

1 Chapitre 1 : Introduction

1.1 Problématique du CO₂

La pollution atmosphérique est l'un des problèmes environnementaux actuels les plus importants. Les gaz à effet de serre (GES) sont l'un des facteurs qui causent le réchauffement climatique et le dioxyde de carbone (CO₂) est l'un des GES les plus émis dans l'atmosphère. La concentration atmosphérique de CO₂ était de 280 ppm avant la révolution industrielle et elle devrait atteindre 570 ppm à la fin du siècle.^[1]

Pour réduire les émissions de CO₂, plusieurs stratégies ont été mise en place^[2; 3] :

- La réduction de la consommation énergétique : améliorer l'efficacité énergétique en augmentant le rendement et les performances énergétiques des moyens de transport, des procédés industriels, des appareils et des machines;
- L'utilisation des sources d'énergie à faibles teneurs en carbone comme l'hydrogène;
- L'utilisation des énergies renouvelables comme l'énergie hydraulique, l'énergie solaire, l'énergie éolienne, l'énergie nucléaire et la biomasse comme biocarburants;
- La diminution de la quantité des déchets et l'utilisation des produits recyclés;
- La capture et le stockage du CO₂ : les sources fixes et concentrées comme les centrales thermiques, cimenteries et raffineries sont des sources majeures d'émission du CO₂. Dans ce concept, le CO₂ est capturé pour être ensuite transporté et stocké.

Parmi ces options, la capture du CO₂ des installations industrielles de grande taille constitue une approche très prometteuse pour minimiser l'effet néfaste sur l'atmosphère de ces émissions fortement polluantes. Beaucoup de technique de séparation et de capture du CO₂ ont été développées. Parmi ces techniques, on trouve l'adsorption, l'absorption, la cryogénie, les membranes, les gaz hydrates et la combustion en boucle chimique.^[4; 5] Une fois le CO₂ capturé, il est soit utilisé dans différents procédés, soit transporté vers des sites de stockage appropriés. Le transport se fait par pipeline ou sous forme liquide par des bateaux, des camions et des wagons citernes. Plusieurs emplacements sont disponibles pour

le stockage par l'injection comme les gisements de pétrole et de gaz naturel épuisés, les aquifères salins profonds et les veines de charbon non exploitées.^[3] Néanmoins, la séquestration peut engendrer beaucoup de problèmes techniques et environnementaux comme la contamination des eaux souterraines occasionnée par les fuites.^[2; 6]

Une alternative à la séquestration est l'utilisation du CO₂. L'utilisation peut être directe comme dans l'industrie agroalimentaire, l'industrie pharmaceutique, les extincteurs, l'industrie de l'acier, comme agent propulseur ou dans divers processus comme le traitement de l'eau, l'emballage et la décaféination.^[7] L'autre possibilité d'utilisation est la valorisation du CO₂ par transformation en produits chimiques à haute valeur ajoutée.

1.2 Valorisation du CO₂

À part l'avantage environnemental lié à la réduction des émissions du CO₂, sa valorisation en produits à haute valeur ajoutée présente un important avantage économique. Plusieurs applications sont largement utilisées comme la synthèse de l'urée, la synthèse de l'acide salicylique et la synthèse des polycarbonates.^[2]

Le reformage du méthane (CH₄) est une autre application qui vise à produire le gaz de synthèse (CO/H₂) qui pourrait être converti en produits chimiques ou en carburants propres. Le reformage à sec consiste à faire réagir le CO₂ avec du méthane à sec (Réaction 1).^[8] Toutefois, la réaction RWGS (Reverse Water Gas Shift, « réaction du gaz à l'eau inversée ») (Réaction 2) a lieu simultanément ce qui augmente la conversion du CO₂ et diminue la conversion du CH₄.^[3]



Le reformage à la vapeur permet d'ajouter la Réaction 3 ce qui permet d'augmenter la conversion du méthane.



Toutefois, l'hydrogénation du CO₂ pour produire des produits oxygénés et des hydrocarbures est le domaine de conversion le plus étudié. La réaction RWGS (Réaction 2) est une réaction clé qui se produit simultanément dans les réactions de synthèse des produits issus l'hydrogénation catalytique du dioxyde de carbone. Parmi les produits issus de l'hydrogénation catalytique du CO₂ on trouve le méthanol ^[2], l'éthanol ^[9] et le diméthyléther (DME) ^[10] selon les réactions 4, 5 et 6 respectivement.



Toutefois, la grande quantité d'eau produite en sous-produit, dans toutes ces réactions, limite la conversion du CO₂ et bloque les sites actifs du catalyseur. La combinaison entre l'état d'équilibre de ces réactions et l'élimination de l'eau in-situ permet le déplacement de l'équilibre de ces réactions vers la droite selon le principe de Le Chatelier, en augmentant ainsi la conversion du CO₂, le rendement et la sélectivité.^[11]

La synthèse des hydrocarbures par le procédé Fischer-Tropsch (FT)^[12] (Réaction 7) se fait par la conversion du gaz de synthèse. De nouvelles études ont proposé l'incorporation du CO₂ comme réactif en utilisant le CO comme intermédiaire. La conversion du CO₂ en CO se fait en favorisant la réaction RWGS (Réaction 2) par élimination de l'eau.^[13]



1.3 Élimination de l'eau in-situ

L'élimination sélective d'un composé d'un milieu réactionnel au fur et à mesure qu'il soit produit (in-situ) nécessite le couplage des systèmes réactionnels avec des formes de séparation in-situ. Ces configurations hybrides, basées sur le principe de Le Châtelier, permettent ^[11; 14]:

- L'augmentation de la conversion du réactif ;

- L'amélioration de la sélectivité du produit ;
- L'établissement d'un meilleur état d'équilibre;
- La diminution de la température de réaction ;
- La diminution des opérations de purification et les coûts des procédés.

Généralement, les procédés de séparation in-situ sont soit des techniques membranaires ou des procédés d'adsorption.^[11]

1.3.1 Séparation par membrane

Les membranes constituent des barrières sélectives pour certaines molécules. Ceci permet l'élimination exclusive d'un produit indésirable ou la séparation des composés présents dans le même milieu réactionnel. Les avantages des systèmes de séparation par membranes ont été démontrés à travers un grand nombre d'études^[11] concernant, entre autres, la synthèse Fischer-Tropsch, la déshydrogénation de l'éthane, du cyclohexane et de l'éthylbenzène, l'hydrogénation de l'acétylène, la production du monoxyde de carbone par la réaction RWGS, le reformage à la vapeur du méthane et la réaction de synthèse de diméthyléther.

Différents problèmes techniques peuvent accompagner l'utilisation des membranes comme le colmatage, la stabilité thermique et mécanique et la dilution causée par les gaz de balayage.

1.3.2 Séparation par les adsorbants

Les systèmes combinant les réactions chimiques avec l'adsorption in-situ consistent en l'utilisation d'un adsorbant sélectif directement mélangé avec le(s) catalyseur(s). Ce procédé est nommé « Sorption-Enhanced Reaction Process » (SERP). Il présente l'inconvénient de la discontinuité car il faut régénérer l'adsorbant quand il atteint sa capacité limite d'adsorption.^[11] Très peu d'études se sont intéressées à l'application de ce procédé à l'élimination in-situ de l'eau, la plupart étant dirigées vers l'adsorption sélective du CO₂ pour la production de l'hydrogène par reformage à la vapeur (par ex., à partir du méthane ou du glycérol).^[15-17] Parmi les études qui ont appliqué le procédé SERP à l'adsorption de l'eau, Carvill et al.^[14] ont étudié la production du monoxyde de carbone par

la RWGS en utilisant comme adsorbant la zéolithe 4A et ont démontré que cela permet d'avoir une conversion du CO_2 de 36% à 250 °C qui ne pouvait être atteint qu'à 565 °C. Dans ce cas, le procédé SERP permet d'avoir le même taux de conversion à une température beaucoup plus basse. Bayat et al.^[18] ont investigué la synthèse FT avec l'élimination de l'eau in-situ par la zéolithe 4A en vue d'augmenter le taux de conversion. Leur modélisation démontre qu'en éliminant l'eau, le rendement en hydrocarbures augmente de 6 à 9% et le taux du CO_2 diminue de 40 à 20%. Le rendement en eau diminue aussi de 23% à moins de 1%. Ils concluent que le procédé SERP est une idée intéressante pour une application dans la synthèse des hydrocarbures par le Procédé FT. Iliuta et al.^[11] ont étudié par simulation la production du DME dans un réacteur à lit fixe avec et sans élimination de l'eau in-situ par adsorption par la zéolithe 4A. Les résultats obtenus démontrent que l'élimination de l'eau par adsorption permet de déplacer la RWGS et ainsi améliorer la conversion du CO_2 en méthanol et améliorer la productivité et la sélectivité du DME. Les maximums de l'amélioration de la conversion du CO_2 (300%) et de la sélectivité en DME (20,6%) ont été observés à un ratio de $\text{H}_2/\text{CO}_x = 1$. Les maximums de l'amélioration du rendement en méthanol (240%) et en DME (310%) ont été observés à un ratio de $\text{H}_2/\text{CO}_x = 2$. Ces résultats démontrent que l'utilisation potentielle du CO_2 au lieu du CO pour la synthèse du DME peut être intéressante industriellement en éliminant l'eau in-situ par adsorption.

Plusieurs éléments sont à prendre en considération pour le choix de l'adsorbant. L'adsorption de l'eau, qui est un processus physique, est favorisée à basses températures. Par contre, les réactions mentionnées auparavant pour l'hydrogénation catalytique du CO_2 se produisent toutes à des températures autour de 250 °C. L'adsorbant doit alors avoir une bonne capacité d'adsorption et une bonne sélectivité à cette température. La cinétique d'adsorption est aussi un paramètre très important parce que l'eau doit être adsorbée aussi rapidement qu'elle est produite. La stabilité structurale des adsorbants pendant les étapes d'adsorption/désorption et leur capacité d'adsorption cyclique doivent également être considérées.

Le présent travail concerne l'investigation des différents adsorbants de l'eau en vue de l'application du procédé SERP pour l'hydrogénation catalytique du CO_2 .

1.4 Matériaux hydrophiles

1.4.1 Définition

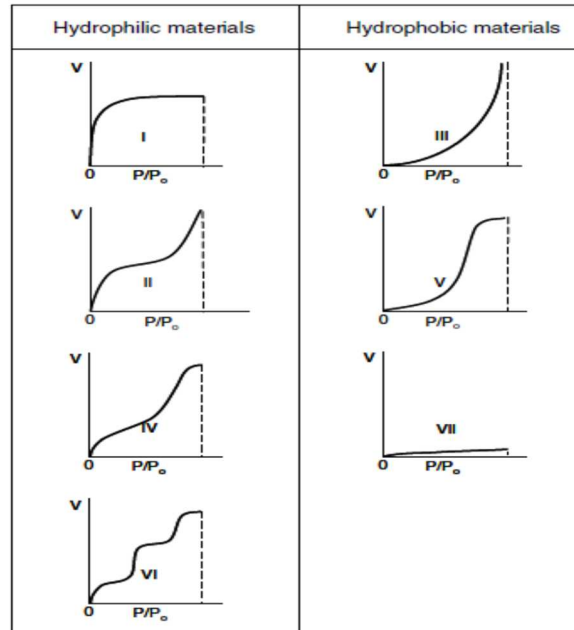


Figure 1.1. Classification des isothermes d'adsorption d'eau selon l'IUPAC^[19]

Le caractère hydrophile est quantitativement et qualitativement classé selon l'IUPAC sur la base du type de l'isotherme d'adsorption (Figure 1.1). Il existe sept types d'isothermes :

- L'isotherme de type I :

Caractérise un matériau à haute capacité d'adsorption d'eau et une saturation très rapide même à une basse pression partielle. Ce matériau est considéré avoir une grande affinité pour l'eau même à faibles pressions partielles.

- Les isothermes de type II, IV et VI:

Les matériaux présentent une forte adsorption d'eau à une pression partielle basse à modérée. Les matériaux ayant l'isotherme de type VI sont considérés hydrophiles et présente une adsorption par étapes.

- Les isothermes de types III et V :

Caractérisent des matériaux hydrophobes ou faiblement hydrophiles à une pression partielle basse à modérée et une adsorption soudainement élevée de l'eau aux pressions partielles élevées.

- L'isotherme de type VII :

Est attribuée aux adsorbants fortement hydrophobes. Ces matériaux possèdent une faible adsorption d'eau pour toutes pressions partielles.

1.4.2 Critères de sélection

Le matériau choisit doit obéir à certains critères afin de répondre aux attentes. Les critères les plus importants sont :

- **Température**

La température d'opération est aux alentours de 250 °C. À cette température, le matériau doit pouvoir adsorber l'eau produite dans le milieu réactionnel.

- **Vitesse d'adsorption**

L'eau doit être éliminée aussi vite qu'elle est produite. L'adsorption doit être caractérisée par un isotherme de type I. Une adsorption lente peut diminuer le taux de conversion.

- **Sélectivité**

Le matériau doit montrer une affinité seulement pour l'eau afin de déplacer l'équilibre dans le sens voulu. Une adsorption compétitive entre l'eau et d'autres composés présents dans le milieu réactionnel diminuerait l'efficacité du procédé SERP qui se base sur l'élimination exclusive de l'eau.

- **Capacité cyclique d'adsorption/désorption**

Dans le procédé SERP, l'adsorbant est mélangé avec le catalyseur. L'une des contraintes de cette approche est la nécessité de l'adsorbant à être régénéré plusieurs fois et de revenir à son état initial après régénération. Une stabilité importante pendant plusieurs cycles d'adsorption/désorption est donc requise pour éviter l'augmentation des coûts (perte de catalyseur et d'adsorbant).

- **Neutralité**

Le matériau est utilisé seulement à des fins d'adsorption. Il ne doit pas être doté d'une capacité catalytique et de sites actifs, sinon l'eau produite ne sera pas adsorbée.

- **Coût et disponibilité**

Le coût du matériau ne doit pas être élevé et il doit être facilement trouvable pour les besoins d'approvisionnement.

1.4.3 Comparaison des matériaux hydrophiles

Beaucoup de matériaux ont été utilisés pour l'adsorption de l'eau. Cependant le choix du matériau dépend de l'application ou du procédé dans lequel il sera utilisé. La discussion des caractéristiques des matériaux les plus utilisés sera présentée dans ce qui suit.

Sels hygroscopiques et hydroxydes alcalins

Les sels hygroscopiques comme LiBr, CaCl₂, Ca(NO₃)₂, MgSO₄ et MgCl₂ sont utilisés pour contrôler l'humidité par adsorption. LiBr, CaCl₂ et MgSO₄ ont une capacité d'adsorption qui dépasse 0,9 g/g même à une faible humidité relative de 30 %.^[20] Le problème souvent rencontré avec ces sels est la dissolution dans des conditions très humides et la tendance à l'agglomération ce qui limite généralement leur utilisation.^[19] Ils sont aussi instables et se décomposent à hautes températures comme pour le MgCl₂ qui libère du HCl au-delà de 190 °C^[21]. Le Ca(NO₃)₂ se décompose et produit de l'oxygène et des nitrites cancérigènes à 132 °C^[22] alors que le CaCl₂ ne doit pas être régénéré à des températures supérieures à 50 °C.^[23]

Les hydroxydes alcalins comme le NaOH, KOH et CsOH ont été utilisés comme alternatifs aux sels hygroscopiques mais leur application montre beaucoup de limites parce qu'ils sont partiellement ou totalement solubles s'ils sont exposés à une humidité élevée, posant aussi des problèmes de corrosion surtout à hautes températures.^[19]

Charbon actif

Le charbon actif (CA) est largement utilisé comme adsorbant grâce à sa grande porosité et sa grande surface spécifique (300–4000 m²/g).^[22] L'eau est adsorbée en créant des liaisons hydrogènes avec la surface du CA et la quantité d'eau adsorbée dépend en grande partie du nombre de groupes fonctionnels oxygénés à la surface. Toutefois, une partie des groupes fonctionnels est décomposée à hautes températures, ce qui réduit le caractère hydrophile du charbon actif.^[22] L'isotherme d'adsorption de l'eau sur le CA est de type V ce qui fait que le CA a une bonne capacité d'adsorption de l'eau à hautes pressions partielles (ex. 0,38 à 0,67 g/g à 30 °C).^[24] L'imprégnation du CA avec les sels hygroscopiques améliore sa capacité d'adsorption de l'eau surtout à basses pressions partielles d'eau. Spiridon et al.^[25] ont remarqué que l'augmentation du taux de CaCl₂ dans le matériau composite CA/CaCl₂

augmente la capacité d'adsorption : avec 15% de CaCl_2 , la capacité d'adsorption de l'eau est de 0,15 g/g alors qu'avec 30% de CaCl_2 , elle est de 0,20 g/g. À basses pressions partielles d'eau de 0,1 à 0,3 kPa et à 25 °C, le CaCl_2 augmente la capacité d'adsorption de l'eau du CA de 0,04 à 0,52 g/g lorsqu'il est ajouté à 70 %.^[26] Le CA traité par Na_2SiO_3 (10 %) et imprégné avec CaCl_2 (43 %) a une capacité d'adsorption de l'eau à 0,85 g/g à 25 °C et à une humidité relative de 80%.^[27]

En général la température de régénération du CA est de 110 °C. Dans le cas de ces composés, elle peut aller jusqu'à 150 °C comme pour le cas du CA/ CaCl_2 pour lequel l'eau commence à se désorber à partir de 100 °C et à 200 °C l'eau est totalement désorbée et la matrice du CA commence à s'oxyder.^[22] Pour le cas de CA/ CaCl_2 / Na_2SiO_3 , la température de régénération doit être inférieure à 100 °C (à 55 °C, 80 % de l'eau est désorbée).

Gel de silice

Le gel de silice est l'un des adsorbants pour l'eau les plus étudiés grâce à son caractère hydrophile et sa grande affinité à l'eau même aux faibles humidités. Les molécules d'eau sont adsorbées sur la surface de la silice par la formation des liaisons hydrogènes avec les groupes silanol Si-OH .^[19] La capacité d'adsorption de l'eau du gel de silice est de 0,4 à 0,45 g/g à 25 °C à haute pression partielle de l'eau. Par contre, les températures de régénération du gel de silice restent relativement basses pour un maximum de 150 °C.^[19] Lorsque la température dépasse 200 °C, les groupes silanol se détachent de la surface de la silice.^[22]

L'imprégnation des gels de silice par les sels hygroscopiques est un moyen simple et efficace pour améliorer leur capacité d'adsorption de l'eau. Le gel de silice/ CaCl_2 peut atteindre une capacité d'adsorption de l'eau de 1,06 g/g à 30 °C mais cette capacité diminue à 0,23 g/g à 70 °C.^[28] Le gel de silice/ LiBr peut avoir une capacité d'adsorption de l'eau de 0,80 g/g à 25 °C.^[19] Le gel de silice/ LiCl , à une humidité relative de 80% et à 30 °C, a une capacité d'adsorption de l'eau de 0,70 g/g.^[22] Par contre, l'imprégnation diminue leurs températures de régénération comme pour le cas des gels de silice imprégnés par le CaCl_2 pour lesquels la température de régénération diminue jusqu'à 90 °C, pouvant même descendre jusqu'à 75 °C pour la silice modifiée par le nitrate de calcium.^[24]

Argile

Les argiles sont des minéraux composés par des silicates et des aluminosilicates. Les argiles sont constituées par des couches parallèles formées par des tétraèdres de silicate (SiO_4) et des octaèdres d'aluminate (AlO_6). La charge négative distribuée sur les oxygènes de la structure est neutralisée par des cations qui s'insèrent entre les couches. Pendant l'adsorption de l'eau et des solvants polaires, l'argile gonfle jusqu'au point où il n'y a plus d'interaction entre les couches.^[19] Après la déshydratation à 120 °C, les argiles sont restaurées dans leur état original. Toutefois, la déshydratation à des températures élevées peut provoquer l'effondrement irréversible de la structure et la perte de leur capacité d'adsorption.^[19] Ainsi, ces matériaux sont moins attractifs dans les applications d'adsorption d'eau. Ils sont plus appropriés pour une étape d'adsorption unique tel que dans le domaine cosmétique.^[19]

Polymères adsorbants

Un polymère est un matériau composé par une répétition de plusieurs monomères qui peuvent être de la même nature ou de nature différente. Ils peuvent être naturels ou issus de la synthèse chimique. Ils ont été largement étudiés comme adsorbants pour l'eau grâce à leur capacité d'adsorber jusqu'à 80% de leur poids et grâce à leur flexibilité à être modifié pour atteindre les isothermes d'adsorption désirés selon l'application demandée.^[24] Parmi eux, on trouve les MOFs (Metal-organic frameworks ou Matériaux à réseaux métallo-organiques) et les polyelectrolytes.

Les MOFs sont des polymères de coordination poreux constitués d'ions métalliques liés par des ligands organiques. L'architecture de ces matériaux offre une grande surface spécifique, un grand volume des pores et une grande variabilité de propriétés physico-chimiques du fait de leur composition facilement modifiable.^[24] Les MOFs de type MIL sont les plus étudiés pour l'adsorption de l'eau. Leur capacité d'adsorption peut atteindre 1,43 g/g à 25 °C et à haute pression partielle de l'eau mais l'adsorption commence à partir d'une humidité relative supérieure à 35% ce qui limite leur utilisation à faibles humidités.^[29] En plus, cette grande capacité diminue considérablement en augmentant la température. Dans le cas du MIL-101(Cr) et du MIL-100(Fe), la capacité d'adsorption de l'eau a

diminué de 1,50 g/g et 0,84 g/g respectivement à moins de 0,2 g/g en augmentant la température de 30 °C à 60 °C.^[30] Les températures de régénération maximales restent tout de mêmes relativement basses et un maximum de 140 °C a été reporté.^[24] Plusieurs MOFs sont disponibles dans le commerce et ils ont montré une grande dégradation après plusieurs dizaines de cycles d'adsorption-désorption.^[22]

Les polyélectrolytes représentent une autre classe de polymères dont la majorité des unités sont des groupes ionisables ou ioniques. Les polyélectrolytes ont une bonne capacité d'adsorption de l'eau à haute pressions partielles qui peut atteindre 0,80 g/g à 22 °C pour le type PASS^[31] et 1,05 g/g à 30 °C pour le type SDP.^[32] Ils sont caractérisés par une bonne régénération cyclique et sont facilement régénérables mais à basses températures uniquement, ce qui limite leur utilisation à des températures relativement élevées.^[24]

Les matériaux mésoporeux

Les matériaux mésoporeux sont synthétisés en utilisant des tensioactifs à longue chaîne. Cette famille de matériaux comporte plusieurs variétés comme MCM-48, MCM-50, FSM-16, KIT-1, SBA-2, SBA-15, etc. Ces matériaux présentent une grande capacité d'adsorption de l'eau qui est due à sa surface mésoporeuse et à la grande quantité des groupements silanol à sa surface. L'adsorption sur ces groupements est suivie d'une condensation capillaire. Comme exemple, à 25 °C et à une très haute humidité relative, la capacité d'adsorption de l'eau est de 0,83 g/g pour le MCM-48, 0,84 g/g pour le SBA-15 et 0,78 g/g pour le FSM-16.^[19]

Toutefois, l'adsorption à basses pressions partielles de l'eau est très lente car ces matériaux ont une surface hydrophobe. À hautes pressions partielles de l'eau, l'adsorption devient plus importante grâce à la condensation des molécules d'eau. La plupart de ces matériaux présentent une isotherme de type V et des températures de régénération inférieures à 100 °C.^[19] Cependant, le cycle d'adsorption est généralement long. Une cinétique d'adsorption basse limite leur utilisation.^[22] La Figure 1.2 montre les étapes d'adsorption de l'eau sur les matériaux mésoporeux. Ils présentent aussi l'inconvénient d'avoir une grande affinité pour les molécules organiques.^[19]

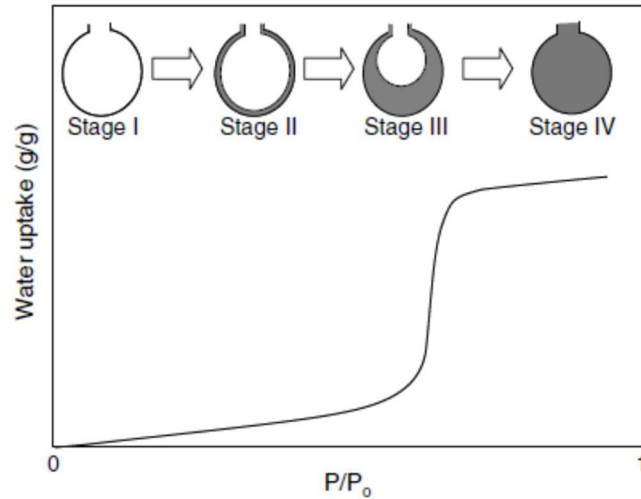
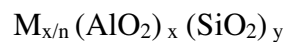


Figure 1.2. Étapes d'adsorption de l'eau par les matériaux mésoporeux^[19]

Les zéolithes

Les zéolithes sont des composés à structure cristalline formés par un arrangement tridimensionnel des tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 . Elles sont soit naturelles soit obtenues par synthèse chimique à partir de solutions ou gels aluminosilicates. La formule structurale des zéolithes s'écrit :^[33]



Où

n : valence du cation M ,

y : nombre de tétraèdres SiO_4 par maille élémentaire

x : nombre de tétraèdres AlO_4 par maille élémentaire

y/x : rapport atomique Si/Al

Chaque atome d'oxygène est partagé entre deux tétraèdres pour former ainsi des sous-unités ou cages qui sont liées entre elles pour former une maille élémentaire caractéristique d'un type de zéolithe. Comme exemple, la Figure 1.3 représente la formation de la cage sodalite qui, par différent assemblage, mène à plusieurs types de zéolithe.

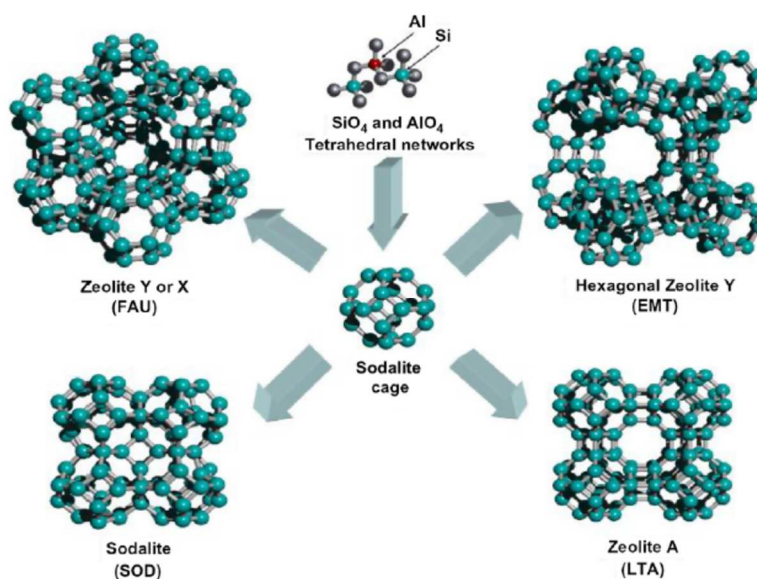


Figure 1.3. Structure des zéolithes basées sur la cage sodalite^[19]

Chaque maille renferme un vide. L'assemblage des mailles élémentaires forment une structure poreuse. Les zéolithes sont généralement classées en fonction de leur taille des pores qui est définit par le nombre d'atomes d'oxygène constituant l'entrée du pore (8 : petit, 10 : moyen, 12 : large et 14 : ultra large).

Le remplacement de l'atome de silicium par un atome d'aluminium (Figure 1.4) crée une charge négative dans la structure qui sera neutralisée par des cations de métaux alcalins ou des alcalino-terreux.^[22] Cette charge donne aux zéolithes un caractère hydrophile. Plus le ratio Si/Al est faible plus la zéolithe est hydrophile. En raison du fort champ électrique créé par la présence de l'atome d'aluminium et du cation dans la zéolithe, les molécules d'eau sont fortement attirées au voisinage du cation^[34] Les zéolithes riches en aluminium sont les plus utilisées comme agent desséchant grâce à leur forte concentration en sites actifs hydrophiles due à la forte concentration en cations qui équilibre la charge négative de la zéolithe. Ces cations sont mobiles et échangeables. Les molécules d'eau interagissent avec ces cations et forment des complexes.^[19]

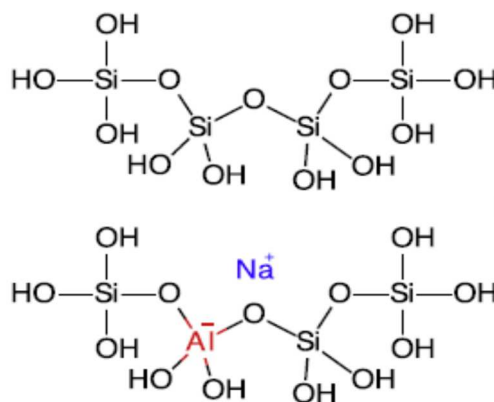


Figure 1.4. Configuration autours de l'atome d'aluminium neutralisé par un cation sodium^[35]

Les zéolithes sont généralement vendues sous trois granulométries : poudre, perle et granule. La Figure 1.5 montre la différence entre les perles et les granules.

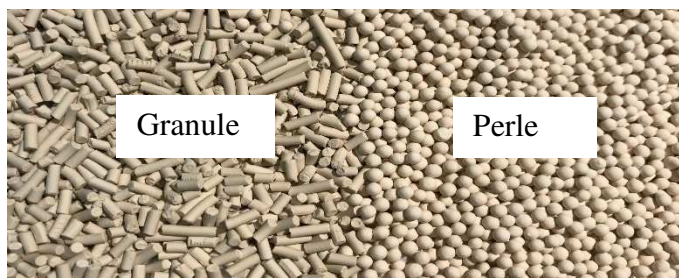


Figure 1.5. Différence entre deux granulométries de zéolithe: granule et perle

L'étude des isothermes d'adsorption de l'eau à 5 °C sur du charbon actif, de l'alumine activée et une zéolithe (le type n'est pas mentionné dans l'article) a démontré qu'ils avaient respectivement des isothermes d'adsorption de type V, II et I. La zéolithe a donc une meilleure affinité pour l'eau à basses pressions partielles. Par exemple, à 1 kPa la capacité d'adsorption de l'eau est de 0,16 g/g pour la zéolithe alors qu'elle est de 0,04 g/g pour le charbon actif et de 0,03 g/g pour l'alumine.^[36] Dans une autre étude, à plus haute température, soit 100 °C, et une humidité relative de 1,3%, l'adsorption de l'eau par les zéolithes peut aller jusqu'à 0,15 g/g qui est 10 fois plus que le charbon actif et 20 fois plus que le gel de silice.^[22]

Les zéolithes avec un faible ratio Si/Al sont les plus utilisées pour adsorber l'eau.^[19] Le ratio Si/Al est de 1,5 à 3 pour la zéolithe FAU-Y et supérieur à 2 pour la zéolithe MFI. Ces zéolithes sont généralement utilisées pour l'adsorption des composés hydrophobes. Les zéolithes MOR ont un ratio Si/Al supérieur à 5 et sont généralement utilisées en catalyse.^[33; 37]

Tableau 1.1. Comparaison des capacités d'adsorption de l'eau des zéolithes LTA (3A, 4A et 5A) et FAU (13X)

Zéolithe	Granulométrie	Température (°C)	Capacité (g/g)	P _{eau} (kPa)	Référence
3A	Granules (3,7 mm ¹)	20	0,24	2,21	[39]
	Granules (3,7 mm ¹)	30	0,18	2,32	[39]
	Granules (3,7 mm ¹)	40	0,17	2,22	[39]
	Granules (3,6 mm ¹)	100	0,14	2,33	[40]
	Granules (3,6 mm ¹)	200	0,16	2,33	[40]
	²	25	0,20	2,33	[41]
4A	Poudre	25	0,26	2,33	[42]
	²	25	0,27	2,33	[43]
5A	Granules (3,6 mm ¹)	25	0,20	2,33	[44]
	Perles (1,5-2,5 mm)	25	0,24	1,58	[45]
	Perles (1,5-2,5 mm)	50	0,19	1,23	[45]
	Perles (1,5-2,5 mm)	100	0,13	1,27	[45]
13X	Perles (2,1 mm)	20	0,33	2,20	[39]
	Perles (2,1 mm)	30	0,29	2,32	[39]
	Perles (2,1 mm)	40	0,27	2,25	[39]
	Perles (1,5-2,5 mm)	25	0,25	1,83	[45]
	Perles (1,5-2,5 mm)	50	0,21	1,68	[45]
	Perles (1,5-2,5 mm)	100	0,15	1,52	[45]
	Poudre	25	0,32	2,33	[42]

¹ L'article mentionne "particle size"

² L'article ne mentionne pas la granulométrie

Les zéolithes de type LTA (Linde Type A), SOD (Sodalite) et FAU-X (Faujasite) ont le ratio le plus bas (LTA : 1, SOD : 1 et FAU-X : 1-1,5).^[33; 37; 38] Ils sont régénérées à des températures supérieures à 200 °C en raison de la forte liaison avec les molécules d'eau dans les zéolithes.^[24] Ces dernières sont les plus utilisées pour l'adsorption de l'eau pour contrôler l'humidité, à des fins de séparation comme le séchage d'autres composés et pour l'élimination de l'eau des milieux réactionnels. Le Tableau 1.1 montre une comparaison des capacités d'adsorption de l'eau des zéolithes LTA (3A, 4A et 5A) et FAU (13X).

1.5 Sélection des matériaux

La Tableau 1.2 énumère les différentes caractéristiques des matériaux hydrophiles utilisés dans la littérature.

Tableau 1.2. Comparaison entre différents matériaux hydrophiles.

Matériau	Capacité (g/g)	Condition opératoires (T, P _{eau})	Température de régénération recommandée (°C)	Références	Sélectivité	Stabilité hydrothermale
Sels hygroscopiques					Moyenne	Faible
CaCl ₂	≥ 0,9	25 °C, 3,17 kPa	≤ 50	[23]		
MgCl ₂	≥ 0,9	25 °C, 3,17 kPa	≤ 190	[21]		
Charbon actif					Faible	Elevée
CA	0,67	30 °C, 4,24 kPa	110	[24]		
CA/CaCl ₂ (15%)	0,15	25 °C, 3,17 kPa	120-150	[25]		
CA/CaCl ₂ (30%)	0,20	25 °C, 3,17 kPa	120-150	[25]		
CA	0,04	25 °C, 0,1 à 0,3 kPa	110	[46]		
CA/CaCl ₂ (70%)	0,52	25 °C, 0,1 à 0,3 kPa	120-150	[46]		
CA/Na ₂ SiO ₃ /CaCl ₂	0,85	25 °C, 1,87 kPa	55-100	[27]		
Gel de silice					Elevée	Faible
Gel de silice	0,4-0,45	25 °C, 3,17 kPa	150	[19]		
Gel de silice/CaCl ₂	1,06	30 °C, 4,24 kPa	95	[28]		
	0,23	70 °C, 4,24 kPa	95	[28]		
Gel de silice/LiBr	0,80	25 °C, 2,53 kPa	125	[19]		
Gel de silice/LiCl	0,70	30 °C, 3,39 kPa	90	[22]		
Polymères adsorbants					Moyenne	Faible
MOF-MIL-101(Cr)	1,43	25 °C, 2,91 kPa	90	[24]		

MOF-MIL-101(Cr)	1,50	30 °C, 2,42 kPa	70	[30]		
MOF-MIL-101(Cr)	0,20	60 °C, 4,78 kPa	70	[30]		
MOF-MIL-101(Fe)	0,84	30 °C, 2,42 kPa	70	[30]		
MOF-MIL-101(Fe)	0,20	60 °C, 4,78 kPa	70	[30]		
Polyélectrolyte- PASS	0,80	22 °C, 2,11 kPa	50	[24]		
Polyélectrolyte- SDP	1,05	30 °C, 2,97 kPa	50	[24]		
Matériaux mésoporeux						
MCM-48	0,83	25 °C, 3,17 kPa	150	[47]	Faible	Faible
SBA-15	0,84	25 °C, 3,17 kPa	150	[47]		
FSM-16	0,78	25 °C, 3,17 kPa	100	[19]		
Zéolithes						
LTA-3A	0,20	25 °C, 2,33 kPa	200	[41]		
	0,17	40 °C, 2,22 kPa	200	[39]		
	0,14	100 °C, 2,33 kPa	220-240	[40]		
	0,02	200 °C, 2,33 kPa	220-240	[40]		
LTA-4A	0,27	25 °C, 2,33 kPa	300	[42]	Moyenne à élevée	Elevée
LTA-5A	0,20	25 °C, 1,58 kPa	175	[45]		
	0,19	50 °C, 1,23 kPa	175	[45]		
	0,13	100 °C, 1,27 kPa	175	[45]		
FAU-13X	0,25	25 °C, 2,33 kPa	300	[42]		
	0,32	25 °C, 1,83 kPa	175	[45]		
	0,22	50 °C, 1,68 kPa	175	[45]		
	0,15	100 °C, 1,52 kPa	175	[45]		

La comparaison de ces caractéristiques montre bien que les zéolithes sont les seuls adsorbants utilisés à des températures supérieures à 200 °C. Les zéolithes ont donc été choisies dans la présente étude, sur la base des critères suivants :

- Possibilité d'adsorption à hautes températures
- Bonne capacité d'adsorption même à de basses pressions partielles
- Stabilité hydrothermale
- Sélectivité

Plus spécifiquement, les zéolithes LTA (3A, 4A et 5A), FAU (13X) et SOD ont été choisies car elles sont les plus hydrophiles. La section 1.6 sera donc dédiée à la caractérisation de ces matériaux.

1.6 Élimination de l'eau à hautes températures

Beaucoup d'études ont été faites sur les zéolithes surtout pour la déshydratation des alcools mais la température d'étude pour ces systèmes ne dépasse pas 100 °C.^[36; 40; 45; 48-50] Peu d'étude se sont intéressées à l'utilisation des zéolithes pour l'élimination de l'eau à des températures plus hautes, mais ne dépassant pas 200 °C. Ces études sont axées sur la séparation membranaire des gaz et le tamisage moléculaire et ne sont pas orientées vers des études d'adsorption.^[38; 40; 51-53] En ce qui concerne la séparation in-situ de l'eau à hautes températures par le procédé SERP, uniquement des études de simulation et de modélisation ont été réalisées.^[11; 18]

1.7 Adsorption sélective de l'eau sur les zéolithes

Grâce à leur propriété de tamis moléculaire, les zéolithes ont été largement étudiées pour l'adsorption sélective des molécules dans un but de séparation, purification ou déshydratation des mélanges. La fonction demandée dépend de la nature de la zéolithe et certaines s'avèrent plus efficaces dans un domaine que dans l'autre. Dans ce qui suit, le focus sera fait sur l'utilisation des zéolithes pour la séparation sélective des mélanges eau/CO₂ et eau/alcool (surtout l'éthanol et le méthanol) car ce sont les composés les plus susceptibles de coadsorber dans les réactions d'intérêt de ce projet (§1.2 et §1.3).

1.7.1 La sélectivité de l'eau par rapport au CO₂

Beaucoup de recherches ont été faites pour étudier l'adsorption du CO₂ par les zéolites. Jadhav et al.^[54] ont étudié la capacité de la zéolithe 13X pour l'adsorption du CO₂ à partir d'un flux CO₂/He (15%) à 52 ml/min. Ils ont constaté que la capacité diminuait considérablement avec la température. À 30 °C, la capacité est de 0,05 g/g alors qu'elle est cinq fois plus inférieure à 120 °C soit 0,01g/g.

L'effet de la présence de l'eau sur la capacité d'adsorption du CO₂ est un autre paramètre largement étudié. Jaramillo et Chandross^[55] ont calculé les isothermes d'adsorption de l'eau et du CO₂ sur la zéolithe 4A en utilisant deux modèles différents. Ils ont constaté que l'eau saturait la zéolithe 4A même à des pressions partielles d'eau aussi faibles que 0,01 kPa pour la plage de température de 25-50 °C. Selon les isothermes obtenus, l'adsorption de l'eau est 5 fois plus importante par rapport au CO₂.^[55]

Joos et al.^[56] ont fait une étude de simulation moléculaire pour étudier le mécanisme d'adsorption du mélange eau/CO₂ (1% eau, 99% CO₂) sur la zéolithe 13X à 25 et 100 °C à 100 kPa. Ils ont conclu que l'eau a une interaction beaucoup plus forte avec la zéolithe 13X que le CO₂. L'adsorption de l'eau est plus facile car les enthalpies de désorption sont significativement plus élevées et les molécules d'eau ont une grande interaction avec les cations de sodium de la zéolithe 13X (NaX). Donc lorsqu'un mélange eau/CO₂ s'adsorbe, l'eau s'adsorbe préférentiellement et ce qui réduit considérablement les sites d'adsorption disponibles pour le CO₂.

Wang et LeVan^[45; 50] ont étudié l'adsorption de l'eau et du CO₂ (purs et en mélange) sur les zéolites 13X et 5A. L'adsorption de chaque composé pur a été étudiée sur une plage de température de -45 à 175 °C pour le CO₂ et de 0 à 100 °C pour l'eau. L'adsorption de leur mélange binaire a été étudiée à 0, 25 et 50 °C. Leurs résultats montrent que pour l'adsorption du CO₂, les zéolites 5A et 13X ont des capacités similaires. À 175 °C et à 100 kPa, les capacités d'adsorption du CO₂ sont de 0,039 et 0,035 g/g pour les zéolites 5A et 13X respectivement. À basse température, soit 25 °C, elles sont de 0,22 et 0,21 g/g pour la zéolithe 5A et 13X respectivement. Cependant, pour la vapeur d'eau, la zéolithe 13X a une capacité légèrement supérieure à celle de la zéolithe 5A. À 100 °C et à 2 kPa, les capacités

d'adsorption de l'eau sont de 0,126 et 0,144 g/g pour les zéolithes 5A et 13X respectivement. À 25 °C, elles sont de 0,24 et 0,27 g/g pour la zéolithe 5A et 13X respectivement. Les deux zéolithes possèdent de très bonnes capacités d'adsorption pour la vapeur d'eau à de faibles pressions partielles. À 0,01 kPa et 25 °C, les capacités d'adsorption de l'eau sont de 0,108 et 0,144 g/g pour la zéolithe 5A et 13X respectivement. Pour le mélange binaire, les capacités d'adsorption du CO₂ obtenues pour la 13X sont moins élevées que pour le CO₂ pur (Figure 1.6). Ces capacités diminuent encore plus avec l'augmentation de la quantité d'eau. Lorsque la quantité d'eau préalablement adsorbée est de 0,018 g/g, les capacités diminuent de plus de 30% par rapport à l'adsorption du CO₂ pur. Avec des quantités d'eau préalablement adsorbées augmentant à 0,061 et 0,17 g/g, les capacités baissent, respectivement, de plus de 50% et 80%. Ce même comportement a été observé pour la zéolithe 5A : lorsque la quantité d'eau adsorbée est de 0,061 g/g et à température ambiante, l'adsorption du CO₂ diminue de plus de 50% par rapport à l'adsorption du CO₂ pur.

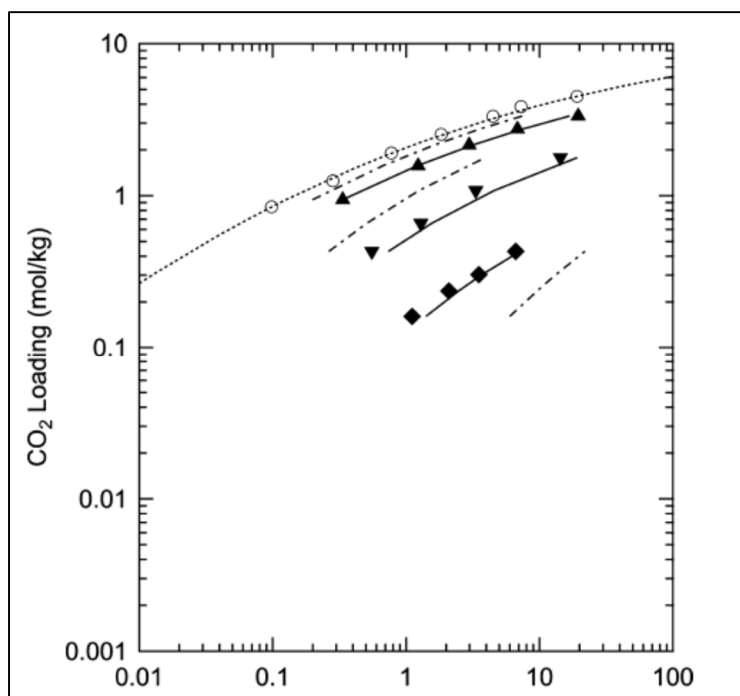


Figure 1.6. Isothermes d'adsorption du CO₂ sur la zéolithe 13X à 0 °C (○ CO₂ pure, ▲ CO₂ avec 0,018 g/g d'eau, ▼ CO₂ avec 0,061 g/g et ◆ CO₂ avec 0,17 g/g d'eau) (le loading représente la capacité d'adsorption du CO₂) ^[50]

Montanari et al.^[57] ont étudié l'efficacité des zéolithes 13X et 4A pour la séparation CO_2 - CH_4 du biogaz sec et humide à température ambiante. Les résultats ont montré que la zéolithe 13X a une importante capacité d'adsorption du CO_2 à partir du biogaz sec (0,15 g/g), qui augmente à 0,22 g/g en présence d'humidité. Ce comportement a été expliqué par les auteurs par la formation d'ions bicarbonates qui interagissent avec l'eau adsorbée. Ils ont aussi trouvé que la capacité d'adsorption du CO_2 seul de la zéolithe 4A (0,04 g/g) est moins importante que la zéolithe 13X (0,15 g/g) mais qu'elle n'est pas vraiment affectée par la présence de l'eau. Ces résultats sont en contraste avec la plupart des résultats dans la littérature.

Ces mêmes résultats ont été rapportés par Bertsch et Habgood^[58] qui ont étudié le mécanisme d'adsorption du CO_2 sur les zéolithes et qui ont trouvé qu'il implique à la fois la physisorption et la chimisorption. La physisorption est favorisée à hautes pressions du CO_2 alors que la chimisorption conduit à la formation des carbonates en présence de l'eau. Ils ont démontré que la présence de quantités approximativement équivalentes d'eau et de CO_2 augmente considérablement le taux de chimisorption du CO_2 mais à de faibles pressions CO_2 .

Rege et Yang^[59] ont aussi étudié la coadsorption de l'eau et du CO_2 sur la zéolithe 13X à température ambiante. Les résultats ont révélé qu'il y a eu une augmentation de la capacité d'adsorption du CO_2 en présence de l'eau seulement à des faibles concentrations de CO_2 (inférieures à 300 mg/L). Cette augmentation diminue progressivement puis disparaît à des concentrations de CO_2 plus élevées (supérieures à 1000 mg/L). Ceci a été expliqué par une formation de bicarbonates ou par une amélioration de la diffusion du CO_2 due à l'occupation des sites à haute énergie par des molécules d'eau. Il est à noter que la présence de l'eau augmente la capacité d'adsorption du CO_2 à des quantités de CO_2 adsorbées inférieures à 0,01 g/g.

1.7.2 La sélectivité de l'eau par rapport aux alcools

Joong et al^[60] ont étudié l'adsorption des composés organiques volatils (COV) dont des alcools sur les zéolithes Mordenite et Faujasite X et Y à 25 °C et à pression atmosphérique. La Figure 1.7 montre la capacité d'adsorption des différentes zéolithes étudiées. Ils ont démontré que la capacité d'adsorption des COV ne dépend ni de l'acidité ni de la surface spécifique des zéolithes mais de la taille des canaux. Les zéolithes Faujasite sont formées par des anneaux à 12 atomes avec un diamètre libre de 7,4 X 7,4 nm. Les zéolithes Mordenite sont formées par deux types de canaux : des anneaux à 12 atomes avec une coupe transversale elliptique de 6,5 X 7 nm et des anneaux à 8 atomes avec une structure sinusoïdale complexe avec une coupe transversale elliptique de 2,6 X 5,7 nm et de 3,7 X 4,8 nm. Les zéolithes de type Faujasite ont donc une meilleure capacité d'adsorption que les zéolithes de type Mordenite grâce à leur taille des canaux qui est plus grande.

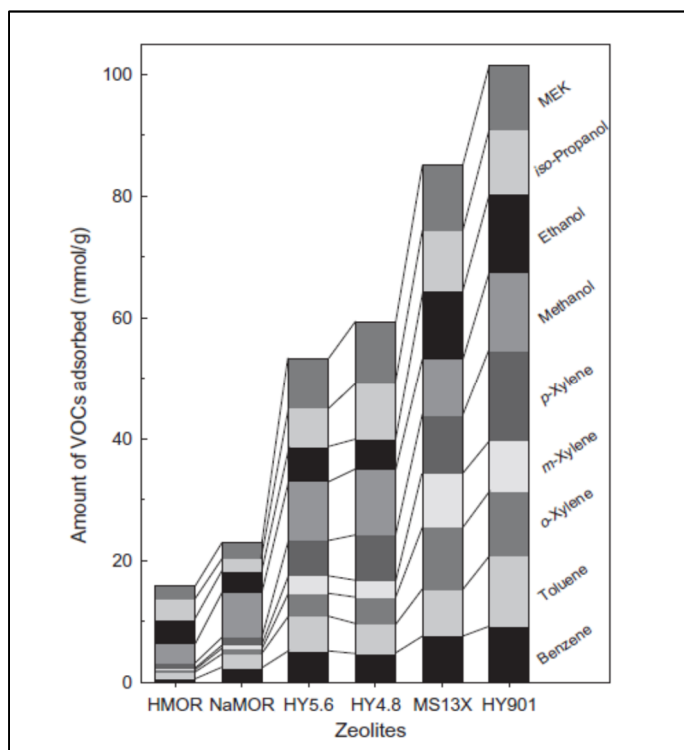


Figure 1.7. Capacité d'adsorption des COV sur les zéolithes de type Faujasite et Mordenite^[60]

Cheng et al.^[61] ont étudié l'adsorption de trois alcools à savoir le méthanol, l'éthanol et l'isopropanol par la zéolithe 13X à différents débits et concentrations. Ils ont trouvé que la capacité d'adsorption des trois alcools est bonne (méthanol : 0,13 à 0,14 g/g, éthanol 0,13 à 0,14 g/g et isopropanol 0,13-0,15 g/g). Ils ont aussi signalé qu'il est très important d'étudier l'effet de la présence de l'eau, qui peut affecter la capacité d'adsorption des alcools.

L'adsorption du méthanol a été étudiée sur la zéolithe 13X à 23 °C pour déterminer l'influence de l'humidité sur sa capacité d'adsorption.^[62] Les résultats montrent que la capacité d'adsorption du méthanol diminue considérablement en présence de l'eau de 0,05 g/g à 0,03 g/g. Ce comportement est dû à l'occupation des sites actifs par l'eau. La capacité d'adsorption de l'eau est de 0,03 g/g.

Pahl et al.^[63] ont étudié la capacité d'adsorption de l'eau des zéolithes 3A et 4A à partir des mélanges eau-alcool (méthanol, éthanol, 1-butanol, 1-pentanol et 1-hexanol) à 20 °C et il l'ont comparé à la capacité d'adsorption de l'eau pure. Pour les mélanges de l'eau avec les alcools à faible diamètre moléculaire (méthanol (0,408 nm) et éthanol (0,469 nm)), la capacité d'adsorption de l'eau par la zéolithe 4A a diminué. La capacité d'adsorption de l'eau pure est de 0,20 g/g alors qu'elle est de 0,13 g/g en présence d'éthanol et de 0,06 g/g en présence de méthanol. Pour la zéolithe 3A, le même comportement est observé. La capacité d'adsorption de l'eau pure est de 0,17 g/g alors qu'elle est de 0,07 g/g en présence d'éthanol et de 0,02 g/g en présence de méthanol. La diminution de capacité d'adsorption de l'eau en présence des alcools à faible diamètre moléculaire montre qu'il y'a une coadsorption de ces derniers sur les zéolithes 3A et 4A. Il est aussi à noter que la zéolithe 4A a une plus grande capacité d'adsorption de l'eau que la zéolithe 3A. Pour les mélanges de l'eau avec les alcools à diamètre moléculaire élevé (1-butanol (0,558 nm), 1-pentanol (0,594 nm) et 1-hexanol (0,628 nm)), la capacité d'adsorption de l'eau par la zéolithe 4A a légèrement diminué. La capacité d'adsorption de l'eau pure est de 0,20 g/g alors qu'elle est de 0,16 g/g en présence de butanol, de 0,16 en présence de pentanol et de 0,15 g/g en présence d'hexanol. Par contre, pour la zéolithe 3A, les capacités n'ont presque pas changé. La capacité d'adsorption de l'eau pure est de 0,17 g/g alors qu'elle est de 0,16 g/g en présence de butanol, de 0,16 en présence de pentanol et de 0,15 g/g en présence d'hexanol. Ils ont conclu que la coadsorption des alcools à diamètre moléculaire élevé est plus

importante sur la zéolithe 4A que 3A. Ceci est dû au fait que la zéolithe 4A a une taille de pores plus élevée : 0,38 contre 0,32 nm pour la 3A.

À plus hautes températures, Simo et al.^[40] ont étudié l'adsorption de l'eau et de l'éthanol par la zéolithe 3A pour l'application au procédé PSA. Les résultats ont montré que la zéolithe 3A absorbait une quantité importante d'eau de 0,108 g/g et une très faible quantité d'éthanol de 0,0013 g/g à 167 °C et à une pression de 448 kPa. Le facteur de sélectivité pour le procédé PSA pour l'eau et l'éthanol a été évalué à 900.

1.8 Conclusion

La valorisation du CO₂ par sa conversion en produits à haute valeur ajoutée représente une bonne alternative à la séquestration. La conversion se fait à travers plusieurs procédés mais l'hydrogénation catalytique du CO₂ en produits oxygénés comme le méthanol, l'éthanol et le DME et en hydrocarbures demeure le champ d'études le plus important. L'hydrogénation catalytique du CO₂ est limitée par la grande quantité d'eau produite en sous-produit ce qui limite la conversion du CO₂ et bloque les sites actifs du catalyseur. Selon le principe de Le Chatelier, l'élimination de l'eau in-situ permet le déplacement des réactions vers le sens qui augmente la conversion du CO₂, le rendement et la sélectivité. L'intensification des procédés par adsorption (SERP) permet de combiner le système réactionnel avec l'élimination sélective de l'eau. La synthèse des produits d'intérêt (méthanol, éthanol, DME...) se produit généralement à une température aux alentours de 250 °C. Le choix de l'adsorbant repose essentiellement sur la capacité d'adsorption de l'eau à cette température. Plusieurs matériaux possèdent une grande capacité d'adsorption de l'eau. Toutefois, cette capacité diminue considérablement avec l'augmentation de la température et la plupart des matériaux sont instables à hautes températures ce qui limite leur utilisation aux conditions souhaitées dans ce projet. Les zéolithes sont les seuls matériaux qui peuvent être utilisés à des températures supérieures à 200 °C. Les zéolithes avec un faible ratio Si/Al sont les plus hydrophiles. Parmi elles, les zéolithes LTA (3A, 4A et 5A) et FAU (13X) sont les plus utilisées pour adsorber l'eau. La zéolithe SOD constitue un adsorbant à explorer qui peut être prometteur grâce à sa petite taille des pores (0,27 nm) qui peut contribuer à une bonne sélectivité. La comparaison des études faites sur la sélectivité laisse à penser que la sélectivité de l'eau peut être favorisée en augmentant la température. Malgré cela, très peu

d'études utilisant les zéolithes sont faites à hautes températures. Ces études ne sont pas orientées vers des études d'adsorption.

1.9 Objectifs

Dans ce contexte, **l'objectif principal** de ce projet consiste en l'étude et la caractérisation des matériaux hydrophiles pour l'adsorption préférentielle de l'eau à hautes températures. Plus spécifiquement, ce travail concerne l'évaluation de l'efficacité des zéolithes LTA (3A, 4A et 5A), FAU (13X) et SOD pour la séparation in-situ de l'eau dans le procédé SERP. À notre connaissance, cela n'a jamais fait l'objet des travaux dans la littérature ouverte.

Objectifs spécifiques :

- a) Étude de l'efficacité des zéolithes pour l'adsorption de l'eau à hautes températures;
- b) Étude de l'effet de la granulométrie des adsorbants sur la capacité d'adsorption;
- c) Étude de l'effet la pression partielle de l'eau;
- d) Étude des isothermes d'adsorption;
- e) La modélisation de la capacité et de la cinétique de l'adsorption;
- f) Tests d'application dans les conditions du procédé SERP.