



Etude de l'Adsorption du CO₂ supercritique dans les milieux poreux : Application au stockage Géologique

Auteurs : Hedi JEDLI¹, Hachem HEDFI¹, Abdslem JBARA², Khalifa SLIMI²

¹National Engineering School of Monastir University, IbnEljazzar Street, 5019 Monastir, Tunisia

²Higher Institute for Transport and Logistics, Sousse University, Riadh City, 4023 Sousse, Tunisia

jedli.hedi@yahoo.com

Résumé : Ce travail vise à étudier l'activation de l'argile tunisienne utilisée comme adsorbant pour la capture du CO₂. L'échantillon d'argile a été soumis à des traitements acides pour améliorer ses propriétés de texture (la surface et le volume de pores). L'échantillon a été traité avec l'acide sulfurique (3M) pendant 10h. Les modifications structurelles apportées à l'argile après activation ont été identifiées par les analyses de diffraction du rayon X, Microscope à balayage électronique et Isothermes de physisorption de N₂. Les capacités d'adsorption de CO₂ de l'argile traitée ont été réalisées dans un réacteur discontinu. L'isotherme d'adsorption a été mesurée à des températures différentes de 25°C, 50°C et 80°C et sur une pression de 80 bars. Les équations de Langmuir et Freundlich ont été utilisées pour modéliser l'adsorption de CO₂. Les résultats obtenus ont révélé un bon accord avec les isothermes d'adsorption expérimentale, ce qui indique une liaison de surface hétérogène. Ensuite, le comportement d'adsorption a été élucidé par des paramètres thermodynamiques suggérant la spontanéité de l'adsorption du CO₂ par argile activée, et sa nature exothermique et physique.

Mots clés : CO₂, Adsorption, isotherme, Traitement acide, Stockage.

1. Introduction

L'émission de CO₂ dans l'atmosphère est devenue un événement grave depuis la déclaration que le climat change et la température moyenne de la planète est de plus en plus élevée suite à l'activité humaine moderne [1]. La capture et la séquestration de CO₂ sont bien citées dans le cadre de la problématique générale de l'effet de serre et le réchauffement climatique, en particulier, à travers les activités du groupe IPCC (Groupe international d'experts sur l'évolution du climat), créé en 1988 sous les auspices des Nations Unies. [2] Cette technologie est apparue comme une solution efficace pour réduire les émissions de gaz à effet de serre. L'adsorption est considérée comme une technologie prometteuse pour séparer le CO₂ des mélanges de gaz, il est très important de concevoir des matériaux adsorbants. Divers adsorbants tel que le carbone poreux [3], les silices poreuses [4] et les métalliques organiques [5] ont été considérés comme des matériaux potentiels pour la capture du CO₂.

Dans cette étude, l'argile a été étudiée comme adsorbant de CO₂. Il a été traité avec H₂SO₄ afin d'améliorer ses propriétés de texture (volume de pores et surface) pour la capture de CO₂. La structure cristalline, les propriétés de la texture et la morphologie de l'adsorbant ont été caractérisées en utilisant l'analyse par diffraction des rayons X (XRD), Isothermes de physisorption de N₂. En outre, nous avons tenté de déterminer si l'argile traitée à l'acide présentait une capacité d'adsorption de CO₂ supérieure à celle de l'argile non traitée. Nous avons également étudié la nature de l'adsorption sur l'argile (adsorption physique ou chimique).

1. Méthode Expérimentale

L'argile naturelle a été utilisée comme matière première. Ce matériau a été traité avec une solution de H₂SO₄ (3M). Ensuite, l'échantillon a été chauffé dans un bain à 90° tout en étant agité à 300 tr/min pendant 15 h. Ensuite, les dispersions ont été filtrés et les précipités ont été lavés avec de grandes quantités d'eau désionisée et ont été séchés dans un four pendant une nuit à 70°C. Les capacités d'adsorption de CO₂ de l'argile traitée à l'acide ont été réalisées dans un réacteur en acier inoxydable avec un volume de 232 cm³ (diamètre de 6,5 cm et une hauteur effective de 7 cm), un manomètre (Kpa 1 MPA 422 P) de pression d'entrée 200 bars et pression de sortie 0 à 180 bars. L'appareil était également connecté à une bouteille d'alimentation en CO₂ (figure 1).

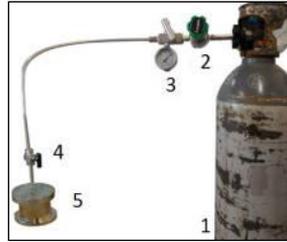


Figure 1 : Dispositif expérimentale

2. Caractérisation

L'analyse de diffraction des rayons X a été effectuée par un diffractomètre Philips MPD1880-PW1710. Les analyses chimiques et la composition des échantillons de roche et des minéraux argileux ont été examinées à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL JSM 4800LV. Les isothermes d'adsorption d'azote ont été mesurés à 77 K en utilisant un analyseur de surface de surface entièrement fonctionnel Micromeritics 3-Flex.

3. Modélisation des isothermes d'adsorption

La capacité d'adsorption a été déterminée en ajustant les données expérimentales aux modèles d'isotherme de Langmuir et de Freundlich. L'isotherme de Langmuir est la théorie la plus simple pour décrire l'adsorption monocouche sur la surface homogène. Il suppose que l'adsorption monocouche se produit à un nombre fini de sites localisés, tous les sites étant identiques et équivalents [6]. Par conséquent, l'équation de Langmuir est exprimée par l'équation suivante (1):

$$q = Q_m \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (1)$$

L'isotherme de Freundlich peut être appliquée à l'adsorption non idéale, multicouche et réversible avec une répartition non uniforme de la chaleur d'adsorption et des affinités sur la surface hétérogène [7]. Ce modèle s'applique à l'adsorption multicouche. L'équation d'isotherme de Freundlich peut être exprimée par l'équation suivante :

$$q = kP^n \quad (2)$$

Où k et n sont les paramètres du modèle Freundlich.

Le modèle BET suppose que plusieurs couches sont formées à la surface d'un adsorbant. Ainsi:

$$q = \frac{q_m k_b p}{(q_s - q) \left[1 + (k_b - 1) \frac{p}{p_0} \right]} \quad (3)$$

4. Résultats et discussion

4.1. Analyse chimique

L'analyse de la fluorescence X (XRF) a été effectuée pour connaître les compositions chimiques de l'argile et les changements chimiques survenus en raison du traitement acide. Le tableau 1 montre la présence de silice et d'alumine comme principaux constituants de l'argile, ainsi que des traces d'autres oxydes tels que l'oxyde de magnésium, l'oxyde de calcium, l'oxyde de potassium. Après traitement acide, on a observé que la composition de l'argile change considérablement. On remarque que les éléments chimiques suivants Al_2O_3 , CaO et K_2O contenus dans le matériau traité à l'acide diminuent progressivement. Simultanément, la teneur en SiO_2 a augmenté du à l'effet acide. On a observé encore que la concentration de CaO , MgO et K_2O réduite, mais celle du TiO_2 est restée pratiquement inchangée.

Tableau 1 : Composition chimique

Element, wt. %	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	MgO	TiO_2	I.Lo
<i>Argile</i>	52.18	11.96	8.91	5.09	0.20	2.82	6.89	0.03	9.40
Argile 3 M	69.87	08.23	6.72	1.84	0.14	2.48	4.02	0.10	7.78

4.2. Analyse par diffraction des rayons X

Les changements structuraux qui se sont produits dans le matériau de l'argile en raison du traitement à l'acide ont été étudiés à l'aide de la technique de diffraction des rayons X. Les diffractogrammes DRX de l'argile sont représentés sur la Figure. 2. L'argile présente une dominance d'illite à 4,45 Å et 3,33 Å. De plus, il apparaît des réflexions à (7,51, 3,78, 2,56 et 2,48 Å) caractéristiques de la kaolinite. Les caractéristiques de réflexion de la dolomie ont été observées à (2,88 Å) et au quartz à (3,33 et 1,87 Å). Après l'activation, on a noté que l'intensité maximale de l'argile diminuait progressivement. Ceci est dû au désordre structural qui s'est produit en raison du traitement acide, qui affecte le caractère cristallin de l'argile. Aucun pic d'impuretés n'a été observé. En outre, l'intensité des pics de diffraction était élevée et les pics étaient tranchants. Ceci indiquait que l'échantillon de départ était cristallin. De plus, l'effet du traitement peut être observé par la réduction de certains minéraux tels que Al_2O_3 et CaO en accord avec les résultats de l'analyse chimique présent dans le tableau 1.

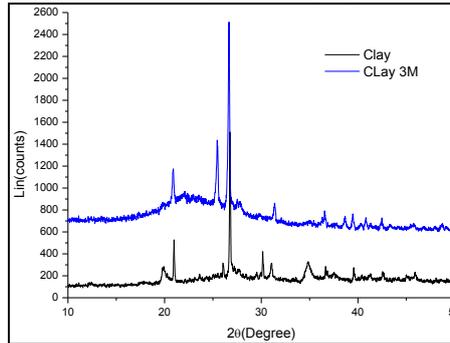


Figure 2 : Courbes de diffraction de rayons X

4.2. Analyse Morphologique

La morphologie de l'échantillon d'argile est représentée sur la figure. 3(a). On peut voir que l'échantillon d'argile était composé de gros grains aussi bien que petits qui semblaient avoir été formés par plusieurs particules floccantes empilées ensemble sous forme d'agglomérats. L'image MEB de l'argile traitée à l'acide montre une morphologie de particule différente (Figure 3 (b)); En outre, la dissolution acide diminue la taille des particules d'argile, qui affichent des bords irréguliers et angulaires. Cela diminue la densité et augmente l'espace intergranulaire et la porosité des argiles.

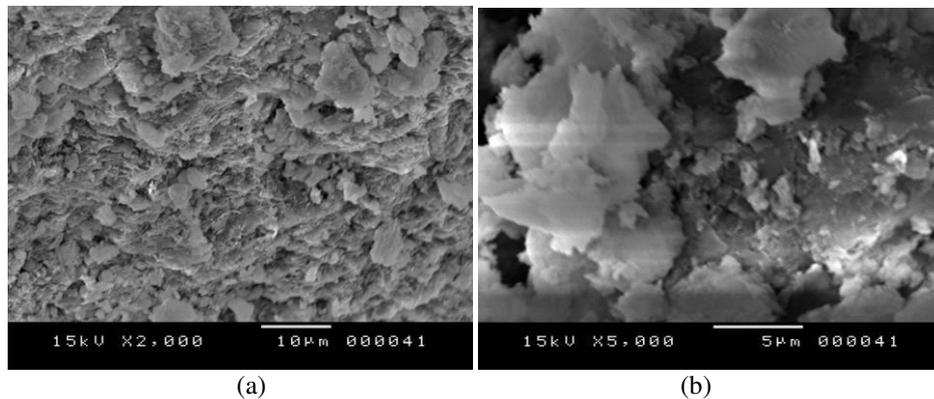


Figure 3 : Morphologies MEB: (a) argile pure; (B) argile traitée à l'acide

4.3. Analyses Texturale

Selon la classification IUPAC, les isothermes pourraient être qualifiées d'isothermes de type IV, caractérisant les matériaux mésoporeux [8] (figure 4). La boucle d'hystérésis de ces échantillons est similaire au type H3, typique des agglomérats de particules en forme de plaque contenant des pores en forme de fente. La modification de la boucle d'hystérésis a indiqué une modification de la forme des pores, ce qui a entraîné l'activation de l'acide. Les propriétés de la texture, y compris la surface BET, les volumes et les tailles de pores de l'argile non traitée et traitée, sont présentées dans le tableau 2. Le changement au niveau de ces propriétés suggère qu'un traitement acide peut efficacement améliorer les texturales de l'argile.

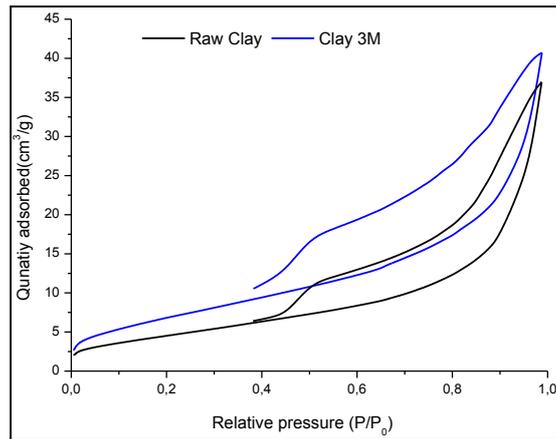


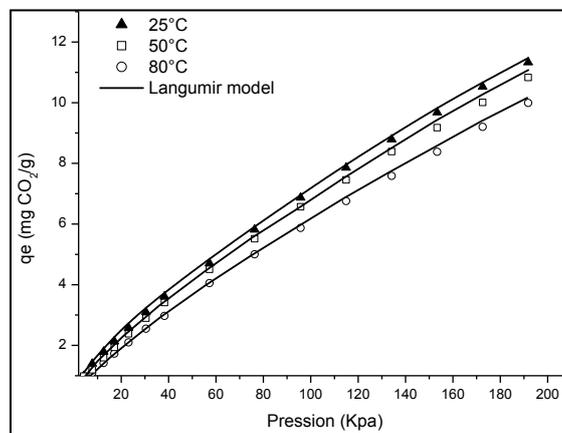
Figure 4 : Isothermes de physisorption de N₂ de l'argile pure et acide

Tableau 2 : Propriétés texturales de l'argile.

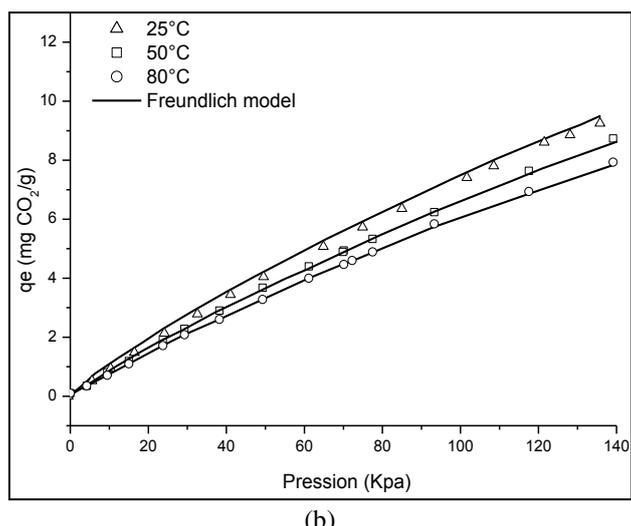
Concentration of H_2SO_4	BET surface area	Pore volume	Pore size
(M)	(m^2/g)	(cm^3/g)	(Å)
0 (untreated clay)	16.29	0.056	78.30
3M	24.68	0.064	65.71

4.4 Mesure de l'adsorption du CO₂

Les données expérimentales ont été ajustées par les modèles de Langmuir (Fig. 5a) et Freundlich (Fig. 5b). Les repères représentent les données expérimentales tandis que les lignes sont utilisées pour montrer les résultats des modèles isothermes utilisés. La constante de ces modèles d'isotherme ainsi que le coefficient de corrélation (R) ont été rapportés dans le tableau 3. Les modèles de Langmuir et Freundlich ont bien prédit les résultats, ce qui montre un bon accord avec les isothermes d'adsorption expérimentale. Cela a également été confirmé par le fait que R est toujours supérieur à 0,99. Ceci démontre la nature hétérogène de la surface adsorbante. En ce qui concerne l'ajustement de Langmuir présentée dans le tableau 4, nous notons que les valeurs Qm et K ont diminué avec l'élévation de la température, ce qui confirme que le phénomène d'adsorption de CO₂ sur l'argile traitée est un processus exothermique. Nous notons également que l'équation de Freundlich semble mieux correspondre aux données sur toute la gamme de pression partielle indiquant la nature hétérogène de la surface [9]. Le paramètre n est supérieur à 1 indiquant que l'adsorption de CO₂ sur l'argile traitée est une physisorption. Les valeurs de 1/n étaient inférieures à 1 à toutes les températures expérimentales qui indiquaient une bonne intensité d'adsorption [9].



(a)



(b)
Figure 5: Isothermes d'adsorption de CO₂ sur l'argile activée

Tableau 2 : coefficients d'isotherme d'adsorption pour les différents modèles.

Adsorbent	Temperature (K)	Langmuir		Freundlich			
		Q_m (cm ³ /g)	R	K	n	1/n	k
Activated Clay	298	4.6083	0.9971	0.056810	1.139	0.8779	0.9989
	323	4.3478	0.9962	0.055202	1.120	0.892	0.9994
	353	3.8673	0.9953	0.05425	1.079	0.926	0.9951

4.4 Etude Thermodynamique de l'adsorption du CO₂

La figure 6 montre le diagramme de Hoff de Vant pour l'adsorbant à différentes température [10]. Le traçage de ln(b) par rapport à la température (1/T) est obtenu en utilisant l'équation (4).

$$\ln(b) = \left(\frac{\Delta S}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{RT}\right) \quad (4)$$

La valeur de ΔH° pour l'adsorbant est de -4,504 kJ / mol. Ces valeurs indiquent que le processus d'adsorption est de nature exothermique. Dans la présente étude, la valeur de ΔH° indique le processus de physisorption.

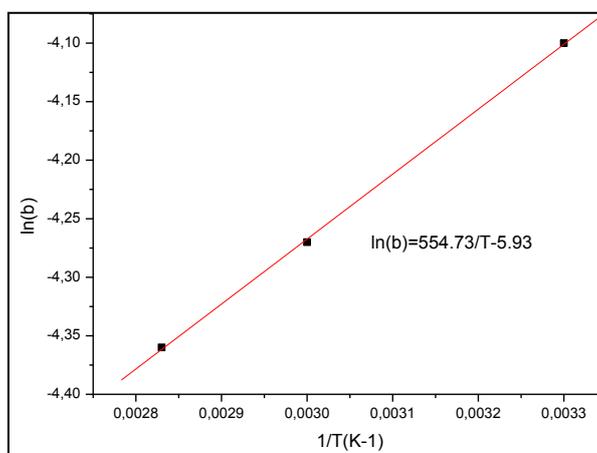


Figure 5: Parcelle de ln (b) contre (1/T).

5. Conclusion

Cet article vise à étudier le mécanisme d'adsorption de CO₂ sur l'argile activée et à estimer leur application potentielle pour la capture et la séquestration intégrées du CO₂. L'argile a été modifiée par l'acide sulfurique 3M. Les surfaces, les volumes et les tailles de pores de l'échantillon traité étaient beaucoup plus élevés que celle non traités. Cela indique que le traitement à l'acide est efficace pour améliorer les propriétés de texture de l'argile. Ces matériaux ont été caractérisés par XRF, DRX, MEB et BET. De plus, la capacité d'adsorption de CO₂ de l'argile a également été améliorée par le traitement à l'acide. On a constaté que cette capacité augmente avec l'augmentation de la pression et diminue avec l'augmentation de la température. Le modèle de Langmuir et Freundlich a été utilisé pour s'adapter aux données d'isotherme expérimentale d'absorption de CO₂. Les résultats obtenus ont révélé un bon accord avec les isothermes d'adsorption expérimentales. En outre, les paramètres thermodynamiques indiquent que l'adsorption de CO₂ dans l'argile activée était exothermique et la physisorption dans la nature.

Références

- [1] T.R, Industrial sources of CO₂ emissions in Poland in the light of underground storage possibilities, *C.R. Geosci*, Volume 337, Pages 799–805, 2005.
- [2] B.S, Sequestration of CO₂ in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change, *Energy Convers Manage*, Volume 41, Pages 953–70, 2000.
- [3] C.S, C.A, G.P, J.Y, A.E, Adsorption equilibria and kinetics of CO₂ and N₂ on activated carbon beads, *Chemical Engineering Journal*, Volume 160, Pages 398–407, 2010.
- [4] C.L, F.S, S.H, W.C, H.B, J.H, H.L, Thermodynamics and regeneration of CO₂ adsorption on mesoporous spherical-silica particles, *Fuel Processing Technology*, Volume 90, Pages 1543-1549, 2009
- [5] C.Lu, H.B,B.W, F.S, J.H. Comparative Study of CO₂ Capture by Carbon Nanotubes, Activated Carbons, and Zeolites, *Energy & Fuels*, Volume 22, Pages 3050–3056, 2008.
- [6] V.S, E. Kumar. Measurement and analysis of adsorption isotherms of CO₂ on activated carbon. *Applied Thermal Engineering*, Volume 97, Pages 77–86, 2016
- [7] A. G, A.D, S.K. Adsorption of CO₂ as a method for the characterisation of the structure of alumina-pillared clay catalysts. *Adsorption*, Volume 15, Pages 203–210, 2009.
- [8] H. J, A.J, H.H, S.B, K.S. Carbon dioxide adsorption isotherm study on various cap rocks in a batch reactor for CO₂ sequestration processes. *Applied Clay Science*, Volume 136, Pages 199–207, 2017.
- [9] H. J, A.J, H.H, S.B, K.S. A laboratory study of supercritical CO₂ adsorption on cap rocks in the geological storage conditions. *Appl. Phys. A*, Pages 123-254, 2017
- [10] Z. Z,W.Z, X. C, Q.X, Z.L, Adsorption of CO₂ on zeolite 13X and activated carbon with higher surface area, *Sep. Sci. Technol*, Volume 45, Pages 710–719, 2010.

25-27 Octobre 2017
Monastir - Tunisie