

# Caractérisation de l'interaction entre CO<sub>2</sub> et substrat solide

## Vers une optimisation des procédés industriels de capture ?

Joëlle Mascetti, Flavio Benevides, Iona Moog, Laure Rocheron, Jean-Christophe Batsale, Julien Jolly, Gwenaëlle Lebourdon, Jérôme Majimel, Bertrand Pavageau, Christophe Pradère et Laurent Servant

- Résumé** L'impact global du gaz carbonique sur le climat et la raréfaction des ressources fossiles nécessitent de développer des approches nouvelles et originales afin de mieux maîtriser les émissions de CO<sub>2</sub>, en le stockant ou en le transformant. L'idée la plus simple, préalable à une éventuelle valorisation, s'appuie sur la recherche de matériaux solides, susceptibles de « fixer » réversiblement le CO<sub>2</sub> gazeux à leur surface. Cet article présente la démarche développée par un consortium de quatre laboratoires afin de mieux comprendre les paramètres qui pilotent l'adsorption de CO<sub>2</sub> à la surface d'échantillons variés (oxydes de terres rares, matériaux carbonés, silices greffées), pour orienter la recherche de nouveaux matériaux performants. La stratégie retenue s'appuie sur l'évaluation des matériaux par des expérimentations *in situ* et couplées (thermographie, spectroscopie infrarouge), mimant la capture de CO<sub>2</sub> par une colonne d'adsorption. L'accès à un champ de température par thermographie infrarouge pourra permettre l'analyse globale d'une maquette de procédé industriel.
- Mots-clés** Thermographie infrarouge, spectroscopie infrarouge par réflexion diffuse, solides poreux, CO<sub>2</sub>, dioxyde de carbone, capture.
- Abstract** **Characterization of the interaction between CO<sub>2</sub> and solid substrates: towards an improvement of capture processes?**  
The role of carbon dioxide on the climate change and the depletion of fossil resources prompt to develop new and original approaches to limit CO<sub>2</sub> emissions through its capture or its utilization. The simplest idea, before any recycling of CO<sub>2</sub>, consists in fixing it in a reversible way at the surface of solid materials. This paper describes the research made by a consortium of four laboratories in order to characterize the parameters of CO<sub>2</sub> adsorption on various samples (rare earth oxides, carbon materials, grafted silica) and guide the search for new performing materials. Samples are tested *via in situ* and coupled experiments (thermometry, infrared spectroscopy), mimicking the capture of CO<sub>2</sub> by an adsorption column. The access to a temperature field by infrared thermometry will allow the total analysis of industrial process mock-up.
- Keywords** Infrared thermometry, diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy, porous solids, CO<sub>2</sub>, carbon dioxide, capture.

La diminution de la quantité de CO<sub>2</sub> rejetée dans l'atmosphère est devenue un objectif majeur pour de nombreux pays en raison de sa forte contribution au réchauffement climatique. En France, l'objectif est de diviser ces émissions de CO<sub>2</sub> par quatre d'ici 2050. Plusieurs voies peuvent être envisagées pour cela : travailler sur le procédé en amont pour réduire les émissions de CO<sub>2</sub> à sa source, diminuer la consommation énergétique des procédés, ou encore capter le CO<sub>2</sub> à la sortie des chambres de combustion (post-combustion) [1]. La capture de CO<sub>2</sub> consiste d'abord à l'isoler de ses sources industrielles : pétrochimie, sidérurgie, raffineries. Le CO<sub>2</sub> peut ensuite être comprimé et stocké, ou encore valorisé par transformation chimique pour produire un composé de plus forte valeur ajoutée. Un procédé déjà

commercialisé consiste à utiliser un solvant (monoéthanolamine) ayant une forte capacité d'absorption de CO<sub>2</sub>, permettant ainsi de le séparer des autres composés présents dans la fumée de combustion (N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O majoritairement). Cependant, le coût du processus de séparation reste encore élevé (près de 50 euros par tonne de CO<sub>2</sub>), principalement à cause des étapes de régénération du solvant (augmentation de la température de 60 à 120 °C pour la thermodesorption de CO<sub>2</sub>).

Une autre technologie susceptible d'être économiquement plus viable consiste en l'utilisation d'adsorbants solides qui capteraient de manière réversible des molécules de CO<sub>2</sub> à leur surface [2]. Une étude américaine récente a révélé une diminution d'énergie de près de 50 % dans les

processus d'adsorption par rapport aux technologies de capture de CO<sub>2</sub> par voie liquide [3]. La communauté scientifique a rapidement pris conscience de l'intérêt de cette approche et s'est concentrée sur la recherche de matériaux pouvant permettre une capture efficace de CO<sub>2</sub> [4].

## Capture de CO<sub>2</sub> par des matériaux solides

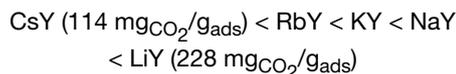
De façon générale, les molécules peuvent se lier à des surfaces solides selon deux processus « extrêmes » : soit la molécule s'attache à la surface par *physisorption*, grâce à une interaction de type van der Waals qui s'établit entre elle et le substrat, soit une liaison chimique se forme entre le substrat et la molécule adsorbée : c'est la *chimisorption*. L'énergie dégagée lors de l'interaction gaz/substrat est dissipée dans le solide (vibrations de réseau) et se traduit par une quantité de chaleur dégagée (en général faible, car les quantités adsorbées sont souvent faibles lorsque ramenées à l'unité de surface). La quantité de chaleur dégagée lors d'un processus de physisorption est de l'ordre de 20 kJ.mol<sup>-1</sup> alors qu'elle est considérablement plus élevée (environ 200 kJ.mol<sup>-1</sup>) dans le cas de la chimisorption, qui s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées.

Les matériaux de capture de CO<sub>2</sub> peuvent donc être classés dans deux grandes catégories : les matériaux de physisorption – où se trouvent les zéolithes, les MOF (« metal organic framework ») ou encore les charbons actifs [5] – et les matériaux de chimisorption – où se trouvent les hybrides organique/inorganique et les oxydes métalliques. Les différentes caractéristiques de chaque adsorbant sont présentées dans le *tableau I*.

### Les matériaux de physisorption

#### Les zéolithes

Les zéolithes, matériaux inorganiques cristallins structurellement complexes, sont basés sur une suite indéfinie tridimensionnelle de structures quadri-connectées de AlO<sub>4</sub> et de SiO<sub>4</sub> tétraédriques, liées entre elles par un échange d'ions oxygène (oxyde). Chaque AlO<sub>4</sub> tétraédrique présent dans la structure apporte une forte charge négative qui est contrebalancée par un ou plusieurs cations, tels que Ca<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup> ou Na<sup>+</sup>. La capacité d'adsorption est relativement élevée, pouvant atteindre 230 mg de CO<sub>2</sub> par g d'adsorbant après optimisation du ratio Si/Al et/ou du type de cation contrebalançant la charge négative. En effet, dans le cas des zéolithes de type faujasite, Harlick *et coll.* ont montré que plus le rapport Si/Al diminuait, plus la capacité d'adsorption de CO<sub>2</sub> augmentait [6]. Dans le cas des faujasites Y, Walton *et coll.* ont clairement démontré l'importance de la nature et de la taille du cation et ont pu les classer de la manière suivante [7] :



Cependant, un effet négatif sur la capture du CO<sub>2</sub> est observé lorsque l'eau est présente dans le ciel gazeux, en raison de la compétition entre l'adsorption de la molécule d'eau et du CO<sub>2</sub>. En effet, la molécule d'eau fortement polaire va préférentiellement s'adsorber sur les cations et diminuer ainsi le champ électrique (neutralisation) dans la structure zéolithique, rendant la capacité d'adsorption du CO<sub>2</sub> moins efficace. Il est néanmoins important de noter que, généralement, tous les matériaux faisant intervenir la physisorption montrent une très bonne cyclabilité des processus d'adsorption/désorption de CO<sub>2</sub> dans le temps.

#### Les MOF

Les MOF sont définis comme des matériaux tridimensionnels hybrides organique/inorganique. De nombreux travaux sont effectués sur ces matériaux afin de modifier la taille et le type de pores en jouant sur la longueur des molécules organiques [8-9]. L'avantage de ce type de matériau provient aussi de sa surface spécifique élevée pouvant atteindre des valeurs proches de 4 500 m<sup>2</sup>/g et ainsi permettre des taux de capture élevés de CO<sub>2</sub> (1 540 mg de CO<sub>2</sub> par g d'adsorbant).

#### Les charbons actifs

Largement utilisés comme adsorbants solides, les charbons actifs constituent aussi une famille de matériaux intéressante. Ils sont généralement obtenus après carbonisation de matières premières carbonées (charbon bitumeux, sous-produits d'un procédé, bioressources, etc.), suivie d'une activation chimique (KOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, etc.) ou physique (air, eau, etc.). Suivant le type de matière première et le mode d'activation, la porosité, la surface spécifique et le caractère hydrophile/hydrophobe des charbons actifs obtenus peuvent être très variables, pouvant aller de 400 à plus de 2 500 m<sup>2</sup>/g en présence de micropores (d < 2 nm) pour des charbons synthétisés à partir de coquilles de noix de coco ou de macropores (d > 50 nm) à partir de différents bois. Les capacités d'adsorption maximum de CO<sub>2</sub> sur ce type de matériau sont généralement obtenues à des fortes pressions en gaz (550 mg de CO<sub>2</sub> par g d'adsorbant à 51 bar pour le charbon actif Norit). Cependant, malgré leur caractère généralement hydrophobe, les charbons actifs sont fortement influencés par la présence d'eau dans le ciel gazeux, l'oxygène dissous provenant de l'eau adsorbée oxydant progressivement leur surface.

### Les matériaux de chimisorption

#### Les matériaux hybrides organique/inorganique

Les matériaux hybrides organique/inorganique sont aussi des matériaux prometteurs pour la capture de CO<sub>2</sub>. Ils sont

Tableau I - Caractéristiques des différents types d'adsorption pour la capture du CO<sub>2</sub>.

Adsorbant	Processus	Cinétique ads.	Quantité ads.	Conditions optimales
<b>Zéolithes</b>	physisorption	rapide	++	1 < P < 5 bar, T amb, air sec
<b>MOF</b>	physisorption	rapide	++++	15 < P < 30 bar, 25 < T < 100 °C, air sec
<b>Charbons actifs</b>	physisorption	rapide	+++	20 < P < 40 bar, 25 < T < 100 °C, air sec
<b>Hybrides (org./inorg.)</b>	chimi-/physisorption	rapide	++	P atm, T amb, air sec
<b>Oxydes métalliques</b>	chimisorption	lente	+	200 < T < 800 °C, P atm, air humide

généralement composés de molécules organiques fortement basiques (e.g. groupements amines) supportées sur des matériaux inorganiques développant une surface spécifique élevée (silice, zéolithes, etc.) et ayant de surcroît une porosité élevée pour adsorber un maximum de molécules organiques. Le principal inconvénient de ces matériaux hybrides est leur faible stabilité thermique. En effet, lors des cycles d'adsorption/désorption, l'exotherme résultant de l'adsorption de  $\text{CO}_2$  peut provoquer la désorption partielle des molécules organiques et ainsi diminuer le pouvoir adsorbant. Les pouvoirs de captation sur ce type de matériau peuvent atteindre des valeurs proches de 180 mg de  $\text{CO}_2$  par g d'adsorbant.

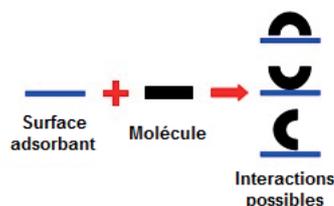
### Les oxydes métalliques

Les oxydes métalliques dont le métal possède un faible rapport charge/rayon sont plus ioniques et présentent des sites basiques forts susceptibles d'interagir avec le  $\text{CO}_2$  dans une réaction acide-base au sens de Lewis (encadré 1). De nombreux travaux décrivent l'utilisation de l'oxyde de calcium ( $\text{CaO}$ ) pour la captation du  $\text{CO}_2$  sous la forme de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) [10]. Ce piégeage s'opère à des

#### Encadré 1

### Adsorption de $\text{CO}_2$ sur une surface et signature spectroscopique

Le  $\text{CO}_2$  est une molécule linéaire possédant un site acide de Lewis faible sur le carbone, un site base de Lewis faible sur chacun des deux oxygènes et deux liaisons  $\pi$  qui peuvent intervenir lors des phénomènes d'adsorption sur des surfaces. Lors d'une physisorption, la molécule interagit faiblement avec la surface et reste quasi linéaire ( $175\text{-}180^\circ$ ). Dans le cas d'une chimisorption, le transfert d'électron d'une orbitale occupée (type  $1\pi_g$ ) à une orbitale vide (type  $2\pi^*_{u,g}$ ) de  $\text{CO}_2$  provoque un pliage de la molécule, qui devient coudée, avec un angle OCO variant de  $120^\circ$  pour un transfert total (carboxylate  $\text{CO}_2^-$ ) à  $175^\circ$ , en fonction des interactions acido-basiques et des transferts électroniques mis en jeu :



Le  $\text{CO}_2$  possède trois modes de vibration, dont l'un (déformation de l'angle OCO) est doublement dégénéré à l'état gazeux :  $\nu_2 = 667\text{ cm}^{-1}$ . La vibration d'élongation symétrique  $\nu_1$  est inactive en infrarouge, l'élongation asymétrique est active et apparaît à la fréquence  $\nu_3 = 2\,349\text{ cm}^{-1}$ . Lorsque le  $\text{CO}_2$  s'adsorbe, l'interaction avec la surface modifie sa géométrie, donc ses degrés de liberté de vibration et la position en fréquence de ses modes de vibration caractéristiques. À titre d'exemple, voici les modes de vibrations ( $\text{cm}^{-1}$ ) de  $\text{CO}_2$  adsorbé sur une surface de type oxyde, comme la cérine  $\text{CeO}_2$ , où l'on peut former différentes espèces carbonatées : **1** : monodentée ; **2** : bidentée ; **3** : pontée ; **4** : polydentée. Ce schéma révèle l'importance de la géométrie de l'interaction sur les vibrations du « complexe »  $\text{CO}_2$ -adsorbat.

1	2	3	4
1530-1470	1620-1530	1670-1620	1480-1460
1370-1300	1270-1250	1270-1220	1360-1350
1080-1040	1030-1020	1020-980	

températures proches de  $450^\circ\text{C}$ , permettant la capture d'environ 200 mg de  $\text{CO}_2$  par g de  $\text{CaO}$ . Un désavantage de ces matériaux est leur cinétique de capture très en deçà des matériaux de physisorption. De plus, il a été montré que le taux de transformation de  $\text{CO}_2$  diminue considérablement en fonction du nombre de cycles effectués, probablement à cause de la perte de microporosité du matériau lors des transformations successives en  $\text{CaCO}_3$ .

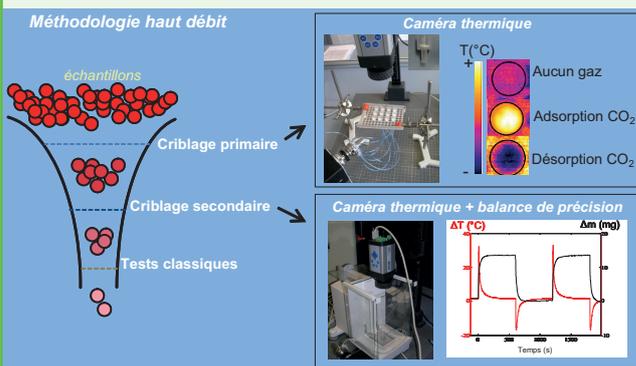
Le LOF (Laboratoire du Futur, unité mixte Rhodia/CNRS), l'ICMCB (Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux), le TREFLE (Transferts Écoulements Fluides Énergétique) et l'ISM (Institut des Sciences Moléculaires), tous basés près de Bordeaux, ont rassemblé leurs expertises afin d'étudier précisément les mécanismes d'adsorption des molécules de  $\text{CO}_2$  sur divers adsorbants solides. Le LOF met au point des outils haut débit [11] pour sélectionner rapidement les familles de matériaux potentiellement intéressantes (criblage, encadré 2). L'ICMCB, expert en chimie du solide, intervient dans l'élaboration de nouveaux matériaux et la caractérisation structurale de ces derniers (encadré 3). Les espèces formées à la surface de l'adsorbant sont quant à elles identifiées grâce aux techniques spectroscopiques dont dispose l'ISM. Enfin, les énergies d'adsorption mises en

#### Encadré 2

### Sélection rapide des matériaux grâce à la méthodologie haut débit

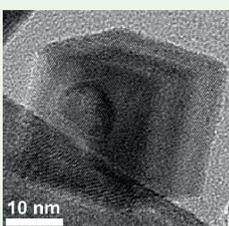
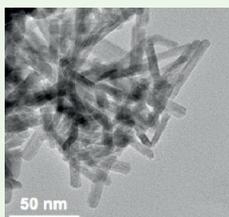
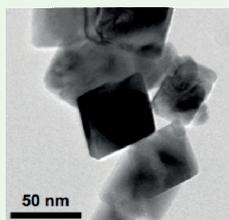
La méthodologie haut débit permet de diminuer le temps nécessaire pour la découverte de nouveaux matériaux et est utilisée dans de nombreux domaines : pharmacie, catalyse... Le LOF (Laboratoire du Futur, Rhodia/CNRS) a choisi de l'appliquer à la problématique de capture du  $\text{CO}_2$  sur des adsorbants solides. Les matériaux sont synthétisés et caractérisés en parallèle sur des plates-formes robotisées. Une première étape de planification des expériences est effectuée pour étudier les effets de plusieurs paramètres (température, pH, temps de mélange, etc.).

La méthodologie haut débit est constituée de deux niveaux de sélection. Le premier, appelé criblage primaire, permet de sélectionner rapidement les matériaux avec une productivité élevée et une information assez restreinte. Les meilleurs candidats sont ensuite analysés sur un deuxième niveau de sélection (criblage secondaire) où l'information est plus riche mais avec une baisse de productivité. Dans le criblage primaire, un dispositif de caractérisation basé sur la thermographie infrarouge est développé, permettant l'analyse thermique de douze échantillons en une seule expérience. Les variations de température observées lors des cycles d'adsorption/désorption de  $\text{CO}_2$  permettent de connaître les caractéristiques importantes du matériau telles que la nature du processus d'adsorption (physi- ou chimisorption), la réversibilité du processus ou encore les cinétiques d'adsorption/désorption. Dans le criblage secondaire, la thermographie infrarouge est couplée avec une balance de précision afin d'estimer la quantité de  $\text{CO}_2$  adsorbée sur le matériau (en mg de  $\text{CO}_2$  par g d'adsorbant), tout en observant les variations de température à la surface du matériau.



## Encadré 3

## L'oxyde de cérium : un matériau aux multiples facettes !



Clichés de microscopie électronique en transmission d'octaèdres, de bâtonnets et de cubes d'oxyde de cérium.

Le cérium est un métal gris argent qui s'oxyde assez rapidement à l'air humide. Il est le plus abondant du groupe des terres rares. Composant essentiel de la pierre à briquet, il est également utilisé sous sa forme d'oxyde – se présentant classiquement sous forme d'une poudre jaune pâle – comme abrasif de précision, notamment pour les verres et les miroirs. Si l'on considère la grande mobilité des ions oxygène au sein de son réseau cristallin, la « cérine » trouve de multiples applications dans le domaine des piles à combustible, des filtres à particules pour moteurs diesel, des capteurs de gaz... Enfin, l'utilisation de dopants permet de moduler ses propriétés électroniques, lui conférant par exemple des aptitudes anti-UV.

L'existence de deux degrés d'oxydation du cérium (+III et +IV) permet à la « cérine » de jouer soit un rôle d'oxydant ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ), soit un rôle de réducteur ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ), autorisant ainsi de multiples interactions avec des molécules gazeuses ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ...). Ces interactions – exacerbées si l'oxyde se trouve sous forme de nanoparticules – sont évidemment liées à la stoechiométrie, mais aussi à la nature chimique (introduction de dopants) et cristallographique des surfaces présentées aux molécules de gaz. C'est

ainsi que nous avons tiré profit des nombreux avantages de la synthèse solvothermale assistée par chauffage micro-ondes pour obtenir des nanoparticules d'oxyde de cérium de morphologies contrôlées, pures ou dopées. Outre un contrôle de la taille allant de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres, nous pouvons proposer des objets présentant des proportions variables de plans de surface distincts. Enfin, l'ajout d'éléments dopants entraîne des modifications du caractère acido-basique de la surface des oxydes, en forçant par exemple la formation de lacunes d'oxygène en surface. Ces différents paramètres, combinés les uns aux autres, permettent à ces particules de répondre à des cahiers des charges précis afin de servir de « matériaux modèles » à un panel de techniques de caractérisation.

jeu dans le processus de capture sont évaluées au TREFLE, expert dans le domaine des transferts thermiques. Dans ce travail collaboratif, nous avons décidé d'étudier les mécanismes d'adsorption de  $\text{CO}_2$  sur plusieurs types de matériaux en combinant des mesures thermiques, dans le but de remonter à la chaleur dégagée lors de l'adsorption, avec l'enregistrement de spectres infrarouges, indiquant la quantité et la nature des espèces formées à la surface des adsorbats. Les adsorbats considérés sont très variés : (i) divers types de charbons actifs sont comparés entre eux afin d'étudier leurs cinétiques d'adsorption de  $\text{CO}_2$ , leur sélectivité ou encore leurs chaleurs d'adsorption ; (ii) des oxydes de terres rares basiques où le pouvoir de carbonatation est évalué à travers l'identification des diverses espèces formées sur la surface du matériau ; et (iii) les matériaux hybrides organique/inorganique (amines/silice), où un criblage de plusieurs molécules organiques est effectué afin de comprendre et améliorer leur stabilité thermique sur les surfaces inorganiques.

## Mesures thermiques liées aux phénomènes d'adsorption

L'adsorption de molécules de  $\text{CO}_2$  sur un substrat solide se caractérise donc par un dégagement de chaleur à la surface du matériau. Ce dégagement de chaleur, très localisé et très bref (appelé ici « transitoire bref »), dure de quelques microsecondes à quelques secondes. Sa caractérisation donne des informations sur la nature du substrat (structure, morphologie, taille de grains...) et sur le lien molécule/surface qui se crée lors de l'adsorption. En calorimétrie classique, les mesures sont réalisées en équilibre thermodynamique et la température varie proportionnellement au temps. Dans le cas de phénomènes transitoires dus à un flux de chaleur surfacique ( $\text{W}/\text{m}^2$ ) avec un échauffement violent (quelques dizaines de degrés en quelques secondes), caractéristique d'un phénomène effusif, la température de surface de l'adsorbant varie proportionnellement à la racine carrée du temps.

## Mesures radiatives de température pour l'étude de transitoires brefs

Nous avons mis au point une expérience dans laquelle une couche d'adsorbat sous forme de poudre, d'épaisseur contrôlée, est traversée par des flux gazeux de débits ajustables. L'expérimentateur procède à des injections successives de  $\text{CO}_2$  (qui va donc s'adsorber à la surface des grains constitutifs de la couche) puis d'azote ( $\text{N}_2$ ), gaz inerte, qui va frapper de façon non réactive l'échantillon et les molécules adsorbées, causant leur désorption. Dans ces séquences, la durée des cycles d'injection, les débits et l'épaisseur de la couche d'adsorbat traversée sont maîtrisés. L'objectif étant de mesurer le dégagement de chaleur dû à l'adsorption de  $\text{CO}_2$  au cours de sa traversée de la couche d'adsorbant, nous avons positionné une caméra infrarouge au-dessus du montage, de manière à enregistrer *in situ* les variations de température de l'échantillon en fonction des flux gazeux qui le traversent (figure 1a). Dans cette expérience, la caméra infrarouge est positionnée au-dessus de la couche d'adsorbant traversée par les fluides. L'image thermique de la couche d'adsorbat suite à l'injection d'un flux de  $\text{CO}_2$  est donnée à la figure 1b : on voit clairement que c'est la partie centrale de la couche d'adsorbant qui est la plus chaude (couleurs claires) et qui coïncide avec la trace du flux de  $\text{CO}_2$ . La chaleur se propage ensuite radialement. La figure 1c représente l'évolution de la température, en un point donné, de l'adsorbant soumis à un flux de  $\text{CO}_2$ . Il apparaît une brutale montée en température de l'adsorbant due à la fixation rapide et exothermique des molécules de  $\text{CO}_2$ , suivie par une baisse de la température car tous les sites accepteurs de  $\text{CO}_2$  sont saturés et plus aucune molécule ne peut être adsorbée.

Dans de tels systèmes, où un gaz pénètre dans le milieu poreux constitué par la couche d'adsorbant, les méthodes classiques de mesure de la température au moyen de sondes solides (thermocouples ou thermistances) sont mal adaptées pour mettre en évidence et quantifier des phénomènes aux temps courts. En effet, l'inertie des sondes et le fait qu'elles doivent être mises en contact avec le substrat à caractériser diminuent considérablement leur sensibilité et occasionnent un biais important. Cette approche « sans contact » permettant de suivre à distance les variations de température d'une surface offre beaucoup d'avantages ; il reste néanmoins à connaître l'émissivité de la surface visée et à étalonner le système : évaluation des pertes de chaleur du substrat, etc. (encadré 4).

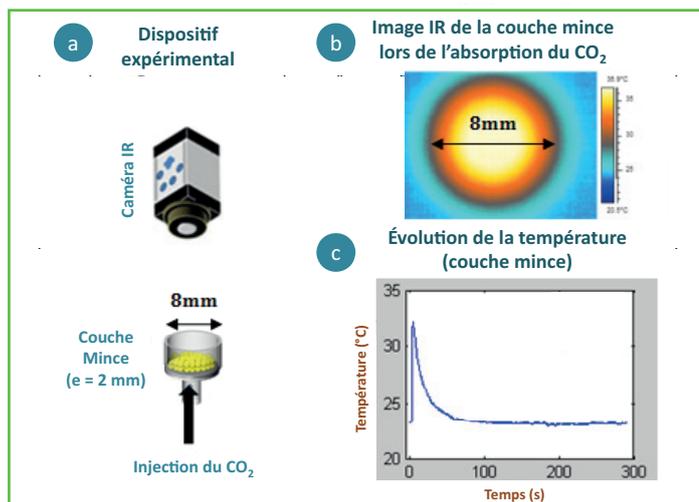


Figure 1 - a) Schéma du couplage d'une caméra infrarouge avec une couche d'adsorbant soumise à un flux de CO<sub>2</sub>. Le CO<sub>2</sub> pénètre dans le milieu poreux constitué par l'adsorbant, surmonté par l'objectif d'une caméra infrarouge qui enregistre *in situ* les variations de température de l'échantillon : au fur et à mesure de l'invasion de la couche par le CO<sub>2</sub>, il y a une adsorption exothermique qui modifie la température du milieu ; b) Champs de température obtenus par la caméra infrarouge, à un instant donné, de la couche mince lors de l'adsorption du CO<sub>2</sub> ; c) Évolution de la température d'un point de la couche d'adsorbant au cours de la capture du CO<sub>2</sub> (extraction des données des résultats de la figure 1b).

### Champ de température évalué par thermographie infrarouge : vers l'analyse thermique d'une maquette industrielle

Nous présentons à la figure 2a l'évolution du champ de température d'un petit cylindre rempli d'adsorbant, parcouru le long de son axe par un flux de CO<sub>2</sub>. Ce type de dispositif millifluidique « mime » ce qui se passe dans une colonne d'adsorption industrielle. Cette fois, contrairement au cas de la figure 1, la direction du flux de CO<sub>2</sub> est perpendiculaire à l'axe de la caméra infrarouge, de sorte que l'image obtenue, à un temps donné, est une cartographie de la chaleur liée à la progression du front de CO<sub>2</sub> qui s'adsorbe de manière exothermique sur l'adsorbant, au fur et à mesure qu'il avance dans le tube. L'image thermique de la figure 2b montre que la température de l'adsorbant augmente progressivement avec l'avancée du flux de CO<sub>2</sub>.

Ces données de températures, en réponse à des flux de CO<sub>2</sub>, constituent des informations très précieuses puisqu'elles permettent de comparer entre eux divers matériaux aux performances de capture de CO<sub>2</sub> variées. La résolution de l'équation de la chaleur avec les bonnes conditions aux limites permet également une première évaluation des chaleurs d'adsorption.

### Spectroscopie infrarouge *in situ* : mise en évidence de l'adsorption de CO<sub>2</sub>

La spectroscopie infrarouge est une technique de choix pour élucider la manière dont le CO<sub>2</sub> se lie aux surfaces des adsorbants qui doivent le capturer. Très sélective, elle permet d'interroger spécifiquement les groupements chimiques dits « actifs » en infrarouge et peut fournir des informations intéressantes sur la nature des interactions molécule/substrat qui peuvent se développer à partir de la position, du profil et de l'intensité d'une bande d'absorption. Cette spectroscopie de vibration assimile les liaisons chimiques à des oscillateurs

#### Encadré 4

##### Principe de calcul de la chaleur d'adsorption

Le flux de CO<sub>2</sub> s'écoule dans l'adsorbant sous des conditions initiales connues de température, de pression et de vitesse (débit). Au fur et à mesure de sa progression dans le milieu poreux constitué par l'empilement des grains de l'adsorbant, le fluide s'appauvrit en molécules de CO<sub>2</sub> qui s'adsorbent de manière exothermique à la surface des grains rencontrés. Simultanément, la température augmente localement à l'endroit de chaque site d'adsorption. Pour obtenir l'évolution théorique de la température, il est donc nécessaire de résoudre l'équation couplée décrivant le transport de masse et de chaleur dans l'adsorbant et dans le fluide. L'équation simplifiée pour une couche mince d'adsorbant (figure 1a) est développée ci-dessous en négligeant les effets de dispersion et de conduction de la chaleur :

$$(1 - \varepsilon)(\rho C_p)_{ads} \frac{\partial T_{ads}}{\partial t} - \rho(-\Delta H) \frac{\partial q}{\partial t} + h_0 A_s (T_{ads} - T_{gaz}) = 0$$

où  $T_{ads}$  [K] est la température de l'adsorbant,  $T_{gaz}$  [K] la température du fluide adsorbé,  $\rho$  [kg.m<sup>-3</sup>] la masse spécifique de l'adsorbant,  $\Delta H$  [J.mol<sup>-1</sup>] la chaleur d'adsorption surfacique,  $q$  [mol.kg<sup>-1</sup>] la concentration du fluide adsorbé,  $C_p$  [J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>] la capacité thermique de l'adsorbant,  $\varepsilon$  [-] la porosité du milieu adsorbant,  $A_s$  [m<sup>2</sup>] la surface spécifique volumique de l'adsorbant,  $h_0$  [W.m<sup>-2</sup>.K<sup>-1</sup>] le coefficient d'échange thermique global.

Le premier terme de l'équation représente l'accumulation de chaleur dans la couche d'adsorbant, le deuxième représente la chaleur transitoire générée par l'adsorption ( $\frac{\partial q}{\partial t}$  représente le transport de masse) et le troisième représente les pertes thermiques. Des méthodes numériques permettent la résolution de cette équation pourvue des conditions aux limites nécessaires. Cependant, la complexité de l'approche réside dans la description du milieu poreux la plus adaptée et dans la manière dont les échanges de matière et de chaleur sont décrits : influence de la porosité du milieu, de la distribution de taille des particules constitutives de l'adsorbant, caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant, choix des constantes phénoménologiques décrivant les phénomènes. Le champ de température expérimental est enregistré par la caméra thermique et, à partir de « méthodes numériques inverses », nous sommes capables d'extraire plusieurs paramètres décrivant l'interaction gaz-solide, comme, par exemple, la chaleur d'adsorption surfacique  $\Delta H$  qui peut varier de quelques dizaines à quelques centaines de Joules par mole de molécules de CO<sub>2</sub> adsorbées.

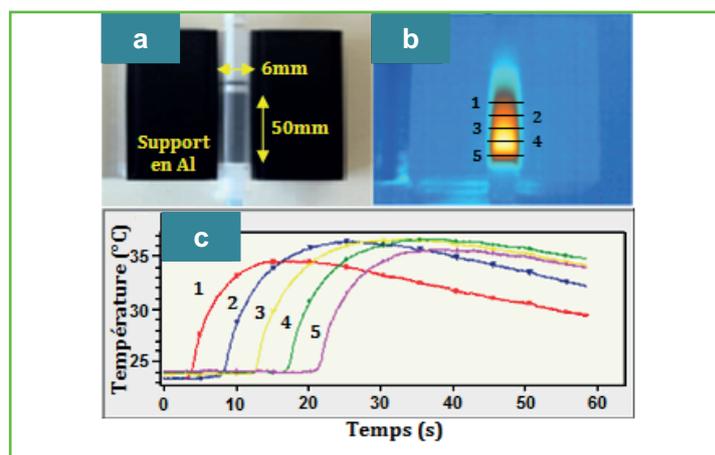


Figure 2 - a) Colonne d'adsorption millifluidique mimant le procédé industriel de capture de CO<sub>2</sub>, injecté à débit contrôlé du haut vers le bas sur la figure ; b) Champ de température dans le système millifluidique de la figure 2a, soumis à un flux de CO<sub>2</sub>, à un instant donné (ici 60 s), lors de la phase d'adsorption exothermique du CO<sub>2</sub> sur l'adsorbant ; c) Évolution de la température en différents points du système millifluidique au cours du temps (0-60 s).

reliant les atomes impliqués. Toute nouvelle interaction de cet oscillateur avec une autre molécule ou une surface peut donc se traduire au plan spectroscopique par l'existence d'un autre oscillateur qui reliera le (ou les) atome(s) concerné(s) avec la surface considérée, modifiant ainsi la fréquence propre de la molécule isolée, et donc la position de la bande d'absorption sur le spectre infrarouge (encadré 1). L'adsorption de CO<sub>2</sub> sur divers matériaux par spectroscopie infrarouge a déjà été largement étudiée [12-14].

La chaleur d'adsorption du CO<sub>2</sub> sur les diverses surfaces envisagées est une donnée fondamentale du processus de capture de CO<sub>2</sub> puisqu'elle évalue, d'une certaine manière, la force de la liaison entre le CO<sub>2</sub> et le substrat. On conçoit aisément que cette chaleur d'adsorption va dépendre de la nature des sites d'adsorption du matériau et de la manière dont le CO<sub>2</sub> interagira avec ces sites : par l'atome de carbone central, par un ou par les deux atomes d'oxygène, interactions mono- ou bidentées, etc. (encadré 1). Une connaissance des paramètres qui pilotent l'interaction CO<sub>2</sub>/surface permettra de rationaliser les valeurs des chaleurs d'adsorption évaluées par thermographie et de proposer des adsorbants mieux adaptés aux objectifs visés en termes de capture, régénération et valorisation.

Dans la perspective de pouvoir coupler les mesures par caméra infrarouge et spectroscopiques, nous avons repris le type de cellules contenant l'adsorbant soumis à des injections verticales de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (figure 1a) que nous avons adapté à un accessoire de réflexion diffuse en spectroscopie infrarouge. Le dispositif est schématisé à la figure 3. Pour obtenir un signal infrarouge exploitable, la nacelle contient un mélange de poudre de KBr et d'adsorbant, et il est possible d'obtenir des spectres analogues à ceux de la figure 4 en quelques secondes. Les résultats obtenus montrent une étonnante réversibilité dans la capture de CO<sub>2</sub>. Sous flux de CO<sub>2</sub>, les spectres d'espèces carbonatées deviennent très rapidement visibles, et sous flux de N<sub>2</sub>, elles disparaissent de manière plus ou moins rapide (figure 5). Il nous a été possible de relier les spectres infrarouges enregistrés sur l'oxyde de cérium CeO<sub>2</sub> (cérine) à la nature des injections de gaz imposées à l'adsorbant (figure 6). L'objectif est désormais de corréler les mesures thermiques aux spectres infrarouges enregistrés *in situ*.

Ainsi, les deux configurations proposées (figures 1 et 2) sont tout à fait complémentaires. Dans la première, nous étudions une sorte de « couche mince » où la température d'équilibre est très vite atteinte à cause de l'épaisseur très fine de la couche, alors que dans la colonne décrite figure 2, nous pouvons voir l'évolution d'un front de chaleur, dû à l'adsorption exothermique de CO<sub>2</sub>, qui se propage concomitamment

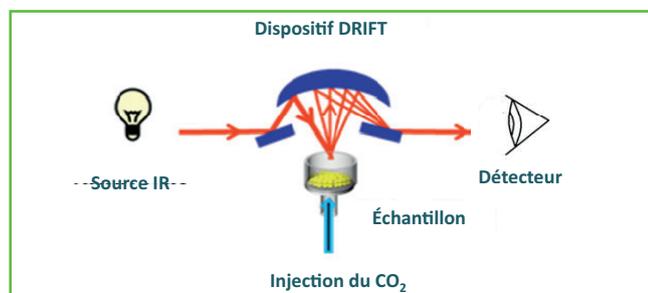


Figure 3 - Schéma du couplage d'un spectromètre infrarouge avec une couche d'adsorbant soumise à des flux de CO<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub>. La coupelle, qui contient la fine couche d'adsorbant, est positionnée dans un accessoire de réflexion diffuse (DRIFT : « diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy »), de manière à pouvoir enregistrer *in situ* le spectre de l'adsorbant soumis aux flux gazeux. Le signal de réflexion diffuse traité par une transformation de Kubelka-Munk (K-M) donne des spectres comparables à ceux obtenus par transmission.

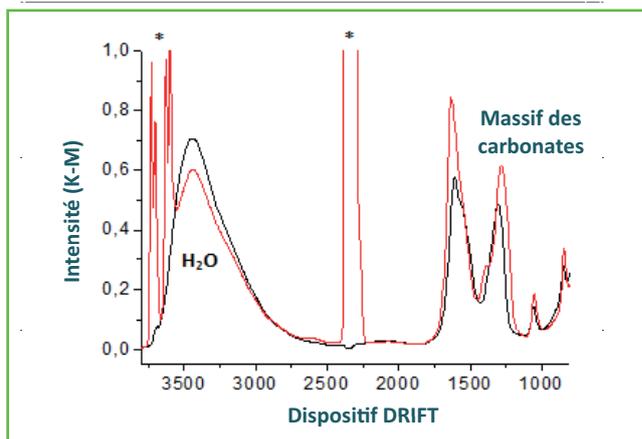


Figure 4 - Exemple typique d'un spectre infrarouge de la cérine obtenu dans le montage de la figure 3. Nous donnons le spectre de réflexion diffuse après transformation K-M. Les raies fines surmontées d'un astérisque sont caractéristiques de CO<sub>2</sub> gazeux qui traverse la couche d'adsorbant. Nous avons signalé les parties du spectre qui varient différemment selon les injections de CO<sub>2</sub> (en rouge) ou de N<sub>2</sub> (en noir) : régions de l'eau (entre 3 000 et 3 500 cm<sup>-1</sup>) et des carbonates (entre 800 et 1 700 cm<sup>-1</sup>).

au flux de CO<sub>2</sub>. Dans les deux cas, la modélisation du phénomène physique couple plusieurs phénomènes : le transport de CO<sub>2</sub> dans un milieu poreux (l'adsorbant pulvérulent), la réaction d'adsorption d'une partie de CO<sub>2</sub> qui traverse la couche d'adsorbant, puis la propagation de la chaleur générée par l'adsorption exothermique dans le milieu.

La prise en compte de tous ces phénomènes est très complexe et suppose en outre une très bonne connaissance des lois de comportement thermique des adsorbants (encadré 4). L'outil expérimental proposé peut néanmoins apporter d'utiles informations en faisant par exemple varier les débits (dans le cas de l'expérience de millifluidique, cela revient à « étaler » ou « comprimer » le champ de température pour avoir des données plus fiables), ou les séquences d'injection. Une information intéressante est donnée à la figure 2c. Sous l'influence d'un flux de CO<sub>2</sub>, la température de la cérine monte très brusquement, puis plus lentement, et amorce même une décroissance monotone et lente. Tous les sites accepteurs de CO<sub>2</sub> sont saturés et la température baisse, faute d'évènement d'adsorption dégageant de la chaleur.

### Conclusion et perspectives

Seule une compréhension fine des phénomènes à l'origine de l'adsorption de CO<sub>2</sub> sur des adsorbants pourra

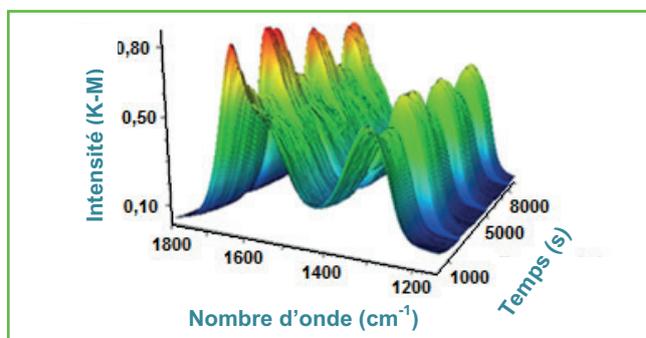


Figure 5 - Évolution des spectres infrarouges de la cérine soumise à des injections alternées de N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. Le domaine spectral proposé est celui du massif des carbonates (1 150-1 800 cm<sup>-1</sup>). Ces résultats, obtenus avec le montage de la figure 3, montrent clairement la formation puis la disparition réversible des espèces carbonatées en surface de la cérine lors des injections de CO<sub>2</sub>, puis de N<sub>2</sub>.

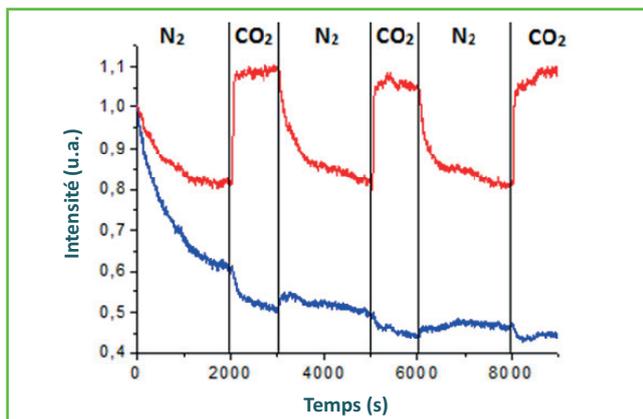


Figure 6 - Évolution de l'aire du massif des carbonates ( $1\ 800\text{--}1\ 150\ \text{cm}^{-1}$ , courbe rouge) formés à la surface de l'oxyde de cérium au cours des injections séquentielles de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{N}_2$  (extraction à partir des données des résultats de la figure 5).

Les injections d'azote entraînent une désorption d'une partie des carbonates. La courbe bleue, construite à partir de l'intensité du maximum du massif de l'eau à  $3\ 435\ \text{cm}^{-1}$ , permet de suivre la quantité d'eau en surface de l'échantillon.

permettre d'optimiser les matériaux de capture utilisés et d'envisager des approches pour la valorisation du  $\text{CO}_2$ . La chaleur d'adsorption étant un indicateur direct de la force de liaison du  $\text{CO}_2$  avec son adsorbant (typique de l'efficacité de l'adsorbant), nous nous sommes concentrés sur une méthode d'évaluation de la chaleur dégagée par l'adsorption de  $\text{CO}_2$  sur des matériaux de capture par une approche sans contact avec une caméra infrarouge. Nous complétons cette approche avec une analyse *in situ* par spectroscopie infrarouge, afin de relier les variations locales de température à la nature et la conformation des espèces formées en surface. L'adsorption étant un phénomène exothermique, on peut considérer que c'est la capture de  $\text{CO}_2$  qui sera à l'origine de toutes les variations locales de température observées dans l'échantillon. L'analyse des données devrait nous permettre d'accéder à la chaleur d'adsorption du  $\text{CO}_2$  et à sa variation en fonction du taux de recouvrement. Notre objectif est de mettre en évidence des corrélations entre les flux de chaleur dégagés et les interactions du  $\text{CO}_2$  avec l'adsorbant déduites des spectres infrarouges.

Cependant, beaucoup reste encore à faire. Il faudra disposer d'un modèle de l'adsorbant incorporant l'effet de porosité, de taille de grains, afin de pouvoir extraire une valeur exacte de la chaleur d'adsorption, en déconvoluant le signal thermique reçu par la caméra de tous ces effets. Néanmoins, notre approche expérimentale couplant spectroscopie infrarouge et imagerie thermique permet de comparer l'efficacité de plusieurs adsorbants, d'identifier les configurations de stockage du  $\text{CO}_2$  les plus performantes et de dégager des stratégies de formulation. Le fait d'utiliser une technique d'imagerie pour la mesure des champs de température permet d'envisager à terme d'étendre ces méthodes à des techniques d'imagerie multispectrale permettant des cartographies à la fois thermiques et chimiques, ce qui constitue les premières tentatives dans ce domaine.

*Remerciements* : ce travail bénéficie du soutien du Conseil Régional d'Aquitaine et du pôle de compétitivité AVENIA.

## Références

- [1] Mac Dowell N., Florin N., Buchard A., Hallett J., Galindo A., Jackson G., Adjiman C.S., Williams C.K., Shah N., Fennell P., An overview of  $\text{CO}_2$  capture technologies, *Energy Environ. Sci.*, **2010**, 3, p. 1645.

- [2] Wang Q., Luo J., Zhong Z., Borgna A.,  $\text{CO}_2$  capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4, p. 42.
- [3] www.adaes.com/carbon/co2.
- [4] Choi S., Drese J.H., Jones C.W., Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources, *ChemSusChem*, **2009**, 2, p. 796.
- [5] Bae Y.S., Snurr R.Q., Development and evaluation of porous materials for carbon dioxide separation and capture, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, p. 11586.
- [6] Harlick P.J.E., Tezel F.H., An experimental adsorbent screening study for  $\text{CO}_2$  removal from  $\text{N}_2$ , *Microporous and Mesoporous Mater.*, **2004**, 76, p. 71.
- [7] Walton K.S., Abney M.B., Levan M.D.,  $\text{CO}_2$  adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **2006**, 91, p. 78.
- [8] Sumida K., Rogow D.L., Mason J.A., McDonald T.M., Bloch E.D., Hern Z.R., Bae T.H., Long J.R., Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, p. 724.
- [9] Férey G., Serre C., Devic T., Maurin G., Jobic H., Llewellyn P.L., de Weireld G., Vimont A., Daturi M., Chang J.S., Why hybrid porous solids capture greenhouse gases?, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, p. 550.
- [10] Florin N.H., Harris A.T., Enhanced hydrogen production from biomass with *in situ* carbon dioxide capture using calcium oxide sorbents, *Chem. Eng. Sci.*, **2008**, 63, p. 287.
- [11] Jolly J., Pavageau B., Tatibouët J.-M., Time-resolved IR thermographic detection of gaseous molecules adsorption on oxide supports, *QIRT Journal*, **2012**, 8, p. 37.
- [12] Lavalley J.C., Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules, *Catal. Today*, **1996**, 27, p. 377.
- [13] Binet C., Daturi M., Lavalley J.C., IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states, *Catal. Today*, **1999**, 50, p. 207.
- [14] Vayssilov G.N., Mihaylov M., Petkov P.S., Hadjiivanov K.I., Neyman K.M., Reassignment of the vibrational spectra of carbonates, formates, and related surface species on ceria: a combined density functional and infrared spectroscopy investigation, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, p. 23435.



J. Mascetti



L. Servant



G. Lebourdon



F. Benevides



J. Majimel



L. Moog



L. Rocheron



J.-C. Batsale



C. Pradère



B. Pavageau



J. Jolly

Joëlle Mascetti (auteur correspondant), Laurent Servant, Gwenaëlle Lebourdon et Flavio Benevides sont respectivement directrice de recherche au CNRS, professeur à l'Université Bordeaux 1, ingénieur de recherche et doctorant à l'ISM<sup>1</sup>, dans le groupe de Spectroscopie moléculaire.

Jérôme Majimel, Iona Moog et Laure Rocheron sont respectivement chargé de recherche au CNRS, doctorante et stagiaire ingénieur à l'ICMCB<sup>2</sup>.

Jean-Christophe Batsale est professeur à l'ENSAM et Christophe Pradère chargé de recherche au CNRS au TREFLE<sup>3</sup>.

Bertrand Pavageau et Julien Jolly sont ingénieurs de recherche au LOF<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> Institut des Sciences Moléculaires, Université Bordeaux 1, UMR 5255 CNRS, 351 cours de la Libération, F-33405 Talence Cedex.

<sup>2</sup> Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, UPR 9048 CNRS, 87 avenue du Dr Schweitzer, F-33608 Pessac.

<sup>3</sup> Transferts, Écoulements, Fluides, Énergétique », Université Bordeaux 1, UMR 8508, ENSAM, Esplanade des Arts et Métiers, F-33405 Talence Cedex.

<sup>4</sup> Laboratory of Future, UMR 5258 CNRS/Rhodia, 178 avenue du Dr Schweitzer, F-33608 Pessac.