, dans un premier temps, l'enrichissement ou la séparation du CO_2 d'un mélange contenant plusieurs gaz (oxygène, azote, eau, etc.), avec la compression et le transport du gaz jusqu'à son stockage ultérieur souterrain ou océanique. Le captage et stockage de CO_2 est proposé comme l'une des solutions à moyen terme pour mitiger les rejets ce gaz à l'atmosphère. C'est pourquoi la recherche pour améliorer les procédés de captage de CO_2 est devenue un enjeu majeur. La problématique du CO_2, ainsi qu'un résumé de la plupart des procédés utilisés actuellement pour le captage de CO_2 sont présenté en annexe III.

Dans ce contexte, une approche originale pour le captage de CO_2 consiste à proposer un procédé hybride alliant les grandes capacités de rétention des solvants réactif et les grandes efficacités de séparation ainsi que la modularité des modes opératoires des procédés à lit fixe. Cette approche consiste à utiliser les particules imprégnées en lit fixe où un solide servira de support à un solvant chimique (une amine) qui réagira avec le gaz.

L'immobilisation d'amines par imprégnation dans un solide poreux pour l'absorption de gaz acides en lit fixe a été abordée par Lutchko [Lutchko 1973] et par Rouxquerraz *et al.* [Rouxguerras 1980] en analysant les courbes de percée et d'élution. Hogendoorn *et al.* [Hogendoorn 1993] montrent du point de vue théorique que l'imprégnation de petites particules peut servir au captage sélectif d'un gaz. Ils proposent de faire circuler les particules continûment de l'unité d'absorption à l'unité de désorption en utilisant, par exemple, des lits fluidisés. Puis ils imprègnent de particules d'alumine de différents diamètres [Hogendoorn 1994b] avec différents liquides et mesurent la capacité et la cinétique d'absorption du CO_2 et du H_2S. Les liquides imprégnés sont des liquides non réactifs et des solutions aqueuses d'amines.

Birbara et Nalette [Birbara 1996, 1997] fabriquent un sorbant solide constitué d'un support solide imprégné d'une amine et de polyol (glycol). Les supports solides choisis doivent avoir une très grande surface spécifique, supérieure à 300 m^2/g tout en gardant une structure stable.

Les supports possibles incluent l'alumine, les zéolithes, les tamis moléculaires, les résines échangeuses d'ions, entre autres. La préparation se fait en diluant l'amine et le polyol dans un solvant et en évaporant complètement le solvant après la mise en contact avec le solide. Le solvant est couramment un alcool et l'amine doit être une amine de haut poids moléculaire, (au moins autour de 500 g/mol), pour que la pression de vapeur ne soit trop importante mais aussi pour qu'elle soit assez visqueuse pour rester dans les pores. Le rôle du polyol est double : diminuer la viscosité de l'amine pour améliorer le transfert de matière et améliorer la vitesse de désorption. Ils proposent comme possible méthode de désorption l'augmentation de la température de 30°C jusqu'à seulement 50°C ou diminuer la pression jusqu'à 0,1 mm Hg. Le rôle de l'eau est considéré comme favorable.

Plus récemment d'autres auteurs ont étudié de différentes manières les systèmes de séparation de CO_2 avec des particules imprégnées d'amines. Satyapal et al. [Satyapal 1999, 2001] imprègnent un support de polyméthyl méthacrylate avec de la polyéthyleneimine (PEI) et du PEG. Leurs particules ont pour but la capture de CO_2 dans les navettes spatiales et la régénération se fait évidement avec le vide intersidéral. L'eau augmente la capacité d'absorption.

Contarini *et al.* [Contarini 2002] [Zappelli 2002] imprègnent plusieurs types d'amines dans des alumine, silice et silice-zicorne, Xu *et al*. [Xu 2002, 2003] utilisent un tamis moléculaire mésoporeux MCM-41 imprégné avec de la PEI (Polyéthylenimine) pour créer ce qu'ils appellent une « molecular basket » pour lequel il existe un effet synergique de l'absorption de CO_2 avec la PEI : pour certaines conditions la capacité d'absorption est 24 fois plus grande que le MCM-41 seule et 2 fois plus grande que la PEI seule. Les régénérations on été effectuées à 348 K par balayage d'hélium. Selon, Xu *et al.* [Xu 2005b], la capacité des particules augmente lors du traitement d'un gaz humide.

Certains auteurs ont traité chimiquement différents supports solides [Maroto 2005] [Arenillas 2005] [Plaza 2007] (par exemple du charbon) avant de l'imprégner avec une amine, ou ont essayé d'autres supports (bentonite, argilles) [Siriwardane 2005] pour améliorer leur performance. D'autres auteurs [Filburn 2005a,b] ont tenté de modifier la structure des amines, et ont comparé les effets des amines primaires et secondaires.

Pirngruber *et al.* [Pirngruber 2008] comparent deux méthodes d'immobilisation des amines : le greffage d'aminosilanes et l'imprégnation avec une solution d'éthanol. La performance des absorbants est analysée à travers les courbes de percée de mélange CO_2/N_2 ou $CO_2/N_2/H_2O$ à différentes températures et pressions partielles de CO_2. Ils trouvent, au contraire d'autres auteurs, que l'eau n'a pas un effet positif sur l'absorption mais plutôt un petit effet négatif, et constatent par gravimétrie que la quantité d'eau présente dans les particules à la fin de l'absorption est du même ordre de grandeur que le CO_2. Dans leurs essais cycliques le premier cycle a une capacité plus importante que le reste des cycles le deuxième cycle est considéré comme le cycle limite. Ils proposent la régénération sous vide. Pour des valeurs moyennes d'une centrale thermique de 600MW produisant 500 t/h de CO_2 ils constatent qu'il n'y a pas de pompes à vide actuellement capables de traiter un tel débit.

Selon Gupta et Fan [Gupta 2002] un absorbant solide doit avoir les spécificités suivantes : une large capacité d'absorption à basse pression (pour diminuer la masse d'absorbant), une chaleur d'adsorption moyenne (pour facilité la régénération), une cinétique rapide d'absorption pour permettre de hautes vitesses de gaz dans la colonne, une désorption rapide pour permettre des cycles courts, une grande sélectivité, une forte tolérance à l'eau pour le traitement des les gaz de postcombustion. Aucun des adsorbants classiques (charbon actif,

zéolites, etc.), ne remplit toutes ces conditions. La forte interaction entre un gaz acide comme le CO_2 et les amines devrait nous assurer une bonne sélectivité par rapport à d'autres composés présents dans les gaz de postcombustion et, en général, l'eau ne les affecte pas de manière négative [Gupta 2002].

Vis-à-vis des procédés d'absorption classique les particules imprégnées ont l'avantage que la régénération ne nécessite pas l'évaporation de l'eau de la solution absorbante ce que se traduit par une économie importante d'énergie [Bailey 2005] [Leites 1998]. Un autre avantage concerne la grande aire interfaciale (gaz-liquide) que l'on peut obtenir avec les particules imprégnées [Hogendoorn 1994a]. Le liquide potentiellement corrosif n'étant pas en contact avec les structures de la colonne, les possibilités de corrosion peuvent être moindres [Pirngruber 2008]. Malgré ces avantages la problématique de ce domaine est de trouver un compromis entre la capacité, la cinétique d'absorption et une régénération rapide [White 2003].

IV.2 Simulation du procédé d'absorption en colonne

Le banc expérimental mis au point dans le chapitre précédent nous a permis d'identifier et de quantifier les processus majeurs mis en jeu et de démontrer la faisabilité d'un procédé de captage de CO_2 en lit fixe par des particules imprégnées d'un polymère réactif.

Le but de cette partie concerne le développement d'un modèle qui puisse décrire suffisamment ce procédé pour tester l'influence des différents modes et conditions opératoires (débits, concentrations, etc.). Le modèle proposé est classiquement basé sur un bilan de matière en régime transitoire dans une colonne remplie de particules sphériques de diamètre identique.

Si une particule sphérique poreuse inerte est complètement imprégnée d'un liquide, les descriptions de la réaction et la diffusion peuvent être faites comme s'il s'agissait une goutte sphérique de liquide en ajoutant les termes de porosité et de tortuosité. On fait donc l'hypothèse, dans notre modèle, que les particules sphériques sont des petites gouttelettes de liquide dans lesquelles la réaction a lieu. Ces gouttelettes ont une capacité d'absorption chimique limitée, donc à la différence des procédés traditionnels d'absorption en colonne, le liquide ne se renouvelle pas constamment. Cette capacité d'absorption finie oblige à considérer le transfert de matière et la réaction chimique dans les gouttelettes en régime transitoire.

Nous considérons le traitement d'un mélange sec de CO_2. Dans ce cas, la réaction entre le CO_2 et l'amine qui a lieu à l'intérieur des particules peut être décrite par la réaction (2-18) pour des amines primaires :

$$CO_2 + 2RNH_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\Leftrightarrow}} RNHCOO^- + RNH_3^+ \qquad \textbf{(2-18)}$$

L'équation simplifiée suivante fera comme schéma de réaction pour notre système

$$A + 2B \Leftrightarrow C + D \qquad \textbf{(4-2)}$$

dans laquelle le *A* représente le CO_2 , *B* l'amine, *C* et *D* les produits de la réaction dont *C* est le carbamate.

Nous représentons la vitesse de disparition du CO_2 comme

$$R_A = k_1 C_A C_B - k_{-1} C_C C_D \quad \textbf{(4-3)}$$

L'hypothèse d'un processus global d'absorption en colonne isotherme est posée.

IV.2.1 Modèle descriptif du système d'absorption en colonne

IV.2.1.1 Bilan de matière dans la phase mobile de la colonne

Considérons une colonne traversée unidirectionnellement par un gaz échangeant de la matière avec une phase immobile du type adsorbant sur laquelle seul le CO_2 est absorbé et où il n'y a pas de dispersion radiale. Si nous écrivons le bilan différentiel de matière pour une section droite d'aire *S* de cette colonne, d'épaisseur *dx* on obtient :

$$S\left[\varepsilon\left(\frac{\partial C_{CO_2}}{\partial t}\right)_x + (1-\varepsilon)\cdot\varphi_{CO_2}\right] + S\frac{\partial J}{\partial x} = 0 \quad \textbf{(4-5)}$$

où le premier terme est l'accumulation dans la phase fluide, le deuxième le flux de transfert vers la phase immobile et le troisième le flux traversant la section. ε est la porosité extérieure de la colonne, C_{CO_2} est la concentration de CO_2 dans le gaz et φ_{CO2} est le flux de CO_2 vers la phase immobile ($mol*s^{-1}*m^{-3}$). Le flux *J* traversant l'unité de surface s'écrit sous la forme d'une équation de diffusion dans le sens de l'écoulement :

$$J = uC_{CO_2} - E\frac{\partial C_{CO_2}}{\partial x} \quad \textbf{(4-6)}$$

où *E* est le coefficient de dispersion axiale et *u* est la vitesse du gaz en fut vide. Si *E* est constant nous avons

$$(1-\varepsilon)\cdot\varphi_{CO_2} + \varepsilon\frac{\partial C_{CO_2}}{\partial t} + \frac{\partial\left(uC_{CO_2}\right)}{\partial x} = E\frac{\partial^2 C_{CO_2}}{\partial x^2} \quad \textbf{(4-7)}$$

Si par la suite la dispersion-diffusion axiale peut être négligée, l'équation devient :

$$\varepsilon\frac{\partial C_{CO_2}}{\partial t} + \frac{\partial\left(uC_{CO_2}\right)}{\partial x} = (\varepsilon - 1)\cdot\varphi_{CO_2} \quad \textbf{(4-8)}$$

si y_{CO_2} est la fraction molaire du CO_2 dans la phase gaz

$$\frac{P}{RT}\varepsilon\frac{\partial y_{CO_2}}{\partial t} + \frac{P}{RT}\frac{\partial\left(uy_{CO_2}\right)}{\partial x} = (\varepsilon - 1)\cdot\varphi_{CO_2} \quad \textbf{(4-9)}$$

et donc

$$\varepsilon\frac{\partial y_{CO_2}}{\partial t} + \frac{\partial\left(uy_{CO_2}\right)}{\partial x} = \frac{RT}{P}(\varepsilon - 1)\cdot\varphi_{CO_2} \quad \textbf{(4-10)}$$

Le bilan de matière à l'interface donne

$$\varphi_{CO_2} = K \cdot a\left(C_{CO_2} - C_A\right) = K_G \cdot a\left(P_{CO_2} - P_A\right) \quad \textbf{(4-11)}$$

où K (m/s) est un coefficient global de transfert en concentration, K_G (mol*Pa^{-1}*m^{-2}*s^{-1}) le coefficient global de transfert en pression, a = m^2/m^3 l'aire de surface de transfert par volume de phase immobile, C_{CO2} la concentration de CO_2 dans la phase mobile et C_A la concentration de CO_2 dans le sein du liquide donc le bilan de matière en phase mobile devient

$$\frac{P}{RT}\varepsilon\frac{\partial y_{CO_2}}{\partial t} + \frac{P}{RT}\frac{\partial\left(u y_{CO_2}\right)}{\partial x} = \left(\varepsilon - 1\right)\cdot K_G \cdot a\left(P \cdot y_{CO_2} - C_A \cdot H\right) \quad \textbf{(4-12)}$$

où H (Pa·m^3·mol^{-1}) est la constante d'Henry représentée par

$$P_A = C_A \cdot H \quad \textbf{(4-13)}$$

Si f_L est la fraction de liquide du volume total de phase immobile l'équation s'écrit

$$\varepsilon\frac{\partial y_{CO_2}}{\partial t} = -\frac{\partial\left(u y_{CO_2}\right)}{\partial x} - \left(1-\varepsilon\right)\cdot K_G \cdot a \cdot RT\left(y_{CO_2} - C_A \cdot \frac{H}{P}\right)\cdot f_L \quad \textbf{(4-14)}$$

IV.2.1.2 Bilan dans la phase immobile

Nous pouvons décrire le transfert de matière et la réaction dans les particules en coordonnées sphériques par

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r}\right) - R_A \quad \textbf{(4-15)}$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \frac{D_B}{\tau}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial C_B}{\partial r}\right) - 2R_A \quad \textbf{(4-16)}$$

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = D_C \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial C_C}{\partial r}\right) + R_A \quad \textbf{(4-17)}$$

$$\frac{\partial C_D}{\partial t} = D_D \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial C_D}{\partial r}\right) + R_A \quad \textbf{(4-18)}$$

où D_i est le coefficient de diffusion effectif du composé i dans le polymère qui prend en compte le coefficient de diffusion et la tortuosité. Les conditions initiales sont

$$C_A\big|_{t=0} = \text{cte.} \; ; \; C_B\big|_{t=0} = \text{cte.} \; ; \; C_C\big|_{t=0} = \text{cte.} \; ; \; C_D\big|_{t=0} = \text{cte.} \quad \textbf{(4-19)}$$

Et les conditions limites sont

$$\left.\frac{\partial C_A}{\partial r}\right|_{r=0} = 0 \; ; \; \left.\frac{\partial C_B}{\partial r}\right|_{r=0} = 0 \; ; \; \left.\frac{\partial C_C}{\partial r}\right|_{r=0} = 0 \; ; \; \left.\frac{\partial C_D}{\partial r}\right|_{r=0} = 0 \quad \textbf{(4-20)}$$

$$\frac{D_A}{\tau}\frac{\partial C_A}{\partial r}\bigg|_{r=r_p} = K_G \cdot a\left(P \cdot y_{CO_2} - C_A \cdot H\right) \qquad \textbf{(4-21)}$$

et pour le composé non-volatil

$$\frac{\partial C_B}{\partial r}\bigg|_{r=r_p} = 0 \;;\; \frac{\partial C_C}{\partial r}\bigg|_{r=r_p} = 0 \;;\; \frac{\partial C_D}{\partial r}\bigg|_{r=r_p} = 0 \qquad \textbf{(4-22)}$$

avec r_p comme le rayon de particule.

Pour notre simulation nous avons simplifié le système en deux dimensions : *x* et *z* (Figure IV-1)

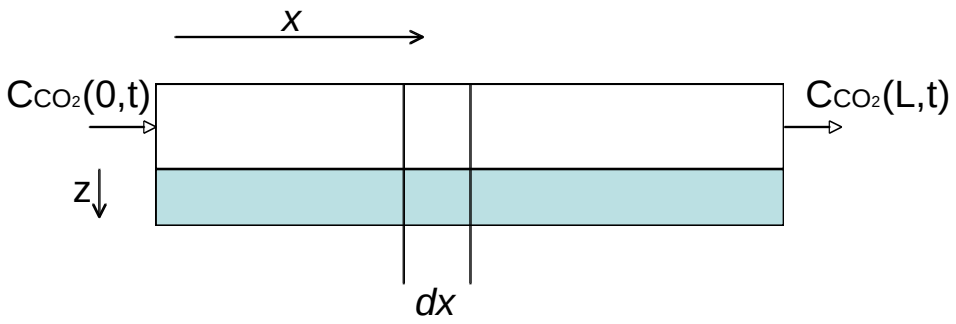


Figure IV-1 Modèle de la colonne en continue en *x* et *z*.

Les équations du transfert de matière et la réaction dans les particules deviennent

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} - R_A \qquad \frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial z^2} - 2R_A$$

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = D_C \frac{\partial^2 C_C}{\partial z^2} + R_A \qquad \frac{\partial C_D}{\partial t} = D_D \frac{\partial^2 C_D}{\partial z^2} + R_A \qquad \textbf{(4-23)}$$

et les conditions limites

$$\frac{\partial C_A}{\partial z}\bigg|_{z=Z} = 0 \;;\; \frac{\partial C_B}{\partial z}\bigg|_{z=Z} = 0 \;;\; \frac{\partial C_C}{\partial z}\bigg|_{z=Z} = 0 \;;\; \frac{\partial C_D}{\partial z}\bigg|_{z=Z} = 0 \qquad \textbf{(4-24)}$$

$$D_A \frac{\partial C_A}{\partial z}\bigg|_{z=0} = K_G \cdot a\left(P \cdot y_{CO_2} - C_A \cdot H\right) \qquad \textbf{(4-25)}$$

et pour le composé non-volatil

$$\frac{\partial C_B}{\partial z}\bigg|_{z=0} = 0 \;;\; \frac{\partial C_C}{\partial z}\bigg|_{z=0} = 0 \;;\; \frac{\partial C_D}{\partial z}\bigg|_{z=0} = 0 \qquad \textbf{(4-26)}$$

IV.2.1.3 Modèle de mélangeurs en cascade

Nous avons représenté la colonne de longueur *L* comme une série de mélangeurs en cascade avec un nombre *N* de cellules de longueur *L*/*N* pour la phase gaz mobile, et *n* mélangeurs de volume égal comme dans le schéma de la Figure IV-2. Les équations 4-12 et 4-21 ont été discrétisées dans les axes *x* et *z* pour leur résolution numérique pour la phase liquide immobile.

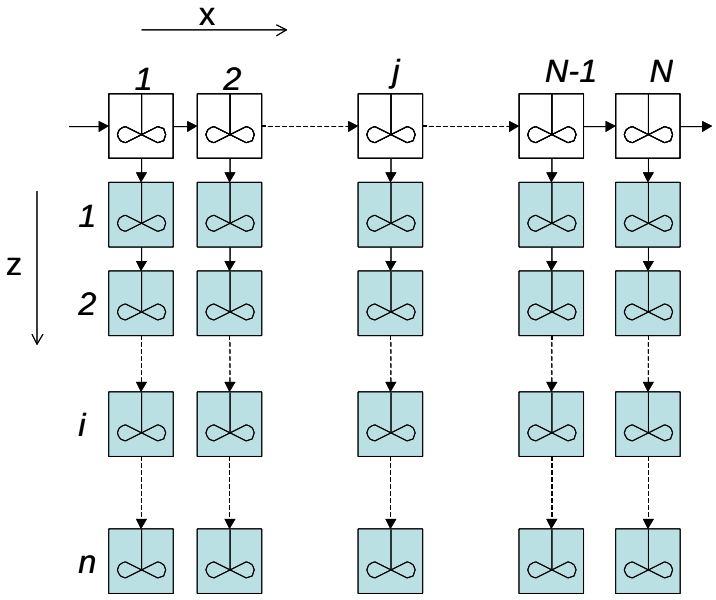


Figure IV-2 Modèle de mélangeurs en cascade en deux dimensions.

Les équations deviennent **pour une cellule *j* en gaz (phase mobile)** :

$$\frac{dy_{CO_2(j)}}{dt} = \frac{u_{(j-1)}y_{CO_2(j-1)} - u_{(j)}y_{CO_2(j)}}{\varepsilon \cdot L/N} - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} K_G \cdot a \cdot RT\left(y_{CO_2(j)} - C_{A(j,1)}\frac{H}{P_{(j)}} \right) \qquad \textbf{(4-27)}$$

pour la première cellule en liquide

$$\frac{dC_{A(j,1)}}{dt} = K_G \cdot a_{(1)} \cdot \left(P_{(j)}y_{CO_2(j)} - C_{A(j,1)}H\right) - k_{(2)}a_{(2)}\left(C_{A(j,1)} - C_{A(j,2)}\right) + k_{-1}C_{C(j,1)}C_{D(j,1)} - k_1 C_{A(j,1)}C_{B(j,1)}$$

(4-28)

et **pour le reste de cellules en liquide**

$$\frac{dC_{A(j,i)}}{dt} = k_{(i)}a_{(i)}\left(C_{A(j,i-1)} - C_{A(j,i)}\right) - k_{(i+1)}a_{(i+1)}\left(C_{A(j,i)} - C_{A(j,i+1)}\right) + k_{-1}C_{C(j,i)}C_{D(j,i)} - k_1 C_{A(j,i)}C_{B(j,i)}$$

(4-29)

$$\frac{dC_{B(j,i)}}{dt} = 2k_{-1}C_{C(j,i)}C_{D(j,i)} - 2k_1 C_{A(j,i)}C_{B(j,i)} \qquad \textbf{(4-30)}$$

$$\frac{dC_{C(j,i)}}{dt} = k_1 C_{A(j,i)} C_{B(j,i)} - k_{-1} C_{C(j,i)} C_{D(j,i)} \quad \textbf{(4-31)}$$

$$\frac{dC_{D(j,i)}}{dt} = \frac{dC_{C(j,i)}}{dt} \quad \textbf{(4-32)}$$

Dans le cas de notre simulation le transfert de matière s'exprime par un coefficient de transfert $k_{(i)} = D_i/\delta_{(i)}$ où D_i est le coefficient de diffusion effectif de l'espèce considérée et $\delta_{(i)}$ est l'épaisseur de la couche qui dans notre cas correspond à la hauteur de la cellule. Nous avons décidé de travailler avec des cellules de volume constant, pour s'adapter à la forme sphérique des particules, l'épaisseur d'une couche ($\delta_{(i)}$) augmente si l'on s'éloigne de la surface. C'est pourquoi chaque cellule a sa propre valeur de $k_{(i)}$ et $a_{(i)}$.

IV.2.2 Validation expérimentale et estimation des paramètres du modèle

Pour valider le modèle nous devons comparer les courbes obtenues expérimentalement aux courbes simulées pour les mêmes conditions opératoires. Les courbes obtenues expérimentalement contiennent les contributions de la colonne avec son absorbant, mais aussi celles du volume du système de mesure (tuyaux, détecteur infrarouge, etc).

Malgré une courbe de percée expérimentale légèrement asymétrique, nous avons fait l'hypothèse d'une série de mélangeurs en cascade pour simuler au mieux l'hydrodynamique de cette partie du procédé (volume mort).

Les nombre (j) de mélangeurs en cascade a donc été ajouté pour que les deux courbes soient les plus proches possible, tout en gardant le même moment d'ordre 1 (μ_1). Ces deux paramètres représentent l'hydrodynamique et le volume mort du système respectivement. Les conditions opératoires de référence sont présentées dans le Tableau IV-1 et les dimensions de la colonne sont identiques à celle utilisée dans la partie précédente.

Tableau IV-1 Conditions opératoires

Débit d'azote dans la phase d'absorption	50 ml/mn
Imprégnation (masse de liquide/masse de solide)	1
% de CO_2 dans le gaz à traiter	20%
Porosité du lit (ε)	0,36

La Figure IV-3 montre les courbes obtenues pour plusieurs valeurs de j et de μ_1 et la Figure IV-4 montre la courbe de percée expérimentale et la courbe simulée choisie. Cette courbe correspond aux valeurs j=68 et μ_1=69,44s

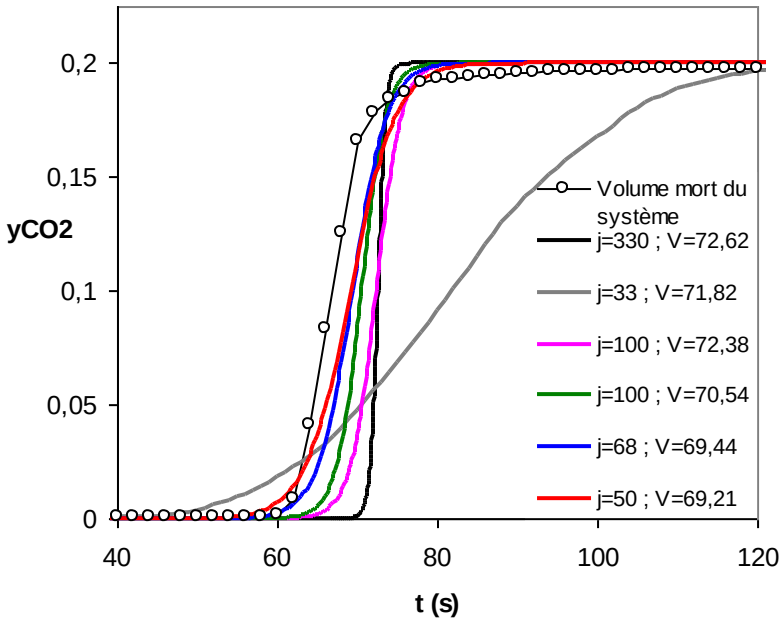


Figure IV-3 Courbes de percée (simulées et expérimentales) du volume mort du système pour différents nombres de *j* et différents moments d'ordre 1.

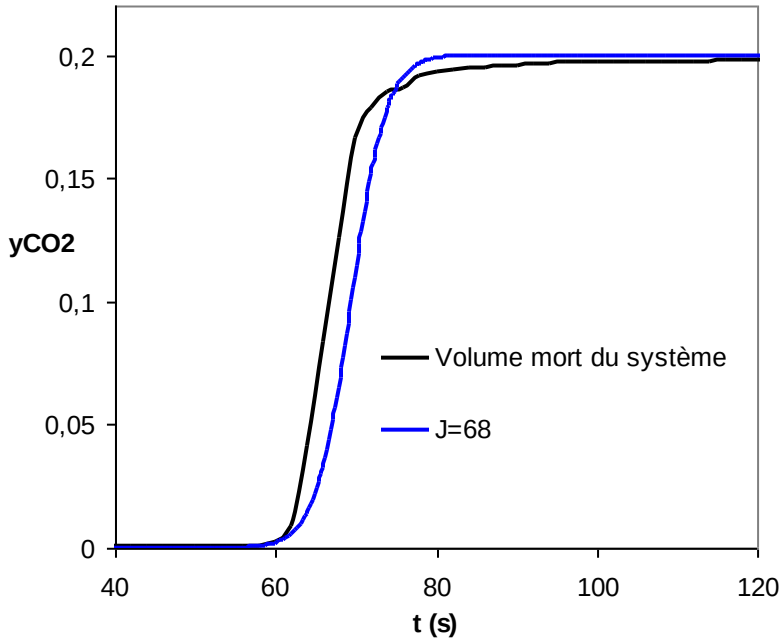


Figure IV-4 Courbe de percée expérimentale du volume mort du système et courbe simulée qui correspond à *j* = 68 et qui a été choisie pour décrire le volume mort du système.

Une fois le volume mort du système décrit, trois paramètres importants doivent être déterminés et/ou ajoutés : les constantes de réaction de l'amine (k_1 et k_{-1}), le nombre N de mélangeurs en cascade représentant la colonne (Figure IV-2), ainsi que la valeur du coefficient de diffusion effectif D_i.

Pour ce faire, les courbes simulées pour un cycle d'absorption jusqu'à la saturation sont comparées aux courbes de percée expérimentales obtenues (absorbant initialement vierge et

saturation complète). Les constantes de réaction, qui représentent la capacité réelle de sorption de la colonne, ont été estimées à partir de valeurs des constantes de la MEA dans le tableau 1-3 et ont été ajustées avec le moment ordre 1. Nous avons donc fixé une valeur de 10000 pour k_1 et ajusté la valeur de k_{-1}, car la capacité d'absorption va dépendre du rapport de constantes k_1 et k_{-1}, c'est-à-dire la constante d'équilibre.

Pour nos conditions opératoires et notre colonne, le moment d'ordre 1 de la courbe de percée expérimentale est égal à 613s. La simulation a été faite avec des assez hautes valeurs de *N*, *n* et D_i pour que le résultat de capacité ne dépende pas de l'hydrodynamique ni de la cinétique de diffusion. Les principales courbes obtenues sont présentées Figure IV-5 et la valeur de k_{-1} ajustée est environ 0,15. La précision ultime n'est pas recherchée car elle nécessiterait des investigation différentes. Le but est de construire un modèle modulable suffisamment valide pour tester la faisabilité d'un procédé.

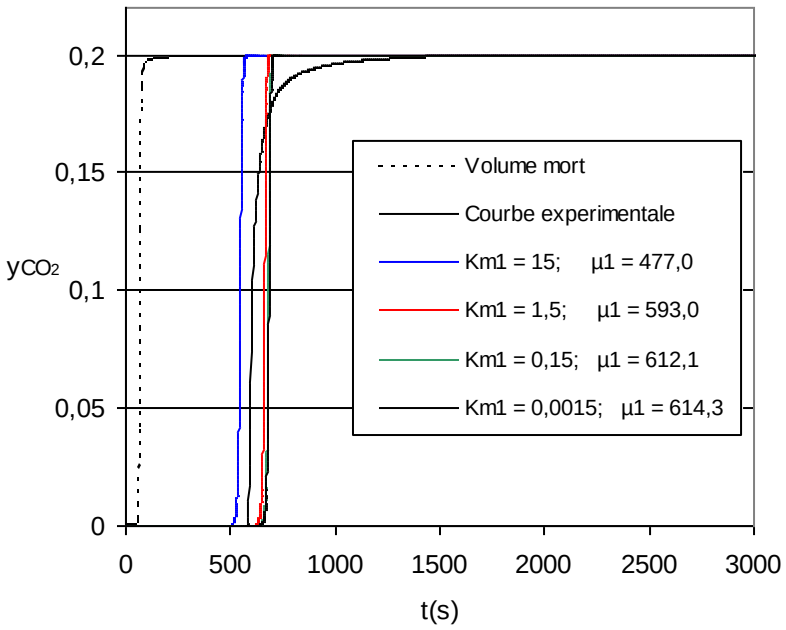


Figure IV-5 Ajustement des valeurs des constantes de réaction k_1 et k_{-1}.

L'allure de la courbe va dépendre de plusieurs paramètres comme le coefficient de diffusion *D*, le nombre de cellules de la colonne *N* et le nombre de cellules dans le liquide *n*. Pour le même système nous changeons les valeurs de *D* pour adapter la courbe simulée à la courbe expérimentale. La Figure IV-6 montre les variations de la courbe en fonction de *D*.

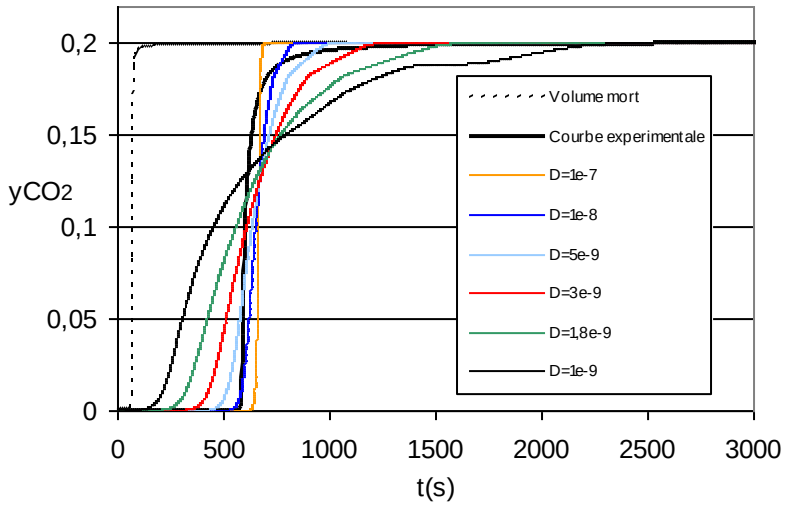


Figure IV-6 Ajustement du coefficient de diffusion D_i.

Pour avoir ces courbes il nous faut la valeur du coefficient de transfert de chaque cellule $k_{(i)}$. Elle provient de la valeur de $\delta_{(i)}$ (calculée à partir du volume de chaque cellule et de son placement par rapport à la surface) et de la valeur du coefficient de diffusion D du CO_2 dans l'amine. Comme nous ne connaissons pas la valeur de ce coefficient nous testons une plage de valeurs en regardant les courbes qui se rapprochent le plus des courbes expérimentales.

Dans nos résultats les valeurs du coefficient de diffusion effectif qui s'ajuste le mieux sont entre 10^{-7} et 10^{-8}, c'est à dire quelques ordres de grandeur au-dessus des valeurs habituelles d'un coefficient de diffusion d'un gaz dans un liquide. Il y a donc une surestimation de D_i. Ce problème peut être expliqué par notre taux d'imprégnation de l'échantillon simulé, qui dans ce cas est 62% du volume poreux, car le modèle considère la particule comme une sphère composée de liquide et solide. Donc si la particule n'était pas 100% imprégnée la sphère du modèle commence à avoir de pores remplies de gaz et la valeur de $\delta_{(i)}$ n'est plus valable.

Si le volume poreux est complètement rempli par le liquide, la distance à parcourir pour s'absorber dans tout le liquide est égale au rayon r, et la distance à parcourir dans chaque cellule est $\delta_{(i)}$. Cependant dans le cas où le taux d'imprégnation est inférieur à 100% une partie du volume intraparticulaire n'est pas constituée de liquide. La distance « vraie » parcourue par le gaz pour diffusée dans le liquide δ' est alors inférieure à $\delta_{(i)}$.

Pour chaque taux d'imprégnation, une estimation du « rayon imprégné » devront être faites, nous permettant d'accéder pour D donné au « vrai » coefficient de transfert dans la particule imprégnée.

Cette théorie de l'équilibre, décrite en détail dans la partie suivante, nous permettra sur un système, certes simplifié, d'étudier les paramètres procédés (mise en ouvre avec plusieurs cycles, temps des cycles) et d'étudier les performances maximales théoriques du procédé.

IV.2.3 Théorie de l'équilibre

En l'absence de limitation au transfert de matière le terme φ_{CO2} de l'équation 4-10 devient :

$$\varphi_{CO_2} = \frac{dC_A}{dt} + k_1 C_A C_B - k_{-1} C_C C_D \qquad \textbf{(4-33)}$$

l'équilibre dépendant de la loi de Henry, φ_{CO2} s'exprime donc par :

$$\varphi_{CO_2} = \frac{1}{H}\frac{dC_{CO_2}}{dt} + \frac{k_1 C_{CO_2} C_B}{H} - k_{-1} C_C C_D \qquad \textbf{(4-34)}$$

La discrétisation est faite de la même manière que dans la partie précédente concernant la phase mobile, et une seule cellule parfaitement agitée sera considérée pour la phase liquide immobile (Figure IV-7)

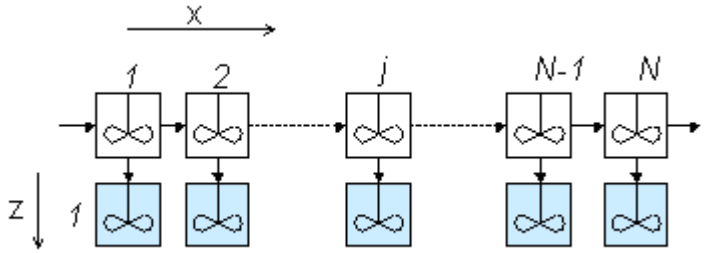


Figure IV-7 Schéma du modèle de mélangeur en cascade sans limitation de transfert (une seule cellule en phase liquide)

IV.2.3.1 Résultats à l'équilibre pour un solide complètement saturé.

Les Figure IV-8 présente les rapports % concentration/% récupération pour le cas d'une colonne complètement saturée. Le % de récupération représente le rapport entre le nombre moles de CO_2 injecté lors du cycle de sorption et le nombre de moles de CO_2 en sortie du cycle de désorption ; le % de concentration est le rapport entre le nombre de moles de CO_2 en sortie du cycle de désorption et le nombre total de moles de gaz en sortie dont les moles d'azote de dilution. A partir de ces résultats il est évident que plus la pression de régénération est réduite et plus le débit d'azote d'élution est faible, plus les valeurs des concentrations et de taux de récupération du CO_2 vont être élevées.

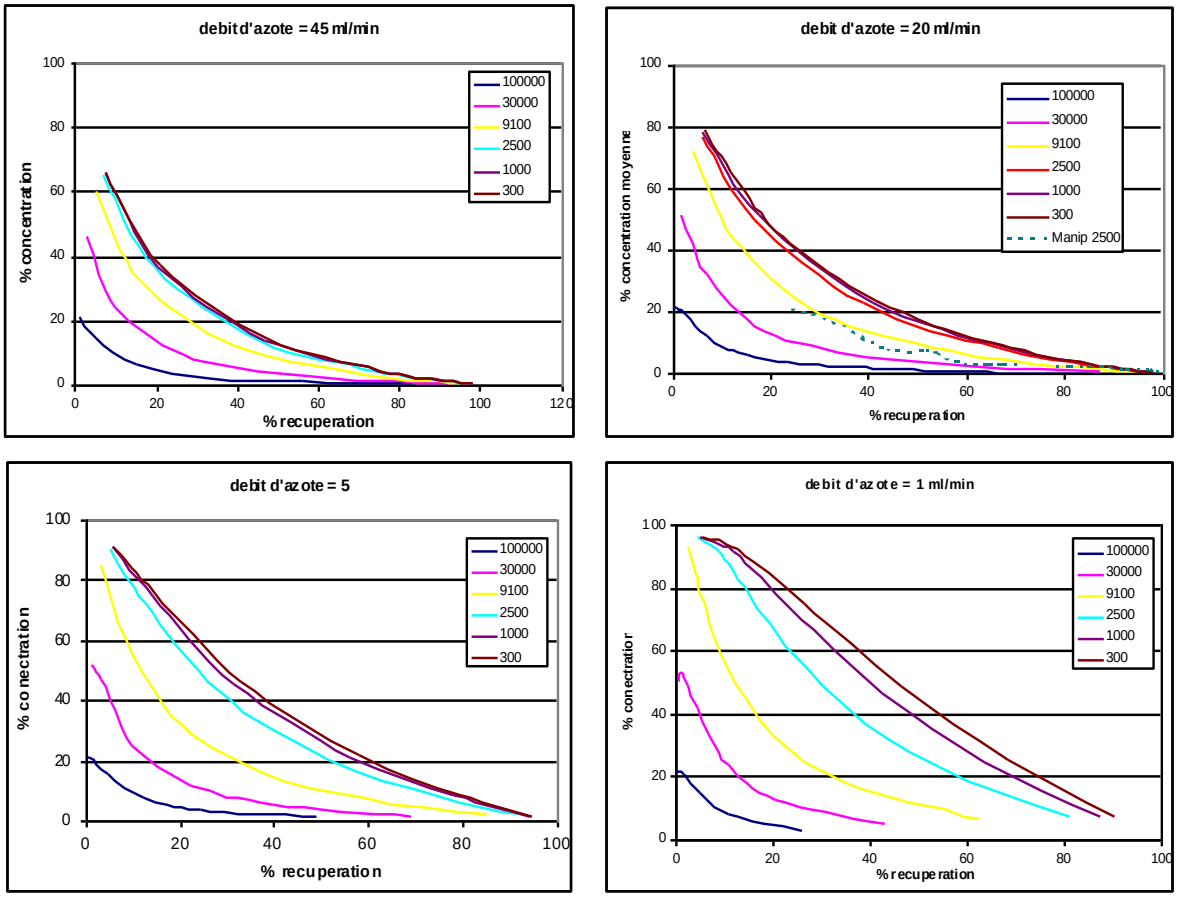


Figure IV-8 Courbes simulées pour différents débits d'azote de régénération et différentes pressions

Il est intéressant à ce stade de remarquer (Figure IV-9) l'écart existant entre la courbe expérimentale de désorption à 25mbar avec un dédit d'azote d'élution de 20ml/min et la courbe simulée pour les mêmes conditions opératoires. Cet écart est dû aux limitations de transfert et montre bien la diminution de l'efficacité du procédé par rapport aux conditions idéales à l'équilibre.

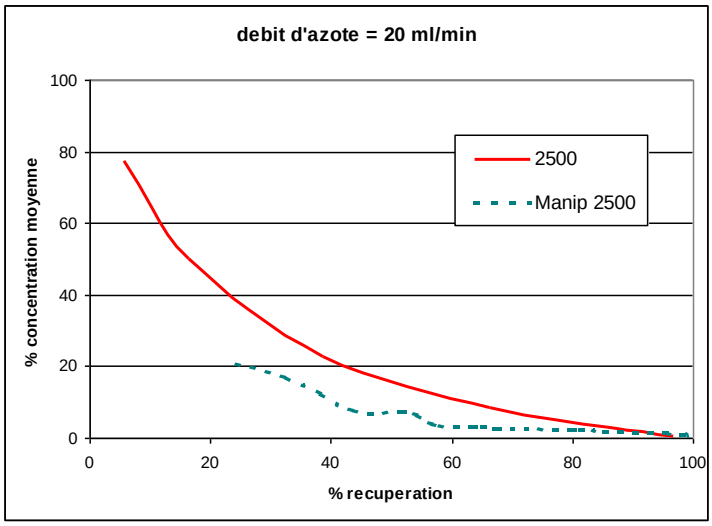


Figure IV-9 Écart entre la courbe expérimentale réelle et la courbe simulée sans limitation de transfert de matière.

Ce fonctionnement de colonne à saturation complète de l'absorbant en régénération totale nous a permis de comprendre le processus d'absorption dans les particules imprégnées et d'en estimer les paramètres caractéristiques. La partie suivante traitera des paramètres procédé d'une mise en ouvre cyclique, c'est-à-dire pour laquelle des conditions périodiques opératoires (temps d'absorption ou temps de régénération reproductibles, pressions des phases d'absorption et régénération, débit d'azote, débit et concentration de l'alimentation) sont appliquées à une colonne.

IV.2.4 Fonctionnement cyclique d'une colonne

Les plages de valeurs des conditions opératoires utilisées pour la phase de régénération pour les simulations sont présentées dans le Tableau IV-2. Trois valeurs de pression sont utilisées : la pression atmosphérique (régénération isobare) et deux valeurs de pression réduite (91 mbar et 25 mbar. Pour le gaz de balayage (azote) durant la régénération deux débits 10 et 1 ml/mn seront testés.

Tableau IV-2 Valeurs de pression en phase de désorption et débit d'azote de balayage

$P_{extérieure}$ (Pa)	Q_{N2} (ml/mn)
100.000	10
9.100	1
2.500	

Pour les procédés cyclique en colonne, il est courant de fixer les débits des phases de sorption et de régénération. Ces deux valeurs des durées des phases vont déterminer pour une colonne donnée et des conditions opératoires périodiques, l'atteinte ou non d'un régime cyclique asymptotique ou stationnaire, pour lequel à partir d'un nombre de cycles donné la position de profils de concentration des différentes espèces mise en jeu, dans la colonne à l'issue des phases de sorption et de régénération seront identiques. La conséquence d'un tel régime est que les quantités sorbées et désorbées seront égales. Le procédé fonctionne donc, de manière globale, en régime permanent. La clé du dimensionnement de tels procédé cycliques est d'être capable de determiner les positions des cycles limite dans la colonne, et le nombre de cycles permettant l'atteinte du régime permanent pour calculer les performances des procédés.

Les Figures IV-10 à IV-13 présentent les résultats des simulations montrant différents comportements de colonne : un régime cyclique atteint rapidement (Figure IV-12) et pour un nombre de cycles supérieur (Figure IV-13), des régimes cycliques jamais atteints (Figure IV-10 et IV-11) c'est-à-dire pour lequel le profils de concentration à l'issue de l'étape de sorption finiront par percer la colonne. Il est évident qu'un des objectifs du procédé est un taux de récupération le plus élevé possible du CO_2, nous chercherons à identifier les cas où les fronts se stabilisent à l'intérieur de la colonne.

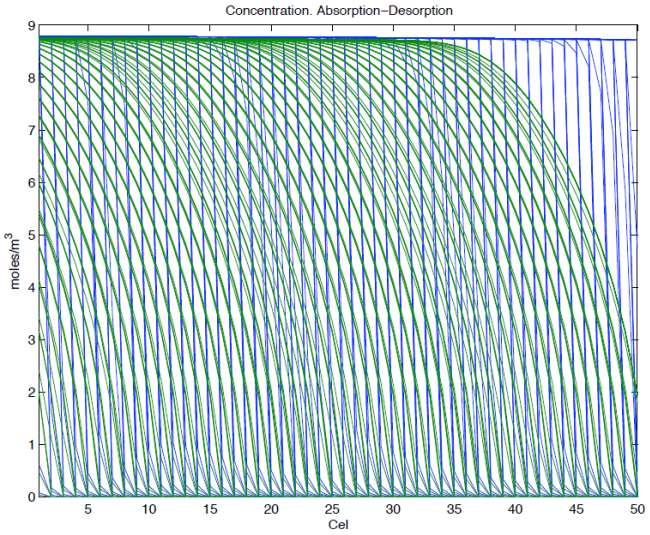


Figure IV-10 P_{des} = 100.000 Pa, Q_{N2} = 1 ml/mn, t_{ab} = 5 s, t_{des}= 100, cycle limite non atteint.

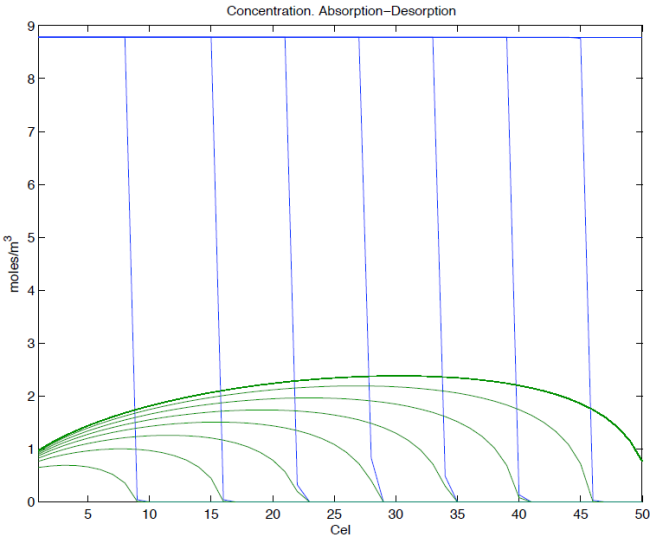


Figure IV-11 P_{des} = 2.500 Pa, Q_{N2} = 10 ml/mn, t_{ab} = 100 s, t_{des}= 5, cycle limite non atteint.

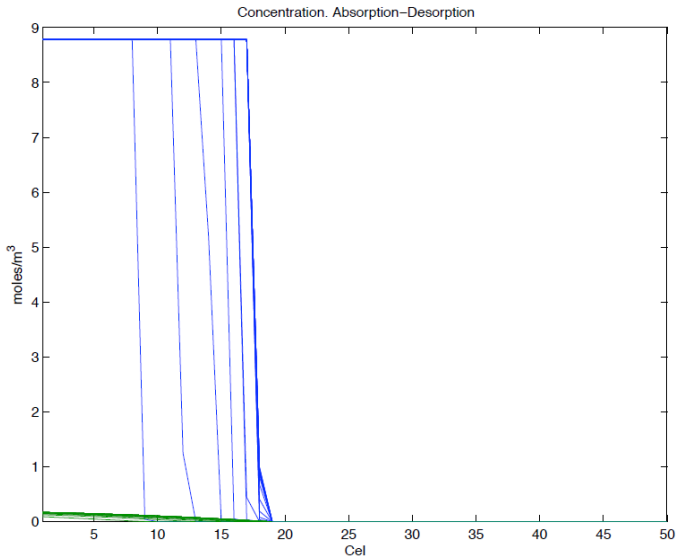


Figure IV-12 P_{des} = 2.500 Pa, Q_{N2} = 1 ml/mn, t_{ab} = 100 s, t_{des}= 2000, cycle limite = 16.

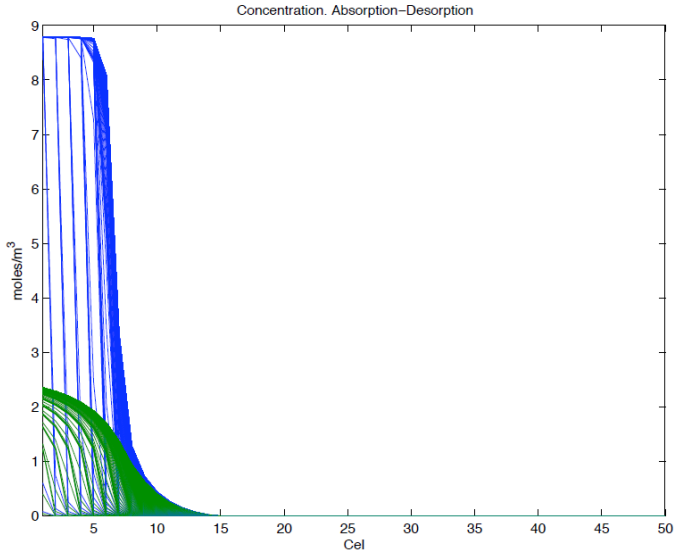


Figure IV-13 P_{des} = 2.500 Pa, Q_{N2} = 1 ml/mn, t_{ab} = 5 s, t_{des}= 5s, cycle limite = 700.

IV.2.5 Calcul de la puissance requise pour la régénération sous vide

La consommation en énergie de la pompe peut être estimée par l'expression du travail de compression adiabatique. Pour un processus adiabatique réversible :

$$PV^{\gamma} = \text{constant} \qquad \textbf{(4-35)}$$

où P est la pression, V est le volume et γ est

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\alpha + 1}{\alpha} \qquad \textbf{(4-36)}$$

Pour que le processus soit adiabatique le transfert de chaleur doit être égal à zero :

$$dU + dW = dQ = 0 \qquad \textbf{(4-37)}$$

pour un gaz idéal l'énergie interne peut être exprimée par :

$$U = \alpha nRT \tag{4-38}$$

d'où

$$dU = \alpha nRdT = nC_V dT \tag{4-39}$$

et le travail par :

$$\delta W = PdV \tag{4-40}$$

si l'on calcule le travail requis pour passer d'un état 1 à un état 2 :

$$\Delta W = \int_{V_1}^{V_2} PdV \tag{4-41}$$

et si

$$PV^{\gamma} = \text{constant} = P_1 V_1^{\gamma} \tag{4-42}$$

la pression est égale à

$$P = P_1 \left(\frac{V_1}{V} \right)^{\gamma} \tag{4-43}$$

et le travail devient donc

$$\Delta W = \int_{V_1}^{V_2} P_1 \left(\frac{V_1}{V} \right)^{\gamma} dV = \alpha P_1 V_1 \left(\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\gamma} - 1 \right) \tag{4-44}$$

$$\Delta W = \alpha nRT_1 \left(\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\gamma} - 1 \right) \tag{4-45}$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{-\gamma} \tag{4-46}$$

$$W = \alpha nRT \left(\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) \tag{4-47}$$

Le travail de compression adiabatique d'un gaz peut être exprimé par

$$W = nRT \frac{\gamma}{\gamma - 1} \left(\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) \tag{4-48}$$

où R est la constante des gaz parfaits et T la température. Nous prenons une valeur de γ égale à 1,4 [Perry]. Si l'efficacité de la pompe à vide est 1 la consommation énergétique est donnée par cette équation.

Pourtant, à cause de pertes mécaniques et électriques, la consommation est évidemment plus grande que la valeur donnée par l'équation. La consommation idéale obtenue n'est utilisée qu'autant que base de comparaisons pour les différentes conditions opératoires. Si la quantité de mol de gaz compressé est $n = nCO_{2\ récupéré}/yCO_2$, le travail de compression de la pompe par mol de CO_2 récupéré sera égal à

$$W = RT\frac{\gamma}{\gamma-1}\left(\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}-1\right)/\bar{y}_{CO_2} \qquad \textbf{(4-49)}$$

IV.2.6 Résultats des simulations

L'objectif des simulations est l'estimation, pour chaque série de conditions opératoires, des taux de concentration et de récupération du CO_2 produit lors de la phase de régénération, et d'identifier les conditions opératoires optimales. Nous chercherons donc à identifier les conditions opératoires qui mènent à la « meilleure » utilisation de la colonne, pour laquelle la position des profils de sorption est la plus proche possible de la sortie de la colonne.

Une série de 22 simulations ont été choisies pour étudier le comportement du procédé cyclique. Les conditions opératoires correspondantes sont présentées Tableau IV-3 et IV-4. Le nombre de cycles nécessaires à l'atteinte du régime cyclique y est également mentionné. Les profils de concentration dans la colonne pour les phases d'absorption et désorption sont présentés en annexe II pour chaque simulation.

Tableau IV-3 Conditions opératoires de la phase d'absorption pour l'ensemble des expériences

P_{ab} (Pa)	100.000
Débit d'azote (ml/mn)	50
% CO_2	20%

Tableau IV-4 Conditions opératoires de la phase de régénération pour chaque expérience.

Expérience	P_{des} (Pa)	Q_{N2} (ml/mn)	t_{ab} (s)	t_{des} (s)	Cycle limite obtenu
1	2.500	1	100	390	118
2	2.500	1	60	100	175
3	2.500	1	10	5	450
4	2.500	1	500	100.000	7
5	2.500	10	100	80	90
6	2.500	10	310	2.000	20
7	2.500	10	110	100	80
8	2.500	10	500	20.000	6
9	2.500	10	100	100	64
10	9.100	1	100	1.700	67

11	9.100	1	20	100	250
12	9.100	1	500	350.000	5
13	9.100	1	100	2.000	50
14	9.100	10	100	230	50
15	9.100	10	240	2.000	30
16	9.100	10	75	100	85
17	9.100	10	15	5	500
18	9.100	10	500	50	6
19	100.000	1	25	2000	300
20	100.000	10	85	2000	60
21	100.000	10	15	100	500
22	100.000	10	500	500.000	10

Les Figure IV-14 à Figure IV-17 montrent les rapport % concentration / % récupération de toutes les simulations analysées. Ces graphes nous donnent les plages d'utilisation des nos absorbants pour des différentes conditions opératoires et peuvent nous aider à choisir les conditions opératoires plus adéquates pour une application donnée.

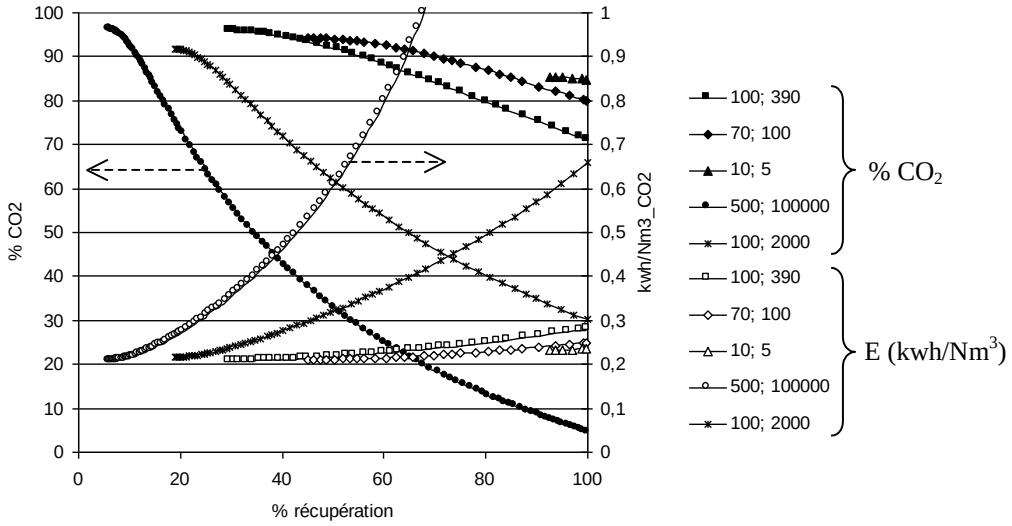


Figure IV-14 Rapport concentration/récupération et consommation d'énergie en régénération à 2500 Pa et Q_{N2} = 1 ml/mn.

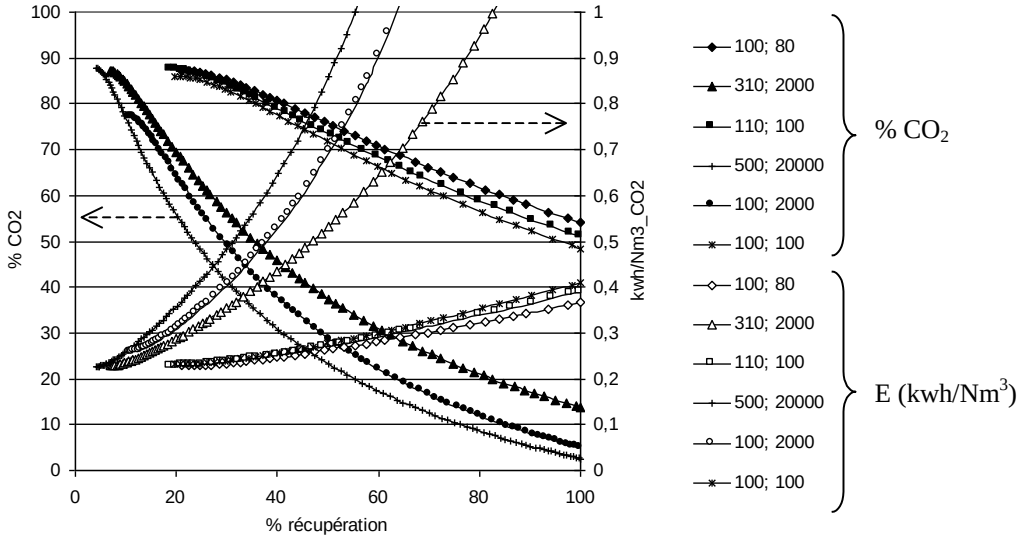


Figure IV-15 Rapport concentration/récupération et consommation d'énergie en régénération à 2500 Pa et Q_{N2} = 10 ml/mn

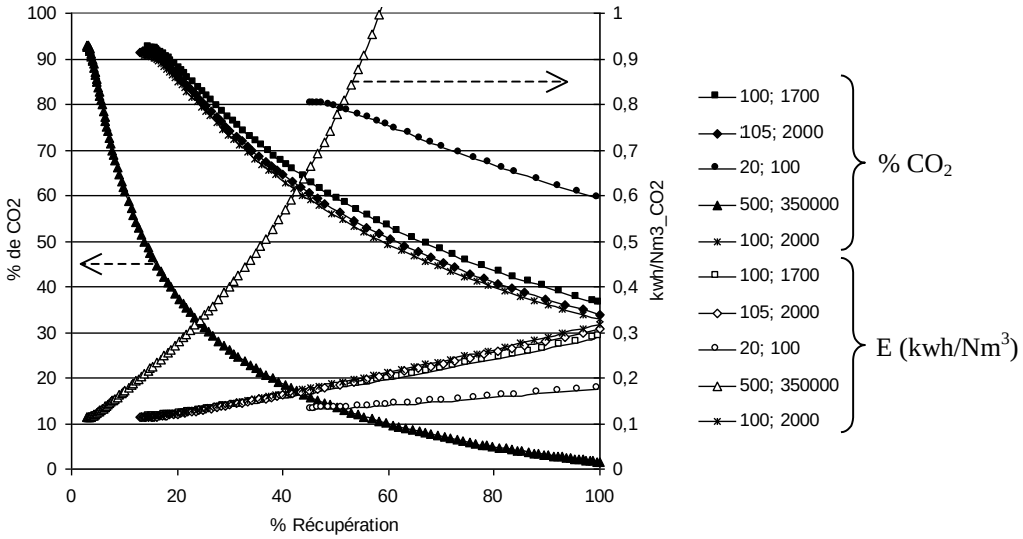


Figure IV-16 Rapport concentration/récupération et consommation d'énergie en régénération à 9100 Pa et Q_{N2} = 1 ml/mn

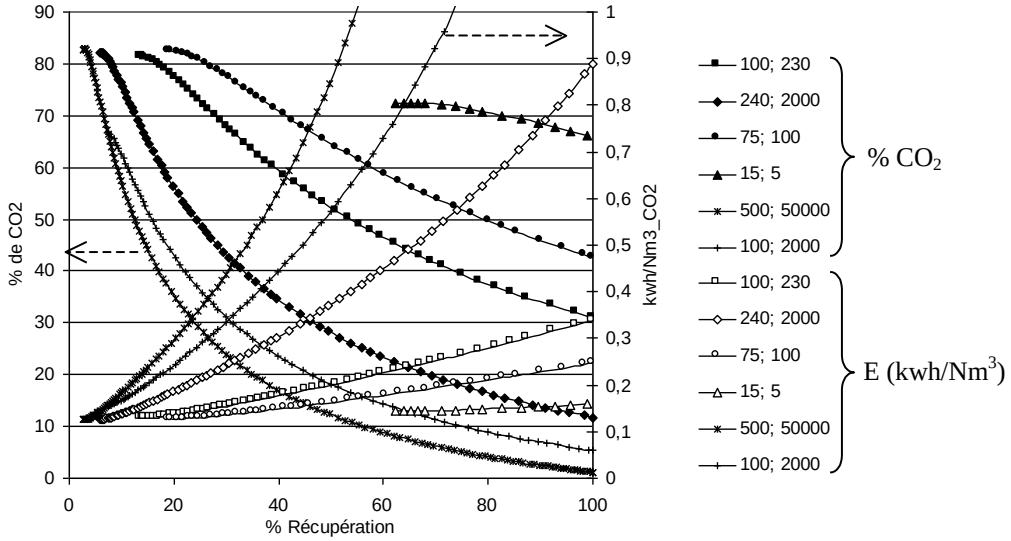


Figure IV-17 Rapport concentration/récupération et consommation d'énergie en régénération à 9100 Pa et Q_{N2} = 10 ml/mn

Il faut remarquer que pour concurrencer le MEA il faudrait obtenir une concentration en CO_2 supérieure à 90%, une valeur de récupération de 80% et une consommation énergétique inférieure à 0,3 kwh/$Nm^3_{CO_2}$

IV.2.7 Régime cyclique pour une variation des temps d'absorption et désorption aux même conditions opératoires.

Les expériences 7 et 8 (Figure IV-18) montrent un exemple où, aux mêmes conditions de pression de régénération, débit d'azote et la même quantité de colonne utilisée, les temps de chaque phase du procédé changent de façon importante les résultats.

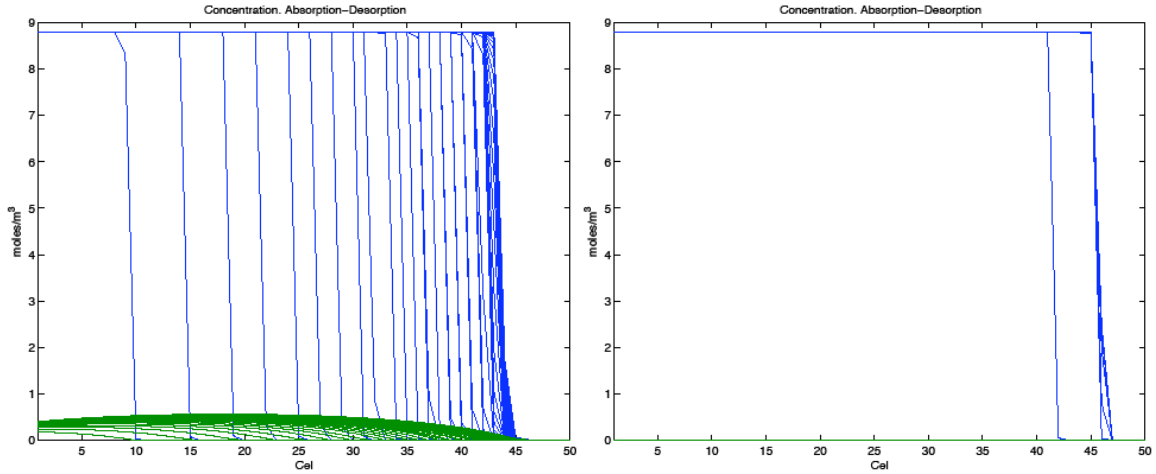


Figure IV-18 Profils de concentration à l'intérieur de la colonne pour une régénération à 2500 Pa, pour plusieurs cycles avec temps d'absorption = 110 s, temps de désorption = 100 (expérience 7) et temps d'absorption = 500 s, temps de désorption = 20.000s

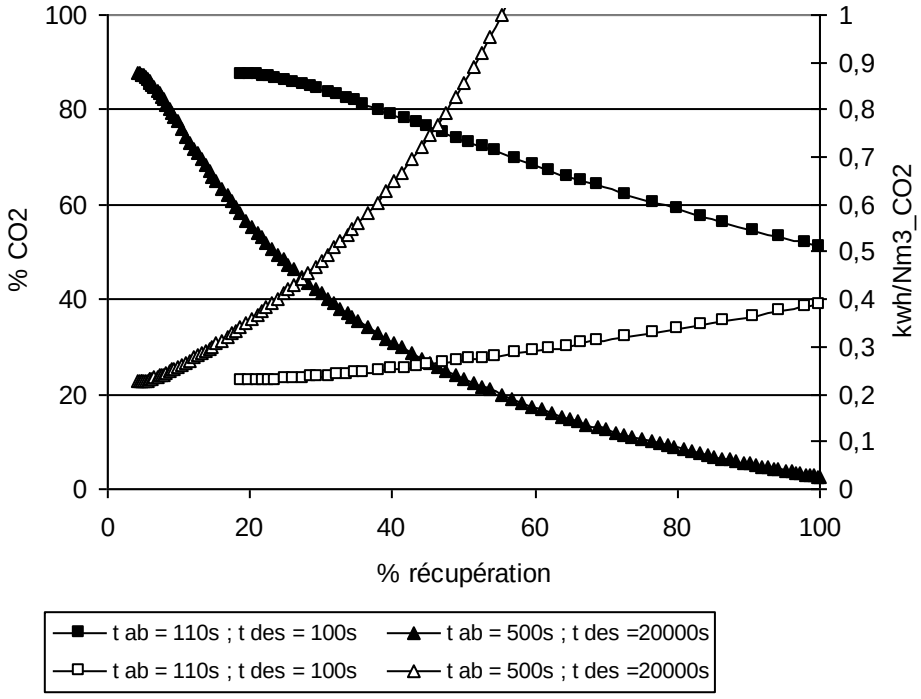


Figure IV-19 Comparaison des mêmes deux expériences à 2500 Pa de pression de désorption

Ces simulations présentent deux cas pour lesquels la pression de régénération et les débits d'azote sont égaux mais les durées des phases d'absorption et désorption sont différentes. Ceci qui nous montre une caractéristique intéressante de procédés cycliques : en jouant avec les valeurs des temps d'absorption/désorption nous pouvons arriver au cycle limite au même endroit de la colonne, c'est-à-dire, en utilisant toujours le même volume de lit, mais avec un nombre différents de cycles.

Mais, le plus important est montré dans la Figure IV-19 : en modifiant le temps d'absorption/désorption le rapport concentration/récupération s'améliore et, en même temps, le coût énergétique par volume de CO_2 récupéré diminue par rapport au pourcentage de récupération. Dans ce cas moins de cycles sont nécessaires pour arriver au cycle limite et plus d'énergie est consommée pour un même pourcentage de récupération. L'énergie utilisée pour faire déplacer un front de type choc (expérience 7) est plus importante que celle utilisée pour déplacer un front compressif déjà présent à l'intérieur de la colonne (expérience 8). On doit donc avoir un compromis entre le nombre de cycles et le coût énergétique de la régénération.

Conclusions et Perspectives

L'objectif de cette thèse était l'étude de particules imprégnées depuis leur mise en oeuvre (préparation et caractérisation) jusqu'à leur l'application à un procédé de séparation de mélanges gazeux en lit fixe. Les résultats permettent de conclure que pour la gamme de viscosités et de tensions interfaciales étudiées dans ce travail, l'imprégnation se fait quasiment instantanément et que le volume poreux peut être presque totalement rempli. Les particules imprégnées ont ainsi pu être caractérisées par une méthode originale de rhéologie de poudres, développée dans notre laboratoire, très sensible aux changements de surfaces des particules. Les rhéogrammes obtenus permet d'identifier trois états différents des particules qui correspondent aux trois étapes du processus d'imprégnation : adsorption, remplissage et enrobage.

Les données de solubilité des systèmes gaz-liquide étudiés et acquises peuvent nous aider à identifier quelques cas pour lesquels il serait intéressant de remplacer un lit fixe d'adsorbant classique par un lit de particules imprégnées. Des polymères dont la solubilité varie en accord avec la théorie de Flory-Huggins pourraient êtres compétitifs pour de fortes concentrations du composé à traiter. À pression atmosphérique et pour des concentrations moyennes et basse de gaz, le système qui présente le plus de potentiel de séparation est le système gaz / liquide-réactif grâce à sa grande capacité de rétention. Pourtant, les essais en colonne montrent que l'efficacité d'un procédé ne dépend pas de la capacité seule mais également et surtout des processus mis en jeu (adsorption ou absorption). Les composés étant retenus durant la phase de sorption et restitués et concentrés durant la phase de désorption, c'est bien cette dernière qui constitue l'étape de production à proprement parler. La « facilité » de désorption du système est donc au moins aussi importante que sa capacité brute de rétention.

Les premiers essais en colonne du système de gaz modèle N_2/CO_2, avec une amine polymère permettent de valider la faisabilité d'un tel procédé de séparation de gaz avec des particules imprégnées et de déterminer expérimentalement un certain nombre de paramètres (constantes réactionnelles, hydrodynamique) utiles à la modélisation et à la simulation du procédé en colonne.

Le modèle développé permet de simuler les courbes de percée du système à l'équilibre, et d'en réaliser une étude paramétrique. Les simulations en colonne permettent en particulier d'estimer les valeurs de concentration et du pourcentage de récupération du CO_2 durant la phase de désorption, nous permettant ainsi d'identifier les conditions opératoires maximisant concentration et pourcentage de récupération du CO_2. Les simulations mettent en évidence le comportement particulier des procédés cycliques, propre aux procédés chromatographiques, à savoir l'atteinte ou non d'un cycle limite pour lequel les profils de concentrations à l'intérieur des colonnes se stabilisent à l'issue des étapes de sorption et de désorption. Un certain nombre de conditions opératoires (temps de cycles, pression de désorption et débit d'azote) ont été simulées permettant de quantifier leur influence sur la stabilisation ou non des profils de concentrations à l'intérieur des colonnes, sur le nombre de cycles menant à l'atteinte de ce régime cyclique, les performances du système (concentration et pourcentage de récupération du CO_2) et coût énergétique de la régénération.

Finalement, ce travail met en évidence le potentiel réel des particules imprégnées dans différents domaines d'utilisation.

Parmi les applications les plus intéressantes envisageables pour ce type d'objet, on peut citer le traitement de gaz évidemment, mais également la catalyse ou la récupération de solvants en phase liquide entre autres. La récupération des COV d'effluents gazeux par lit de charbon actif est couramment pratiquée dans l'industrie mais la régénération du charbon actif pose encore quelques difficultés. Des approches mettant en jeu une régénération par effet Joule [Subrenat 2006], induction ou par fluides supercritiques [Sunarso 2009] ont été préconisées dernièrement pour pallier l'effet de transfert de pollution résultant d'une régénération classique à la vapeur d'eau (procédure de régénération la plus courante). La possibilité de capter de manière efficace les COV avec des particules imprégnées d'un liquide non volatil (polymère par exemple), puis de les régénérer par simple passage d'air, même non chauffé, pourrait avoir un intérêt majeur sur le plan facilité de mise en œuvre. Un couplage avec une technique de récupération (condensation cryogénique par exemple) ou destructive (incinération par exemple) pourrait alors être pratiqué lors de la phase de régénération.

Les lits de charbon actif sont difficilement applicables aux dispositifs de sécurité d'évents ou de vidange forcée d'installations, lorsque les débits spécifiques sont élevés : l'apparition d'une résistance au transfert de matière, résultant de la diffusion limitée du composé adsorbé dans les micropores du charbon conduit alors à une fuite de COV, dès lors qu'un débit spécifique d'alimentation critique est dépassé. Cet état de fait gêne l'utilisation de lits de charbon actif pour des applications pour lesquelles une quantité élevée de COV traverse le lit en un temps court, et conduit à un surdimensionnement de l'installation. Ce type de situation est caractéristique d'un dispositif de rétention de sécurité d'une installation présentant une phase gazeuse susceptible d'être libérée lors d'un dysfonctionnement de type rupture ou fuite (cas des réacteurs sous pression, autoclaves, réservoir de stockage). La solution idéale à cette situation est de disposer d'un adsorbant offrant une forte capacité de rétention, couplée à de faibles limitations diffusionnelles. En choisissant le bon liquide d'imprégnation, ces particules imprégnées pourraient avoir ces deux caractéristiques et devenir des candidats idéaux pour une fonction de type « tampon » à rétention rapide et occasionnelle.

La capacité d'absorption des liquides imprégnés ne se limite pas aux systèmes gazeux mais aussi aux systèmes mettant en jeu des liquides ou des solutions saturées. Par conséquent, des applications sont a priori envisageables pour la récupération de liquides saturés en composés organiques (traitement d'effluents industriels liquides par exemple) ou pour la rétention de solvants purs lors de déversements accidentels par exemple. Dans ce cas, les particules devraient être faciles à régénérer et stables physiquement pour assurer leur réutilisation.

Le procédé SLPC (Supported Liquid Phase Catalysts) utilise des billes poreuses imprégnées avec un catalyseur homogène liquide dans un solide poreux. Ce type de catalyseur hybride constitue un moyen d'utiliser un catalyseur homogène dans un réacteur hétérogène [Acres 1966] [Rony 1968 1969]. Des travaux de recherche ont été réalisés sur ce type de procédé, et en particulier, sur la possibilité d'utiliser des lits fluidisés avec de très petites particules [Jutka 1992], sur l'évaporation du liquide imprégné dans les billes [Brusewitz 1992] ou sur l'influence des caractéristiques de pores [Hoffmeister 1991]. Plusieurs exemples de cette technique peuvent être trouvés dans la littérature [Reilly 1998] [Zhao 2006].

Une option intéressante est la séparation N_2/O_2 où des particules imprégnées d'un sulfite par exemple, pourraient être utilisées pour produire du sulfate et faire un absorbant « jetable »», ou, au contraire, on pourrait imprégner les particules d'un composé qui puisse être régénéré pour qu'elles soient utilisées de manière cyclique.

Le concept de particules imprégnées pour la séparation en lit fixe par absorption pourrait être utilisé comme procédé alternatif dans le captage du CO_2 en améliorent le procédé étudié dans ce travail. Dans ce contexte, il serait intéressant de travailler sur un pilote VSA pour surmontée les difficultés liées à la petit taille de notre montage expérimental, et de cette façon valider cette méthode originale de séparation.

Références

[Aaron 2005] Aaron, D. and Tsouris, C. Separation of CO_2 from Flue Gas: A Review Separation Science and Technology, 40 : 321-348 (2005)

[Abanades 2004] Abanades, J.C., Anthony, E. J., Lu, D.Y., Salvador, C., Alvarez, D. Capture of CO_2 from combustion gases in a fluidized bed of CaO. AIChE Journal Vol. 50 (2004) 7, 1622

[Aït-Kadi 2002] Aït-Kadi, A., Marchal, P., Chrissemant, A.S., Bousmina, M., Choplin, L. Quantitative analysis of mixer-type rheometers using Couette analogy
Canadian Journal of Chemical Engineering 80, 1166-1174 (2002).

[Al-Sahhaf 1981] Al-Sahhaf, T. A., Sloan, E.D., Hines. A.L. Application of the Modified Potential Theory to the Adsorption of Hydrocarbon Vapors on Silica Gel.
Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. (1981) 20, 4, 659.

[Astarita 1983] Astarita, G., Savage, D.W. Bisio, A. Gas treating with chemical solvents. Wiley. (1983)

[Arenillas 2005a] Arenillas A, Drage T. C., Smith, K., Snape C E. CO_2 removal potential of carbons prepared by co-pyrolysis of sugar and nitrogen containing compounds.
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis; 74 (1/2); 298-306 (2005)

[Ayala 1987] Ayala, R.E., Casassa, E.Z., Parfitt, G.D.
A Study of the Applicability of the Capillary Rise of Aqueous Solutions in the Measurement of Contact Angles in Powder Systems. Powder Technology, 51 (1987) 3-14.

[Bachu 2002] Bachu, S. Sequestration of CO_2 in geological media in response to climate change: road map for site selection using the transform of geological space into the CO_2 phase space. Energy conversion and management, 43 (2002) 87-102.

[Bailey 2005] Bailey, D.W and Feron P.H.M. Post-combustion decarbonisation processes. Oil & Gas Science and Technology. Vol. 60 (2005) 3, 461-474

[Baker 2002] Baker, R.W. Future Directions of Membrane Gas Separation Technology
Ind. Eng. Chem. Res. 2002, 41, 1393-1411

[Barnes 2000] Barnes, H.A. A Handbook of Elementary Rheology.
Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics. University of Wales, 2000.

[Bartell 1933] Bartell, F. E. and Osterhof, H. J. Adhesion Tension. Pressure of Displacement Method. J. Phys. Chem.; 1933; 37(5) pp 543 – 552

[Bensetiti 1999] Bensetiti, Z., Iliuta, I., Larachi, F., Grandjean, B.P.A.
Solubility of nitrous oxide in amine solutions. Industrial & Engineering Chemistry Research 38 (1999) 328.

[Birbara 1996] Birbara P.J. and Nalette T.A. Regenerable supported amine-polyol sorbent. US patent 5,492,683. (1996)

[Birbara 1997] Birbara P.J. and Nalette T.A. Process forming a regenerable supported amine-polyol sorbent. US patent 5,620,940. (1997)

[Blake 2004] Blake, T.D. and De Coninck, J. The influence of pore wettability on the dynamics of imbibition and drainage. Colloids and Surfaces A, 250 (2004) 395-402.

[Blauwhoff 1984] Blauwhoff, P. M. M., Versteeg G.F. and Swaaij W. P M. A study on the reaction between CO_2 and alkanolamines in aqueous solutions. Chemical Engineering Science Vol. 39, No. 2 pp. 207-225, 1984

[Bohin 1994] Bohin F. and Manas-Zloczower. I. Penetration of silicone polymers into silica agglomerates and its influence on dispersion mechanism. Rubber chemistry technology, 67 (1994) 602-609.

[Bohin 1996] Bohin F., Feke D.L. and Manas-Zloczower I. Analysis of powder requirements and dispersion quality in batch compounding using a dispersion model for single agglomerates. Rubber chemistry and technology, 69 (1996) 1-7

[Bohin 1995] F. Bohin, D.L. Feke and I. Manas-Zloczower. Determination of the infiltration kinetics of polymer into filler agglomerates using transient buoyancy measurements Powder Technology 83 (1995) 159-162

[Bosch 1989] Bosch H., Versteeg G.F. and Van Swaaij W.P.M. Gas-Liquid mass transfer with parallel reversible reactions – III. Absorption of CO_2 into solutions of blends of amines. Chemical Engineering Science 44, (1989) 11, 2745-2750.

[Brandrup 1999] Brandrup J. ; Immergut E. H. Grulke E.A. Polymer Handbook (1999) Wiley

[Brusewitz 1992] Brusewitz R., Hesse D. Problems in use of supported liquid-phase catalysts in fluidized bed reactors. Chemical Engineering Technology, 15, 385-389. 1992

[Burchell 1997] Burchell T.D., Judkins R.R, Rogers M.R., Williams A.M. A novel process and material for the separation of carbon dioxide and hydrogen sulfide gas mixtures. Carbon Vol. 35, No. 9, pp. 1279-1294, 1997

[Caplow 1968] Caplow, M. Kinetics of carbamate formation and breakdown. Journal of American Chemical Society, 90(24), 6795–6803. (1968).

[Castel 1995] Castel, B. Mise en forme des solides. Aspects Théoriques. Techniques de l'ingénieur, (1995) Dossier J3380

[Chauveteau 1992] G. Chauveteau, Ph. Delaplace, J.F. Argillier, M. Bagassi and L. Leger. Mechanisms of flow-induced polymer retention in porous media. Physical Chemistry of Colloids and Interfaces in Oil Production. (1992)

[Cavenati 2006] Cavenati, S., Grande, C.A., A.E. Rodrigues. Removal of Carbon Dioxide from Natural Gas by Vacuum Pressure Swing Adsorption. Energy & Fuels 2006, 20, 2648-2659

[Chakravarty 1985] Chakravarty, T., Phukan, U. K., & Weiland, R. H. Reaction of acid gases with mixtures of amines. Chemical Engineering Progress, 81(4), 32–36. (1985).

[Chakma 1997] Chakma, A. CO_2 Capture processes - Opportunities for improved energy efficiencies. Energy Convers. Mgmt Vol. 38, Suppl., pp. 51-56, 1997

[Colin 2004] V. Collin. Etude Rheo-optique des mecanismes de dispersion du noir de carbone dans des elastomeres. Thèse doctorale, Ecole des Mines de Paris (2004)

[Contarini 2002] Contarini, S., Barbini, M., Del Piero, G., Gambarotta, E., Mazzamurro, G., Riocci, M., Zappelli, P. Solid Sorbents for the reversible capture of carbon dioxide. GHGT-6 Conference proceeding, Kyoto, 2002, poster paper I4-1

[Charpentier 1999] Charpentier J.C. Éléménts de méchanique de fluides. Aplication aux milieux poreux. Techniques de l'ingenieur. Dossier J1065 (1999)

[Corriou 1985] Corriou, J.P. Thermodynamique chimique. Équilibres thermodynamiques. Techniques de l'ingenieur J1028. (1985)

[Carrol 1991] Carrol, J.J. (1991) "What is Henry's law?"
Chem Eng Progress 87 (9) 48-52

[Lyklema 1999] Lyklema J., Churaev N. V., Galwey Dr. A., Churaeva M. N. Liquid and vapor flows in porous bodies. Surface Phenomena. Chapter I. 24-25. Amsterdam. Gordon and Breach Science Publishers

[Danckwerts 1979] Danckwerts, P. V. (1979). The reaction of CO_2 with ethanolamines. Chemical Engineering Science, 34(4), 443–446.

[Danner 1993] Danner, D.P. and High, M.S. Handbook of Polymer Solutions Thermodynamics 1993 DIPPR, American Instiute of Chemical Engineering.

[Da Silva 2001] Da Silva F.A. and Rodrigues A.E. Propylene/Propane Separation by Vacuum Swing Adsorption Using 13X Zeolite
AIChE Journal 2001. Vol. 47, No. 2

[Davidson 2008] Davidson, R.M. Post-combustion carbon capture from coal fired power plants - solid sorbents and membranes. IEA Clean Coal Center.

[Diaz 1988] Diaz, J.M., Vega, Coca, J. Diffusivities of CO_2 and N_2O in aqueous alcohol solutions. Journal of Chemical & Engineering Data

[Donaldson 1980] Carbon Dioxide Reaction Kinetics and Transport in Aqueous Amine Membranes. Terrence L. Donaldson and Yen N. Nguyen
Ind. Eng. Chem. Fundam. 1980, 19, 260-266

[Drage 2007] Drage T C, Arenillas A, Smith K M, Pevida C, Piippo S, Snape C E
Preparation of carbon dioxide adsorbents from the chemical activation of urea-formaldehyde and melamine-formaldehyde resins.
Fuel; 86 (1/2); 22-31 (Jan 2007)

[Eide 2005] Eide, L.I., Anheden, M., Lyngfelt, A., Abanades, C., Younes, M., Clodic, D., Bill, A.A., Feron, P.H.M., Rojey, A., Giroudière. Novel Capture Processes. Oil & Gas Science and Technology. Vol. 60 (2005) 3, 461-474

[Fauth 2003] Fauth, D.J., Hoffman, J.S., Pennline, H.W.
Sorbent Development for Carbon Dioxide Separation and Capture
(2003) ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints, 48 (1), pp. 169-170. Cited 2 times.

[Feron 1997] P.H.M. Feron and A.E. Jansen
The Production Of Carbon Dioxide From Flue Gas By Membrane Gas Absorption
Energy Convers. Mgmt Vol. 38, Suppl., pp. 93-98, 1997

[Feron 2005] P.H.M. Feron and C.A. Hendriks
CO_2 Capture Process Principles and Costs
Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, Vol. 60 (2005), No. 3, pp. 451-459

[Figueroa 2008] Jose D. Figueroa, Timothy Fout, Sean Plasynski, Howard McIlvried, Rameshwar D. Srivastava
Advances in CO2 capture technology—The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. Review.
International journal of greenhouse gas control 2 (2008) 9 – 20

[Filburn 2005] T. Filburn, J.J. Helble, and R.A. Weiss.
Development of supported ethanolamines and modified ethanolamines for CO_2 capture.
Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 1542-1546.

[Flory 1941] Flory P.J. Thermodynamics of high Polymer solutions.
Journal Chem. Phys, 9, 660 (1941)

[Gane 2004] Gane, P.A.C. Comparaison of NMR Cryoporometry, Mercury Intrusion Porosymetry, and DSC Thermoporosimetry in Characterizing Pore Size Distributions of Compressed Finely Ground Calcium Carbonate Structures.
Ind. Eng. Chem. Res. 43 7920-7927. . (2004)

[Gomes 2002] Vincent G. Gomes and Kevin W.K. Yee
Separation and Purification Technology 28 (2002) 161–171
Pressure swing adsorption for carbon dioxide sequestration from exhaust gases

[Granite 2005] Granite, E.J. and O'Brien, T.
Review of novel methods for carbon dioxide separation from flue and fuel gases.
Fuel Processing Technology. 86 (2005) 1423-1434.

[Grant 1962] Grant, R.J., Manes, M. and Smith S.B.
Adsorption of normal paraffins and sulfur compounds on activated carbon.
AIChE Journal 8, (1962) 3, 403.

[Gray 2005] Gray, M.L., Soong, Y., Champagne, K.J., Pennline, H., Baltrus, J.P., Stevens R.W., Khatri, R., Chuang, S.S.C., Filburn, T.
Improved immobilized carbon dioxide capture sorbents
Fuel Processing Technology 86 (2005) 1449– 1455

[Gray 2004] Gray, M.L., Soong, Y., Champagne, K.J., Pennline, H., Baltrus, J.P.
Capture of carbon dioxide by solid amine sorbents.
International Journal of environmental techanology and management, 4 (2004) 1/2, 82-88

[Gupta 2002] Carbonation−Calcination Cycle Using High Reactivity Calcium Oxide for Carbon Dioxide Separation from Flue Gas. Himanshu Gupta, and Liang-S. Fan. Ind. Eng. Chem. Res., 2002, 41 (16), 4035-4042.

[Ishakoglu 2005] A. Ishakoglu, A.F. Baytas.
The influence of contact angle on capillary pressure-saturation in a porous medium including various liquids. International Journal of Engineering Science, 43 (2005) 744-755.

[Hadjoudj 2004] Réda Hadjoudj. Procédé propre pour le traitement des composés organiques volatils par absorption sélective. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine. (2004)

[Haimour 1984] Haimour, N., Sandall, O.C. Absorption of carbon dioxide into aqueous methyldiethanolamine. Chemical engineering science 39, 12 (1984) 1791.

[Heertjes 1967] P.M. Heertjes and N.W.F. Kossen.
Measuring the Contact Angles of Powders-Liquid Systems.
Powder Technology, 1 (1967) 33-42.

[Heertjes 1969] P.M. Heertjes and W.C. Witvoet.
Some Aspects of the Wetting of Powders.
Powder Technology, 3 (1969/70) 339-343.

[Henni 2005] Henni, A., Tontiwachwuthikul, P. and Chakma, A., (2005)
Solubilities of Carbon Dioxide in Polyethylene Glycol Ethers
The Canadian Journal of Chemical Engineering.

[Henry 1803] Henry, W., Royal Soc. London Phil. Trans., 93, 29-43, 274-275 (1803)

[Hernandez 1996] Hernandez et al. Pore size distributions in microporous membranes. A critical analysis of the bubble point extended method.
Journal of Membrane Science 112, 1-12 (1996)

[Herzog 1991] Herzog, H., Golomb, D., Zemba, S.
Feasibility, modeling and economics of sequestring power plant CO_2 emissions in the ocean.
Environmental Progress, 10, (1991) 1, 64 – 74

[Hogendoorn 1993] Hogendoorn, J.A., Versteeg, G.F. and Van Swaaj, W.P.M.
Mass transfer accompanied by reversible chemical reactions in an inert porous sphere impregnated with a stagnant liquid.
Chemical Enginnering Science 48, 15, 2727 – 2740 (1993)

[Hogendoorn 1994a] Hogendoorn J.A. Gas Absorption in Liquid-Filled Porous Particles.
Thèse.

[Hogendoorn 1994b] Hogendoorn, J.A., Van Swaaj, W.P.M. and Versteeg, G.F.
Experimental study of the absorption of acid gases in porous particles impregnated with aqueous alkanolamine solutions.
Chemical Engineering Science 49, 20, 3421 – 3438(1994)

[Hoffman 2000] Hoffman, J.S., Pennline, H.W.
Investigation of CO_2 Capture using regenerable sorbents. 17th Annual Pittsburgh Coal Conference. Pittsburgh, PA, 2000. Paper 12-1

[Horng 2002] Horng, S.Y., Li, M.H.
Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of Monoethenolamine + Triethanolamine.
Industrial Enginnering & Chemistry Research (2002) 41, 257.

[Huang 2003] Huang, Z.H., Kang, F., Liang, K.M. and Hao, J.
Breakthrough of methyethylketone and benzene vapors in activated carbon fiber beds.
Journal of Hazardous Materials B98 (2003) 107-115.

[Huang 2003] Huang, H.Y., Yang, R.T., Chinn, D., Munson C.L.
Amine-Grafted MCM-48 and Silica Xerogel as Superior Sorbents for Acidic Gas Removal from Natural Gas.
Industrial and Engineering Chemistry Research 2003, 42, 2427-2433

[Huggins 1941] Huggins M.L.
Solutions of Long Chain compounds.
J Chem Phys 9, 440 (1941)

[Huggins 1942a] Huggins M.L.
Some properties of solutions of long-chain compounds
J Phys. Chem., 46, 151 (1942)

[Huggins 1942b] Huggins M.L
Theory of solutions of high polymers.
J. Am. Chem. Soc. 64, 1712 (1942)

[Huggins 1942c] Huggins M.L.
Thermodynamics Properties of solutions of Long-Chain Compounds,
Ann. N.Y. Acad. Sci. 43, 1 (1942)

[Iler 1979] R.K. Iler. The chemistry of silica : Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry.
Wiley, 1979.

[IPCC 2005] IPCC Special Report. Carbon Dioxide Capture and Storage
Summary for policymakers and technical summary
Intergovernmental Panel on Climate Change
2005

[Ishakoglu 2005] A. Ishakoglu, A.F. Baytas.
The influence of contact angle on capillary pressure-saturation in a porous medium including various liquids.
International Journal of Engineering Science, 43 (2005) 744-755.

[Iwasaki 2003] Iwasaki, T. et al. Evaluation of apparent viscosity of liquid-containing porous particles by the intrusion method using a conical rotor.
Powder Technology, 131, 40-47.(2003)

[Jackson 1990] C. L. Jackson and Gregory B. McKenna
The melting behavior of organic materials confined in porous solids. The Journal of Chemical Physics 93, 9002 (1990)

[Jean 2003] Philippe Jean-Baptiste, René Ducroux
Potentiel des méthodes de séparation et stockage du CO_2
dans la lutte contre l'effet de serre. Comptes Rendus - Geoscience
335, 6-7, (2003), 611-625.

[Jou 1995] Jou, F.Y., Mather, A. and Otto, F.D. The Solubility of CO_2 in a 30 Mass Percent Monoethanolamine Solution. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 73, 140-147 (1995)

[Jutka 1992] Jutka C., Brüsewitz R., Hesse D., ,
Investigations on the use of supported liquid-phase catalysts in fluidized bed reactors.
AIChE Symposium series, Fluidized bed processes, 289, 88, 122-129. (1992)

[Kikkinides 1993] Kikkinides E.S., Yang R.T. and R.T. Cho
Concentration and recovery of CO2 from flue gas by Pressure Swing Adsorption
Ind. Eng. Chem. Res. 1993,32, 2714-2720

[Kimura 2005] Kimura, S., Adachi, M., Noda, R., Horio, M.
Particle Design and evaluation of dry CO_2 recovery soorbent with a liquid holding capability.
Chemical Engineering Science 60 (2005) 4061 – 4071

[Kirk 2004] Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology.
5th edition Hoboken, N.J. : John Wiley & Sons. (2004)

[Kitel 2008] J. Kittel, R. Idem, D. Gelowitz, P. Tontiwachwuthikul, G. Parrain, A. Bonneau
Corrosion in MEA units for CO2 capture: pilot plant studies.
2008 Energy Procedia. Présenté au GHGT-9 Washington, USA

[Kuro-Oka 1984] Kuro-Oka et al. J. Chem Eng Japan 17, 588 (1984)

[Labajos-Broncano 2003] L. Labajos-Broncano, M.L. Gonzalez-Martin and J.M. Bruque.
On the evaluation of the free energy of porous and powdered solids from imbibition experiments: equivalence between height-time and weight-time techniques.
Journal of Colloids and Interface Science, 262 (2003) 171-178

[Labajos-Broncano 2001] L. Labajos-Broncano, M.L. Gonzalez-Martin, J.M. Bruque and C.M. Gonzalez-Garcia.
Influence of the Meniscus at the Bottom of the solid Plate on Imbibition Experiments.
Journal of Colloid and Surface Science, 234, 79-83 (2001)

[Labajos-Broncano 2002] L. Labajos-Broncano, M.L. Gonzalez-Martin and J.M. Bruque.
Influence of effective porosity in the determination of contact angles in porous solids by imbibition techniques.
Journal of Adhesion Science Technology, 16, 11, 1515-1528 (2002)

[Laddha 1981] Laddha, S.S., Diaz, J.M., Danckwerts, P.V.
The N_2O analogy: the solubilities of CO_2 and N_2O in aqueous solutions of organic compounds.
Chemical engineering science 36 (1981) 228-229.

[Leal 1995] Leal, O., Bolivar, C., Ovalles, C., Garcia, J.J., Espidel, Y.
Reversible adsorption of carbon dioxide on amine surface-bonded silica gel.
Inorganica Chimica Acta 240 (1995) 183-189

[Leal 1992] Leal, O., Bolivar, C., Sepulveda, G., Molleja, G., Martinez, G., Esparragoza L.
Carbon dioxide adsorbent and method for producing the adsorbent.
United States Patent 5,087,597

[Le Cloirec 2003] Le Cloirec, P. Adsorption en traitement de l'air. Techniques de l'ingenieur. Dossier G1770. (2003)

[Le Cloirec 2004] Le Cloirec, P. COV (Composés organiques volatils) Techniques de l'ingénieur. Dossier G1835. (2004)

[Le Cloirec 2008] Pierre Le Cloirec. CO_2 (Dioxyde de Carbone). Techniques de l'ingénieur (2008) Dossier G1815.

[Leites 1998] Leites, I.L. Thermodynamics of CO_2 Solubility in Mixtures Monoethanolamine With Organic Solvents and Water and Commercial Experience of Energy Saving Gas Purification Technology
Energy Convers. Mgmt Vol. 39, No. 16±18, pp. 1665±1674, 1998

[Le Neindre 1993] Le Neindre, B. Tensions superficielles et interfaciales.
Techniques de l'ingenieur K475 (1993)

[Li 1996] Li, M.H., Lee, W.C.
Solubility and diffusivity of N_2O and CO_2 in (Diethanolamine + N-Methyldiethanolamine + Water) and in (Diethanolamine + 2-Amino-2-methyl-1-propanol + water).
Journal of Chemical & Engineering Data 41 (1996) 551.

[Li 2003] Xiaonian Li, Edward Hagaman, Costas Tsouris, and James W. Lee
Removal of Carbon Dioxide from Flue Gas by Ammonia Carbonation in the Gas Phase
Energy & Fuels 2003, 17, 69-74

[Li 2008] Gang Li · Penny Xiao · PaulWebley · Jun Zhang · Ranjeet Singh · Marc Marshall
Capture of CO2 from high humidity flue gas by vacuum swing adsorption with zeolite 13X
Adsorption (2008) 14: 415–422

[Liao 2002] Liao, C.H., Li, M.H. Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of monoethanolamine + N-methyldiethanolamine.
Chemical Engineering Science 57, (2002) 4569.

[Liu 1992] Liu, H. et al. (1992) Determination of the connectivity of porous solids from nitrogen sorption measurements – II Generalisation.
Chemical Engineering Science. Vol 47, 17/18, 4393-4404

[Liu 1993] Liu, H. et al. (1993) Analysis of sorption hysteresis in mesoporous solids using a pore network model.
Journal of Colloid and interface science, 156,285-293.

[Loh 1995] Loh, K.C. Characterization of pore size distribution of packing materials used in perfusion chromatohraphy using a network model. Journal of chromatography A. 718, 239-255 (1995)

[Lutchko 1973] Lutchko, J.R.,
Removal of carbonyl sulphide from gas mixture containing carbon dioxide,
Ger. Offen., DE 2320233 (1973)

[Makkonen 2000] Lasse Makkonen. On the Methods to Determine Surface Energies.
Langmuir, 16 (20), 7669 –7672, 2000

[Mandal 2005] Mandal, B.P., Kundu, M., Bandyopadhyay, S.S.
Physical solubility and diffusivity of N_2O and CO_2 into aqueous solutions of (2-Amino-2-methyl-1-propanol + Monoethanolamine) and (N-Methyldiethanolamine + Monoethanolamine).
Journal of Chemical & Engineering Data (2005) 50, 352.

[Marchal 2005] P. Marchal, L. Choplin and N. Smirani.
System and method for rheological characterization of granular materials.
United States Patents 6 971 262 (2005)

[Maroto 2005] M.M. Maroto-Valer, Z. Tang and Y. Zhang.
CO_2 capture by activated and impregnated anthracites.
Fuel Processing Technology, 86 (2005) 1487-1502

[Martic 2005] G. Martic, T. D. Blake, and J. De Coninck.
Dynamics of Imbibition into a Pore with a Heterogeneous Surface.
Langmuir 2005, 21, 11201-11207

[Mason 1981] Mason. G. The effect of pore space connectivity on the hysteresis of capillary condensation in adsorption-desorption Isotherms.

[Mietton 1997] Mietton-Peuchot, M. et al.
Use of gas-liquid porometry measurements for selection of microfiltration membranes.
Journal of Membrane Science 133, 73-82 (1997)

[Park 2002] Park, J.W., Lee, S.S., Choi, D.K., Lee, Y.W., Kim, Y.M.
Adsorption Equilibria of Toluene, Dichloromethane, and Trichloroethylene onto Activated Carbon Fiber.
Journal of Chemical Engineering Data 47, 980-983 (2002).

[Pellerano 2008] Mario Pellerano, Pascaline Pré, Mariem Kacem, Arnaud Delabarre.
CO_2 capture by adsorption on activated carbons using pressure modulation
GHGT-9 Energy Procedia.

[Perrin 2003] Perrin, A., Celzard A., Marêché, J.F. and Furdin G.
Methane storage within dry and wet active carbons : a comparative study.
Energy & Fuels 2003, 17, 1283.

[Pevida 2008] C. Pevida, M.G. Plaza, B. Arias, J. Fermoso, F. Rubiera, J.J. Pis
Surface modification of activated carbons for CO_2 capture
Applied Surface Science 254 (2008) 7165–7172

[Pfeiffer 1996] Pfeiffer, J.F.
Permeability of gigaporous particles
AIChE Journal. Vol 42, 4, 932. (1996)

[Pirngruber 2008] Gerhard D. Pirngruber, Stefania Cassiano-Gaspar, Sylvain Louret, Alexandra Chaumonnot, Bruno Delfort
Amines immobilized on a solid support for postcombustion CO_2 capture – A preliminary analysis of the performance in a VSA or TSA process based on the adsorption isotherms and kinetic data.
Energy Procedia GHGT-9

[Popovich 1999] L.L. Popovich, D.L. Feke, I. Manas-Zloczower.
Influence of physical and interfacial characteristics on the wetting and spreading of fluids on powders.
Powder Technology, 104 (1999) 68-74

[Portsmouth 1991] Portsmouth, R.L. and Gladden L.F.
Determination of pore connectivity by mercury porosimetry
Chemical Engineering Science, vol 46, 12, (1991) 3023-3036

[Powell 2006] Clem E. Powell, Greg G. Qiao
Polymeric CO_2/N_2 gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases. Review
Journal of Membrane Science Volume 279, Issues 1-2, 1 August 2006, Pages 1-49

[Przepiórski 2004] J. Przepiorski, M. Skrodzewicz, A.W. Morawski

High temperature ammonia treatment of activated carbon for
enhancement of CO_2 adsorption
Applied Surface Science 225 (2004) 235–242

[Quéré 1998] Quéré, David.
Lois du mouillage et de l'imprégnation.
Techniques de l'ingenieur. Dossier J2140 (1998).

[Reilly 1998] Carlonda R. Reilly, Jan J. Lerou.
Supported liquid phase catalysis in selective oxidation.
Catalysis Today 41 (1998) 433-441.

[Rigby 2004a] Rigby S.P. et al.
Characterisation of porous solids using integrated nitrogen sorption and mercury porosimetry.
Chemical Engineering Science, 59, 41 – 51 (2004)

[Rigby 2004b] Rigby, S.P. et al.
Simultaneous determination of the pore-length distribution and pore connectivity for catalyst supports using integrated nitrogen sorption and mercury porosimetry.
Journal of catalysis, 227, 68-76 (2004)

[Rodrigues 2008] Electric Swing Adsorption for CO_2 removal from flue gases
Carlos A. Grande, Alirio E. Rodrigues
international journal of greenhouse gas control 2 (2008) 194 – 202

[Rouxguerras 1980] Rouxguerraz, C., Defives, D., Durandet, J., (1980) Removal of gaseous compounds from gases by extraction with stationary solvent. Ger. Offen., DE 3017222

[Rudin 1982] Rudin, A. The Elements of Polymer Science and Engineering. An Introductory Text for Engineers and Chemists. Academic Press. London.

[Salager 2005] Salager, Jean-Louis
Récupération améliorée du pétrole.
Cahiers FIRP N° S357C (2005).

[Schuth 2002] F. Schuth, K.S.W. Sing and J. Weitkamp.
Handbook of porous solids. Wiley-Vch (2002)

[Seaton 1991] Seaton, N.A.
Determination of the pore connectivity of porous solids from nitrogen sorption measurements.
Chemical Engineering Science. Vol. 46, 8, 1895-1909. (1991)

[Sircar 1986] Sircar S. & Kumar R., 1986, Column Dynamics for Adsorption of Bulk Binary Gas Mixtures on Activated Carbon, Separation Science and Technology, 21, 919.

[Siriwardane 2005] Siriwardane, R.
Solid sorbents for removal of carbon dioxide from gas streams at low temperatures.
US patent 6,908,497. (2005)

[Solcova 2003] Solcova, O. et al.

Liquid-expulsion perm-porosimetry for characterization of porous solids.
Microporous and mesoporous materials 65, 209-217 (2003)

[Solcova 2006] O. Solcova, V. Hejtmanek, H Snajdaufova and P. Schneider. Liquid Expulsion Permporometry – a Tool for Obtaining the Distribution of Flow-Through Pores. Particle & particles systems characterization, 23, 1 (2006).

[Soltys 1998] Soltys, N. Procédés de traitement des COV ou composés organiques volatils. Techniques de l'Ingénieur. Dossier J3928 (1998)

[Subrenat 2006] Albert S. Subrenat; Pierre A. Le Cloirec.
Volatile Organic Compound (Voc) Removal by Adsorption onto Activated Carbon Fiber Cloth and Electrothermal Desorption: An Industrial Application
Chemical Engineering Communications, Volume 193, Issue 4 April 2006 , pages 478 – 486

[Sun 2003] Sun, L.M. et Meunier, F.
Adsorption. Aspects théoriques. Techniques de l'ingénieur. (2003) Dossier J2730.

[Sunarso 2009] Jaka Sunarso, Suryadi Ismadji
Decontamination of hazardous substances from solid matrices and
liquids using supercritical fluids extraction: A review
Journal of Hazardous Materials

[Sun 2007] J. Sun and S.L. Simon.
The melting behavior of aluminum nanoparticles.
Thermochimica Acta, 463, 1-2, (2007) 32-40

[Szepesy 1963] Szepesy, L., Illes, V.,
Acta Chimica Hungarica 35, 37. (1963)

[Tanaka 1991a] Tanaka, Nobuo et al.
Review. Microscopic characterization of high-performance liquid chromatographic packing materials. Journal of Chromatography. 544, 319-344 (1991)

[Tanaka 1991b] Nobuo Tanaka et al. (1991)
TEM Study on the pore structure of wide-pore silica and polymer gels.
Journal of High Resolution Chromatography.

[Toth 1962] J. Toth. Acta Chimica Hungarica 30, 415 (1962)

[Ullman 2003] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
7th. Wiley InterScience (John Wiley & Sons) (2003).

[Valenzuela 1989] Valenzuela, D.P., Myers, A.L., (1989).
Adsorption Equilibrium Data Handbook. Prentice Hall

[Valiullin 2004] Valiullin, R.
Liquid-liquid phase separation in micropores.
Current Applied Physics, 4, 370-372. (2004)

[Van Brakel 1977a] J. Van Brakel and P.M. Heertjes.
Capillary Rise in Porous Media. Part I: A Problem.
Powder Technology, 16 (1977) 75-81.

[Van Brakel 1977b] J. Van Brakel and P.M. Heertjes.
Capillary Rise in Porous Media. Part II: Secondary Phenomena.
Powder Technology, 16 (1977) 83-90.

[Van Brakel 1977c] J. Van Brakel and P.M. Heertjes.
Capillary Rise in Porous Media. Part III: Role of contact angle.
Powder Technology, 16 (1977) 91-96.

[Veawab 1999a] Amornvadee Veawab, Paitoon Tontiwachwuthikul, and Amit Chakma
Corrosion Behavior of Carbon Steel in the CO_2 Absorption Process Using Aqueous Amine Solutions
Ind. Eng. Chem. Res. 1999, 38, 3917-3924

[Veawab 1999b] Amornvadee Veawab, Paitoon Tontiwachwuthikul and Amit Chakma
Influence of Process Parameters on Corrosion Behavior in a Sterically Hindered Amine-CO_2 System. Ind. Eng. Chem. Res. 1999, 38, 310-315

[Veawab 2001] Veawab, A. Aroonwilas, A., Chakma, A., and Tontiwachwuthikul, P.
Solvent formulation for CO_2 Separation from flue gas streams.
University of Regina
http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/01/carbon_seq/2b4.pdf

[Versteeg 1988a] Versteeg, G.F., Van Swaaij W.P.M.
Solubility and diffusivity of acid gases (CO_2, N_2O) in aqueous alkanolamine solutions.
Journal of Chemical Enginnering Data 33,1 (1988) 29.

[Versteeg 1988b] Versteeg, G. F., & van Swaaij, W. P. M.
On the kinetics between CO_2 and alkanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions—I. Primary and secondary amines.
Chemical Engineering Science, 43(3), 573–585 (1988).

[VGB 2004] VGB Powertech
CO_2 capture and storage
VGB report on the state of the art 2004. VGB PowerTech Service GmbH. http://www.vgb.org

[Wall 1981] Wall G.C. et Brown.
The determination of pore-size distribution from sorption isotherms and mercury penetration in interconnected pores: The application of percolation theory.
Journal of colloids and interface science. Vol.82, 1, 141. (1981)

[Wang 1992] Wang, Y.W., Otto, F.D., Mather, A.E.
Solubility of N_2O in alkanolamines and in mixed solvents.
The Chemical Engineering Journal 48 (1992) 31.

[Washburn 1921] Washburn, E.W. Phys Rev. 17 p 273 (1921)

[Weast 1989] Weast R.C. and Grasselli J.G.
Handbook of Data on organic Compounds. 2nd edition (1989)

[White 2003] White, C.M., Strazisar, B.R., Granite, E.J., Hoffman, J.S., Pennline, H.W.
Separation and Capture of CO_2 from Large Stationary Source and Sequestration in Geological Formations – Coalbeds and Deep Saline Aquifers.
Journal of Air & Waste Management (2003) 53, 645-715.

[Whitney 1998] D. Whitney, M. McCoy, N. Gordon, N. Afeyan
Characterization of large-pore polymeric supports for use in perfusion biochromatography.
Journal of Chromatography A, 807, 165–184 (1998)

[Wolf 1982] C. Wolff et D. Dupuis.
Viscosité. Techniques de l'ingénieur. (1982) Dossier R2350.

[Xiao 2008] Penny Xiao, Jun Zhang, PaulWebley, Gang Li, Ranjeet Singh, Richard Todd
Capture of CO_2 from flue gas streams with zeolite 13X by vacuum-pressure swing adsorption
Adsorption (2008) 14: 575–582

[Xu 2003] Xiaochun Xu, Chunshan Song, J. Andresen, B.G. Miller, A.W. Scaroni
Preparation and characterization of novel CO2 « molecular basket » adsrobents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve MCM-41.
Microporous and mesoporous materials 62 (2003) 29-45

[Xu 2002] Xiaochun Xu, Chunshan Song, J. Andresen, B.G. Miller, A.W. Scaroni
Novel Polyethylenimine-modified mesoporous molecular sieve of MCM-41 Type as High-Capacity Adsorbent for CO_2 capture.
Energy & Fuels 2002, 16, 1463-1469

[Xu 2005a] Xiaochun Xu, Chunshan Song, Bruce G. Miller, Alan W. Scaroni
Adsorption separation of carbon dioxide from flue gas of natural gas-fired boiler by a novel nanoporous molecular basket adsorbent
Fuel Processing Technology 86 (2005) 1457– 1472

[Xu 2005b] Xiaochun Xu, Chunshan Song, Bruce G. Miller, Alan W. Scaroni
Influence of moisture on CO2 separation from gas mixture by a nanoporous adsorbent based on polyethylenimine-modified molecular sieve MCM-41.
Industrial and Engineering Chemistry Research 2005, 44, 8113-8119.

[Yang 1987] Yang, R.T., (1987)
Gas separation by adsorption processes. Butterworths. Stoneham MA, USA

[Young 1983] Young, R. J. (1983)
Introduction to Polymers.
Chapman and Hall. Cambridge

[Viswanath 1989] D.S. Viswanath and G Natarajin.
Data book on the viscosity of liquids,
Hemisphere, New York, 1989.

[Zappelli 2002] Zappelli, P., Riocci, M., Del Piero, G. Contarini, S.
Sorbente supportato e rigenerabile a base di ammine per la cattura reversibile di CO_2.
(2002)Brevet italien MI2002A000536

[Zhao 2006] Zhao, Fengyu; Fujita, Shin-ichiro; Arai, Masahiko.
Developments and Applications of Supported Liquid Phase Catalysts.
Current Organic Chemistry, Volume 10, Number 13, September 2006 , pp. 1681-1695(15)

[Zinnen 1988] Zinnen, H., Oroskar, A.R., Chang, C.H.
Carbon dioxide removal using aminated carbon molecular sieves. United States Patent 4,810,266

Annexe I

Modèle de Bohin

Le débit Q qui pénètre une sphère peut être décrit par :

$$Q = -4\pi r^2 v_0 \qquad \text{(A 1)}$$

où v_0 est la vitesse superficielle du fluid et r est la coordonée sphérique. Pou un fluide imcompressible Q est independant de r.

En régime laminaire la vitesse superficielle du fluide dans un lit de porosité ε peut être calculé par l'équation de Blake-Kozeny. Cette relation juste pour la pénétration de liquide dans un agglomérat sphérique poreux. Donc :

$$v_0 = \frac{D_p^2 \varepsilon^3}{150\eta(1-\varepsilon)^2}\left(-dP/dr\right) \qquad \text{(A 2)}$$

où D_p est le diamètre moyen de particule élémentaire, η est la viscosité et –dP/dr est le gradient de pression qui produit l'écoulement. Avec les équation A1 et A2 on obtient :

$$Q = 4\pi r^2 \frac{D_p^2 \varepsilon^3}{150\eta(1-\varepsilon)^2}\left(dP/dr\right) \qquad \text{(A 3)}$$

L'équation A3 peut être utilisée pour calculer la différence de pression entre la partie non pénétrée et l'extérieur de l'agglomérat :

$$\int_{P_a}^{P_R} dP = \frac{150\eta(1-\varepsilon)^2 Q}{4\pi D_p^2 \varepsilon^3}\int_a^R \left(dr/r^2\right) \qquad \text{(A 4)}$$

après l'intégration de l'équation de l'équation A4 la différence de pression est donnée par :

$$P_R - P_a = \frac{150\eta(1-\varepsilon)^2 Q}{4\pi D_p^2 \varepsilon^3}\left(\frac{1}{a} - \frac{1}{R}\right) \qquad \text{(A 5)}$$

La différence de pression à l'interface air-liquide due à la tension superficielle peut être calculée par :

$$P_{in} - P_R = \frac{\gamma \cos\theta}{R_h} \qquad \text{(A 6)}$$

où P_in est la pression dans le pore et R_h est le rayon hydraulique du capillaire. Ce dernier peut être reliée à la porosité du lit ε et au diamètre moyen de particule D_p de la manière suivante :

$$R_h = \frac{\varepsilon D_p}{6(1-\varepsilon)} \qquad \text{(A 7)}$$

à partir des équations A6 et A7 on obtient :

$$P_{in} - P_R = \frac{6(1-\varepsilon)\gamma \cos\theta}{\varepsilon D_p} \qquad \text{(A 8)}$$

et avec les équations A5 et A8 on obtient :

$$P_{in} - P_a = \frac{6(1-\varepsilon)\gamma \cos\theta}{\varepsilon D_p} + \frac{150\eta(1-\varepsilon)^2 Q}{4\pi D_p^2 \varepsilon^3}\left(\frac{1}{a} - \frac{1}{R}\right) \qquad \text{(A 9)}$$

Si l'on considère que l'air contenu dans les pores est déchargé à l'extérieur de l'agglomérat, c'est-à-dire $P_{in} = P_a$, l'équation A9 peut être exprimée selon :

$$Q\left(\frac{1}{a}-\frac{1}{R}\right)=\frac{-24\pi D_p\varepsilon^2\gamma\cos\theta}{150\eta(1-\varepsilon)} \qquad \text{(A10)}$$

Le débit peut être écrit en termes de déplacement de l'interface liquide-solide

$$Q=-4\pi R^2\left(dR/dt\right)$$

On utilise les équations A11 et A10 et par intégration on obtient :

$$\int_a^R\left(\frac{R^2}{a}-R\right)dR=\frac{6D_p\varepsilon^2\gamma\cos\theta}{150\eta(1-\varepsilon)}\int_0^t dt$$

ou

$$2\left(R/a\right)^3-3\left(R/a\right)^2+1=\frac{36D_p\varepsilon^2\gamma\cos\theta}{150\eta a^2\left(1-\varepsilon\right)}\times t$$

Annexe II.

Courbes qui représentent les simulations avec la théorie de l'équilibre faites pour une colonne de particules imprégnée d'amines.

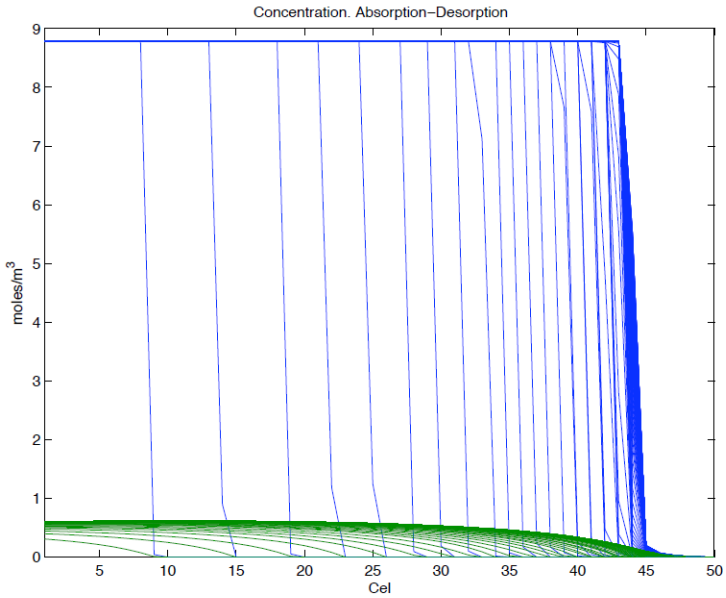


Figure A2- 1 Simulation n° 1, P = 2500 Pa, Q_{N2} = 1 ml/mn, t_{ab} = 100s, t_{des}= 390s, cycle limite = 118.

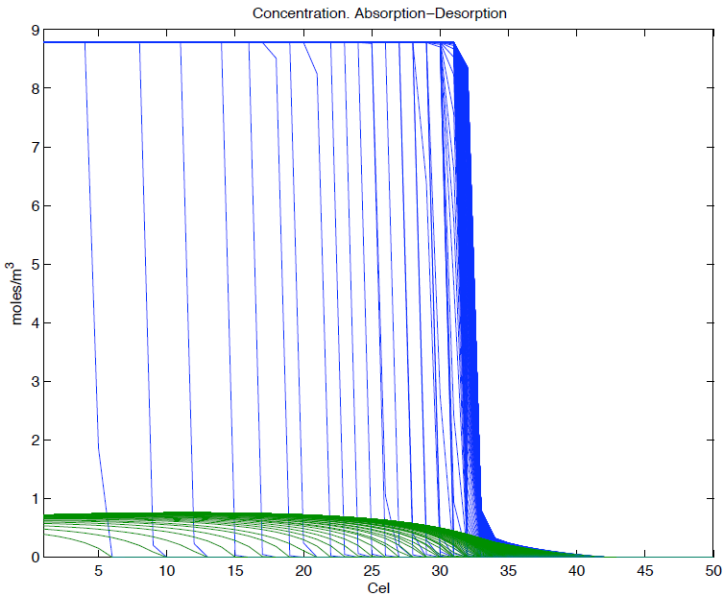


Figure A2- 2 Simulation n° 2, P = 2500 Pa, Q_{N2} = 1 ml/mn, t_{ab} = 60s, t_{des}= 100s, cycle limite = 175.

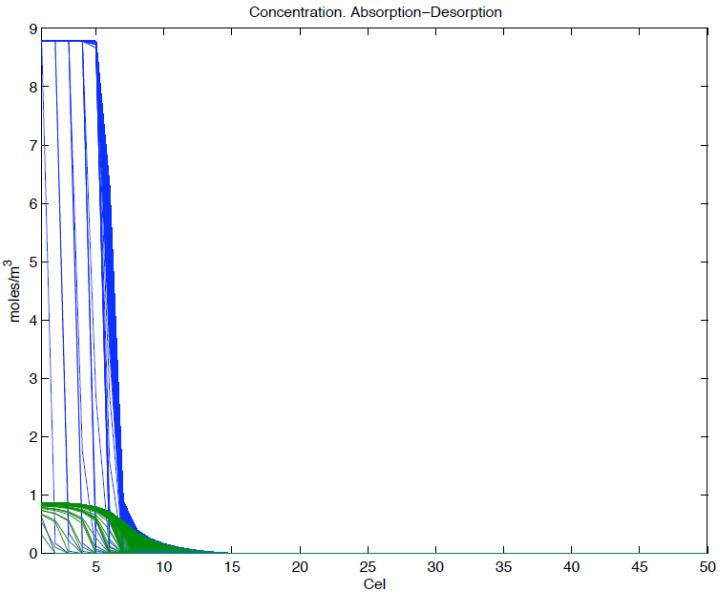


Figure A2- 3 Simulation n° 3, P = 2500 Pa, Q_{N2} = 1 ml/mn, t_{ab} = 10s, t_{des}= 5s, cycle limite =450

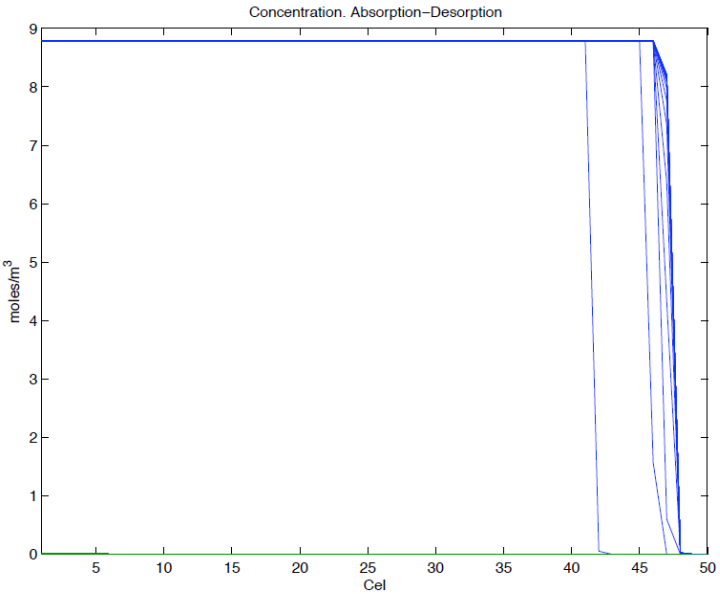


Figure A2- 4 Simulation n° 4, P = 2500 Pa, Q_{N2} = 1 ml/mn, t_{ab} = 500s, t_{des}= 100.000s, cycle limite = 7.

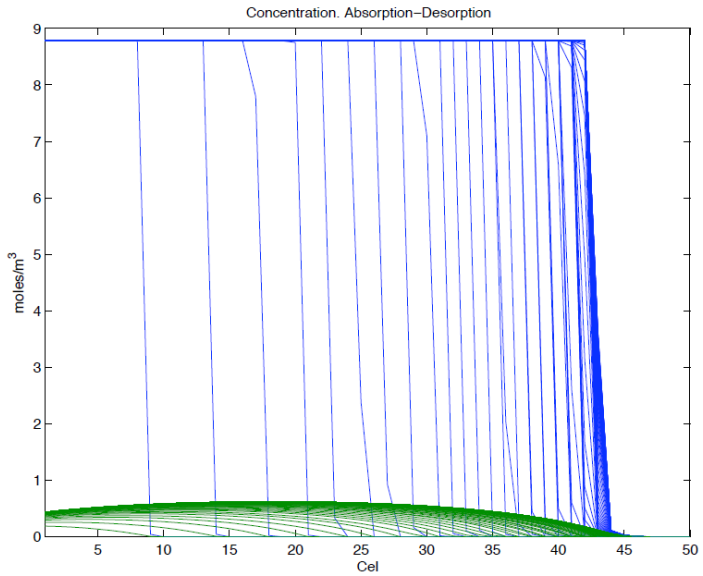


Figure A2- 5 Simulation n° 5, P = 2500 Pa, Q_{N2} = 10 ml/mn, t_{ab} = 100s, t_{des}= 80s, cycle limite = 90.

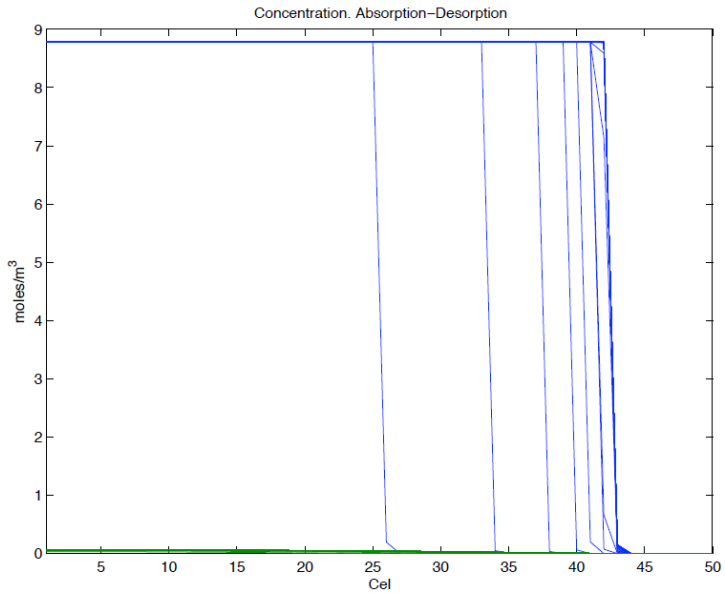


Figure A2- 6 Simulation n° 6, P = 2500 Pa, Q_{N2} = 10 ml/mn, t_{ab} = 310s, t_{des}= 2000s, cycle limite = 20

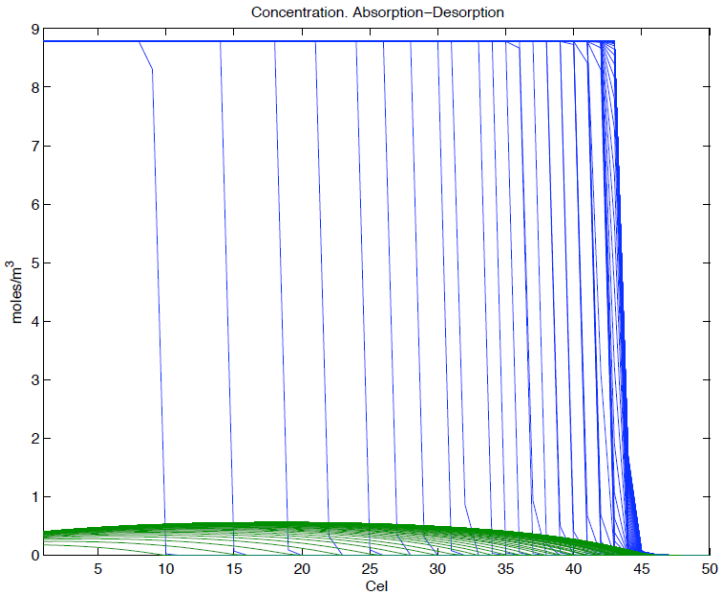


Figure A2- 7 Simulation n° 7, P = 2500 Pa, Q_{N2} = 10 ml/mn, t_{ab} = 110s, t_{des}= 100s, cycle limite = 80.

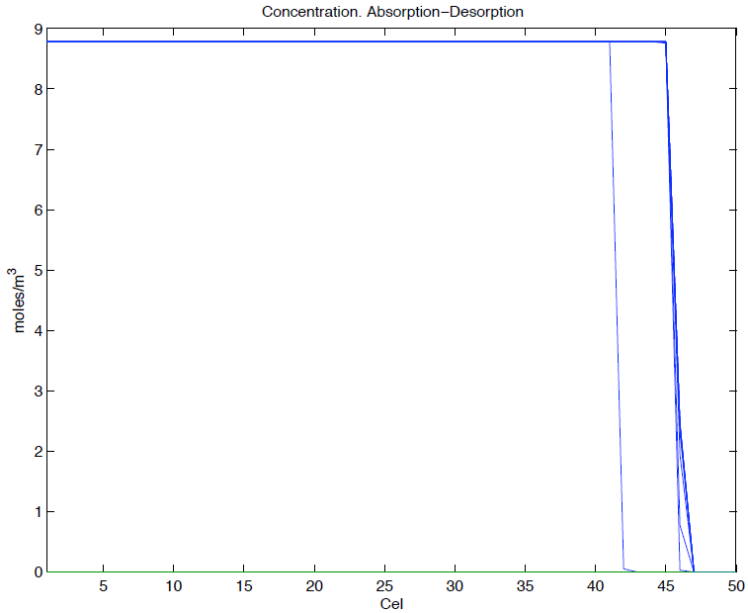


Figure A2- 8 Simulation n° 8, P = 2500 Pa, Q_{N2} = 10 ml/mn, t_{ab} = 500s, t_{des}= 20.000s, cycle limite = 6.

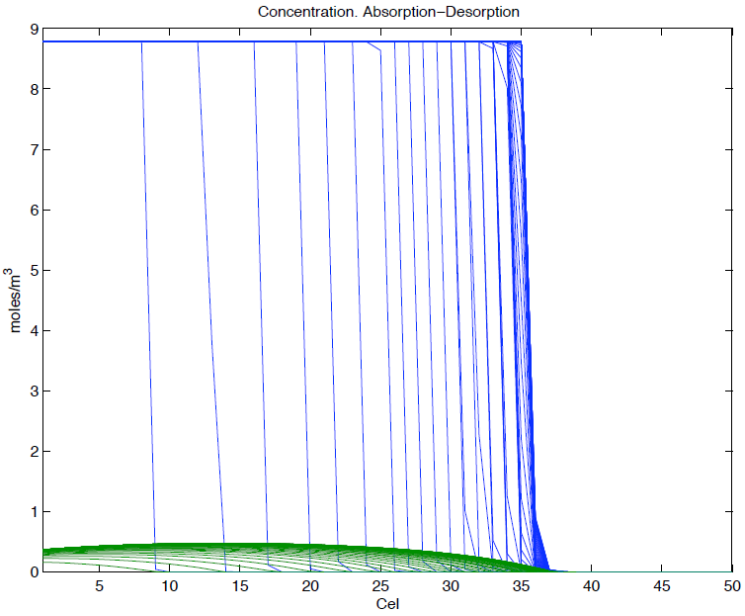


Figure A2- 9 Simulation n° 9, P = 2500 Pa, Q_{N2} = 10 ml/mn, t_{ab} = 100s, t_{des}= 100s, cycle limite = 64

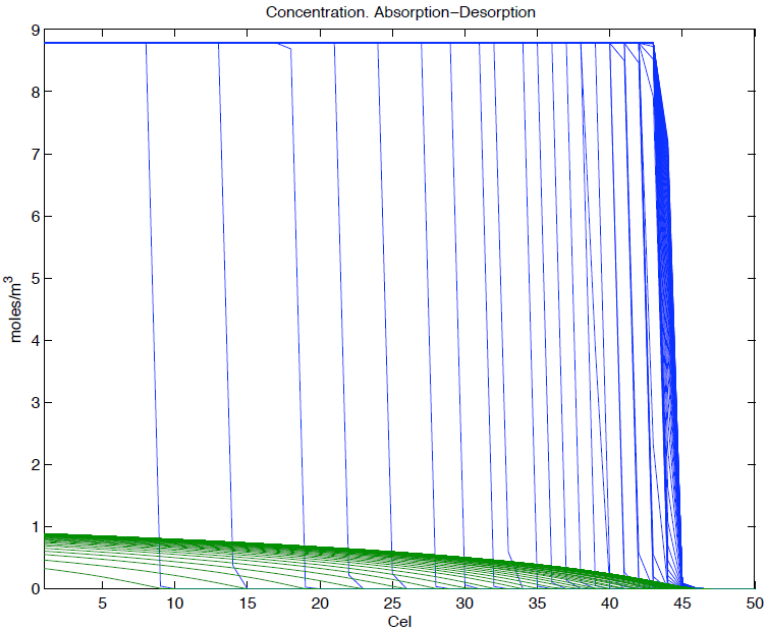


Figure A2- 10 Simulation n° 10, P = 9100 Pa, Q_{N2} = 1 ml/mn, t_{ab} = 100s, t_{des}= 1.700s, cycle limite = 67

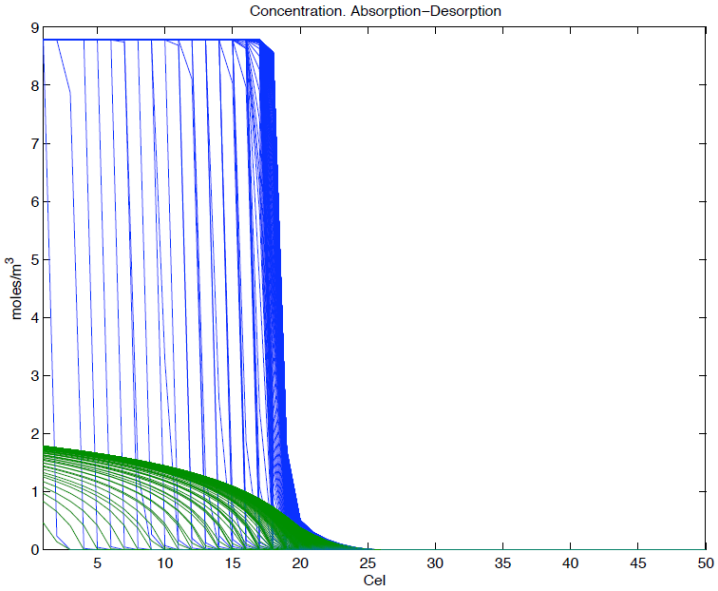


Figure A2- 11 Simulation n° 11, P = 9100 Pa, Q_{N2} = 1 ml/mn, t_{ab} = 20s, t_{des}= 100s, cycle limite = 250

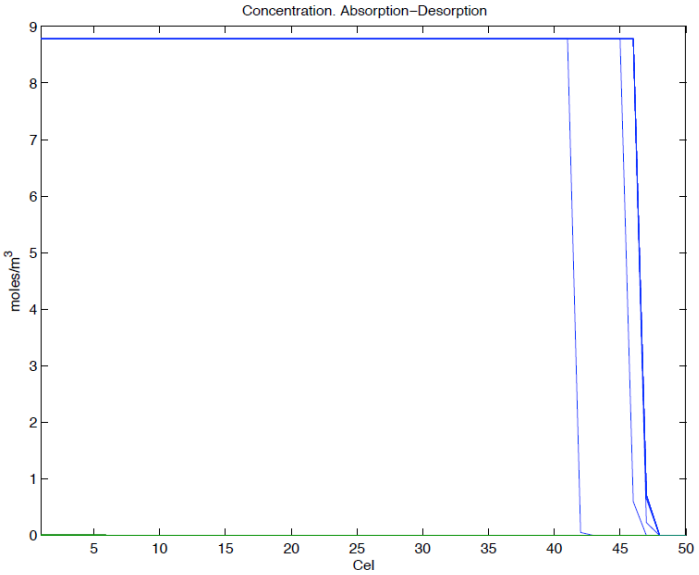


Figure A2- 12 Simulation n° 12, P = 9100 Pa, Q_{N2} = 1 ml/mn, t_{ab} = 500s, t_{des}= 350.000s, cycle limite = 5

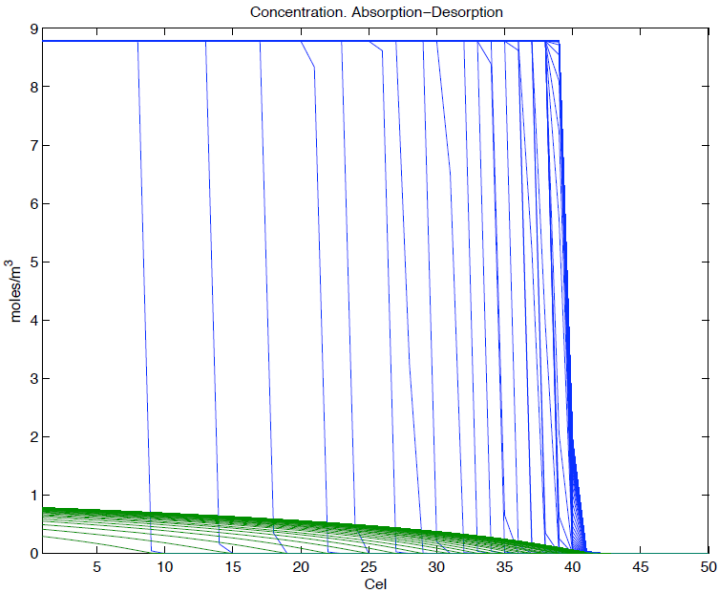


Figure A2- 13 Simulation n° 13, P = 9100 Pa, Q_{N2} = 1 ml/mn, t_{ab} = 100s, t_{des}= 2000s, cycle limite = 50

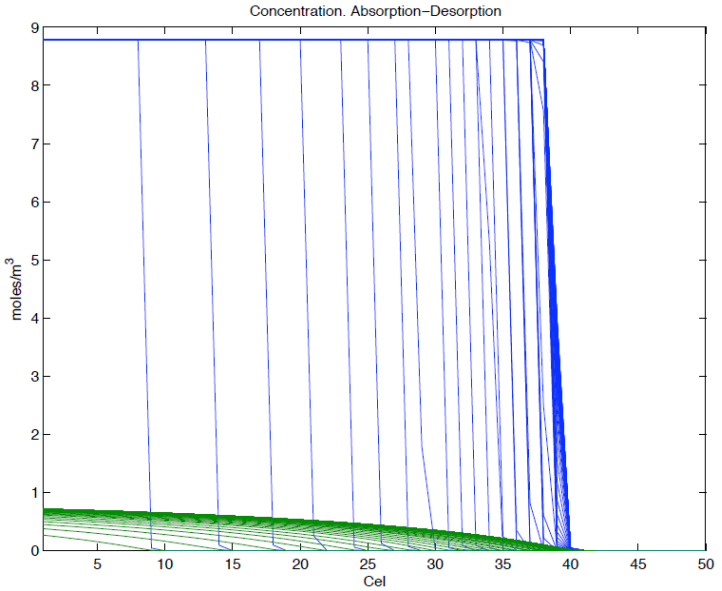


Figure A2- 14 Simulation n° 14, P = 9100 Pa, Q_{N2} = 10 ml/mn, t_{ab} = 100s, t_{des}= 230s, cycle limite = 50

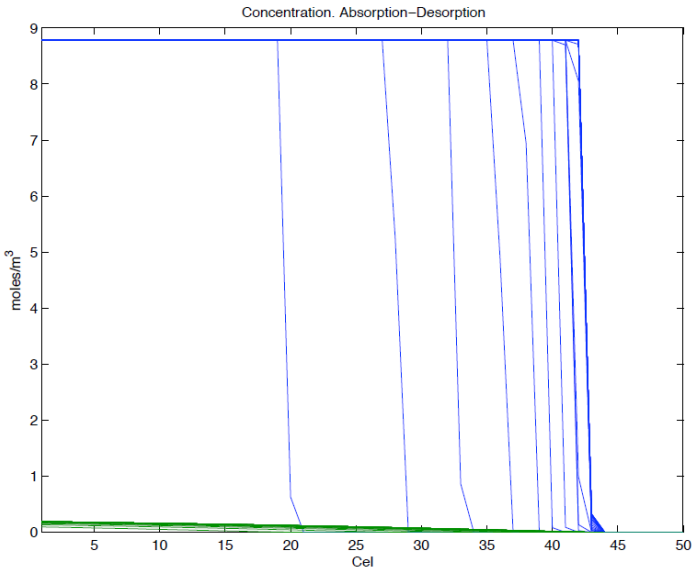


Figure A2- 15 Simulation n° 15, P = 9100 Pa, Q_{N2} = 10 ml/mn, t_{ab} = 240s, t_{des}= 2000s, cycle limite = 30

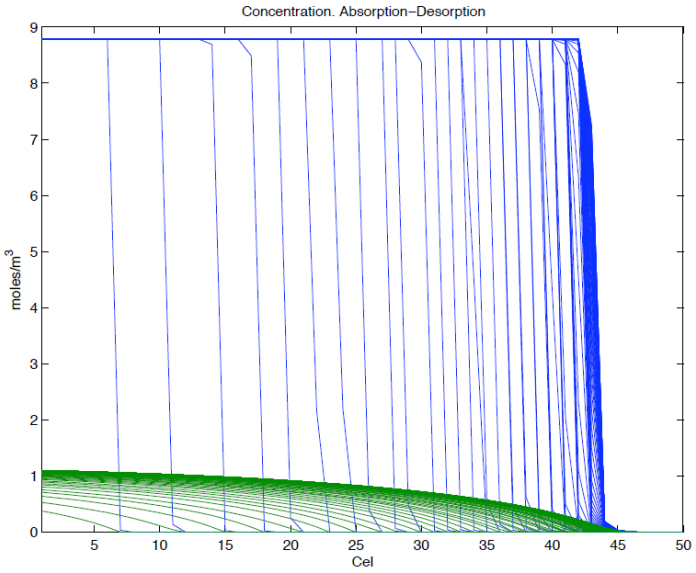


Figure A2- 16 Simulation n° 16, P = 9100 Pa, Q_{N2} = 10 ml/mn, t_{ab} = 75s, t_{des}= 100s, cycle limite = 85

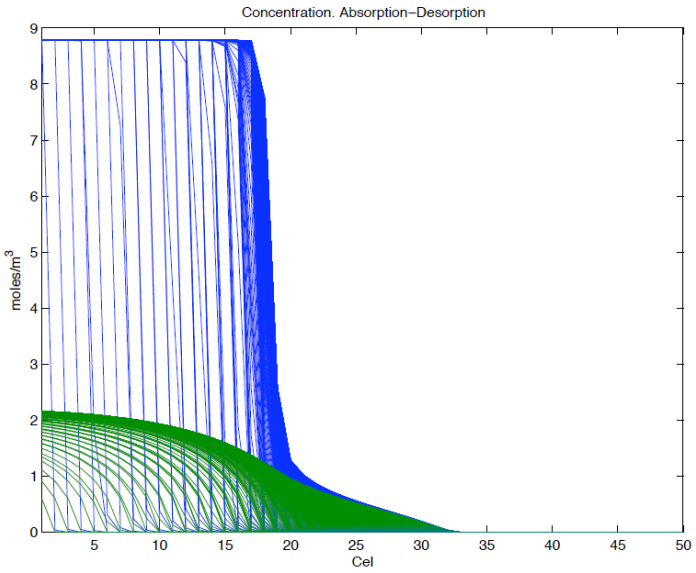


Figure A2- 17 Simulation n° 17, P = 9100 Pa, Q_{N2} = 10 ml/mn, t_{ab} = 15s, t_{des}= 5s, cycle limite = 500

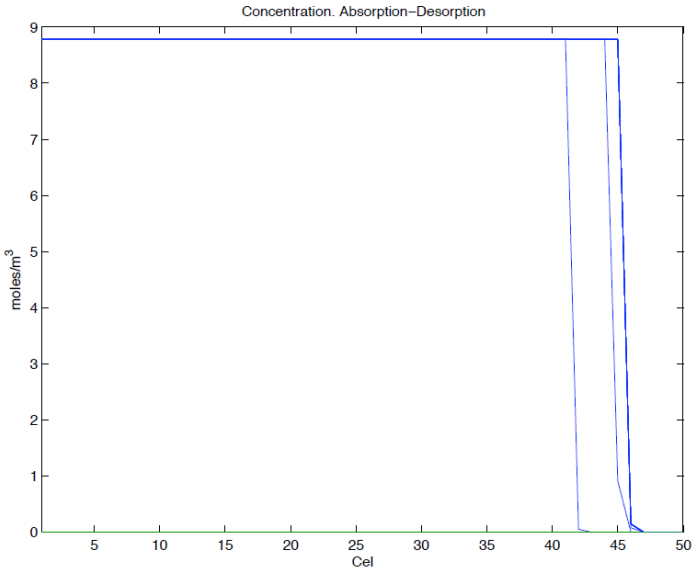


Figure A2- 18 Simulation n° 18, P = 9100 Pa, Q_{N2} = 10 ml/mn, t_{ab} = 500s, t_{des}= 50s, cycle limite = 6

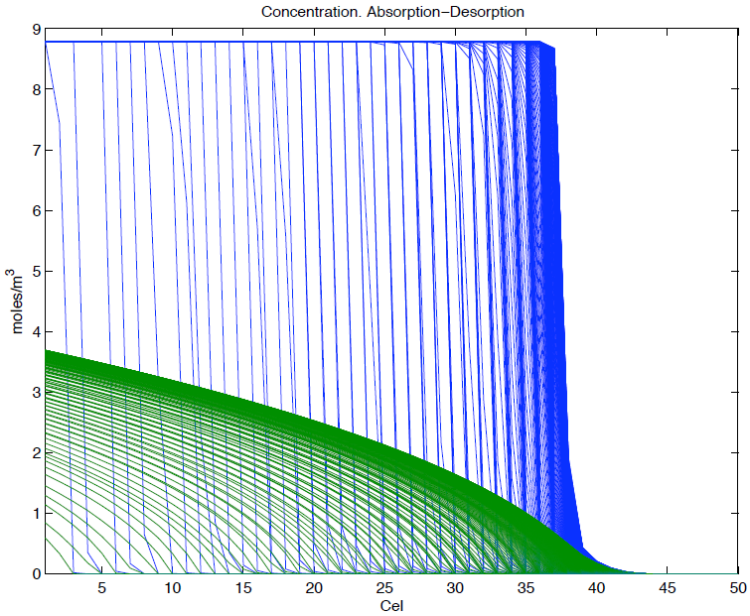


Figure A2- 19 Simulation n° 19, P = 100.000 Pa, Q_{N2} = 1 ml/mn, t_{ab} = 25s, t_{des}= 2000s, cycle limite = 300

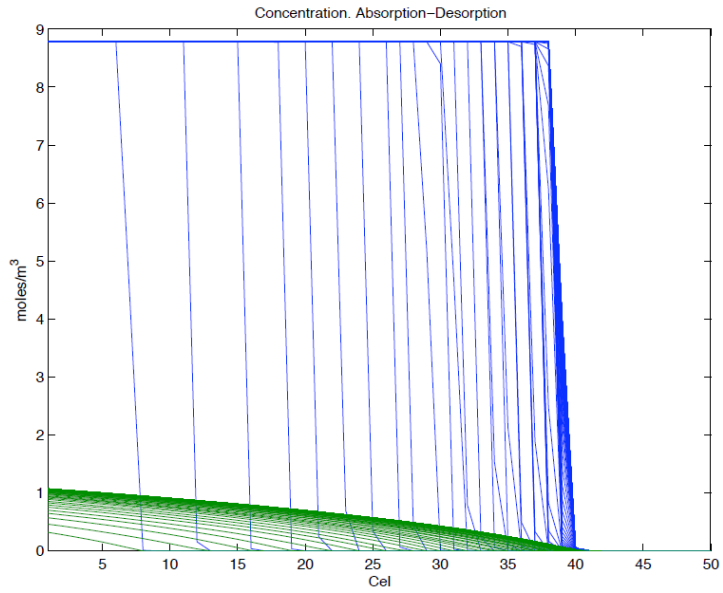


Figure A2- 20 Simulation n° 20, P = 100.000 Pa, Q_{N2} = 10 ml/mn, t_{ab} = 85s, t_{des}= 2000s, cycle limite = 60

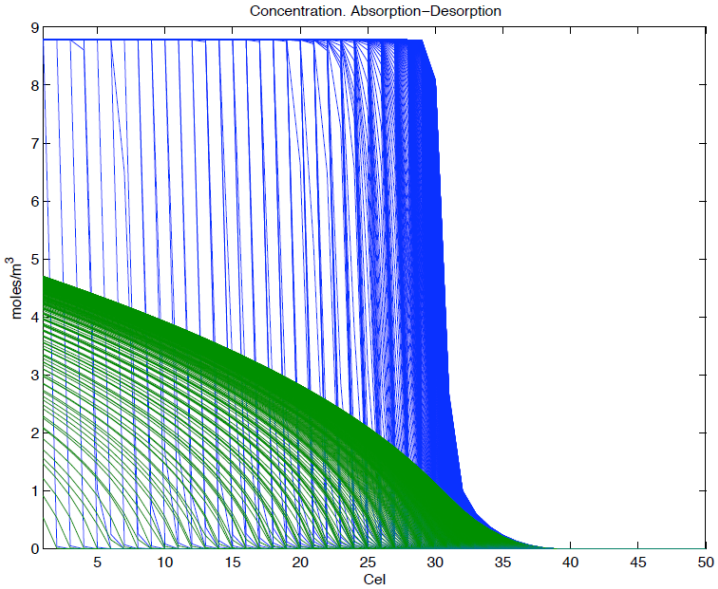


Figure A2- 21 Simulation n° 21, P = 100.000 Pa, Q_{N2} = 10 ml/mn, t_{ab} = 15s, t_{des}= 100s, cycle limite = 500

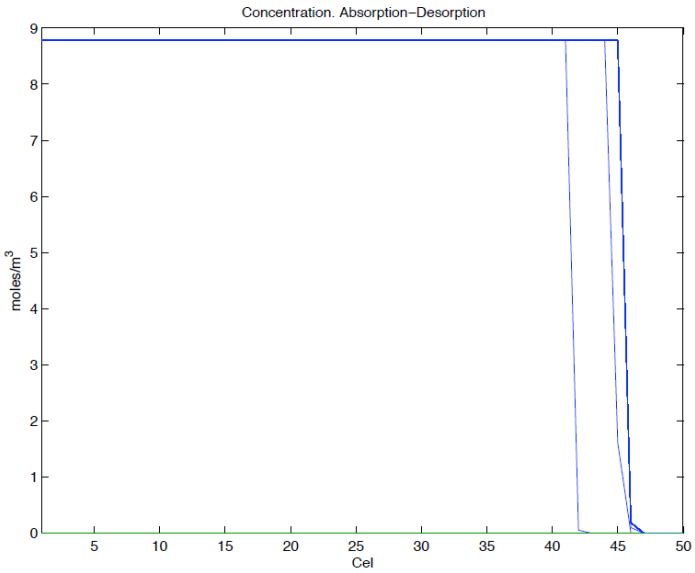


Figure A2- 22 Simulation n° 22, P = 100.000 Pa, Q_{N2} = 10 ml/mn, t_{ab} = 500s, t_{des}= 500.000s, cycle limite = 10

Annexe III

1. Problématique du CO_2

Le cycle du carbone est dominé par des réactions où le composé principal est le CO_2 comme le montre de façon simplifiée la Figure A3 - 1. Depuis de décennies la consommation de combustibles fossiles contribue de façon très importante à l'augmentation du niveau de CO_2 dans l'atmosphère. On estime que les activités humaines induisent un rejet annuel d'environ 7Gt de gaz carbonique dans l'atmosphère. Approximativement 30% des émissions proviennent des centrales thermiques utilisant du combustibles fossiles [White 2003] [Herzog 1991] [Aaron 2005]. La communauté scientifique est actuellement d'accord pour affirmer que la montée en température de l'atmosphère est due en grande partie aux émissions de ces gaz à effet de serre (CO_2, CH_4, etc.).

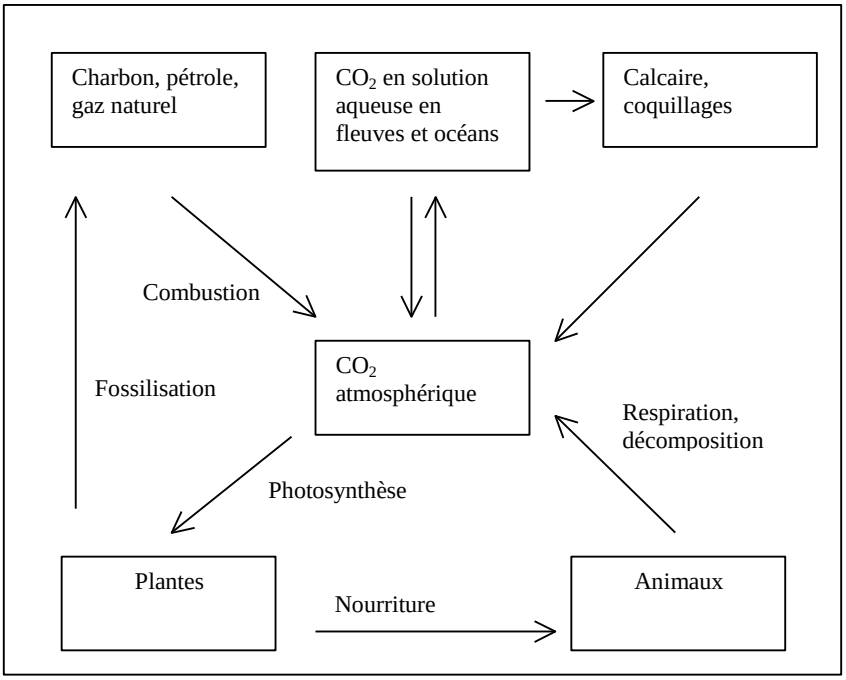


Figure A3 - 1 Le cycle géochimique du CO_2 [White 2004]

Des combustibles plus efficaces (production d'énergie, transport, etc.) sont considérés pour des solutions à moyen terme, et l'utilisation de sources d'énergie à faible production de CO_2 (énergie nuclaire, éolienne, hydroéléctrique, solaire) des solutions envisagées à long terme. Or, le captage et stockage de CO_2 (*Carbon Capture and Storage, CCS*) est proposé comme une des solutions à court terme, c'est pourquoi elle est devenue un enjeu majeur dans la lutte contre le réchauffement climatique ainsi qu'un important sujet de recherche [Aaron 2005]. Aucune des solutions proposées ne peut, de façon isolée, diminuer significativement l'impact du gaz carbonique dans l'atmosphère, mais chacune jouera un rôle dans la diminution des émissions.

1.1. Captage et Stockage de CO_2

Le captage et stockage du CO_2 (*CCS*) consiste à séquestrer le gaz carbonique directement aux sources anthropiques pour le stocker sous pression dans le sous-sol profond ou au fond des océans pour une période géologiquement significative [White 2003] [Bachu 2002]. Les

techniques utilisées sont très diverses et la plupart sont déjà employées industriellement. Les principaux défis résident aujourd'hui, soit dans l'amélioration des techniques existantes pour qu'elles deviennent plus efficaces, en diminuer les coûts ou pouvoir les adapter à des conditions spécifiques d'opération, soit dans le développement de nouvelles techniques plus performantes.

Le stockage géologique nécessite de trouver des outils surveillance des points de stockage pour garantir la permanence du gaz dans le réservoir. L'utilisation de CO_2 pour la récupération améliorée du pétrole donne de la valeur ajoutée à la capture et stockage de CO_2. Il faut s'assurer également de la pérennité du stockage du gaz et évaluer ses risques de fuites.

On s'intéresse aux sources localisées et permanentes de CO_2 telles que les centrales thermiques, les sites de production de NH_3, de ciment, d'acier, d'hydrogène ou de purification du gaz naturel (qui peut contenir jusqu'à 20% de CO_2 et qui doit être capté) [White 2003]. La production de NH_3 et d'éthylène génère des effluents très concentrés en CO_2 ce qui permet de le capturer d'une manière relativement facile. Une centrale thermique alimentée en charbon (Pulverised coal power plant) avec 20% en excès d'air a une composition typique en sortie de cheminée de 15-16 % en volume de CO_2 , 6-7% H_2O, 3-4% O_2, des traces de SO_2, NO_x et HCl, et le complément en azote.

1.2. Les filières de séparations

Le captage du CO_2 peut se faire à différents moments de son parcours, c'est-à-dire avant ou après la combustion. Le choix du procédé va dépendre des conditions opératoires optimales, du type de procédé qui produit le CO_2 et des spécifications finales requises pour l'effluent riche en CO_2. Dans ce contexte, on classe les procédé de capture [IPCC 2005] [VGB 2004] en:

- séparation post-combustion,
- séparation précombustion, et
- séparation par oxycombustion.

comme le montre schématiquement la Figure A3 - 2.

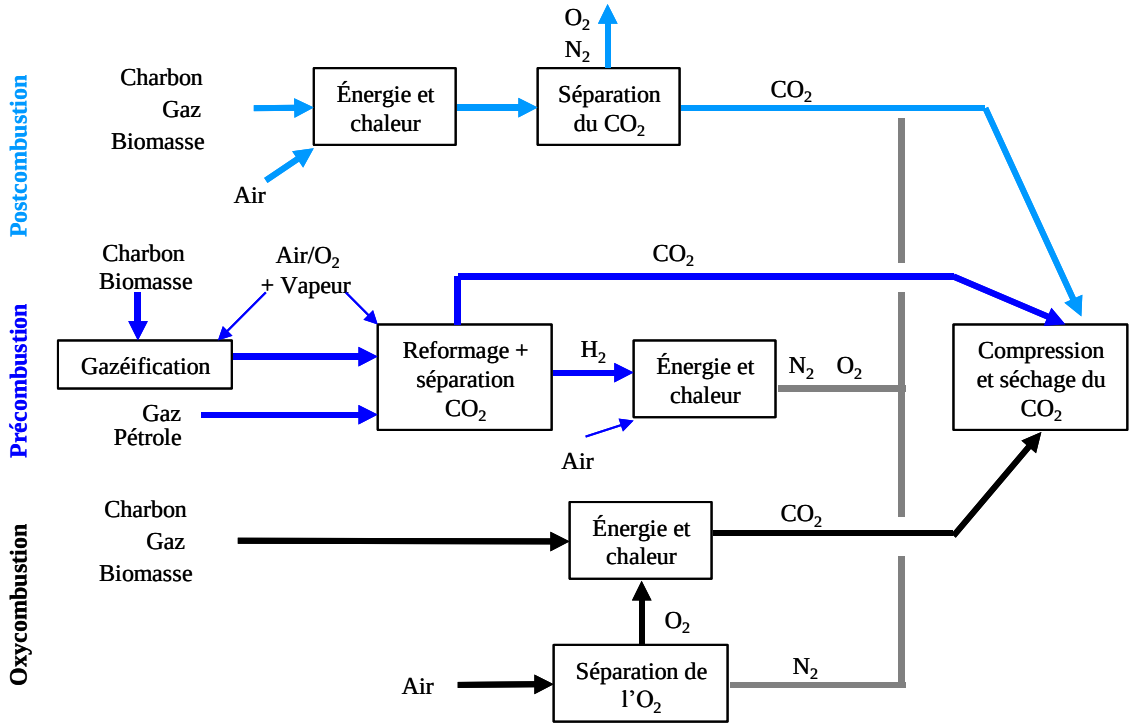


Figure A3 - 2 Schéma des différentes filières de séparation et d'enrichissement en CO_2 des émissions des centrales énergétiques ou des procédés industriels à grande échelle [Le Cloirec 2008]

Les combustibles fossiles peuvent être brûlés avec de l'oxygène pur pour faciliter la séparation de CO_2. Dans ce cas le principal objectif est d'augmenter considérablement la concentration du CO_2 dans les fumées par la séparation en amont de l'oxygène de l'air qui sera ensuite utilisé pour la combustion. CO_2, H_2O et l'excès de O_2 sont donc les composants principaux du mélange résultant où la quantité d'oxygène est très faible et la vapeur d'eau facilement séparable par condensation à température modérée. Pourtant, l'**oxycombustion** (combustion à l'oxygène) ne peut pas facilement remplacer la combustion à l'air dans les centrales thermiques existantes à cause des différences dans les caractéristiques de leur combustion, c'est-à-dire que ce procédé doit être intégré dans les centrales thermiques dès leur construction ce qui empêche son application rapide [White 2003]. Il faut ajouter le coût de la séparation amont N_2/O_2. Elle permet cependant de produire une fumée concentrée à 90 % en CO_2.

La séparation en **précombustion** se fait dans le système de gazéification. Le combustible est transformé en H_2 et CO_2 ou CO à haute pression et le CO peut être converti en CO_2 pour augmenter le contenu d'hydrogène dans le gaz et concentrer le CO_2. L'avantage de ce type de système est la haute concentration de CO_2, donc, un volume moindre de gaz à manipuler. C'est une technique qui peut utiliser des gaz de synthèse générés par des charges d'hydrocarbures ou de biomasse. Cette solution permet en outre la production, sans émission de CO_2, d'hydrogène qui devient lui le combustible ou vecteur d'énergie [Feron 2005] [White 2003].

Dans les installations de production d'énergie, qui représentent à elles seules plus du tiers des émissions mondiales de CO_2, le principe de base de la méthode de séparation consiste à capter le CO_2 des gaz brûlés en sortie d'installation, au lieu de le rejeter dans l'atmosphère, puis de le conditionner en vue de son stockage [Jean 2003]. Ce procédé de séparation en **postcombustion** convient à la génération d'électricité conventionnelle et aux systèmes de

conversion d'énergie. La technologie la plus utilisée aujourd'hui consiste à séparer le CO_2 des effluents gazeux à l'aide des solvants [Bailey 2005].

Le captage de CO_2 en postcombustion a le grand avantage de pouvoir s'appliquer au centrales thermiques et aux cheminées qui sont actuellement en opération, ce qui ne modifie pas la combustion, et favorise sa mise en place [Figueroa 2008]. La séparation peut donc s'appliquer aux centrales thermiques à charbon (à charbon pulvérisé ou à combustion en lit fluidisé) ou aux centrales thermiques à gaz déjà en opération.

Dans les effluents des centrales électriques à combustible fossile, la teneur en CO_2 se situe entre 4% (turbines à gaz) et 14% (charbon pulvérisé), pour une pression totale des effluents proche de la pression atmosphérique [Bailey 2005]. Un désavantage de cette filière est que comme les gaz de cheminée sont proches de la pression atmosphérique et que la pression partielle du CO_2 est faible, on est obligé de manipuler de grands débits de gaz.

C'est ce captage du CO_2 post-combustion que nous avons identifié comme domaine d'application potentiel des particules imprégnées dans un procédé en lit fixe.

Le choix de la méthode de séparation pour un type donné de captage va dépendre de plusieurs facteurs [White 2003] parmi lesquels la pression partielle du CO_2 dans l'effluent, la pureté de CO_2 requise, la sensibilité aux polluants dans le gaz, comme les gaz acides ou les particules, l'investissement et les coûts opératoires du procédé et les impacts environnementaux.

2. Les méthodes industrielles de captage de CO_2

2.1. Absorption

Le choix du procédé de séparation par absorption (physique ou chimique) est dicté en premier lieu par la pression partielle de CO_2 dans le gaz à traiter. Pour une pression partielle en CO_2 supérieure à 500 kPa, les solvants physiques sont les plus économiques. On peut citer le Purisol (N-méthylpyrrolidone), le Rectisol (méthanol) et le Sélexol (ou Genosorb) (diméthylether de polyéthylène glycol), fréquemment utilisés dans les unités de production d'hydrogène par gazéification du charbon. Le CO_2 est ensuite désorbé (et le solvant régénéré) par abaissement de la pression, méthode plus économique que l'augmentation de la température [Jean 2003].

Pour des pressions de CO_2 plus faibles, l'utilisation d'un solvant chimique s'avère nécessaire. À ce jour, les technologies disponibles sur le marché utilisent des solvants à base amine. Le CO_2 étant un gaz acide, la méthode utilise la réaction de neutralisation acide–base avec des solvants basiques, comme la monoéthanolamine (MEA), la diéthanolamine (DEA), le méthyldiéthanolamine (MDEA), au sein desquels on fait circuler les gaz brûlés. La récupération du CO_2 (et la régénération du solvant) nécessite toutefois un apport énergétique important pour dissocier les produits de la réaction avec le CO_2. La consommation d'énergie lors de cette phase de régénération est l'aspect le plus pénalisant sur le plan économique par rapport aux solvants physiques [Jean 2003].

Plusieurs variantes sont envisageables, basées sur le mélange de plusieurs types de solvants, afin d'optimiser la stabilité et les performances de l'ensemble [Bosch 1989] [jean 2003] [Veawab 2001]. Des études récentes montrent qu'il est possible d'obtenir un meilleur

fonctionnement, en couplant ces méthodes avec des techniques de séparation par membranes [Jean 2003].

Un critère important dans le choix du solvant chimique est sa capacité de rétention de CO_2 qui permettrait de travailler avec des débits plus faibles de liquide absorbant. Ces débits et la vitesse de réaction vont déterminer la taille du réacteur et la quantité d'énergie pour la régénération, facteurs majeurs liés au coût d'opération. [Bailey 2005]

Le Tableau A3 - 1 montre les solvants les plus couramment utilisés, principalement pour purifier les gaz naturel et gaz de synthèse mais aussi pour le captage de CO_2 en postcombustion [Bailey 2005].

Tableau A3 - 1 Solvants chimiques utilisés pour le captage de CO_2 [Bailey 2005]

Type de solvant	Exemple
Amines primaires	Monoéthanoleamine (MEA) Diglycolamine (DGA)
Amines secondaires	Diéthanoleamine (DEA) Diisopropanolamine (DIPA)
Amines tertiaires	Méthyldiethanolamine (MDEA) Triethanolamine (TEA)
Solutions de sel alcalin	Carbonate de Potassium

2.1.1. Procédé aux amines.

Le procédé d'absorption aux amines est employé depuis une soixantaine d'années dans l'industrie chimique, c'est donc un procédé très connu pour lequel les mécanismes et les données thermodynamiques sont disponibles [Aaron 2005]. La plupart des centrales thermiques mettant en œuvre un procédé de captage du CO_2 utilisent l'absorption avec de solutions de MEA [White 2003].

La capacité d'absorption dépend de la concentration de l'amine dans la solution et de son équilibre thermodynamique. Si nous parlons des alcanolamines, les amines primaires (MEA, DGA) seront favorisées en termes de vitesse de réaction vis-à-vis des amines secondaires (DEA, DIPA) et des amines tertiaires (MDEA, TEA). Les capacités d'absorption et l'énergie requise pour régénérer les amines primaires seront également plus importantes. Le tableau Tableau A3 - 2 regroupe quelques caractéristiques importantes des liquides absorbants disponibles commercialement. [Bailey 2005]

Tableau A3 - 2 Characteristiques de quelques liquide absorbants couramment utilisés et disponibles commercialement. [Bailey 2005]

Solvant	MEA	DGA	DEA	DIPA	MDEA
Concentration (% masse)	<30	<60	<40	<40	<50
Capacité typique (mole/mole)	0,3	0,35	0,30-0,70	0,45	0,45
Chaleur d'absorption (MJ/kg de CO_2)	2,0	2,0	1,5	1,5	1,3
Vitesse de réaction à 25°C (m3/kmole·s)	7600	4000	1500	400	5

L'effluent gazeux riche en CO_2 percole à travers une colonne contenant une solution de MEA qui absorbe sélectivement le CO_2. Une haute pression et une basse température favorisent l'absorption du CO_2 alors qu'une basse pression et une haute température favorisent la régénération du solvant. La pression peut être modifiée pour améliorer les performances du procédé de séparation. Le coût d'une régénération thermique (spécifiquement pour désorber le CO_2 et régénérer la MEA) représente 70% et 80% des coûts d'opération. [Aaron 2005]

La Figure A3 - 3 représente un procédé typique d'absorption chimique par de la MEA. Les effluents sont refroidis avant d'entrer dans la colonne d'absorption. Puis le liquide riche en CO_2 passe par un échangeur de chaleur pour rejoindre le régénérateur où il sera chauffé pour libérer le CO_2. Le liquide régénéré retourne à la colonne d'absorption pour être réutilisé. Le CO_2 libéré au régénérateur passe par une chambre flash où l'eau et les autres polluants sont éliminés.

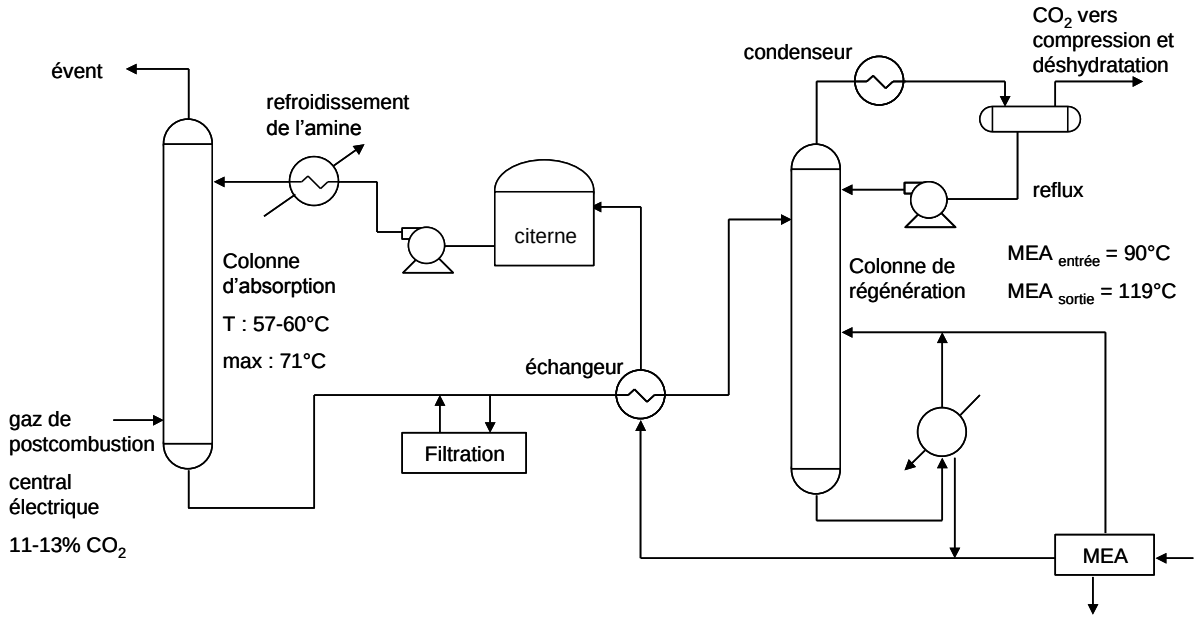


Figure A3 - 3 Schéma du procédé de séparation par absorption aux amines. [Herzog 1991]

L'absorption peut se dérouler à basse température (35-50°C) et à des pressions relativement basses si le solvant est très réactif avec le soluté. Une grande réactivité impose cependant une augmentation de l'énergie de régénération. Si par contre le solvant n'est pas très réactif avec le CO_2 la régénération devient plus simple mais la capacité sera diminuée [Aaron 2005].

2.1.2. Avantages et Inconvénients

Le solvant d'un procédé d'absorption aux amines peut être régénéré et réutilisé plusieurs fois. C'est un procédé bien connu et maîtrisé, et la plupart des procédés d'absorption aux des amines permettent d'atteindre des niveaux de pureté d'environ 95% en CO_2, valeur suffisamment haute pour en envisager le stockage.

Malgré ces avantages, l'absorption aux amines en colonne gaz-liquide a un coût total très élevé, qui inclut la maintenance et le remplacement éventuel du solvant (selon Aaron 40-70/tonne CO_2 en 1999 [Aaron 2005]). La dégradation du solvant arrive presque toujours avant qu'il soit remplacé. La présence de composé soufrés (SOx) cause des pertes de solvant par précipitation de sels.

Parmi d'autres désavantages du procédé nous trouvons une très importante chaleur d'absorption ce qui veut dire que beaucoup d'énergie sera nécessaire pour rompre le complexe de CO_2 formé. La capacité de la MEA pour absorber le CO_2 est également limitée par la réaction (équation 2-18) où deux moles de MEA sont nécessaires pour faire réagir une mole de CO_2.

$$CO_2 + 2R_1R_2NH \underset{k_{-1}}{\overset{k_2}{\leftrightarrow}} R_1R_2NCOO^- + R_1R_2NH_2^+ \qquad \textbf{(2-18)}$$

La concentration de MEA dans la phase aqueuse est limitée à 20% en masse à cause de problèmes de corrosion. On peut arriver jusqu'à 30% en MEA dans certains cas [Herzog 1991]. Cette limitation a un impact important sur le cycle de régénération parce que toute la fraction d'eau doit être évaporée avec une importante quantité d énergie. Un autre désavantage est que pour la MEA dans les colonnes gaz-liquide à garnissage conventionnel le transfert de matière est relativement limitant [White 2003].

2.1.3. Dégradation du solvant et corrosion

La dégradation du solvant soit à cause de la régénération thermique continue, soit à cause de l'oxygène présent dans les effluents gazeux est un inconvénient majeur en captage de CO_2 par absorption en postcombustion. Cette dégradation va également influencer les taux de corrosion. Le moyen le plus couramment utilisé pour l'éviter est l'incorporation d'additifs oxydants (*oxygen scavangers*) pour diminuer les effets de l'oxygène, et d'aditif anticorrosifs. Une partie des installations doit être en inox pour éviter la corrosion. [Bailey 2005]. Les hautes températures (au moins 100°C au-dessus du maximum idéal pour la MEA) associées aux gaz de postcombustion peuvent aussi dégrader le solvant et diminuer la solubilité du CO_2 [Aaron 2005].

L'hydrolyse du carbamate de la MEA ou d'autres alcanolamines primaires et secondaires, pour former du bicarbonate, est difficile à cause de leur stabilité [White 2003]. Par contre les carbamates de quelques amines stériquement sélectives (*sterically hindered amines*) ont une stabilité considérablement moindre permettant au CO_2 de réagir avec pour former des ions bicarbonate. L'équation (2-21) devient la réaction prépondérante. L'avantage dans ce cas est la possibilité de faire réagir une mole de CO_2 avec une mole d'amine.

$$RNH_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow RNH_3^+ + HCO_3^- \qquad \textbf{(2-21)}$$

Cette stabilité moindre du carbamate facilite également la régénération. De nouveaux solvants, surtout des combinaisons d'amines ont été développés et testés ces dernieres années pour améliorer la performance du procédé, en termes de facilité de régénération, résistance à la dégradation, etc. [Chakravarty 1985] [Aaron 2005] [Bailey 2005] [Liao 2002].

Autour de 80% de l'énergie consommée dans l'absorption avec alkanolamines est dépensée dans la régénération [Chakma 1997]. Un facteur très important est que l'eau présente dans la solution doit être évaporée. L'énergie dépensée dépend directement de la quantité d'eau présente dans la solution. Une augmentation de la concentration en amine diminue la quantité d'eau et le débit de recirculation mais augmente les problèmes de corrosion, une valeur limite de 30% en MEA est généralement admise.

La corrosion est très sensible aux paramètres de procédés : l'augmentation de la concentration d'amine, de la quantité d'oxygène et de CO_2 dissous accélèrent le taux de corrosion d'un

système. En outre, les différents types d'amines provoquent divers degrés de corrosion dans le système [Veawab 1999a]. Certaines amines « sterically hindered amines » provoquent une moindre corrosion que des amines tells que la MEA [Veawab 1999b]. Des tests effectués sur des pilotes montrent que les plus grands risques de corrosion se situent à l'entrée de la colonne de régénération, pour les hautes températures et fortes concentrations de CO_2 [Kittel 2008].

La capture du CO_2 par un solvant chimique en post-combustion est actuellement la solution la plus mature sur le plan industriel et la monoéthanoleamine (MEA) est le solvant le plus utilisé ; néanmoins, son coût reste élevé [Jean 2003] [Bailey 2005].

2.2. Adsorption

2.2.1. Procédés d'adsorption modulés en pression et en température

Quand un gaz est adsorbé sur un solide, la régénération se déroule typiquement par la modification soit de la pression soit de la température. Le procédé modulé en pression ou PSA (Pressure Swing Adsorption) consiste à adsorber le gaz à haute pression, puis régénérer le solide en diminuant la pression. Une variante de la PSA est la régénération sous vide VSA (Vacuum Swing Adsorption) [White 2003] [Da Silva 2001] [Cavenati 2006] [Li 2008] [Xiao 2008]

Dans les procédés modulés en température ou TSA (*Temperature Swing Adsorption*) le gaz est adsorbé à basse température, puis le solide est régénéré par l'augmentation de la température. Le cycle de régénération pour un PSA est beaucoup plus rapide (quelques secondes) que le TSA (quelques heures) [White 2003]

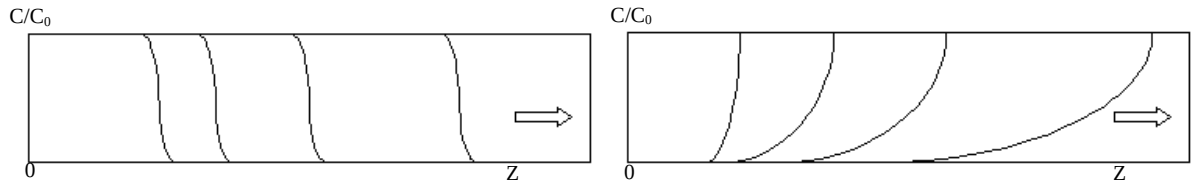
Il existe bien d'autres méthodes que le PSA ou TSA, comme le balayage d'un gaz qui ne contient pas le gaz adsorbé et qui sert à « laver » le lit sans modifier la pression globale ni la température [White 2003] ou les procédés ESA (*Electric Swing Adsorption*) où l'on applique un courant électrique plutôt qu'un changement en pression ou température [Burchell 1997] [Rodrigues 2008].

2.2.2. Fonctionnement des colonnes d'adsorption

Une colonne d'adsorption fonctionne toujours de manière cyclique. Pendant l'étape d'adsorption ou saturation sur lits fixes le mélange gazeux percole à travers la colonne contenant l'adsorbant, vierge ou régénéré. Il existe à tout moment du processus deux zones dans la colonne : une zone amont où l'adsorbant est « saturé » en CO_2 et une zone aval où l'adsorbant est « vierge ». La frontière entre ces deux zones s'appelle front d'adsorption. Ce front peut être compressif ou dispersif (Figure A3 - 4) en dépendant de l'isotherme, pourtant sa forme peut être un peu plus complexe du à l'influence de l'hydrodynamique et de la cinétique de transfert de matière.

Concernant l'étape de désorption ou régénération, l'élution des molécules fixées sur l'adsorbant est faite par balayage d'un gaz, habituellement accompagné d'une augmentation de la température afin de passer sur une isotherme où l'adsorption est plus faible, ou d'une diminution de la pression partielle du CO_2 pour déplacer le point de fonctionnement sur l'isotherme jusqu'à l'état initial de saturation. Contrairement au front d'adsorption et toujours pour une isotherme de type Langmuir, le front de désorption est de type dispersif, chaque concentration ayant sa propre vitesse (Figure A3 - 4b). De la même manière que pour l'étape

d'adsorption l'hydrodynamique et les cinétiques de transfert sont des éléments supplémentaires d'étalement de fronts [Yang 1997].



a) b)

Figure A3 - 4 (a) Front compressif et (b)front dispersif

2.2.3. Traitement de CO_2 par adsorption

Les systèmes classiques de séparation par adsorption autre que le charbon actif, utilisent des lits d'alumine ou zéolites mais il peut s'agir aussi de gel de silice ou de gel d'aluminium, pour lesquels le procédé est considéré comme hybride adsorption-absorption [Kikkinides 1993] [Pellerano 2008] [Xu 2005a]. Ce type de méthode est surtout employé pour la séparation H_2/CO_2 et pour la purification de gaz naturel.

Siriwardane et al. [Siriwardane 2001] ont étudié l'adsorption d'un mélange gazeux CO_2, N_2, O_2 sur du charbon actif et des tamis moléculaires 13X et 4A sur lesquels le CO_2 est adsorbé préférentiellement Les meilleures performances sont obtenues à basse pression pour les zéolithes et à haute pression pour le charbon actif. Dans tous les cas l'adsorption du CO_2 est réversible [White 2003] et ces systèmes peuvent être utilisés pour le captage du CO_2. Siriwardane at al. [Siriwardane 2003] ont également étudié l'adsorption sur des zéolites contenant du Na ou un mélange K/Ca pour le même mélange gazeux à 298 K et 2,1 Mpa. Les trois zéolites présentent une adsorption sélective vis-à-vis du CO_2, la plus performante étant celle ne contenant que du Na.

Les charbons actifs développent des surfaces spécifiques entre 600 et 1200 m2/g, avec des micropores (< 5 nm), mésopores (5nm-100nm) ou macropores > 100nm. Des fibres de charbon actif ayant des surfaces supérieures ont été développées [Judkins 2002] capables d'adsorber une quantité supérieure de CO_2. Un autre type d'adsorbant est un monolithe de macropores, qui a la particularité d'être conducteur d'électricité et peut favoriser les procédés de type ESA (Electric Swing Adsorption). Gomes [Gomes 2002] obtient un maximum de pureté de 99,7% en CO_2 et une récupération de 34% par un procédé PSA avec la zéolite 13X.

A la différence des procédés de séparation devant supporter de forts changements de température ou des procédés d'absorption qui peuvent former des solutions corrosives avec les gaz de postcombustion, l'adsorption physique a l'avantage de ne demander qu'un réacteur capable de supporter de faibles changements de pression. Il y a cependant deux inconvénients majeurs : le premier est qu'un système d'adsorption ne peut pas travailler avec de fortes concentrations de CO_2 et le deuxième concerne la mauvaise sélectivité vis-à-vis du CO_2 [Li 2003].

Dans le cas de gaz contenant de l'humidité il y un inconvénient majeur des adsorbants par rapport à d'autres types de procédé. L'humidité contenue dans le gaz à traiter peut modifier notablement l'efficacité d'un procédé car l'eau peut prendre la place de sites adsorption dans

le solide. La Figure A3 - 5 montre l'effet de l'humidité sur l'adsorption d'un COV sur du charbon actif. On peut remarquer qu'au fur et à mesure que l'humidité relative (*RH*) augmente, le temps de percée est plus petit, c'est-à-dire que la capacité d'adsorption diminue.

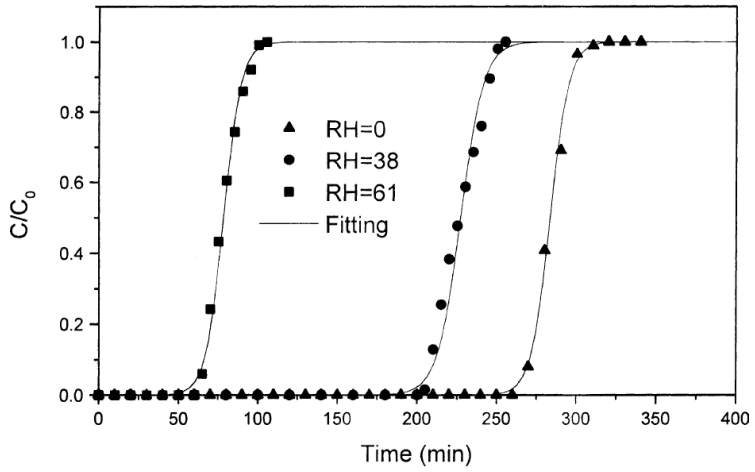


Figure A3 - 5 Influence de l'humidité relative du gaz dans le courbes de percées du benzène dans charbon actif ACF14 à 30°C [Huang 2003]

Si la sélectivité de matériaux peut être améliorée, l'adsorption peut devenir un moyen intéressant de séparation de CO_2. Un défi majeur concernerait un adsorbant sur lequel l'humidité n'ait pas d'effet négatif [Aaron 2005].

2.3. Autres Méthodes de séparation

Avant de faire l'état de l'art concernant les particules poreuses imprégnées ou traitées chimiquement il est important de se pencher sur d'autres méthodes ou procédés de séparation actuellement utilisées ou encore en étude comme les membranes, les sorbants solides ou la distillation cryogénique.

2.3.1. Membranes

En phase gazeuse, les membranes sont traditionnellement utilisées pour récupérer l'hydrogène, séparer l'oxygène de l'azote dans l'air ou encore traiter le gaz naturel mais elles trouvent aussi leurs applications dans la capture et concentration du CO_2 provenant des fumées industrielles [Le Cloirec 2008]. Ces membranes (métalliques ou en céramiques) jouent le rôle de tamis moléculaire pour séparer le CO_2 des autres molécules de taille supérieure. En général, les fumées sont concentrées à pression atmosphérique dans un volume muni d'une membrane de séparation et le CO_2 est récupéré dans le perméat.

Selon Powel et Piao [Powell 2006] l'utilisation des membranes pour le captage de CO_2 en postcombustion est limitée par certains facteurs :

1) Faibles concentrations de CO_2 dans les effluents.

2) Les hautes températures de fumées peuvent abîmer les membranes donc le gaz doit être refroidi en dessous de 100°C.

3) Pour créer une différence de pression dans la membrane on aura besoin de quantités fortes d'énergie ce que va diminuer l'efficacité thermique globale du procédé, surtout pour assurer une pression réduite dans le compartiment aval ou élevée dans le compartiment amont.

4) La membrane doit être résistante à l'environnement chimique « difficile » (particules, SOx, fortes températures) des gaz de postcombustion.

Les procédés avec membranes sont utilisés commercialement pour la séparation de CO_2, du gaz naturel à haute pression et à haute concentration de CO_2. Dans le cas des gaz de postcombustion la basse pression partielle du CO_2 se traduit par une diminution de la force motrice. Le gaz a donc besoin d'être comprimé pour que cette force motrice de la séparation soit suffisante (au moins 10 bar). C'est pourquoi le captage de CO_2 par membranes polymères pourrait consommer plus d'énergie qu'un procédé standard d'absorption gaz liquide. Le pourcentage de CO_2 capté est moindre que pour un procédé d'absorption. Une vraie amélioration du procédé concerne l'augmentation de la sélectivité des membranes [Bailey 2005].

Pourtant la séparation par membranes peut devenir attractive pour de faibles débits de gaz à traiter(moins 5 millions scf/jour) dans l'élimination de CO_2 du gaz naturel où la technique la plus employée est l'absorption par amines qui souffre de plusieurs désavantages (coût d'investissement sont élevés, opération complexe avec supervision permanente, maintenance chère et laborieuse). Environ 17 % du gaz naturel domestique produit doit être traité pour éliminer le CO_2 avant d'être injecté dans le réseau. Pour des débits compris entre 5 et 40 millions scf/jour des contacteurs à membranes en deux étapes sont utilisés pour diminuer les pertes de méthane, mais à ce stade de développement le procédé avec amines reste compétitif et le choix va dépendre des conditions requises. Au dessus de 40 million scf/jour de gaz les membranes sont encore trop chères, pour substituer l'absorption aux amines. Pourtant, si l'encombrement est un critère majeur comme dans le cas de plates-formes *offshore* les contacteurs à membranes peuvent devenir intéressants [Baker 2002].

Le principal avantage des membranes réside dans la simplicité des procédés. Les équipements nécessaires pour la séparation avec membranes et la maintenance sont beaucoup plus légers que pour l'absorption avec solvant ou la distillation cryogénique [Aaron 2003]. Le gaz doit certes être comprimé mais en général à un niveau moindre que celui requis par un procédé PSA. Malgré ces avantages, Baker, dans sa revue sur la séparation par membranes [Baker 2002], considère que les systèmes à membranes ne sont pas encore compétitifs dû principalement à leur basse sélectivité, et aux faibles débits traités. Un des principaux leviers concernant les membranes polymères existantes réside dans le compromis sélectivité/perméabilité vis-à-vis du CO_2 [Aaron 2003].

La séparation par membranes a été identifiée comme une technique hybride prometteuse si elle est employée conjointement avec un procédé d'absorption gaz/liquide aux amines. Feron et al. [Feron 1997] proposent une application où le CO_2 est mis en contact avec une membrane poreuse hydrophobe qui diminue considérablement la taille des installations de séparation.

2.3.2. Sorbants solides

Le CO_2 est un gaz acide qui peut réagir avec une base solide qui le neutralise. De cette façon le CO_2 peut être absorbé par un solide par une réaction hétérogène à sa surface pour produire un nouveau composé. La réaction acido-basique mise en jeu est la même que pour la

séparation avec solvants (amines, NH_3, K_2CO_3, etc.) mais est appliquée à des solides comme les métaux alcalins ou composés alcalins [White 2003] Un carbonate de métal alcalin peut ainsi former un bicarbonate de métal alcalin :

$$X_2CO_3 + CO_2 + H_2O \leftrightarrow 2XHCO_3 \quad \textbf{(4-1)}$$

(X = Li, Na, K, etc.)

De la même manière un oxyde de métal alcalin peut réagir avec le CO_2 pour former un carbonate selon :

$$XO + CO_2 \leftrightarrow XCO_3$$

(X = Mg, Ca, etc.)

D'autres réactions sont possibles, mais il faut s'assurer que leur cinétique est assez rapide pour pouvoir l'appliquer à l'absorption de CO_2.

Un facteur important qui doit être pris en compte concerne la manipulation du solide, car s'il est régénérable et doit être employé en plusieurs cycles, le solide risque de subir de l'attrition physique (à cause de friction lors de leur manipulation) ou chimique (du au changement de volume causé par la réaction). Pour diminuer l'attrition, les composés actifs peuvent être déposés dans une matrice solide résistante. D'autres solides comme la pierre à chaux ou les silicate de lithium ont été testés surtout pour leur application au traitement de gaz CO_2/H_2 [White 2003] [Abanades 2004] [Yang 2008].

2.3.3. Distillation cryogénique

La distillation est un procédé intéressant pour des effluents composés de N_2 et CO_2, le gaz circule à le gaz à travers une chambre cryogénique dans laquelle le CO_2 est liquéfié alors que l'azote reste gazeux [White 2003] [Aaron 2005]. Le diagramme de phase pour le CO_2 (Figure A3 - 6) montre les valeurs de pression et température pour liquéfier ou solidifier le CO_2.

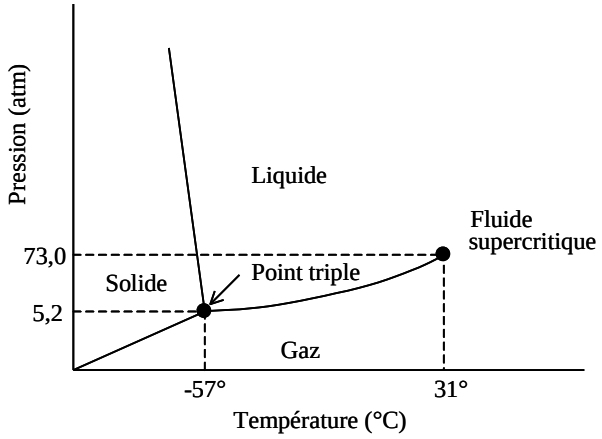


Figure A3 - 6 Diagramme de phase du CO_2 [White 2003]

Un des avantages de la distillation cryogénique est que son produit a la forme liquide et il est directement prêt pour être transporté par des « pipeline » ou citernes pour son stockage. Un autre avantage est la très haute pureté du produit (environ 99,95%). Pourtant ce procédé est extrêmement consommateur d'énergie car les températures doivent être maintenues très

basses (normalement avec de l'azote liquide). Il doit être de plus utilisé avec un autre procédé de purification pour éliminer tous les polluants car leur présence (NOx, SOx, H_2O et O_2) n'est pas tolérée [Aaron 2005]. La distillation cryogénique est ainsi mieux adaptée aux gaz à haute pression ou à des mélanges gazeux très concentrés en CO_2. Quelques études concluent que la distillation cryogénique n'est pas attractive pour le captage de CO_2 de centrales électriques [White 2003].

2.3.4. Particules greffées ou traitées chimiquement à la surface pour le captage de CO_2

Si on utilise un support solide pour fixer des composés chimiques qui réagiront avec le gaz traité, il y a en général deux voies possibles abordées dans la littérature. Le premier consiste à modifier la surface du support solide pour y greffer un site réactif. Le second, plus simple, celui qui est décrit dans la partie principale de ce travail de thèse, consiste à imprégner le liquide réactif dans les particules poreuses. Dans les deux cas les particules poreuses seront utilisées dans des procédés à lit fixe.

Le traitement chimique des surfaces d'un solide a souvent été utilisé pour améliorer la capacité d'adsorption des adsorbants classiques. On trouve par exemple dans la littérature, de nombreux cas de charbon actifs qui ont été modifiés pour ajouter de fonctions azotées (C-N ou C=N) [Przepiórski 2004] [Arenillas 2005a] [Drage 2007] ou des fonctions amines [Pevida 2008] à la structure de l'adsorbant pour améliorer sa capacité et sa sélectivité vis-à-vis du CO_2. Comme Drage *et al.* l'expliquent, la capacité de rétention de CO_2 est un hybride entre l'adsorption physique normal au charbon actif et la chimisorption, et peut être complètement réversible.

L'addition de fonctions amine a également été appliquée pour des matériaux poreux autres que le charbon actif. Zinnen et al. [Zinnen 1988] utilisent des tamis moléculaires traités par de la diéthanolamine (DEA). De la même manière Huang et al. [Huang 2003] modifient la surface d'un tamis moléculaire MCM-48 et du gel de silice (xerogel) pour qu'elle soit riche en amines. Les résultats obtenus montrent une bonne sélectivité vis-à-vis de gaz acides (CO_2 et H_2S) mais aussi que la présence d'eau dans le gaz augmente considérablement la quantité de CO_2 adsorbé.

Leal et al. [Leal 1992] utilisent du gel de silice pour y greffer des amines à sa surface qu'ils utilisent dans un procédé TSA (100°C). La capacité de l'adsorbant est de 10 STP cm^3 de CO_2 par gramme. Ils remarquent l'effet de l'eau sur le carbamate de surface qui devient bicarbonate en sa présence et qui double la capacité d'adsorption pour un gaz humide par rapport à un gaz sec [Leal 1995]. Plus récemment Gray et al. [Gray 2004, 2005] greffent des amines sur une silice mésoporeuse SBA-15 pour une application à la capture de CO_2 avec des gaz humides. Ils comparent ces adsorbants à d'autres sorbants déjà utilisés dans des espaces confinés (sous-marins, navette spatiale). Zheng et al. [Zheng 2005] ont travaillé avec de la silice mesoporeuse SBA-15 modifiée avec une monocouche de *N*-[3-(trimethoxysilyl) propyl] ethylènediamine, dans un procédé TSA (110°C) ; la capacité de l'adsorbant est de 20mg de CO_2 par gramme et elle n'est pas influencée par l'humidité du gaz.

Kimura et al. [Kimura 2005] ont développé des particules pour le captage de CO_2 à haute température et haute concentration de CO_2, fabriquée avec du silicate de lithium et des additifs pour accélérer la sorption du CO_2. A haute température et après la réaction avec le silicate de lithium, une couche de liquide de carbonate de lithium apparaît à la surface des particules formant des ponts liquide entre les particules ce qui gêne fortement l'écoulement de

gaz dans le lit fixe (forte perte de charge, chemin préférentiels). Pour résoudre ce problème Kimura *et al.* enrobent leur amas de particules primaires de silicate de lithium avec des particules d'alumine. De cette manière lors des cycles d'absorption/désorption, le liquide reste à l'intérieur de l'amas. Cette démarche nous rapproche des particules contenant du liquide à l'intérieur de leurs pores dans lequel s'absorbe le CO_2 qui, comme nous verrons à continuation, peuvent être fabriquées par simple imprégnation d'un solide poreux.

A partir de la séparation par absorption avec une solution de carbonate de potassium (K_2CO_3) Hoffman *et al*. ont exploré la faisabilité d'ajouter du K_2CO_3 dans une matrice d'alumine par imprégnation. La température d'absorption se situe entre 333 et 373 K et la désorption a été effectuée à 423 K ; ils remarquent que la cinétique d'absorption est relativement lente [Hoffman 2000]. Fauth et al. [Fauth 2003] ont fait des expériences similaires en imprégnant des composés de calcium (CaO, CaCO3).

Le type de solide utilisé comme support peut être très varié, par exemple Lee et Kim [Lee 2007] ont utilisé du charbon actif, TiO_2, Al_2O_3, MgO, CaO, et SiO_2 imprégné de K_2CO_3 pour l'absorption de CO_2 avec des gaz secs ou humides. Une étape de séchage complet des particules imprégnées est réalisée pour obtenir un absorbant sec destiné à l'utilisation en lit fixe. Des expériences similaires (solution de K_2CO_3 dans de la silice) ont été réalisées dans notre laboratoire pour des gaz humides. Nous avons rencontré le problème de l'agglomération des particules dans la colonne, qui est due à la dissolution du sel avec l'humidité et son ultérieur séchage en phase de désorption. Ces agglomérations créent de bouchons dans la colonne qui empêchent son bon fonctionnement.

2.4. Classement des méthodes par rapport à leurs potentiels

Aaron et Tsouris [Aaron 2005], dans leur revue des méthodes actuellement disponibles pour le captage de CO_2, font un classement des méthodes qu'ils considèrent les plus prometteuses. Ils proposent tout d'abord les membranes, car la pression idéale d'opération (pression atmosphérique) et les températures d'opération sont facilement obtenues. Les caractéristiques du procédé font que la demande énergétique est relativement faible. Les modules à membranes sont relativement petits et devraient être facilement installés dans des centrales en opération. Le principal problème est que les membranes existantes ne peuvent fonctionner à très haute température.

Viennent ensuite les procédés d'absorption car les conditions optimales de séparation sont facilement remplies ce qui fait que le coût énergétique reste acceptable. Le fait d'être un procédé très connu et employé reste un avantage. La recherche doit cependant se poursuivre pour trouver des solvants plus résistants à la dégradation et moins corrosifs, mais aussi plus facilement régénérables.

Le procédé d'adsorption arrive en troisième position. La recherche dans ce domaine s'oriente actuellement vers de nouveaux adsorbants avec des sélectivités plus importantes vis-à-vis du CO_2.

Finalement, Aaron et Tsouris considèrent que les nouvelles méthodes qui ont été proposées ces dernières années ne peuvent pas être classées car la plupart restent encore en phase d'expérimentation. C'est précisément à une méthode de ce type à laquelle on s'est intéressé dans ce travail : des particules imprégnées avec un liquide absorbant.

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Madame Raffaella OCONE, Professeur, Heriot-Watt University, Edinburgh, UK

Monsieur Francis MEUNIER, Professeur, Ecole d'Ingénieur du CNAM, Paris

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur MADARIAGA CALLES Luis Fernando

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Particules imprégnées : mise en œuvre et application aux procédés de séparation de mélanges gazeux en lit fixe"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **« Génie des procédés et des produits»**

Fait à Vandoeuvre, le 23 juin 2009
Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT



TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55

Particules Imprégnées : mise en œuvre et application aux procédés de séparation de mélanges gazeux en lit fixe

Résumé

Ce travail de thèse repose sur l'étude d'un objet original : des particules solides poreuses imprégnées de liquide non volatil. L'objectif principal de cette thèse est de démontrer le potentiel d'un tel système pour des applications innovantes dans le domaine du traitement de gaz en lit fixe en particulier. Le premier axe de recherche de notre travail concerne l'étude détaillée des processus d'imprégnation de particules de silice par un liquide. Une partie importante du travail est dédiée à la caractérisation des particules imprégnées par une méthode innovante basée sur la rhéologie des poudres très sensible aux changements de surface qui permet de décrire de façon précise l'état d'une particule imprégnée et de comprendre la dynamique du processus d'imprégnation. Une évolution en trois étapes est proposée : adsorption du polymère, infiltration dans les pores et enrobage de la particule. Une seconde partie concerne une étude des propriétés thermodynamiques de plusieurs systèmes liquide – gaz pour identifier le type d'application et le type de composés pour lesquels ce système pourrait s'avérer intéressant. Le système N_2-CO_2 avec une amine polymère a été choisi pour l'étude expérimentale. Dans la dernière partie, un modèle du procédé est présenté pour simuler les performances de nos particules imprégnées en lit fixe. Ce modèle est validé avec nos résultats expérimentaux. L'objectif de ces simulations est d'identifier les conditions opératoires optimales des différents cycles d'absorption-désorption pour lesquelles les pourcentages de récupération et de concentration du CO_2, pour notre application expérimentale, sont maximaux.

Mots clés : Particules imprégnées, rhéologie de poudres, CO_2, lit fixe, traitement de gaz.

Impregnated particles: preparation and use in gas separation process in fixed bed.

Abstract

This work is about an original object: porous particles impregnated with a non volatile liquid. The aim of this work is to show the potential of such a system for applications in the area of gas treatment on fixed beds. The first part of our work is dedicated to the impregnation process and the characterization of such particles by an innovative technique based on powder rheology. This technique is very sensitive to changes on the surface of the particles and helps to understand the impregnation process. Three stages of impregnation are proposed: adsorption of the polymer, filling of the pores and coating of the outer surface. The second part is focused on a thermodynamic study of the properties of some gas-absorbent systems in order to identify the systems for which the retention capacity would be important. The absorbents are compared to activated carbon. A system N_2-CO_2 with a polymer amine was selected to impregnate the particles and carry out the experimental tests. A model of the process is presented in order to simulate and anticipate the performance of the particles for different operating conditions. The goal of this simulation is to identify the optimal conditions for the absorption-desorption cycles in which the values of recuperation and concentration of CO_2 would be maximal.

Keywords: Impregnated particles, powder rheology, CO_2, fixed bed, gas treatment.