



HAL
open science

Captage du CO₂ par procédé membranaire : application au transport routier

Charles-Henri Nicolas

► **To cite this version:**

Charles-Henri Nicolas. Captage du CO₂ par procédé membranaire : application au transport routier. Alimentation et Nutrition. Université Claude Bernard - Lyon I, 2011. Français. NNT : 2011LYO10191 . tel-00819293

HAL Id: tel-00819293

<https://theses.hal.science/tel-00819293>

Submitted on 30 Apr 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Délivrée par
L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1

École Doctorale de Chimie de Lyon

DIPLOME DE DOCTORAT
(arrêté du 7 août 2006)

Soutenue publiquement le 18/10/2011

Par

NICOLAS Charles-Henri

CAPTAGE DU CO₂ PAR PROCÉDÉ MEMBRANAIRE : APPLICATION AU TRANSPORT ROUTIER

Directeurs de Thèse :

David FARRUSSENG

Jean-Pierre ROUMEGOUX

Devant le jury suivant :

Dr. S. MINTOVA Directrice de Recherche, CNRS

Rapporteure

Dr. A. JULBE Directrice de Recherche, CNRS

Examinatrice

Dr. C. JALLUT Professeur, Université Lyon 1

Examineur

Dr. A. MÉTHIVIER Ingénieur de Recherche, IFPEN

Rapporteur

Dr. M. PERA-TITUS Chargé de Recherche, CNRS

Invité, Encadrant



UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

M. A. Bonmartin

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur G. Annat

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

M. le Professeur D. Simon

Vice-président du Conseil Scientifique

M. le Professeur J-F. Mornex

Secrétaire Général

M. G. Gay

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. Etienne

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly

UFR d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : M. le Professeur F. Locher

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. Matillon

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. Farge

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. le Professeur F. Gieres

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. Fleury

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme le Professeur H. Parrot

Département GEP

Directeur : M. N. Siauve

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. Akkouche

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur A. Goldman

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. Ben Hadid

Département Physique

Directeur : Mme S. Fleck

Département Sciences de la Terre

Directeur : Mme le Professeur I. Daniel

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. C. Collignon

Observatoire de Lyon

Directeur : M. B. Guiderdoni

Ecole Polytechnique Universitaire de Lyon 1

Directeur : M. P. Fournier

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. Pignault

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur C. Coulet

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le Professeur J-C. Augros

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. R. Bernard

Remerciements	9
Introduction Générale	11
Chapitre I. Étude Bibliographique.....	13
Introduction	15
I.1. La pollution atmosphérique des véhicules et les techniques de traitements existantes.....	16
I.1.1. Limitation de l'émission de polluants	17
I.1.2. Traitements catalytiques.....	18
I.1.2.1. La décomposition catalytique des NO _x	18
I.1.2.2. La réduction catalytique sélective (SCR) des NO _x	18
I.1.2.3. Système NO _x -Trap.....	19
I.1.3. Filtres à Particules (FAP).....	19
I.2. Le captage du CO₂.....	19
I.2.1. Différentes stratégies, un seul but.....	21
I.2.1. Absorption	23
I.2.2. Adsorption : Pressure, Vacuum and/or Thermal Swing Adsorption	24
I.2.3. Introduction à la séparation membranaire	28
I.2.1. Séparation membranaire du CO ₂	29
I.3. Les zéolithes	30
I.3.1. Histoire d'une révolution restée au musée.....	30
I.3.2. Structures, classification et propriétés.....	31
I.3.3. Synthèse de zéolithes	33
I.3.4. La zéolithe MFI.....	33
I.4. Adsorption et Diffusion dans les zéolithes.....	34
I.4.1. Équilibre d'adsorption en phase pure (isothermes)	34
I.4.2. Équilibre d'adsorption multi-constituants	36
I.4.3. Diffusion dans les zéolithes	37
I.4.4. Théorie de Maxwell-Stefan Généralisée (GMS)	37
I.5. La séparation du CO₂ sur membranes zéolithiques	38
I.5.1. Supports et reproductibilité.....	39
I.5.2. Stratégies de synthèse	40
I.5.3. Performances et type de structure.....	41
I.5.4. Traitements Post-Synthèse.....	43
I.5.5. Membranes à architecture nanocomposite	44
I.5.6. Effet de la température, de la pression et de l'eau	45
I.5.7. Modélisation moléculaire : le pas en avant.....	46
I.6. Conclusions	47
Références.....	47
Chapitre II. Objectifs et positionnement de ce travail.....	57
Chapitre III. Méthodes Expérimentales.....	61
III.1. Synthèse de membranes nanocomposites	63
III.1.1. Supports.....	63
III.1.1.1. Les tubes multicouches.....	63
III.1.1.2. Fibres creuses	63
III.1.1.3. Caractérisation de la qualité des supports fibres	64
III.1.2. Synthèse hydrothermale	65
III.1.2.1. Autoclaves.....	65

III.1.2.1. Zéolithe MFI (ZSM-5).....	66
III.1.2.2. B-ZSM-5	67
III.1.2.3. Ge-ZSM-5	68
III.1.2.4. Échange cationique du proton de la MFI.....	68
III.1.2.5. Montage des fibres pour test de séparation.	68
III.2. Techniques de caractérisation physico-chimique.....	69
III.2.1. Physisorption d'azote et mesure de surface spécifique.....	69
III.2.2. Microscopie Électronique en Balayage (MEB) et Dispersion d'Énergie des Rayons-X (EDX)	69
III.2.3. Diffraction de Rayons-X (DRX)	70
III.2.4. Dosage Chimique Élémentaire	70
III.2.5. Spectroscopie d'adsorption Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) et en Réflexion Diffuse (DRIFT)	70
III.2.6. Résonance Magnétique Nucléaire en Rotation à l'Angle Magique en milieu solide (MAS-NMR).....	71
III.2.6.1. Silicium (²⁹ Si).....	71
III.2.6.2. Aluminium (²⁷ Al)	71
III.2.6.3. Bore (¹¹ B).....	71
III.2.7. Adsorption de CO ₂ et de N ₂	71
III.2.1. Adsorption de vapeur d'eau	71
III.3. Etude de la séparation de gaz en réacteur membranaire	72
III.3.1. Banc de test hydrodynamique	72
III.3.1.1. Distribution des gaz.....	72
III.3.1.2. Module membranaire	73
III.3.1.3. µ-Chromatographie en Phase Gazeuse (µGC)	73
III.3.1.4. Chimiluminescence.....	74
III.3.2. Protocoles de perméation et de séparation de gaz	74
III.3.2.1. Désorption	74
III.3.2.2. Test de Knudsen.....	74
III.3.2.3. Perméance de gaz purs	75
III.3.2.4. Séparation n-C ₄ H ₁₀ /H ₂	75
III.3.2.5. Séparation des xylènes.....	75
III.3.2.6. Séparation CO ₂ /N ₂	76
III.3.2.1. Perméation et réduction catalytique sélective des NO _x	76
Références.....	77
Chapitre IV. Étude techno-économique d'une unite membranaire embarquée de captage de CO₂ pour les poids-lourds.....	79
Introduction	81
IV.1. Description of the unit and modelling	81
IV.2. Number of hollow-fibre units	83
IV.3. Conclusions	85
Glossary.....	85
References.....	85
Chapitre V. Influence de la structure poreuse des fibres creuses sur les performances séparatives des gaz et/ou vapeurs	87
V.1. Introduction	89
V.2. Pore size distribution of hollow fibre supports	89
V.3. Physical characterizations of the synthesized MFI-alumina hollow fibres	90
V.3.1. Weight uptake	90
V.3.2. X-ray diffraction	90
V.3.1. Electron microscopy.....	90
V.4. Single gas permeance & gas/vapour separation	91
V.5. Discussion	95

V.5.1. MFI zeolite effective thickness.....	95
V.5.1. Gas and vapour separation performance as a function of the hollow fibre porous structure	95
V.5.2. Influence of the feed total pressure on the PX separation performance.....	97
V.6. Conclusion.....	97
References.....	97
Chapitre VI. Synthèse et caractérisation de membranes nanocomposites MFI.	
Étude de l'influence de la substitution isomorphique par le bore et le germanium et de la nature du contre cation dans la séparation CO₂/N₂	
VI.1. Introduction.....	101
VI.2. Membrane formation and characterisation	102
VI.2.1. XRD patterns and composition of the samples	102
VI.2.2. Textural properties of (Ge)-MFI powders and crushed Al-MFI hollow fibre	107
VI.2.3. Crystals and Surface morphology of Me-MFI-alumina membranes	108
VI.2.4. Incorporation of germanium inside the MFI structure	109
VI.3. Hydrodynamic characterizations.....	110
VI.3.1. Pure CO ₂ permeation.....	110
VI.3.2. CO ₂ /N ₂ mixture separation.....	111
VI.4. Conclusions	115
References.....	116
Chapitre VII. Description des mécanismes d'adsorption-diffusion dans la séparation CO₂/N₂ sur membranes nanocomposites MFI/alumine	
VII.1. Introduction	119
VII.2. Theory	119
VII.2.1. Single component adsorption isotherms.....	119
VII.2.1. Diffusion from dynamic adsorption experiment	121
VII.2.2. Generalized Maxwell-Stefan (GMS) equations for micropore diffusion.....	122
VII.2.3. Diffusion from pure CO ₂ and N ₂ permeation	122
VII.2.4. Binary CO ₂ and N ₂ permeation	124
VII.2.5. Contribution of the support.....	126
VII.2.6. Calculation details for pure CO ₂ and N ₂ flux fitting.....	127
VII.3. Results.....	127
VII.3.1. Adsorption isotherms.....	127
VII.3.1. CO ₂ diffusion	129
VII.3.2. Pure CO ₂ and N ₂ permeation	132
VII.3.3. Mixture CO ₂ and N ₂ permeation.....	133
VII.4. Discussion	134
VII.4.1. Permeation model.....	134
VII.4.2. Entropy effects on CO ₂ permeation	136
VII.5. Conclusions.....	136
Glossary.....	137
References.....	138
Chapitre VIII. Influence de polluants sur la séparation CO₂/N₂	
VIII.1. Introduction.....	141
VIII.2. Water adsorption isotherms.....	141
VIII.3. Wet Flue gas separation.....	142
VIII.4. NO permeance and NO_x HC-SCR.....	144
VIII.5. Conclusions	147
References.....	147
Chapitre IX. Conclusion Générale et Perspectives	
	149

Annexes.....	155
Programme utilisé pour modéliser la diffusion à partir de données d'adsorption dynamiques	155
Liste des publications et communications relatives à ces travaux.....	158
Publications	158
Brevets.....	158
Communications orales en congrès.....	158
Posters	159

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de LYON (IRCELYON), UMR 5256 Université Lyon 1 – CNRS en collaboration avec le Laboratoire Transport et Environnement (LTE), INRETS. Il a été financé par la Région Rhône-Alpes au travers du **Cluster de Recherche Transport, Territoires et Société** que je remercie.

Je tiens à remercier **M. Michel Lacroix**, Directeur de l'IRCELYON, qui m'a accueilli dans son laboratoire et qui a mis à ma disposition les services (scientifiques et administratifs) nécessaires à ce travail.

Mme Mintova et M. Méthivier ont droit à toute ma gratitude pour avoir accepté de juger mon travail et de participer au jury de ma thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à **David Farrusseng**, Chargé de Recherche à l'IRCELYON, pour ne pas m'avoir signé de chèque en bois. Bien malgré lui, il a assumé la direction de ce travail et a su me conseiller avec tout le recul nécessaire.

Ma profonde reconnaissance va à l'encontre de **M. Marc Pera-Titus**, Chargé de Recherche à l'IRCELYON, pour avoir encadré ce travail. Ces quelques lignes sont bien peu de choses face à tout ce que j'ai appris en côtoyant Marc. Ses conseils aussi bien théoriques que pratiques m'ont permis de mener à bien ce projet. Mais c'est son dynamisme, sa disponibilité, sa culture et son humour (parfois malgré lui) qui ont sûrement le plus contribué au bon déroulement de ces 3 années de doctorat.

Je remercie **M. Jean-Pierre Roumegoux**, Directeur de Recherche au LTE, pour son expertise, ses conseils et sa gentillesse.

Au delà de tous les remerciements j'ai une pensée particulière pour **M. Sylvain Miachon**, Chargé de Recherche à l'IRCELYON, qui nous a malheureusement quitté au commencement de cette aventure. Instigateur de ce projet ambitieux, Sylvain m'a accordé sa confiance dès le début de mon stage de Master et je lui en suis infiniment reconnaissant. Plus encore que son goût pour la recherche, c'est le courage dont il a fait preuve que je tiens à saluer. Ce travail est définitivement marqué de son empreinte.

Je remercie tous les membres des services scientifiques de l'IRCELYON pour toutes les analyses présentes dans ce manuscrit et avec qui j'ai pu avoir de nombreuses discussions très fructueuses. Je salue également tout le personnel de l'atelier pour l'incalculable travail réalisé sur les différents réacteurs et en particulier Gillou et Fred pour leur gentillesse et leur patience.

Enfin, je ne pourrais oublier **M. Jean-Alain « le pape des membranes » Dalmon** pour ses sages conseils et l'expérience dont il m'a fait profiter ; **Emmanuel Landrison** et **Cécile Daniel** pour leur disponibilité et leurs incalculables conseils techniques ; ainsi que tous les permanents de l'équipe Ingénierie.

Je tiens à remercier du fond du cœur tous les non permanents de l'équipe Ingénierie qui ont pu défiler au cours de ces 3 ans ½ pour la bonne ambiance que tous ont contribué à créer. En particulier les anciens : Ugo Ravon, Gregory Biauxque, Olivier Thinon et Cyril « La Gaudille » Gaudillière pour mon intégration dans le laboratoire, Awad Alshebani pour m'avoir transmis le flambeau, Marta Bausach et Emanuel Kockrick pour m'avoir supporté dans le bureau et les plus jeunes : Nico, Tristoune, Gainsbourg, Nano-Marie, Sonia, Jérôme, Fabien, Stéphanie, Lamia, Gabi, Medhi, Adnane et Aurély.

Je remercie **mes parents, mon frère et ma sœur** et toute **ma famille** qui m'ont toujours soutenu dans ce que j'entreprenais et sans qui je n'en serais pas là aujourd'hui ainsi que tous **mes amis** qui m'ont permis de garder tout le recul nécessaire sur ces travaux. Merci.

Pour finir j'adresse ma plus grande gratitude à **Marie** qui, traversant la même épreuve, est celle qui comprend le plus les joies et souffrances que peuvent être un doctorat et qui m'a toujours soutenu dans les bons comme dans les mauvais moments.

Introduction Générale

Malgré les avertissements du Groupement d'Experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat (GIEC), la dépense énergétique et les émissions de gaz à effet de serre (GES, majoritairement du CO₂) continuent à augmenter. Ces tendances sont à l'opposé des conclusions du GIEC qui préconisent une réduction de 50% des émissions globales de CO₂ par rapport aux niveaux de l'an 2000, réduction à atteindre d'ici 2050 pour stabiliser l'augmentation de la température moyenne entre 2,0 et 2,4°C. De récentes études suggèrent même que le dérèglement climatique se produit plus rapidement que prévu initialement et que même les « 50% en 2050 » s'avèreront inadéquates pour prévenir de dangereux changements climatiques. Si la réduction des émissions de gaz à effet de serre ne s'engage pas aux alentours de 2020, le prix à payer pour atteindre la baisse de 50% d'ici à 2050 sera beaucoup plus élevé. Tel est le constat que dresse l'Agence Internationale de l'Énergie dans son rapport sur les perspectives technologiques de l'énergie. Au delà de ces constats et prévisions, le GIEC propose des pistes à suivre pour arriver à atteindre ces objectifs. La première piste à suivre reste évidemment la diminution de la consommation énergétique mais dans tous les scénarios établis, la capture et le stockage du CO₂ (CCS) rentrent en compte.

Les réacteurs membranaires présentent divers avantages par rapport aux réacteurs conventionnels et constituent un axe de recherche privilégié pour de nombreuses applications chimiques, pétrochimiques ou biochimiques. Les membranes peuvent être utilisées dans différentes configurations et trouvent donc des applications en tant qu'extracteur d'un produit de réaction ou de distributeur de réactif. Elles peuvent être utilisées pour des réactions en phase gaz ou liquide (ou les deux). Enfin, utilisées comme réacteurs catalytiques, elles présentent l'intérêt d'avoir une double fonction réacteur-séparateur. Dans ce cas, le matériau séparatif peut être inerte ou présenter une activité catalytique. Selon l'application visée, le choix du matériau, sa texture (poreuse ou dense), son mode de fonctionnement (distributeur ou extracteur) et sa réactivité chimique sont les paramètres à prendre en compte pour opérer le réacteur de manière optimale. Les procédés membranaires sont donc à la frontière du génie des procédés, de la science des matériaux et de la catalyse. Cette pluridisciplinarité les rend complexes et, malgré les enjeux socio-économiques, leur développement reste limité. En effet, de part leurs modes de fonctionnement, leur modularité ou encore leur compacité, ils permettent des réductions substantielles en terme de consommation d'énergie ou d'encombrement. Les limitations de leur développement résident principalement dans le manque de matériaux stables, adaptés aux caractéristiques spécifiques de chaque réaction et au manque de reproductibilité de leurs synthèses.

Ce travail de thèse s'inscrit dans un programme de recherche pluridisciplinaire régional, mêlant les sciences sociales et expérimentales, intitulé Transport, Territoires et Société. Les thématiques de recherches sont à la fois sociétales (politique de mobilité des personnes et des marchandises, saturation des infrastructures...) et scientifiques (pollution, sécurité, durabilité...). Notre contribution a plus particulièrement été centrée sur l'évaluation d'une solution d'abattement des émissions de CO₂ pour les véhicules. Nous avons fait le choix de développer la composante matériaux de ce travail plus que la composante modélisation du système. Nous nous sommes donc principalement concentrés sur le développement de membranes zéolithiques compactes capables de séparer le CO₂ de l'azote. Ce développement, en vue d'une application au transport routier, peut être étendu à d'autres domaines où la compacité des unités est un impératif.

Chapitre I. Étude Bibliographique

On fait la science avec des faits, comme on fait une maison avec des pierres ; mais une accumulation de faits n'est pas plus une science qu'un tas de pierre n'est une maison

Henri Poincaré

Sommaire

Introduction	15
I.1. La pollution atmosphérique des véhicules et les techniques de traitements existantes	16
I.1.1. Limitation de l'émission de polluants	17
I.1.2. Traitements catalytiques	18
I.1.2.1. La décomposition catalytique des NO _x	18
I.1.2.2. La réduction catalytique sélective (SCR) des NO _x	18
I.1.2.3. Système NO _x -Trap	19
I.1.3. Filtres à Particules (FAP)	19
I.2. Le captage du CO₂	19
I.2.1. Différentes stratégies, un seul but.....	21
I.2.1. Absorption	23
I.2.2. Adsorption : Pressure, Vacuum and/or Thermal Swing Adsorption.....	24
I.2.3. Introduction à la séparation membranaire	28
I.2.1. Séparation membranaire du CO ₂	29
I.3. Les zéolithes	30
I.3.1. Histoire d'une révolution restée au musée	30
I.3.2. Structures, classification et propriétés.....	31
I.3.3. Synthèse de zéolithes.....	33
I.3.4. La zéolithe MFI	33
I.4. Adsorption et Diffusion dans les zéolithes	34
I.4.1. Équilibre d'adsorption en phase pure (isothermes).....	34
I.4.2. Équilibre d'adsorption multi-constituants.....	36
I.4.3. Diffusion dans les zéolithes	37
I.4.4. Théorie de Maxwell-Stefan Généralisée (GMS).....	37
I.5. La séparation du CO₂ sur membranes zéolithiques	38
I.5.1. Supports et reproductibilité.....	39
I.5.2. Stratégies de synthèse	40
I.5.3. Performances et type de structure.....	41
I.5.4. Traitements Post-Synthèse.....	43
I.5.5. Membranes à architecture nanocomposite	44
I.5.6. Effet de la température, de la pression et de l'eau.....	45
I.5.7. Modélisation moléculaire : le pas en avant	46
I.6. Conclusions	47
Références	47

Introduction

La communauté internationale s'accorde aujourd'hui pour imputer en partie le dérèglement climatique à l'émission de dioxyde de carbone anthropogénique (combustion des énergies fossiles, production de ciment, synthèse d'ammoniac et d'éthylène, déforestation) [1]. Depuis le début de l'ère industrielle, la concentration en CO₂ de l'atmosphère est passée de 280 à 380 ppm avec une augmentation de 1ppm par an (Figure I-1). On remarque d'ailleurs une nette accélération des émissions annuelles de CO₂ qui, entre 1990 et 1999, augmentait de 1,1% par an pour atteindre une croissance de 3% par an entre 2000 et 2004 [2]. Les actions qui ont été entreprises par le secteur industriel ont déjà conduit à des réductions substantielles mais la recherche et le développement de techniques peu émettrices de carbone dans l'industrie doivent être des moteurs essentiels du progrès à l'horizon 2020, et plus encore à long terme.

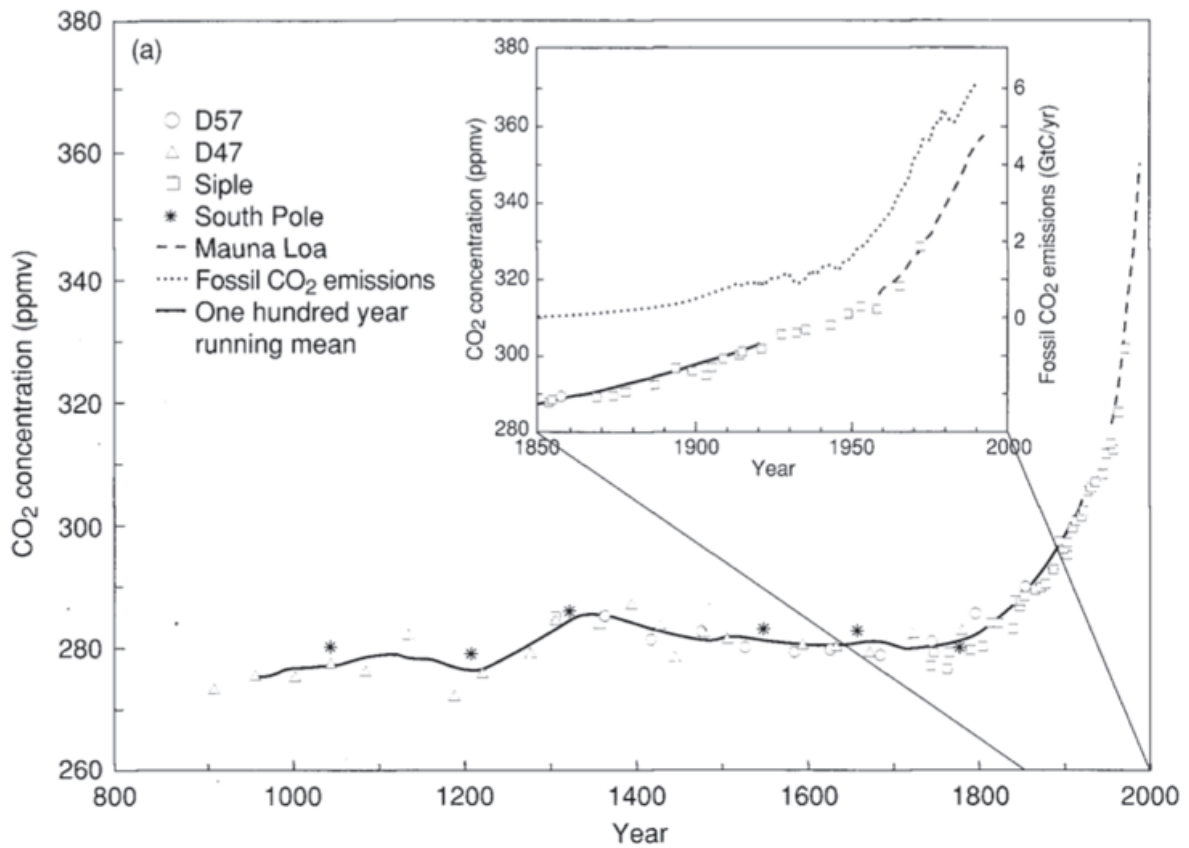


Figure I-1 : Evolution de la quantité de CO₂ dans l'atmosphère pour la période 1000-1995 [3]. La ligne en petits pointillés dans l'insert correspond aux émissions de CO₂ d'origine fossile.

Le principal émetteur mondial de CO₂ est la production d'énergie juste avant les transports. La Figure I-2 illustre la répartition des émissions de CO₂ par secteur. Conscient de son impact environnemental majeur, le secteur énergétique a d'ores et déjà entrepris de nombreux programmes pour réduire ses émissions de gaz à effet de serre (GES).

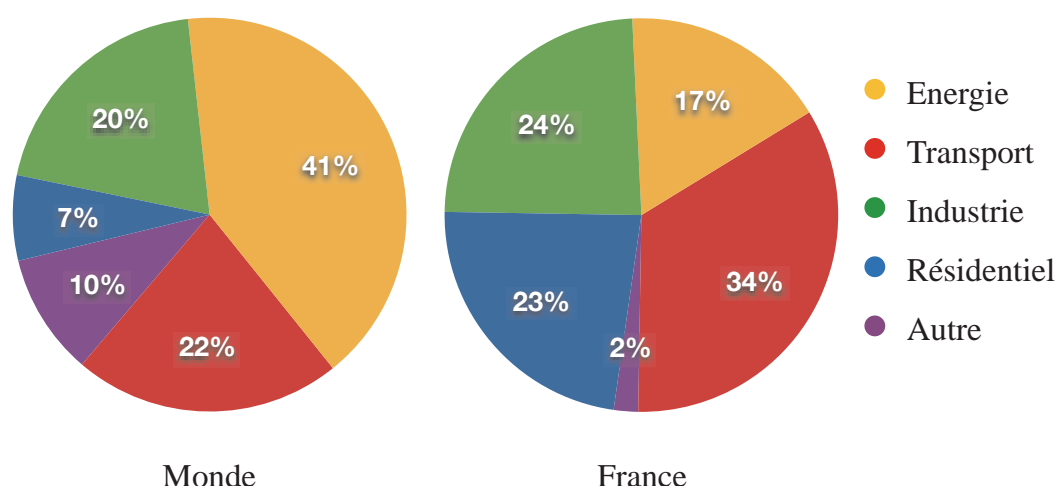


Figure I-2 : Émissions mondiales de CO₂ par secteur pour 2008 [4] et comparaison avec « l'exception » française [5].

En France, en revanche, les transports sont la première source émettrice de gaz à effet de serre et comptent pour $\frac{1}{3}$ des émissions totales [5] (Figure I-2). Cette spécificité au sein de l'Europe tient en partie à la politique nucléaire de la France pour la production d'électricité. Ce schéma pourrait d'ailleurs s'appliquer à d'autres pays prochainement si, pour la production d'électricité, le remplacement des énergies fossiles par des énergies peu émettrices de carbone progresse encore. On peut aussi souligner que le remplacement des véhicules à combustion par d'autres types de véhicules implique la mise en œuvre d'un tout autre système d'approvisionnement. Choix politique ou intérêt économique ? Toujours est-il que la quantité de travaux de recherche sur la production de carburant de synthèse, issu ou non de ressources renouvelables, augmente chaque année et ce, à échelle nationale, européenne ou mondiale. Cela laisse donc présager un avenir encore long au moteur à combustion et donc à l'émission de polluants et de CO₂.

Dans ce chapitre nous étudierons l'état des connaissances en terme de dépollution automobile mais aussi en termes de captage de CO₂, des technologies et matériaux utilisés à cette fin ainsi que de leurs mises en forme.

I.1. La pollution atmosphérique des véhicules et les techniques de traitements existantes

La pollution atmosphérique induite par les véhicules routiers provient de la combustion imparfaite des hydrocarbures et des différents composés présents dans les carburants. La pollution peut donc être chimique (composés) ou physique (particules). Les principaux polluants issus du transport routier sont :

- Le dioxyde de carbone (CO₂) : qui provient de l'oxydation du carbone contenu dans le carburant
- Le monoxyde de carbone (CO) qui provient de l'oxydation incomplète du carbone

- Les oxydes d'azote (NO_x) formés par l'oxydation de l'azote de l'air ou contenu dans les carburants, principalement NO et NO₂ mais aussi protoxyde d'azote (N₂O)
- Les composés organiques volatiles (COV) qui comprennent les hydrocarbures (HC) imbrûlés ou formés lors de la combustion : alcanes, alcènes, aromatiques (benzène, toluène, ...) et les composés oxygénés : aldéhydes, acides, cétones, éthers, ...
- Le dioxyde de soufre (SO₂) formé à partir du soufre contenu dans le carburant
- Les particules (PM) formées notamment via la pyrolyse du carburant.

Les effets nocifs sur la santé de chacun de ces polluants sont reconnus depuis longtemps et leurs gravités évoluent de faibles à très graves en fonction de la teneur et du temps d'exposition. Les principales fonctions touchées sont les voies respiratoires et une exposition prolongée au CO, à O₃ ou au SO₂ peut entraîner une mortalité cardio-pulmonaire. Cependant, les PM, CO et SO₂ peuvent aussi entraîner des pathologies cardio-vasculaires. De ce fait, les instances gouvernementales imposent des normes de plus en plus restrictives pour limiter l'émission de polluants et l'intérêt de la recherche sur la dépollution automobile n'en est que renforcé.

Les travaux traitant de la dépollution automobile proposent des solutions en amont (préventives) ou en aval (curatives) du moteur. Le premier type de solution s'attache à limiter la quantité de polluants formés quand le deuxième type cherche à traiter les polluants émis [6-8]. Le traitement des émissions induites par les transports routiers implique la prise en compte de contraintes spécifiques qu'elles soit techniques (volume, énergie, sécurité, ...) ou d'utilisation (autonomie, ...).

I.1.1. Limitation de l'émission de polluants

La principale solution envisagée à ce jour consiste à diminuer la concentration en polluants des carburant utilisés : suppression du plomb, abaissement de la teneur en soufre.

Par ailleurs, d'importants efforts sont fournis au niveau de l'amélioration des motorisations. La mise sur le marché de moteur moins « gourmands » en carburant constitue en soit une diminution des émissions de polluants. Des améliorations ont aussi été apportées sur le mélange air/carburant, le temps d'injection ou encore la géométrie de la chambre de combustion pour ne citer qu'elles.

Dernièrement, la commercialisation de moteurs hybrides thermique/électrique tend à réduire les émissions de gaz à effet de serre. Cependant, le recyclage des batteries usagées pose un autre problème qu'il faudra lui aussi traiter. Les émissions de CO₂ ne sont donc pas supprimées mais déplacées dans ce cas précis.

I.1.2. Traitements catalytiques

Le traitement catalytique des gaz d'échappement regroupe en réalité plusieurs technologies :

- La catalyse 3 voies
- La décomposition catalytique des NOx
- La réduction catalytique sélective des NOx
- Le système NOx-Trap

La première solution est applicable aux moteurs fonctionnant en régime stœchiométrique (essence). Elle consiste en une oxydation simultanée du CO et des HC ainsi que de la réduction de NOx. Cependant, avec l'évolution constante du parc automobile diesel, les préoccupations principales se portent aujourd'hui sur les émissions de NOx et de particules, principaux polluants des moteurs diesels.

De nombreuses revues ont vu le jour au cours des 10 dernières années sur le traitement des NOx, signe que ce domaine de recherche fut très actif. On pourra citer la revue de Fritz et al. [9] ou encore celle de Traa sur les zéolithes dans la déNOx [10].

I.1.2.1. La décomposition catalytique des NOx

La décomposition catalytique des NOx correspond à la réaction $NO \rightleftharpoons \frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}O_2$. Il a été démontré que différents catalyseurs possèdent une activité vis-à-vis de cette réaction. C'est le cas de la zéolithe Cu-ZSM-5 comme l'ont montré les travaux de Iwamoto [11]. Cependant, ce catalyseur est sensible à la présence d'oxygène dans le milieu réactionnel et une désactivation irréversible est observée en présence de SO₂ ou de vapeur d'eau [12]. D'autres catalyseurs à base de pérovskites ont été développés dans l'optique de la décomposition catalytique mais ceux-ci nécessitent des températures supérieures (600°C – 800°C) à celles rencontrées dans la chaîne d'échappement des véhicules [13]. Finalement, une récente étude a montré que, pour satisfaire les futures réglementations en terme d'émissions de NOx, le catalyseur doit présenter une température de Light-off inférieure à 150°C ce qui laisse présager que la décomposition catalytique des NOx est difficilement envisageable [14].

I.1.2.2. La réduction catalytique sélective (SCR) des NOx

La réduction catalytique sélective (SCR) des NOx est une solution technologique déjà mise en service commercialement. Cette technologie repose sur la réduction de l'oxyde nitrique en présence d'oxygène. Le réducteur principalement étudié est l'ammoniac (NH₃-SCR) mais d'autres composés comme les hydrocarbures (HC-SCR) attirent de plus en plus l'attention. En effet, l'utilisation d'ammoniac nécessite un réservoir supplémentaire et un catalyseur d'oxydation pour détruire les résidus de l'oxydation incomplète de l'ammoniac. Le catalyseur le plus répandu pour la NH₃-SCR est le V₂O₅/TiO₂/WO₃ sur monolithe présentant des conversions pouvant atteindre 92% à 375°C [15].

La HC-SCR a tout d'abord été étudiée sur les zéolithes au cuivre qui, dans les années 90, ont montré des performances intéressantes [16]. Plusieurs études se sont d'ailleurs intéressées à la nature des espèces actives dans cette réaction et aux mécanismes réactionnels [17]. Cependant, la stabilité limitée des solides à base de zéolithes a redonné de l'intérêt à d'autres types de matériaux pour la HC-SCR et en particulier les catalyseurs à base d'oxydes métalliques et de métaux nobles [9].

I.1.2.3. Système NO_x-Trap

Cette technologie consiste à stocker les NO_x sur un substrat solide en formant des nitrates stables pendant le fonctionnement en régime pauvre du moteur. La régénération du solide se produit simultanément avec la réduction des NO_x en N₂ lors d'une courte période de fonctionnement en mélange riche en carburant [18,19]. La combinaison du platine sur alumine dopée à l'oxyde de baryum (Pt/BaO/Al₂O₃) s'est avérée être le système le plus performant et donc le plus étudié dans la littérature [18,20]. En revanche, ce système souffre de certaines contraintes qui rendent le procédé complexe :

- Le taux de conversion optimal est obtenu pour une fenêtre de température étroite (entre 280°C et 450°C).
- La capacité de traitement des NO_x du système impose une régulation du moteur en amont.
- Le soufre contenu dans le carburant entraîne la formation de sulfates sur le catalyseur, plus stables que les nitrates formés à partir des NO_x. Il est donc nécessaire de régénérer régulièrement le système à des températures supérieures à 600°C ce qui entraîne un vieillissement prématuré et une modification de la capacité de stockage qu'il faut prendre en compte dans le réglage moteur [18].

I.1.3. Filtres à Particules (FAP)

Les moteurs à combustion (essentiellement les diesels) n'émettent pas seulement des polluants gazeux mais produisent aussi des particules (ou suies) qui s'avèrent être néfastes pour la santé et l'environnement [21]. En effet, les efforts réalisés au niveau des réglages moteur pour diminuer l'émission des NO_x engendrent une augmentation de la production de suies. Plusieurs types de FAP ont été proposés dans la littérature et dans différents matériaux. Cette technologie reste sensiblement récente et de nombreux travaux animent les équipes de recherche encore aujourd'hui [22].

I.2. Le captage du CO₂

De nombreux rapports techniques montrent que le captage, le transport et la séquestration du CO₂ à long terme (CCS pour CO₂ Capture and Storage) sont une solution pertinente pour réduire les émissions de CO₂ dans l'atmosphère [25-27]. Si les verrous technologiques et/ou scientifiques ne sont pas tous levés, il apparaît clairement que le captage

et la séparation restent la partie la plus coûteuse énergétiquement dans la chaîne Captage-Transport-Stockage, représentant entre 50 et 90% du coût total [28] en fonction du type de source émettrice.

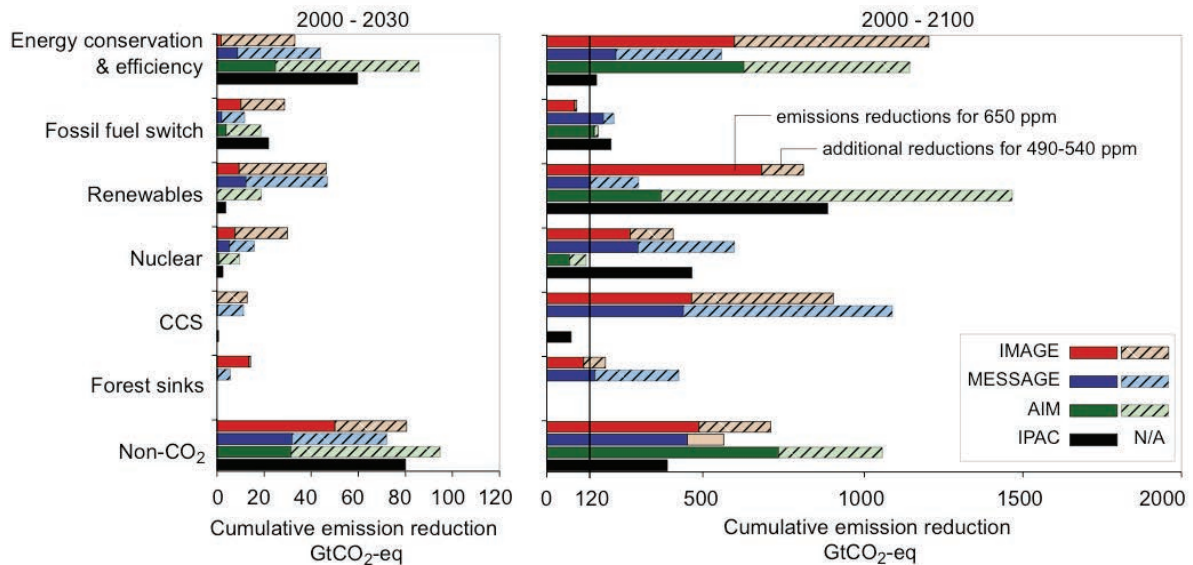


Figure I-3 : Influence de chaque mesure dans la réduction des émissions de CO₂ pour 4 différents modèles prévisionnels [29].

Le Groupement Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat (GIEC) a établi différents scénarios sur l'évolution de la concentration du CO₂ dans l'atmosphère en tenant compte des différents leviers utilisables pour réduire les émissions. Les leviers proposés sont l'efficacité énergétique, l'utilisation de sources renouvelables, l'énergie nucléaire, les puits de CO₂ (forêts) et le captage du CO₂ tel qu'illustré dans la Figure I-3.

Au-delà des résultats chiffrés, il est intéressant de noter que 3 modèles sur 4 impliquent la chaîne CCS. Cependant, le débat sur le captage du CO₂ reste ouvert : Bellona, une autre organisation non gouvernementale, suggère elle aussi dans ses « 101 solutions to climate change » que le captage du CO₂ doit faire partie des leviers à utiliser pour réduire les émissions de CO₂ [30]. En revanche, Greenpeace, parle « d'escroquerie » au sujet du captage du CO₂, et accuse les gouvernements et l'industrie de chercher des excuses pour continuer à utiliser les ressources fossiles comme source d'énergie [31].

S'il reste un sujet controversé à fort caractère politique, nous nous positionnons en faveur du développement du CCS. Nous développons dans ce qui suit les différentes stratégies de captage du CO₂ et les technologies qui leur sont associées.

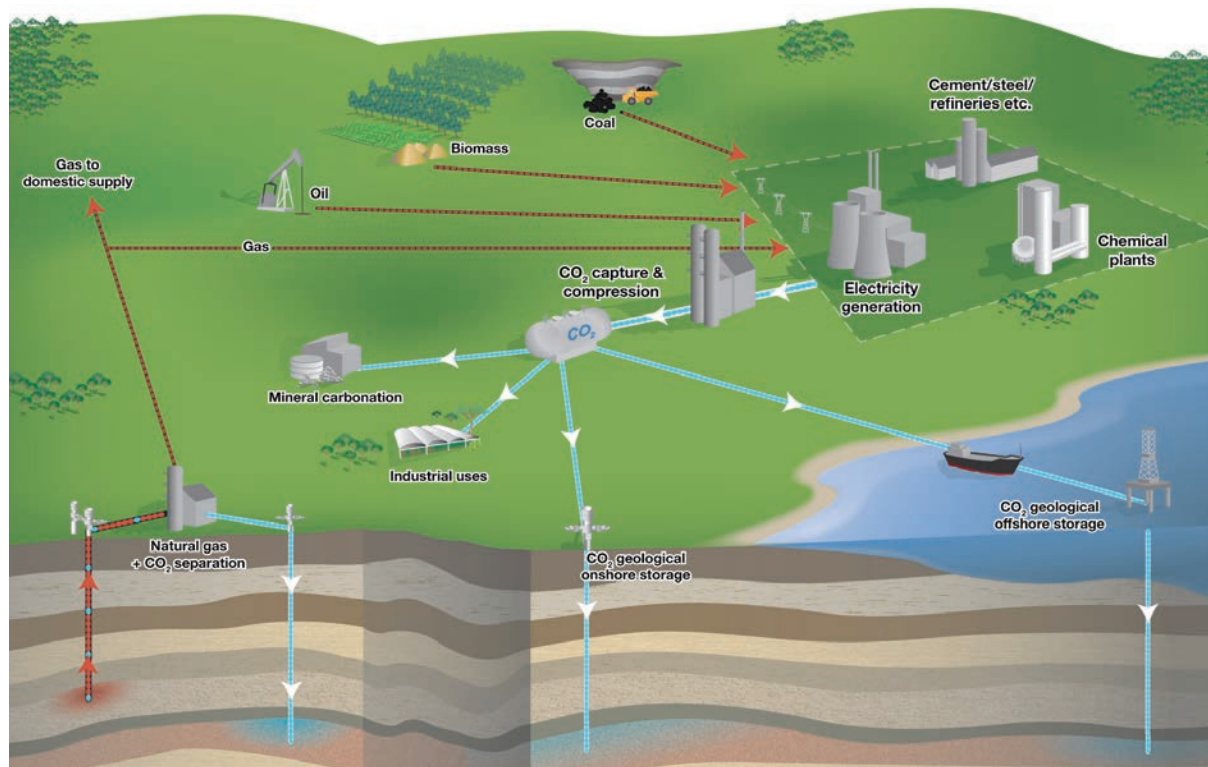


Figure I-4 : Schéma de Captage, Transport et Stockage du CO₂ (CCS) faisant apparaître les options de transport et de stockage [32].

I.2.1. Différentes stratégies, un seul but

Les technologies proposées pour capter le CO₂ peuvent schématiquement être ramenées à trois catégories qui sont représentées dans la Figure I-5:

- i. *L'oxycombustion* : la combustion est réalisée avec de l'oxygène pur à la place de l'air ce qui résulte en la production d'un mélange CO₂/H₂O. Le CO₂ est donc facilement capté puisqu'il suffit alors de condenser l'eau pour récupérer le CO₂.
- ii. *Le captage pré-combustion* : le carbone du carburant est ôté de celui-ci préalablement à la combustion (décarbonatation). Il en résulte la production d'hydrogène, carburant sans carbone.
- iii. *Le captage post-combustion* : le CO₂ est capté après la combustion dans les gaz d'échappement. La concentration du CO₂ dans ces gaz oscille entre 10 et 30%.

À partir de ces observations, il apparaît que chaque solution implique une étape de séparation : O₂/N₂ pour l'oxy-combustion, CO₂/H₂ pour le captage pré-combustion et CO₂/N₂ pour le captage post-combustion. L'analyse de chacune des solutions technologiques a été revue par Bredesen *et al.* [33,34]. Bien que la post-combustion soit la solution la plus contraignante au niveau de la séparation du fait de la faible concentration en CO₂, elle reste néanmoins la plus applicable d'un point de vue industriel puisqu'elle ne requiert aucune modification des installations a priori.

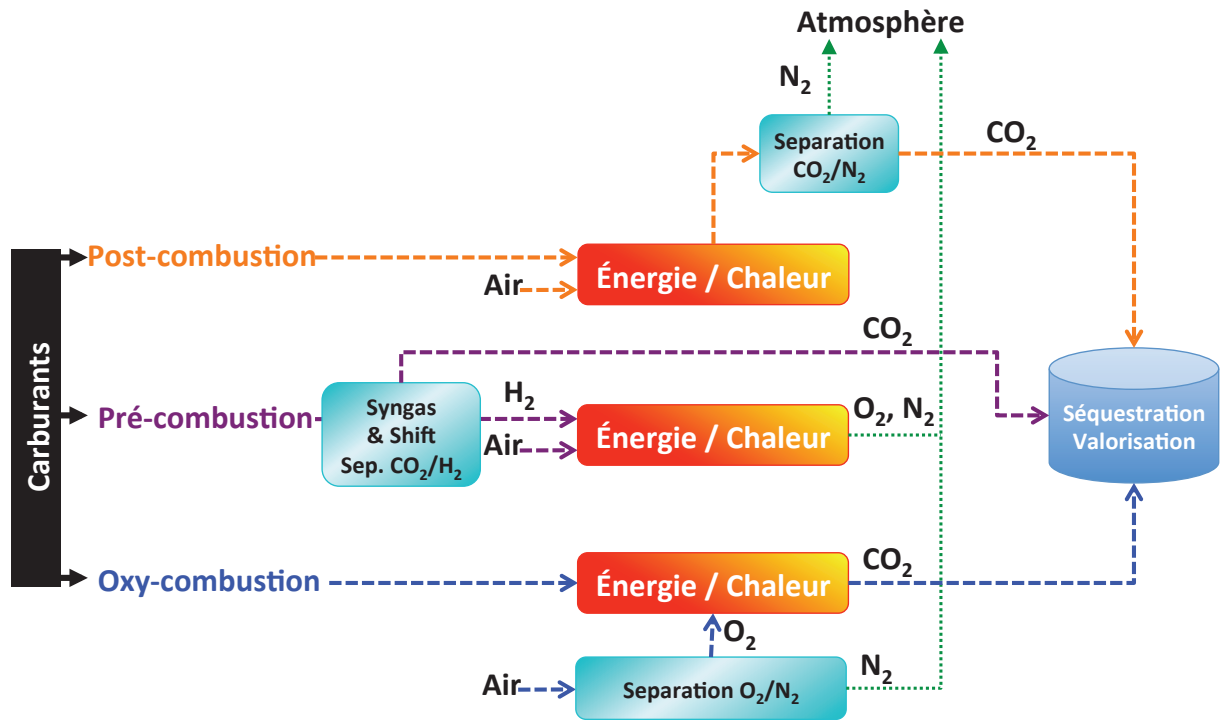


Figure I-5 : Schématisation des procédés de captage du CO₂ par post- pré- et oxycombustion

Dans cette étude nous nous intéressons au captage post-combustion. Il est important, à ce point de notre étude, de spécifier non seulement les conditions (%CO₂, T, P, etc) typiquement rencontrées en post-combustion mais aussi les objectifs à atteindre (recouvrement de CO₂, pureté, ...). Le Tableau I-1 rassemble d'un côté la composition des gaz à traiter en post-combustion et de l'autre les valeurs cibles à atteindre pour le captage du CO₂.

Tableau I-1 : Composition typique des gaz à traiter en post-combustion, objectifs à atteindre pour les gaz séparés ainsi que les conditions de température et de pression des gaz.

Composés	Teneur des gaz à traiter	Valeurs cibles ^a	Paramètres
CO ₂	4-15% (usine à charbon)	>90%	% CO ₂ à capter 90%
	20-30% (cimenterie, ...)		Température 150-200°C
N ₂	>70%	<4%	Pression 1 atm
H ₂ O	≈10%	<500ppm	
O ₂	≈5%	<4%	
NO _x	<500ppm	<1500ppm	
SO ₂	<200ppm	<1500ppm	

a : valeurs admissibles notamment pour le transport des gaz en pipeline.

Comme on peut le voir sur la Figure I-6, les méthodes de captage post-combustion du CO₂ comprennent :

- L'absorption (amines, éthylène glycol, ...)
- L'adsorption (procédés PSA, VSA et TSA)
- Les membranes

Les avantages et inconvénients de ces différentes options technologiques sont comparés dans le Tableau I-2. Dans les paragraphes suivants, nous discuterons les avantages et inconvénients de chaque technologie ainsi que les verrous scientifiques qu'il reste à lever.

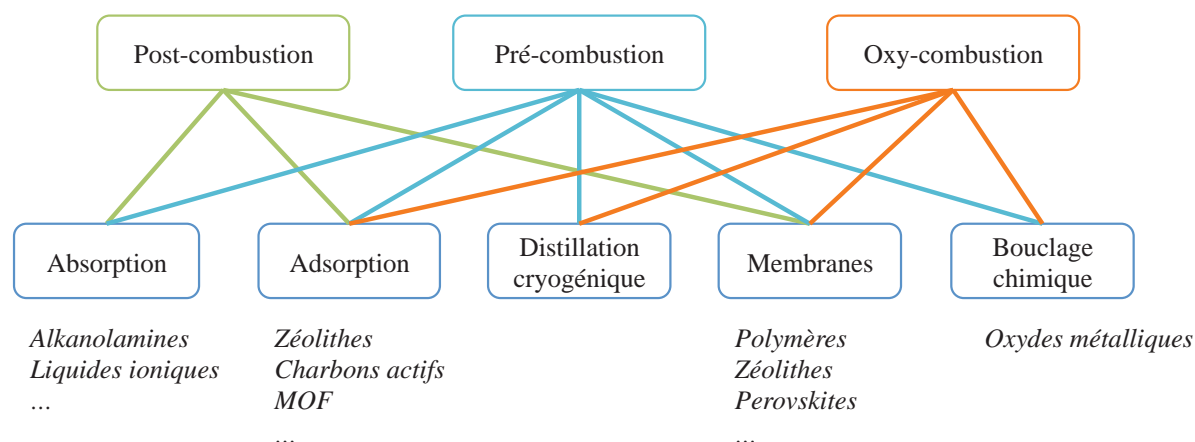


Figure I-6 : Technologies envisagées et matériaux associés pour les différentes stratégies de captage du CO₂ (post- pré- ou oxy-combustion)

Tableau I-2 : Comparatif de différentes technologies de captage post-combustion

Technologie	Sorbant	Conditions Opératoires		Coûts		Remarques
		T (°C)	Conc. CO ₂ (v/v%)	Invest.	Opération	
Absorption	<u>Chimique</u> : Alkanolamines (MEA, DEA, MDEA, ...)	20-50 abs. 100-130 des.	10-90	+++	++++	- Technologie mature - Grande sélectivité - Peut travailler à faible pression de CO ₂ - Risque de perte d'amine, de corrosion, de dégradation des amines avec O ₂ , SO ₂ , NO ₂ - Besoin de déshydrater et de retirer les hydrocarbures du solvant
	<u>Physique</u> : RECTISOL, PURISOL, SELECSOL, ...	-70-40 abs. Amb.-140 des.	10-90	+++	+++	-
Adsorption	Charbons actifs, Zéolithes, MOFs, ...	Amb.-50 ads. 100-300 des.	10-90	++	+++	- Procédé semi-continu - Applicable à de petites unités - Sensible à l'eau
Distillation cryogénique	-	-56	>75	++	+++	- Applicable pour l'oxycombustion - La température de liquéfaction du CO ₂ dépend fortement de sa pureté
Membranes	Polymères (polysulfones, polyimide, polycarbonate, ...) Céramique (zéolithes, silice amorphe, ...)	20-400	>10	++	+	- Faible maturité - Besoin de membranes très sélectives et perméable - technologie compacte et modulable

I.2.1. Absorption

L'absorption chimique du CO₂ sur des mono-, di- ou triéthanolamines reste aujourd'hui la technologie la plus mûre, ce qui en fait l'option la plus applicable à ce jour pour le captage post-combustion de larges sources. Le gaz à traiter est mis en contact avec la solution d'amine

et le CO_2 est stocké en formant des carbamates. Le gaz absorbé est ensuite libéré dans un réacteur séparé (stripper) en élevant la température de la solution ou en réduisant la pression au-dessus de celle-ci. Une fois régénérée, la solution est recyclée dans le procédé. Un schéma de principe de cette technologie est présenté dans la Figure I-7.

Les paramètres clés de cette technologie sont : la modification des absorbants, la conception du procédé ou son opération [34-37].

Les principaux désavantages de cette technologie sont les suivants : (1) technologie très énergivore, l'énergie requise avoisinant les 4 GJ/t CO_2 récupéré (incluant chauffage et consommation électrique) représentant jusqu'à 70% du coût énergétique total [38-40], (2) une importante corrosion des équipements, (3) les pertes d'amines ou leur dégradation en présence d' O_2 , NO_2 , ou de SO_2 et (4) une capacité réduite d'adsorption du CO_2 [34]. D'autre part, le volume inhérent à la colonne d'absorption et au rebouilleur pour la régénération n'en font pas un bon candidat pour une application embarquée.

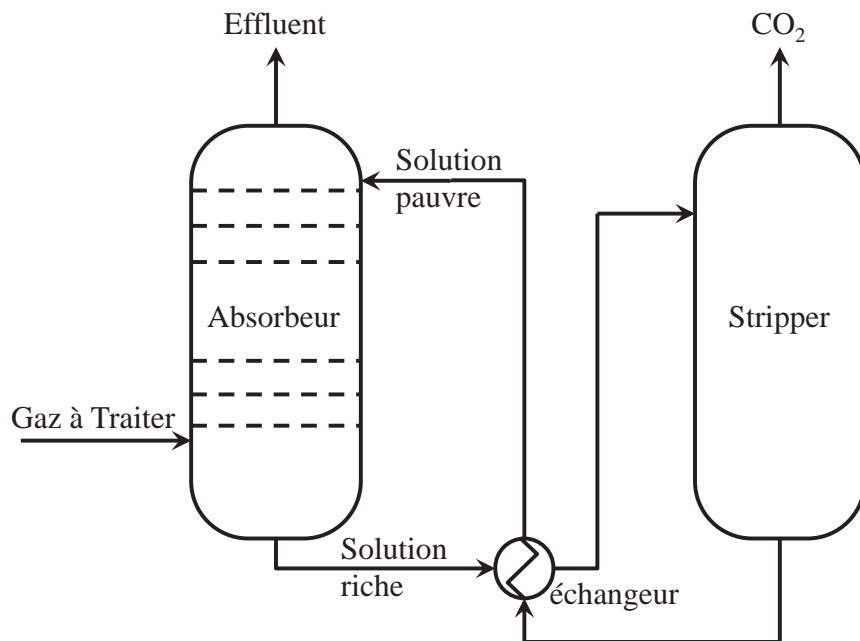


Figure I-7 : Diagramme de Flux d'un procédé d'absorption chimique du CO_2

I.2.2. Adsorption : Pressure, Vacuum and/or Thermal Swing Adsorption

Les procédés de séparation PSA, VSA ou TSA ont été envisagés pour le traitement des fumées à faibles débits. De nombreuses revues ont déjà été publiées à ce sujet, signe d'un intérêt certain pour cette technologie [41,42]. Le principe de fonctionnement est le même que pour l'absorption et il faut donc régénérer le solide régulièrement lors d'un cycle de récupération du CO_2 . La Figure I-8 présente les points de fonctionnement du procédé sur différents isothermes pour des fonctionnements en modulation de pression et modulation de température. Les qualités requises pour un bon adsorbant sont les suivantes [43]:

- i. **Capacité d'adsorption.** Cette caractéristique est souvent l'un des premiers éléments de comparaison entre les différents adsorbants. Plus la capacité d'adsorption est grande, plus la quantité de CO₂ adsorbée sera importante et donc la quantité d'adsorbant nécessaire sera réduite. Sur la base d'une hypothèse de régénération complète du solide, les isothermes d'adsorption permettent d'évaluer en première approche le potentiel d'un adsorbant dans la séparation post-combustion du CO₂. La capacité s'exprime en général en mmolCO₂/g_{adsorbant}.
- ii. **Sélectivité** en faveur du CO₂. La sélectivité de l'adsorbant en faveur du CO₂ influence la pureté de ce dernier lors de l'étape de désorption. Cet aspect a un impact direct sur le coût économique du captage aussi bien à cause des étapes successives que cela peut impliquer que sur l'augmentation du volume de gaz à comprimer en fin de procédé. D'une manière générale, on reconnaît l'existence d'un compromis entre sélectivité et capacité.
- iii. **Régénérabilité.** Il s'agit ici de retrouver la même capacité d'adsorption à chaque cycle d'adsorption-désorption sans recourir à un traitement (chauffage, abaissement de pression) trop important. Pour des adsorbants présentant une adsorption trop forte ($\Delta H^{\circ}_{ads.,CO_2}$ élevée), le recouvrement du CO₂ adsorbé nécessite de dépressuriser ou de chauffer le solide significativement, ce qui engendre un surcoût d'opération. Inversement, un solide présentant une adsorption faible est facilement régénérable mais sa capacité d'adsorption peut être alors affectée.
- iv. **Stabilité.** Cet aspect est exprimable autant en terme de longévité vis-à-vis de la répétition successive des nombreux cycles d'adsorption-désorption qu'en terme de résistance aux impuretés. L'adsorbant idéal est donc stable dans le temps et possède une résistance face aux polluants présents dans les effluents gazeux (NO_x, SO_x, H₂O, O₂, etc). Une faible stabilité impacte directement le coût d'une unité commerciale.
- v. **Diffusion** rapide du CO₂. Le procédé étant basé sur la sélectivité d'adsorption entre les composés, il faut que la diffusion du CO₂ soit suffisamment rapide pour ne pas être limitante. Idéalement, la diffusion du CO₂ doit être si rapide que l'adsorbant et l'adsorbat se trouvent à tout moment à l'équilibre thermodynamique d'adsorption. Cependant, la détermination de la diffusivité demeure exigeante et certains paramètres (taille des particules, mesure de variation de pression...) sont particulièrement compliqués à évaluer avec précision.
- vi. **Coût.** Le coût de production d'un adsorbant est un paramètre important dans le choix d'un solide pour une application. Pour des procédés de séparation de produits à haute valeur ajoutée, ce paramètre peut être compensé par le gain obtenu avec les produits créés mais s'agissant de la séparation du CO₂, celui-ci ne représente pas à ce jour une matière première onéreuse. Malheureusement, les évaluations économiques de synthèse d'adsorbants sont rares et nous ne pourrions pas développer ce point précis.

Les charbons actifs ont été, de loin, les adsorbants les plus étudiés pour l'adsorption des gaz. Ils présentent l'avantage d'avoir un faible coût de production et peuvent être préparés à partir de charbon, de bois ou de biomasse. Cependant, leur faible capacité d'adsorption les rend moins attractifs que les zéolithes même s'ils possèdent une meilleure régénérabilité [44]. Ils sont donc adaptés aux procédés de séparation où la pression partielle de CO_2 est élevée et à faible température ce qui n'est habituellement pas le cas dans la séparation post-combustion.

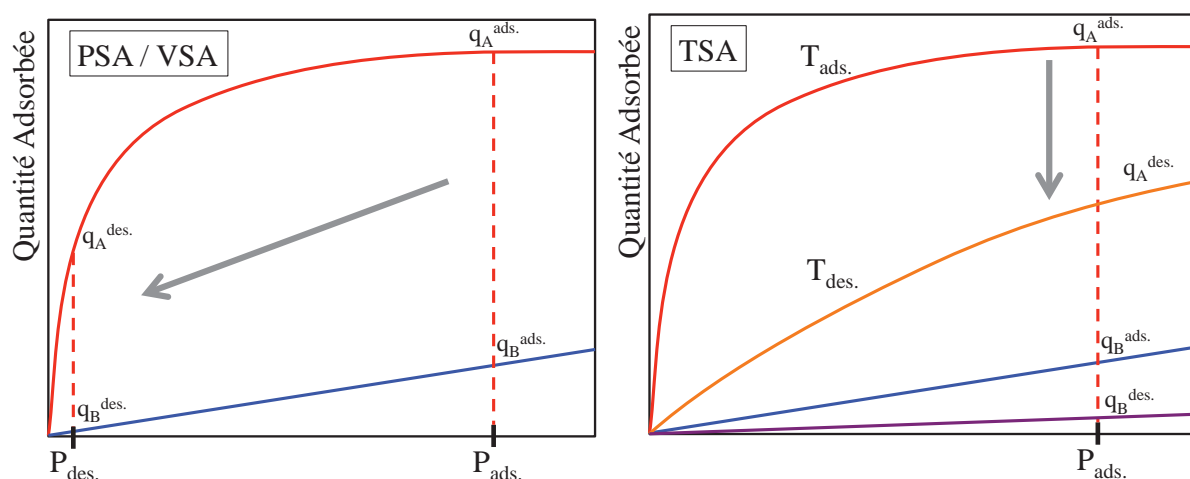


Figure I-8 : Illustration d'isothermes d'adsorption pour des procédés PSA (gauche) et TSA (droite).

Les zéolithes sont des aluminosilicates microporeux dont la sélectivité dans la séparation CO_2/N_2 fut étudiée dès les années 1980 [45]. Cette classe d'adsorbants a été largement étudiée puisqu'elle est probablement la plus prometteuse pour la séparation du CO_2 [46-48]. Jusqu'à récemment, les zéolithes ont été envisagées comme purificateur pour la production des gaz (Polysorb, UOP, ...), mais celles-ci n'ont pas été implémentées pour le captage post-combustion du CO_2 . Ainsi, de nombreuses études rapportent la séparation de mélanges d'hydrocarbures et de CO_2 sur les zéolithes ZSM-5 et 13X [49,50]. L'intérêt des zéolithes demeure dans la possibilité de modifier leurs propriétés d'adsorption en fonction de leurs compositions ou leurs structures. La présence d'aluminium tétracoordonné dans la structure engendre une charge négative qui est compensée par un cation alcalin (ou alcalino-terreux). Le rapport Si/Al et la nature des cations de compensation de charge sont, par exemple, des paramètres qui contrôlent l'adsorption du CO_2 . D'une manière générale, les zéolithes comportant de larges quantités d'aluminium dans leur structure (faible rapport Si/Al) sont celles qui adsorbent le plus de CO_2 . Les interactions monopole-dipôle ou monopole-quadripôle sont à l'origine de l'adsorption du CO_2 sur la zéolithe. Maurin et al. [51] ont montré, par des études théoriques, que plus la zéolithe est aluminée (et donc possède de cation de valence), plus elle adsorbe du CO_2 . En revanche, le comportement n'est plus linéaire quand il s'agit de l'effet du cation. Walton et al. [52] ont montré que pour la zéolithe X (Si/Al \approx 1) l'adsorption du CO_2 augmente dans le sens : Cs < Rb < K < Na < Li ce qui

correspond à l'électronégativité du cation. Pour la zéolithe Y (Si/Al \approx 2,5) cet ordre n'est plus respecté et l'adsorption du CO₂ évolue dans le sens Li < Na < Cs < K. Pirngruber et al. [53] expliquent cette non-linéarité vis-à-vis des effets électrostatiques par l'introduction d'interactions acido-basiques avec les oxygènes présents dans la structure. Enfin pour des zéolithes peu aluminées (ZSM-5, Si/Al \approx 30) l'adsorption évolue dans le sens Ba-ZSM-5 > Na-ZSM-5 > H-ZSM-5 [54]. Le Tableau I-3 compile les propriétés d'adsorption les plus significatives pour quelques zéolithes.

Tableau I-3 : Résultats significatifs de la littérature concernant l'adsorption du CO₂ sur différentes zéolithes

<i>Adsorbant</i>	<i>Si/Al</i>	<i>Temp. (K)</i>	<i>q_{CO2} (mmol.g⁻¹) à 1 atm</i>	<i>ΔH[•]_{ads} (kJmol)</i>	<i>Référence</i>
<i>LiX</i>	1,23	298	5,6	-	[52]
<i>NaX</i>	1,23	298	5,0	-	[52]
<i>KX</i>	1,23	298	4,4	-	[52]
<i>RbX</i>	1,23	298	4,1	-	[52]
<i>CsX</i>	1,23	298	3,1	-	[52]
<i>KY</i>	2,5	333	7,5	34	[53]
<i>CsY</i>	2,5	333	5,8	45,5	[53]
<i>NaY</i>	2,5	333	5,8	35,4	[53]
<i>Silicalite</i>	∞	323	1,0	23,6	[54]
<i>H-ZSM-5</i>	27	323	1,5	28,7	[54]
<i>Na-ZSM-5</i>	27	323	1,6	41,4	[54]
<i>Ba-ZSM-5</i>	27	323	2,0	40,1	[54]
<i>DDR</i>	∞	323	1,3	-	[55]
<i>SAPO-34</i>	n.a.	297	1,8	24	[56]

L'un des principaux inconvénients dont souffrent les zéolithes réside dans leur empoisonnement potentiel par l'eau. En effet, les zéolithes adsorbant le plus de CO₂ sont celles ayant le plus d'aluminium dans la structure mais ce sont également ces dernières qui sont les plus sensibles à l'eau. Cette sensibilité a motivé l'étude des zéolithes plus hydrophobes (Si/Al élevé : DDR, ZSM-5, MWW) mais ceci se fait au détriment de la capacité d'adsorption du CO₂.

Parmi les autres adsorbants présents dans la littérature, on peut citer les hydrotalcites ou leurs dérivés synthétiques [57], les alumino-phosphates (AIPO), les silico-alumino-phosphates (SAPO-34) [58], les silices mésoporeuses (MCM-41, SBA-15) [59,60] ou plus récemment les MOFs (Metal Organic Frameworks). Cette dernière catégorie de matériaux microporeux a reçu dernièrement une attention toute particulière notamment en ce qui concerne l'adsorption et la séparation des gaz [61]. Constitués d'atomes métalliques reliés entre eux par des ligands organiques, leurs propriétés sont modifiables à façon moyennant des traitements post-synthèse [62]. Cependant, même si certains MOFs présentent des sélectivités appropriées, la majorité d'entre eux ne sont pas stables et leurs capacités d'adsorption restent faibles à basse pression.

Enfin, les procédés d'adsorption possèdent le même inconvénient que l'absorption, à savoir un encombrement important du fait des colonnes d'adsorption et n'en fait donc pas un candidat de choix pour une application embarquée. On peut aussi souligner que le lit fixe, lieu de l'adsorption, possède un volume mort représentant 30% de son volume total. Ce volume, rempli par les gaz non-adsorbés, sera récupéré lors de la régénération du lit et il n'est donc pas possible d'obtenir des gaz purs avec ce procédé.

I.2.3. Introduction à la séparation membranaire

Une membrane est définie comme étant une barrière perméable et sélective, active ou passive, séparant deux milieux. Sous l'effet d'une force motrice, elle permet le passage préférentiel de certains composés en mélange gazeux et/ou liquide.

Il apparaît immédiatement que les paramètres caractérisant une membrane sont :

- sa capacité à séparer un mélange donné (sélectivité)
- sa capacité à être traversée par les composés (perméance ou perméabilité)

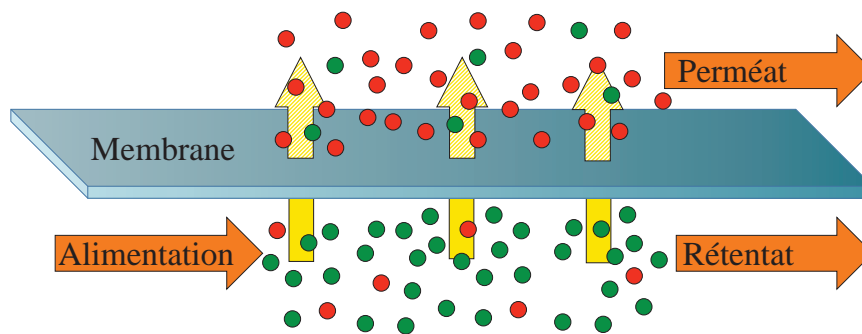


Figure I-9 : Schéma simplifié du fonctionnement d'une membrane

La sélectivité est définie comme le taux d'enrichissement d'un composé par rapport à un autre dans le perméat, ramené au ratio dans l'alimentation soit :

$$Sf_{i/j} = \frac{y_i/y_j}{x_i^{alim}/x_j^{alim}} \quad (-)$$

La perméance d'un composé est définie comme son flux molaire traversant la membrane, ramené à la surface de celle-ci et rapporté à la différence logarithmique de pression partielle soit :

$$\Pi_i = \frac{F_i}{S \cdot \Delta P_{i,log}} \quad (\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$$

On peut souligner qu'il existe d'autres unités de mesure de la perméance. Cependant, nous faisons le choix d'utiliser les unités du système international (SI) dans notre étude. On trouve aussi, et ce essentiellement dans le domaine des membranes polymériques, le terme de perméabilité. Cette grandeur correspond à la perméance multipliée par l'épaisseur de la

membrane et devrait s'exprimer en $\text{mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$, mais beaucoup d'auteurs utilise le Barrer, unité historique qui correspond à $3,34.10^{-13} \text{ mol.m.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$.

Robeson [63] a montré qu'il existait une relation entre sélectivité et perméabilité et a proposé un graphique qui permet de visualiser les performances des membranes les unes par rapport aux autres (voir la Figure I-10). Ce graphique, en constante évolution avec l'avancement des recherches, fait apparaître une limite supérieure, traduisant un compromis entre sélectivité et perméabilité [64].

I.2.1. Séparation membranaire du CO₂

Un des avantages de la séparation membranaire du CO₂ est tout d'abord son mode de fonctionnement en continu contrairement aux procédés d'absorption et d'adsorption où, une fois la capacité de stockage atteinte, il faut régénérer le solvant (ou le solide) pour le réutiliser. Toutefois, on peut envisager une régénération occasionnelle pour s'affranchir des phénomènes d'encrassement (cokage, ...) mais ceci se retrouve de la même manière dans les procédés d'absorption et d'adsorption.

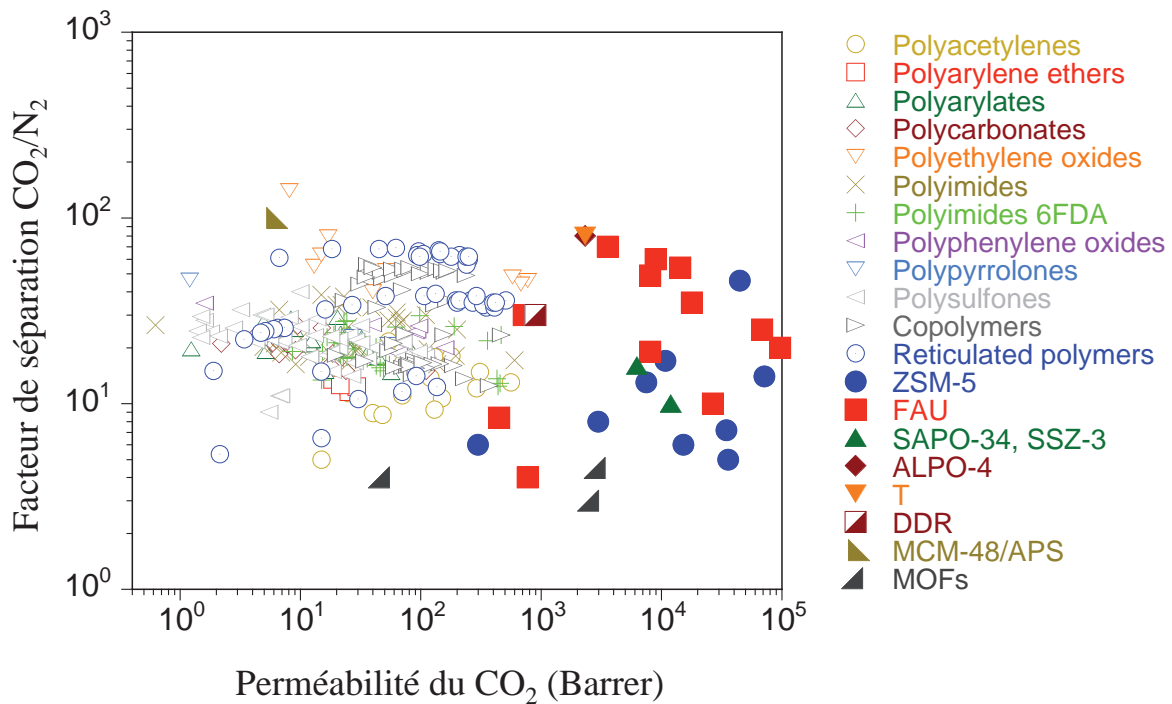


Figure I-10 : Tracé de Robeson pour la séparation CO₂/N₂ (mélange équimolaire) à température ambiante pour des membranes polymériques et céramiques.

On trouve dans la littérature des avis contraires quant à la possibilité d'une application membranaire pour le captage post-combustion du CO₂. Certains auteurs rejettent l'éventualité d'une telle application du fait de la faible force motrice ou de la nécessité d'une séparation multi-étagées à cause des limites de séparation des membranes [65] pendant que d'autres auteurs soutiennent que l'utilisation de membranes offre des avantages significatifs vis-à-vis

des procédés d'absorption sur amines [66-68]. Ces dernières études concluent leurs analyses en soulignant que l'utilisation de membranes pour un captage post-combustion du CO₂ n'est envisageable que pour des concentrations de CO₂ supérieure à 10%. Cependant, leurs estimations se basent sur des hypothèses qui peuvent être discutables. En effet, ils évaluent l'influence du facteur de séparation sur la séparation, mais ne considèrent en aucun cas l'effet de la perméance sur celle-ci. De plus, la configuration étudiée est un étage unique de séparation alors que certaines études montrent l'intérêt d'une séparation en cascade incluant des recirculations qui augmentent la concentration du CO₂ en entrée [69].

Les membranes polymères à base de celluloses, polyamides, polysulfones, polycarbonates ou polyetherimides ont été les plus étudiées et sont largement utilisées dans l'industrie [70]. Leur principal attrait est leur facilité de production, ainsi que leur résistance mécanique. De plus, les facteurs de séparation que possèdent ces types de membranes pour des mélanges CO₂/N₂ sont typiquement élevés (>20), mais en contrepartie leurs perméances sont faibles (<10⁻⁹ mol.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹). Une des stratégies adoptées pour améliorer les performances des membranes organiques est d'incorporer d'autres composés dans la matrice polymérique (zéolithes, MOFs, ...) notamment pour augmenter leur perméabilités [71,72]. Cependant, cette stratégie est limitée et les perméances des membranes organiques restent généralement toujours faibles.

Les membranes céramiques telles les membranes zéolithiques ont été envisagées comme une solution alternative aux membranes polymères notamment pour pallier leurs faibles perméances. Cette famille de membranes a été choisie dans le cadre de cette thèse pour développer des applications de séparation de gaz. Nous étudierons plus en détail l'état de l'art de ces membranes à la fin de ce chapitre.

D'un point de vue énergétique, le captage du CO₂ par procédé membranaire engendre un surcoût jusqu'à deux fois inférieur à celui des procédés d'absorption. La demande énergétique a été estimée inférieure à 2GJ/tCO₂ récupéré [67], ce qui en fait un candidat prometteur pour la capture post-combustion du CO₂. Enfin, la taille des unités de séparation est réduite d'un facteur 2 à 6 pour des unités membranaires comparées à un procédé d'absorption [67]. Cependant, cette technologie ne possède pas la maturité des deux autres options citées plus tôt (absorption et adsorption) et nécessite encore de nombreux efforts de recherche et développement.

I.3. Les zéolithes

I.3.1. Histoire d'une révolution restée au musée

On peut retracer l'utilisation des zéolithes naturelles jusque dans l'empire romain où ces roches, facile à travailler, étaient utilisées pour la construction de monument. On peut noter d'autre part que dans la région d'Oaxaca, Mexique, de nombreux bâtiments Zapotec furent

construits à partir de clinoptilolite et continuent, encore aujourd'hui, à être bâtis à partir de ces roches [73].

Cependant, la (re-)découverte des zéolithes remonte à 1756 lorsque le minéralogiste suédois A.F. Cronstedt étudiait la Stillbite [74]. Il observa que cette roche, sous l'effet d'un chauffage rapide, relâchait de grandes quantités de vapeur. Zéolithe vient du grec ζέω (zéo) signifiant « bouillir » et λίθος (lithos) signifiant « pierre ».

Pendant près de 200 ans ces roches ont été cantonnées aux musées et à la joaillerie pour leurs structures remarquables et leurs beautés (Figure I-11). La première synthèse hydrothermale de zéolithe date de 1862 par St Claire Deville [75]. Barrer, dans les années 1930-1940, fut un des pionniers dans le domaine de la synthèse et de l'adsorption des zéolithes [76]. Ces synthèses tendaient à reproduire les conditions naturelles dans lesquelles les zéolithes ont vu le jour ($T > 200^\circ\text{C}$, $P > 100$ bars). Vinrent ensuite les premières zéolithes synthétisées sans équivalent naturel comme la zéolithe A (LTA, Linde Type A) [77,78]. Les avancées en synthèse de zéolithes coïncident avec la découverte de gisements d'importance, notamment aux Etats-Unis, et c'est à cette période que les zéolithes commencèrent à présenter un attrait industriel. Parmi les travaux de recherche en synthèse on peut bien sûr souligner ceux de Flanigen et al. qui furent les premiers à synthétiser une zéolithe purement silicique [79].



Figure I-11 : exemple de cristaux de zéolithes naturelles

Bien qu'un nombre restreint de zéolithes naturelles soit aujourd'hui connu (≈ 40), la créativité des spécialistes en synthèse a permis (et continue) de créer différentes structures (> 170) [80,81].

I.3.2. Structures, classification et propriétés

La formule chimique générale des zéolithes est : $M_{x/n}^{n+} \{ (AlO_2)_x (SiO_2)_y \} \cdot wH_2O$, où M est le cation de valence n servant à compenser la charge de la structure cristalline induite par l'introduction d'Al(III). Le cation de compensation de charge (M) peut être métallique (alcalin, alcalino-terreux ou métal de transition), un ammonium ou un proton. C'est ce cation qui est notamment responsable des propriétés acido-basiques (de Brønsted ou de Lewis), catalytiques ou d'échange cationique de la zéolithe.

Les zéolithes se construisent autour de tétraèdres TO_4 ($T = Si$ ou Al) au sein desquels un atome d'oxygène est partagé avec un tétraèdre voisin. Les tétraèdres forment donc des unités élémentaires dénommées SBUs (Secondary Building Units) qui, assemblées, constituent la structure de la zéolithe. La particularité structurale dépend donc du rapport Si/Al et de l'enchaînement des tétraèdres. La taille des pores, le réseau poreux et/ou les cavités présentes dans la structure dépendent de cet enchaînement. On peut donc observer différents types de réseaux poreux comme ceux représentés dans la Figure I-12. D'autres atomes peuvent venir substituer le silicium ou l'aluminium de la structure, on parle alors de substitution isomorphe. Ces atomes sont introduits pour modifier la taille des pores, changer les propriétés acido-basiques ou encore, pour ajouter une fonction catalytique au matériau. Parmi ces atomes on peut noter Ti , B , Be , Ce , Ge , Fe ou Ga [82].

L'International Zeolites Association (IZA) et l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) nomment les zéolithes en fonction de leur structure. Ces dénominations comportent 3 lettres (MFI, LTA, SOD, ...) qui correspondent à leur type [81]. La Figure I-12 montre quelques exemples de structures de zéolithes. Ces acronymes réfèrent généralement au nom des zéolithes et originellement à celui de la zéolithe naturelle de même structure. Cependant il ne faut pas confondre la structure et la zéolithe en elle-même. À titre d'exemple on peut citer la Chabazite, la zéolithe LZ-218 et la Willhendersonite qui sont toutes les trois du type CHA mais possèdent des compositions différentes.

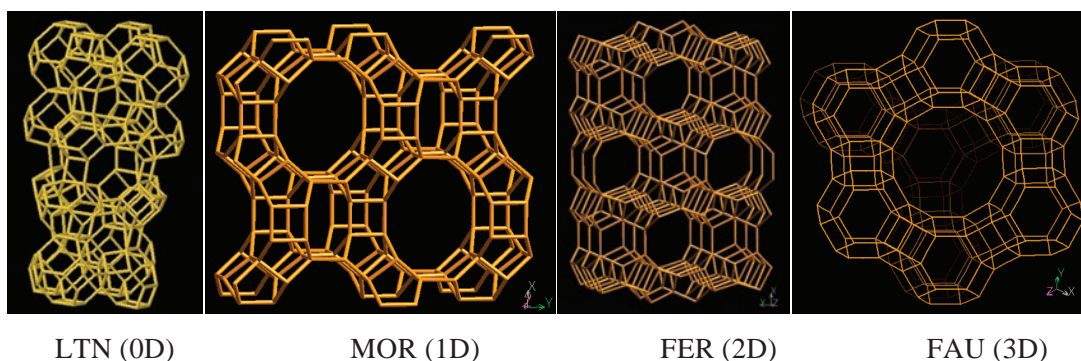


Figure I-12 : Représentation tridimensionnelle de différentes structures de zéolithes. Les chiffres entre parenthèses renseignent sur la dimension du réseau poreux [80].

Toutes ces spécificités (ratio Si/T , type de cages ou canaux, réseau poreux, mobilité du cation de valence...) régissent les propriétés physico-chimiques des zéolithes. Ainsi, grâce à ces propriétés, elles trouvent des utilités dans un certain nombre d'applications que l'on divise généralement en 3 catégories :

- Échange cationique
- Séparation
- Catalyse hétérogène

Les zéolithes utilisées industriellement sont pour la plupart des zéolithes synthétiques car elles sont mono-structurelles contrairement aux zéolithes naturelles qui comportent des impuretés.

I.3.3. Synthèse de zéolithes

En règle générale, les zéolithes sont synthétisées par cristallisation hydrothermale d'un mélange réactionnel aqueux contenant une source de silice, une source d'aluminium un agent minéralisant et un agent structurant. On peut résumer les étapes de synthèse des zéolithes de la sorte [87]:

- 1) Les réactifs (Si et Al amorphes) sont mélangés avec une source de cation généralement dans une solution très basique.
- 2) La solution est chauffée (généralement au dessus de 100°C) dans un autoclave
- 3) Pendant un temps donné, les réactifs restent amorphes : temps d'induction
- 4) Après ce temps d'induction, les premiers cristaux de zéolithe apparaissent
- 5) Les cristaux de zéolithes croissent et les réactifs sont convertis en matériau cristallin
- 6) La solution est filtrée et rincée pour récupérer la zéolithe.

Il est possible de compléter ces étapes par des opérations à la fin de la synthèse comme la calcination pour libérer la porosité du matériaux occupée jusqu'alors par l'agent structurant. On peut aussi réaliser une désalumination qui vise à modifier les propriétés physico-chimiques de la zéolithe. C'est notamment le cas de la Faujasite USY (Ultra Stable Y) qui possède une stabilité accrue en condition hydrothermale. Cependant, ces opérations ne génèrent pas de zéolithe et nous préférons parler de post-modification.

Pour conclure, il nous paraît important de souligner qu'il n'existe, à ce jour, aucun consensus concret sur les mécanismes mis en jeu lors de la cristallisation des zéolithes [87].

I.3.4. La zéolithe MFI

La zéolithe MFI (acronyme de **M**obile type **FI**ve) est sûrement la zéolithe la plus étudiée parmi les 197 types de zéolithes recensées par l'IZA. La composition chimique des MFI s'écrit habituellement sous la forme : $M_{x/n}^{n+}(Al_xSi_{96-x}O_{192}) \cdot wH_2O$, où x peut être compris entre 0 et 8,7 soit un ratio $10 \leq Si/Al \leq \infty$. Pour des MFI comportant des atomes d'aluminium on parle de ZSM-5 alors que pour sa forme purement silicique on utilise la dénomination silicalite-1.

La stabilité thermique des zéolithes MFI (jusqu'à 1300K), ainsi que leur organophilicité (due aux liaisons Si-O) et leur hydrophobicité (faible teneur en cation) en font un bon adsorbant et/ou catalyseur. Le système cristallin est orthorhombique ($a=20,09\text{\AA}$, $b=19,738$, $c=13,142$ et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) et est constitué par des SBUs de type 5-1 connectées entre elles sous forme de pentasilis qui, assemblées, forment la structure de la MFI comme décrit dans la Figure I-13 [80].

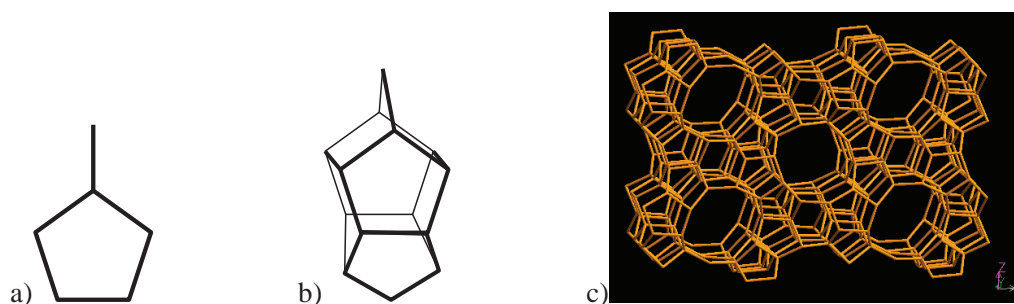


Figure I-13 : Représentation des éléments structuraux de la MFI : SBU (type 5-1) (a), pentasil (b) et structure (c) [80].

La Figure I-14 illustre la structure de la MFI qui est constituée de canaux interconnectés parmi lesquels on distingue les canaux droits et les canaux « zig-zag ». Les canaux possèdent une section quasi circulaire formée à partir d'un anneau de 10 atomes de silicium et 10 d'oxygène.

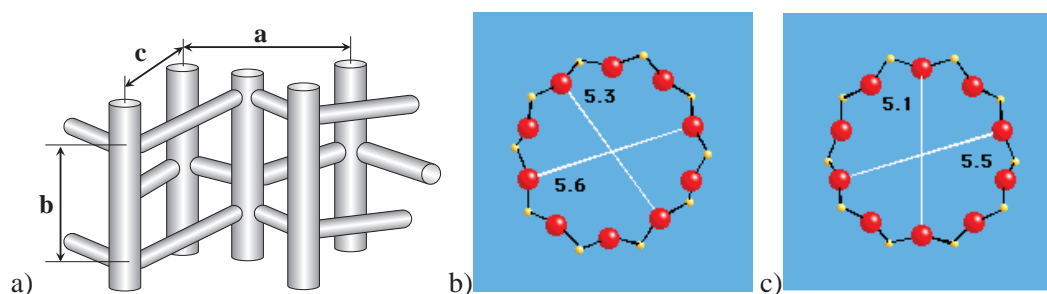


Figure I-14 : Structure des canaux de la MFI et orientation des paramètres de maille (a) et taille de la section des canaux droits (b) et des canaux zig-zag (c) (les diamètres sont en Angström) [80].

I.4. Adsorption et Diffusion dans les zéolithes

I.4.1. Équilibre d'adsorption en phase pure (isothermes)

Une isotherme d'adsorption est la loi de variation de la quantité adsorbée en fonction de la pression d'un gaz à température constante. L'IUPAC a classé les différents types d'isothermes en 6 catégories en fonction de leur allure (Figure I-15). Cette allure traduit l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant.

L'adsorption de gaz (ou de vapeur) dans les zéolithes est une de leurs propriétés les plus remarquables. Les molécules s'adsorbent sur les zéolithes à cause des forces d'attraction intermoléculaires entre l'adsorbat (gaz ou vapeur) et l'adsorbant (zéolithe). Les zéolithes présentent généralement une isotherme de type I pour l'adsorption des gaz du fait de leur microporosité.

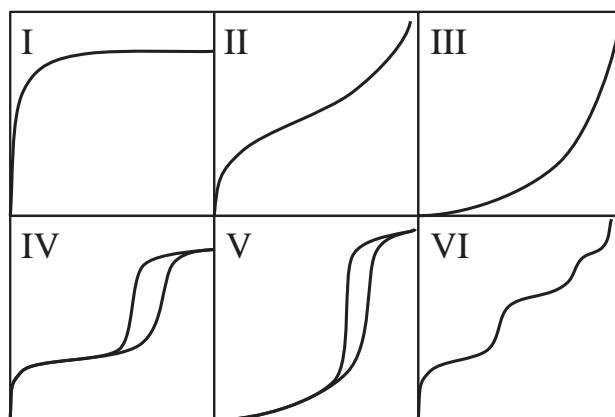


Figure I-15 : Les six types d'isothermes selon la classification de l'IUPAC [88].

Il existe de nombreuses relations mathématiques pour décrire les isothermes d'adsorption issues généralement de modèles thermodynamiques ou cinétiques complexes. Dans la plupart des cas, l'expression de l'isotherme de Langmuir généralisé (GL) est utilisée pour tenir compte de l'équilibre d'adsorption sur une surface énergétiquement hétérogène. La quantité adsorbée $q(P)$ est obtenue via la résolution de la *General Integral Equation of Adsorption* (GIEA) en utilisant l'équation de Langmuir pour l'isotherme locale [89] :

$$q(P) = \int_{E_{min}}^{E_{max}} q_L(P, E) \chi(E) dE \quad \text{Eq. I-1}$$

$$q = q_{sat} \cdot \left(\frac{y}{1+y} \right)^m \quad \text{avec } y = (KP)^n = (K_{\infty}P)^n \exp \left(-n \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \right) \quad \text{Eq. I-2}$$

E_{max} : Énergie maximale d'adsorption

E_{min} : Énergie minimale d'adsorption

P : pression (kPa)

$\chi(E)$: fonction de distribution des énergies d'adsorption

q_{sat} : quantité adsorbée à saturation (mol.kg^{-1})

K : constante d'adsorption (kPa^{-1})

K_{∞} : facteur préexponentiel (kPa^{-1})

ΔH° : enthalpie d'adsorption (kJ.mol^{-1})

À partir de l'équation généralisée, il est possible de dériver un certain nombre d'isothermes en fonction des valeurs prises par les paramètres du modèle. Ces isothermes sont détaillées dans le Tableau I-4.

Tableau I-4 : Isothermes dérivées de celle de Langmuir généralisé

<i>Isotherme</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>Équation</i>	<i>Ref.</i>
<i>Langmuir Généralisé (GL)</i>	-	-	$q = q_{sat.} \left(\frac{(KP)^n}{1+(KP)^n} \right)^{m/n}$	Eq. I-3 [89]
<i>Freundlich Généralisé (GF)</i>	$0 \leq m \leq 1$	$n=1$	$q = q_{sat.} \left(\frac{KP}{1 + KP} \right)^m$	Eq. I-4 [90]
<i>Sips</i>	$0 \leq m=n \leq 1$		$q = q_{sat.} \frac{(KP)^n}{1 + (KP)^n}$	Eq. I-5 [91]
<i>Tóth</i>	$m=1$	$0 \leq n \leq 1$	$q = q_{sat.} \frac{KP}{(1 + (KP)^n)^{1/n}}$	Eq. I-6 [92]
<i>Langmuir (1 site)</i>	$m=1$	$n=1$	$q = q_{sat.} \frac{KP}{1 + KP}$	Eq. I-7 [93]

I.4.2. Équilibre d'adsorption multi-constituants

Différentes approches ont été proposées pour décrire l'adsorption des mélanges de gaz de manière pertinente. Parmi les plus connues l'IAST (Ideal Adsorption Solution Theory) de Myers et Prausnitz [94] est sûrement l'approche la plus utilisée et d'autres auteurs l'ont modifiée pour tenir compte des hétérogénéités donnant lieu à la RAST (Real Adsorbed Solution Theory [95]) et la PRAST (Predictive Adsorbed Solution Theory [96]). En utilisant le concept de pression d'étalement ou potentiel de surface (Φ), l'IAST permet d'établir les isothermes d'adsorption des mélanges à partir des isothermes en phase pure. Cette théorie repose sur une analogie avec la loi de Raoult pour les équilibres liquide-vapeur et peut s'écrire ainsi :

$$Py_i = P_i^0(\Phi)\gamma_i(\Phi)x_i \quad \text{Eq. I-8}$$

où y_i et x_i sont les fractions molaires (-) des espèces i dans le gaz et la phase adsorbée respectivement, $\gamma_i(\Phi)$ est le coefficient d'activité (-) de l'espèce i dans la phase adsorbée et P est la pression totale dans la phase gazeuse (kPa). La subtile différence avec la loi de Raoult réside dans la définition de la pression $P_i^0(\Phi)$ qui, ici, correspond à la pression de saturation de l'adsorption. A l'équilibre, les pressions d'étalement s'égalent et on peut établir la relation suivante :

$$\Phi_1 = \Phi_2 = \dots = \Phi_i \quad \text{Eq. I-9}$$

$$-\frac{\Phi}{RT} = \int_0^{P_i^0(\Phi)} \frac{q_i^0(P_i)}{P_i} dP_i \geq 0 \quad \text{Eq. I-10}$$

L'IAST nécessite la résolution simultanée des équations I-8 et I-10 pour toutes les espèces présentes dans le mélange. De plus, la quantité totale adsorbée est reliée à la quantité adsorbée de chaque espèce par la fraction molaire x_i et on peut écrire :

$$\frac{1}{q_T} = \sum_{i=0}^n \frac{x_i}{q_i^0(\Phi)} \quad \text{Eq. I-11}$$

$$q_i = x_i q_T \quad \text{Eq. I-12}$$

où $q_i^0(\Phi)$ est la quantité adsorbée de l'espèce i en phase pure à la pression d'étalement Φ et q_i la quantité adsorbée de l'espèce i en mélange.

I.4.3. Diffusion dans les zéolithes

Les molécules adsorbées diffusent à travers le réseau tridimensionnel de la zéolithe par un mécanisme de transport activé (saut de molécules adsorbées entre les sites d'adsorption). Ce mécanisme présente une dépendance vis-à-vis de la température qui est représentée par la relation suivante :

$$D_S = D_S^0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right). \quad \text{Eq. I-13}$$

Le caractère activé de cette diffusion s'explique par la forte affinité entre la molécule et le solide due aux phénomènes d'adsorption : pour passer d'un site d'adsorption à un autre, la molécule doit accumuler suffisamment d'énergie pour vaincre les forces qui la lient au solide, c'est l'énergie d'activation.

I.4.4. Théorie de Maxwell-Stefan Généralisée (GMS)

Krishna a développé ce modèle à partir des travaux de Maxwell et Stefan (MS) et du « Dusty Gas Model ». Le Dusty Gas Model considère la phase solide comme une phase immobile de masse infinie et l'équation de Maxwell-Stefan utilise le gradient de potentiel chimique comme la force motrice du transfert (et non le gradient de concentration).

Dans un ensemble de $n+1$ espèces (la $n+1^{\text{ème}}$ étant le solide), il est possible d'écrire un bilan de forces prenant en compte à la fois les interactions entre les molécules et le solide mais aussi entre les molécules entre elles. À l'équilibre statique, on obtient donc l'équation suivante :

$$-\varepsilon \rho_p \frac{q_i}{RT} \nabla_T \mu_i^c = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{(q_j N_i^S - q_i N_j^S)}{q_{M,j} \mathfrak{D}_{ij}^S} + \frac{N_i^S}{\mathfrak{D}_i^S} \quad i = 1, \dots, C \quad \text{Eq. I-14}$$

ε : porosité de la zéolithe (-)

ρ_p : masse volumique de la zéolithe (kg.m^{-3})

$\nabla_T \mu_i^c$: gradient de potentiel chimique (isotherme)

N_i^S : densité de flux surfacique ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

\mathfrak{D}_i : Diffusivité de MS pour l'espèce i ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

\mathfrak{D}_{ij} : Coefficient de contre-diffusion entre 2 espèces i et j ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

Van de Broeke et al. [97] ont montré que la contre-diffusion pouvait être négligée du fait de sa faible influence. Et on peut donc ré-écrire l'équation I-14 pour exprimer la densité de flux en fonction du gradient de potentiel chimique :

$$N_i^S = -\varepsilon\rho_p \mathfrak{D}_i^S(q_T) \frac{q_i}{RT} \nabla_T \mu_i^c \quad \text{Eq. I-15}$$

Le potentiel chimique peut être exprimé en terme de quantité adsorbée en introduisant un facteur thermodynamique Γ_{ij} .

$$\nabla_T \mu_i^c = \sum_{j=1}^n \Gamma_{ij} \frac{q_{i,M}}{q_{j,M}} \nabla q_j \quad \text{Eq. I-16}$$

$$\Gamma_{ij} \equiv q_i \left(\frac{q_{j,M}}{q_{i,M}} \right) \frac{\partial \ln(P_i)}{\partial q_j} \quad \text{Eq. I-17}$$

D'après l'étude de Krishna et Baur [98], on peut donc ré-écrire l'équation I-15 en utilisant le gradient de pression partielle de chaque espèce i et exprimer la densité de flux molaire de chaque espèce i avec le gradient de pression partielle :

$$\frac{q_i}{RT} \nabla_T \mu_i^c = \sum_{j=1}^n \frac{q_i}{P_i} \frac{\partial P_i}{\partial q_i} \nabla q_j = \frac{q_i}{P_i} \nabla P_i \quad \text{Eq. I-18}$$

$$N_i^S = -\varepsilon\rho_p \mathfrak{D}_i^S(q_T) \frac{q_i}{P_i} \nabla P_i \quad \text{Eq. I-19}$$

Cette expression comporte un terme de diffusivité qui est une fonction de la quantité de molécules adsorbées et on peut établir la relation $\mathfrak{D}_i^S(q) = \mathfrak{D}_i^S(0)f(q)$ (Eq. I-20). Cette fonction dépend du modèle de l'isotherme d'adsorption choisi pour décrire l'adsorption des molécules sur la zéolithe.

I.5. La séparation du CO₂ sur membranes zéolithiques

Le développement des membranes zéolithiques est assez récent. On peut cependant relever l'apparition du terme « membrane zéolithique » dès 1939 [99]. Ces membranes ont été intensivement étudiées dans les années 90, ce qui peut être illustré par le nombre de brevets et d'articles publiés pendant cette période [100]. Au début des années 2000, les membranes zéolithiques ont été implémentées pour la première fois dans des procédés de pervaporation [84]. Cependant, les membranes zéolithiques présentent un intérêt certain pour les procédés de séparation des gaz. En effet, de par leur structure, les zéolithes peuvent agir comme des tamis moléculaire. La distribution étroite et homogène de taille de pores induite par la structure permet d'obtenir une sélectivité élevée en séparation de gaz. De plus, la variété des zéolithes permet, en théorie, de couvrir une large gamme dans le domaine des micropores. D'autre part, les propriétés physico-chimiques des zéolithes leur permettent de discriminer les molécules par adsorption préférentielle. Ce mécanisme d'adsorption-diffusion est détaillé plus haut (GMS).

Une autre raison de l'intérêt des membranes zéolithiques est leur bonne stabilité thermique jusqu'à 600°C, leur résistance à la plupart des produits chimiques, dissolvants ou corrosifs et la possibilité d'ajuster leurs propriétés à façon [101]. De plus, les membranes zéolithiques offrent un bon compromis entre perméance et sélectivité, ce qui accroît leur intérêt industriel.

Cependant, en dépit du nombre important de structures reportées par l'IZA, seulement un nombre restreint de zéolithes (≈ 15) a été mis sous forme de membrane [101]. Il est important de noter qu'apparaît aujourd'hui un nombre de publications traitant de films zéolithiques qu'il ne faut pas confondre avec les membranes. Ces films, contrairement aux membranes, ne séparent pas deux milieux de manière « étanche » et sont destinés à d'autres applications [102].

L'utilisation de membranes zéolithiques a déjà été envisagée pour la séparation du CO_2 [103,104] et ce pour leurs perméances beaucoup plus élevées que celles des membranes polymères. Nous essayons ici de dresser l'état de l'art concernant la séparation du CO_2 sur membranes zéolithiques et d'en extraire les problématiques qui persistent encore aujourd'hui.

Les membranes supportées sont les plus répandues dans la littérature [105]. Elles présentent une bonne tenue mécanique et sont donc faciles à mettre en œuvre dans un test de séparation, ce qui explique leur développement. Nous verrons quel est l'état de l'art pour ce type de membrane ainsi que les aspects scientifiques qui méritent d'être approfondis pour permettre leur dissémination.

I.5.1. Supports et reproductibilité

Les supports utilisés peuvent être en verre Vycor[®], en céramique ou en métal. Le choix du support peut s'opérer en fonction de la compatibilité de la dilatation thermique de ce dernier avec celle de la zéolithe. En effet, Caro *et al.* [106] ont montré qu'une des principales raisons de non-reproductibilité des membranes était la différence de dilatation entre la zéolithe et son support, notamment pour les zéolithes à forte teneur en aluminium. De plus, cette différence de dilatation entraîne des fissures lors du chauffage ou de la calcination de la membrane ou encore l'ouverture de pores intercrystallins à des températures élevées [107]. C'est pour cela que beaucoup de travaux utilisent des supports en alumine même si l'aluminium du support peut se dissoudre et s'incorporer dans la zéolithe au cours de la synthèse [108].

D'un point de vue industriel, l'étude de membranes sur supports tubulaires est d'autant plus intéressante qu'elle peut être extrapolée à des supports multicanaux [109]. De récentes études ont rapporté la synthèse de membranes zéolithiques sur des fibres creuses céramiques, offrant des ratios surface/volume dix fois supérieurs à la géométrie tubulaire ($3000\text{m}^2/\text{m}^3$ contre $300\text{m}^2/\text{m}^3$). Richter *et al.* [110] ont rapporté la synthèse de membranes MFI sur des capillaires (4 mm de diamètre) présentant des perméances de l'ordre de $0,5 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$. Xu *et al.* [111] ont quant à eux réalisé la synthèse de zéolithe NaA sur des fibres creuses (0,4 mm de diamètre) et mesuré des perméances de l'ordre de $0,03 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$. Ces travaux montrent tout l'intérêt des fibres creuses puisqu'elles présentent des flux sensiblement plus importants (environ 30%) par rapport aux tubes classiquement utilisés. Cependant, dans ces

travaux, seules des perméances de gaz purs sont présentées. D'une manière générale, les données de séparation de gaz en mélange pour des fibres creuses manquent cruellement.

D'autre part les études de reproductibilité font toujours défaut. Ce point est d'ailleurs l'un des principaux freins au développement des membranes zéolithiques. On peut toutefois noter les travaux de Gora et al. [112] de Hedlund et al. [105] ou de Miachon et al. [107,113]. Même s'ils ne s'intéressent pas à la séparation du CO₂, ils pavent le chemin vers la compréhension des points clé de la reproductibilité de la synthèse de membranes zéolithiques.

I.5.2. Stratégies de synthèse

On retrouve différentes stratégies de synthèse dans la littérature. Si la conversion de gel sec (dry-gel conversion) fut la première utilisée, la synthèse hydrothermale est aujourd'hui la plus répandue. D'autres méthodes sont aussi présentes dans la littérature comme l'insertion de cristaux ou les membranes autosupportées, mais nous ne les étudierons pas plus avant.

La conversion de gel sec consiste à déposer une couche amorphe contenant les précurseurs Si et Al de la zéolithe sur le support, puis cette couche est ensuite « zéolithisée » en présence de vapeur. On distingue 2 voies pour cette méthode de synthèse : soit l'agent structurant n'est pas incorporé dans la phase amorphe (Vapour Phase Transport), soit il est présent déjà dans la couche amorphe (Steam-Assisted Crystallization) [114-116].

La synthèse hydrothermale de membranes supportées peut être conduite, elle aussi, selon 2 voies différentes : la cristallisation in-situ (ou directe) et la synthèse ensemencée (ou croissance secondaire). Une description détaillée des mécanismes de la synthèse hydrothermale peut être trouvée dans la référence [87]. La cristallisation in-situ est la méthode la plus répandue dans la synthèse de membranes zéolithiques. Le support est mis en contact avec la solution de précurseur et la synthèse s'apparente à celle des poudres de zéolithes. Dans cette méthode, nucléation et croissance cristalline coexistent lors de la synthèse. Cependant, la nucléation hétérogène sur le support dépend fortement de l'état de surface de ce dernier et est en concurrence avec la nucléation homogène dans la solution. De ce fait, la faible densité de germes à la surface du support implique la croissance d'un film épais pour obtenir un film continu.

La croissance secondaire est précédée d'une étape qui consiste à déposer des germes de zéolithe sur le support par différentes techniques [100]. Cet ensemencement augmente la densité de nucléation à la surface du support, conduisant à croissance plus homogène sur toute cette surface. Le côté empirique de cette étape se traduit par la multitude des techniques employées pour la réaliser : dip-coating [117], spin-coating [118], slip-casting [119], rubbing [120], filtration tangentielle [121], dip-coating-wipping [122]. D'autre part, l'ensemencement permet la cristallisation préférentielle d'une phase et évite donc la présence de phase parasite. De plus, il permet, dans une certaine mesure, l'orientation des cristaux de zéolithes [123].

La synthèse hydrothermale de membranes supportées requiert généralement plusieurs cycles de synthèse pour arriver à une membrane sans défaut [105]. Ces « couches » successives entraînent la formation d'une épaisseur considérable pour le film zéolithique et ainsi une perte de perméance significative. Ainsi, les auteurs ont cherché à réduire cette épaisseur tout en conservant la sélectivité [105].

Enfin, certains auteurs, pour empêcher la solution d'imprégner le support, utilisent une technique de « masquage » qui consiste à remplir les pores du support avec une substance que l'on retire à la fin de la synthèse [105,124]. Cependant, il demeure des divergences entre les différents groupes de recherche quant au rôle que joue l'interpénétration de la zéolithe et du support. Si certaines équipes utilisent des techniques de « masquages » pour éviter toute pénétration, d'autres cherchent à boucher uniquement les pores du support et à réaliser une membrane nanocomposite (Cf ci-après).

I.5.3. Performances et type de structure

Les meilleurs résultats rapportés pour la séparation CO₂/N₂ furent pendant longtemps ceux des travaux de Kusakabe et al. [125] pour des membranes faujasite (X et Y) supportées. Ils rapportent une perméance de CO₂ de $1,5 \times 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ et des facteurs de séparation de l'ordre de 100 (-). La valeur du facteur de séparation est particulièrement élevée mais, étrangement, dans les publications suivantes, aucune valeur aussi haute n'a été rapportée [126,127]. De plus, S_f est calculé comme le ratio des perméances, ce qui le surévalue de 50% environ. Très récemment, une équipe américaine (Ohio State University) a présenté des facteurs de séparation supérieurs à 550 pour une séparation CO₂/N₂ équimolaire à 303 et 403 K [128]. En réduisant l'épaisseur de la couche séparatrice (0,3 - 0,6 μm), ce groupe a réussi à conserver une perméance raisonnable ($10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$). Cependant, la surface de la membrane (7 cm^2) et sa géométrie (disque) ne permettent pour le moment aucune extrapolation à des applications industrielles.

Les performances séparatrices des membranes à base de faujasites peuvent être modifiées via l'échange du cation de valence. Hasegawa et al. [129,130] ont étudié l'influence de l'échange de Na⁺ par Rb⁺, Cs⁺ et K⁺. Le facteur de séparation CO₂/N₂ évoluant dans le sens $\text{Rb} \approx \text{K} > \text{Cs} > \text{Na}$ pour un mélange équimolaire et atteignant les valeurs respectives de 40, 39, 34 et 19 pour chaque cation. En revanche, les perméances évoluent dans le sens $\text{Na} > \text{K} = \text{Rb} > \text{Cs}$ et restent inférieures à $10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$. Cette tendance est à relier non seulement aux effets stériques induits par la taille du cation, mais aussi aux effets acido-basiques ou à la densité électronique de chaque élément.

La zéolite MFI (silicalite-1 et ZSM-5) est l'autre structure pour laquelle on relève le plus grand nombre de résultats concernant la séparation CO₂/N₂. Parmi les résultats les plus significatifs, ceux de Guo et al. [131], portant sur la silicalite-1 sur acier inox, montrent le plus grand facteur de séparation (68,7) à température ambiante pour un mélange équimolaire.

D'autres résultats intéressants doivent être cités tels que ceux de Kwak et al. [132] qui rapportent un facteur de séparation de 13 et une perméance de CO₂ de $1,2 \times 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ ou ceux de Bernal et al. [103] qui ont mesuré la plus grande perméance ($2,6 \times 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) pour un facteur de séparation de 14. D'autres résultats significatifs sont reportés dans le Tableau I-5.

Tout comme pour les membranes FAU, il est possible de modifier la performance séparative des membranes MFI en échangeant le cation de valence par d'autres éléments. Aoki et al. [133] ont notamment montré que la perméance des gaz purs évoluait dans le sens $\text{K} < \text{Ba} = \text{Ca} < \text{Cs} < \text{Na} = \text{H}$ qui coïncide avec la diminution du rayon des ions (sauf pour le césium). Malheureusement, ces travaux ne présentent aucun résultat de séparation de gaz en mélange.

Une autre stratégie adoptée pour modifier les caractéristiques de séparation des membranes est l'incorporation d'hétéroatomes dans la structure de la MFI. De nombreuses études présentent l'incorporation d'atomes autres que le silicium ou l'aluminium dans la structure des zéolithes tels que Ge, Ga, Ti, V, Fe, B, etc [134-136]. Dans le cas des membranes, le groupe de Noble & Falconer a montré dans plusieurs études qu'il était possible d'accentuer le caractère hydrophobique de la MFI en incorporant du germanium dans sa structure [137,138]. Bien qu'ils présentent des résultats de perméation, ces travaux n'étudient pas la séparation CO₂/N₂ notamment en présence de vapeur d'eau qui, nous le verrons plus bas, reste l'un des enjeux de la séparation membranaire. D'autre part, ces travaux n'apportent aucune information quant aux mécanismes d'incorporation du germanium dans la structure MFI. Certains auteurs ont étudié l'influence de l'incorporation du bore dans la structure de la MFI sur la séparation CO₂/N₂ [103,104]. Il concluent que les membranes B-MFI possèdent de meilleures propriétés séparatrices et attribuent ceci à une modification de la composante électrostatique de l'adsorption du CO₂ sur la MFI.

D'autres membranes zéolithiques ont par ailleurs été testées pour la séparation CO₂/N₂. Même si elles sont moins présentes dans la littérature, des résultats intéressants ont été rapportés. La zéolithe DDR est un candidat prometteur dans la séparation CO₂/N₂ notamment, car le diamètre de ses pores ($3,6 \times 4,4 \text{ \AA}$) est légèrement plus grand que celui du CO₂ ou de l'azote. Van den Bergh et al. [140] ont rapporté des sélectivités CO₂/Air de 400 pour un mélange équimolaire. Cependant, ce type de membrane souffre de sa faible perméance ($10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) pour envisager une application industrielle ainsi que du manque de reproductibilité de sa synthèse.

Tableau I-5 : Résultats rapportés dans littérature pour la séparation CO₂/N₂ utilisant des membranes zéolithiques

Zéolithe	Type membrane	T (K)	Alim. CO ₂ : N ₂	Sf (CO ₂ /N ₂)	Perm. CO ₂ (mol.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	Ref.
NaY	Film / Disque	403	1 : 1	503	9x10 ⁻⁸	[128]
NaY	Film / Tube	303	1 : 1	100	1,5x10 ⁻⁷	[125]
NaY	Nanocomp. / Tube	323	1 : 1	5,7	3,5x10 ⁻⁷	[139]
KY	Film / Tube	308	1 : 1	48	8,8x10 ⁻⁷	[127]
Na-ZSM-5	Film / Tube	300	1 : 1	13,7	2,6x10 ⁻⁶	[103]
B-ZSM-5	Film / Tube	300	6 : 1	12,6	1,9x10 ⁻⁷	[103]
B-ZSM-5	Film / Tube	298	1 : 1	13	2,66x10 ⁻⁷	[104]
DD3R	Film / Tube	225	1 : 1	400	1x10 ⁻⁷	[140]
Zeolite T	Film / Tube	308	1 : 1	104	3,8x10 ⁻⁸	[141]
		473	1 : 1	20	1,5x10 ⁻⁸	[141]
SAPO-34	Film / Tube	300	1 : 1	16	2,8x10 ^{-3a}	[142]

a : flux en mmol.m⁻².s⁻¹

I.5.4. Traitements Post-Synthèse

Les membranes zéolithiques sont formées par un film polycristallin orienté de manière aléatoire. De ce fait, elles possèdent des pores non-zéolithiques (ou joints de grains) entre cristaux mitoyens où les propriétés d'adsorption et de diffusion des molécules diffèrent de celles des micropores zéolithiques. Ces différences sont généralement difficiles à quantifier de par l'irrégularité de taille et de forme des joints de grains. L'augmentation des flux à haute température accompagnée d'une baisse de sélectivité fut longtemps attribuée à un phénomène de diffusion activée à travers la zéolithe [143,144]. Cependant, l'équipe de l'IRCELYON a récemment revu ce paradigme et attribue cette augmentation à l'ouverture des joints de grains à haute température suite à la contraction des cristaux de MFI au delà de 400K [107]. Nous verrons plus loin comment sa stratégie de synthèse (nanocomposite) tend à s'affranchir de ce phénomène. La flexibilité des cristaux a aussi été attestée par les études de Noble et al. [145-147] dans une série d'articles récents. Ces auteurs montrent que l'adsorption de certaines molécules peut induire une expansion des cristaux zéolithiques conduisant à une réduction des interstices intercrystallins et rendant ainsi les membranes sélectives malgré la présence de défauts.

D'autres auteurs ont cherché à appliquer des traitements post-synthèse pour améliorer les performances membranaires. Ces traitements s'apparentent soit à une « réparation » soit à l'adjonction de propriétés nouvelles à la zéolithe (hydrophobicité...). Navajas et al. [148] ont utilisé une solution alcaline en conditions hydrothermales pour améliorer la séparation en pervaporation de leurs membranes (MOR). Ils expliquent cette amélioration par la dissolution de la phase amorphe (riche en silicium) couplée à une recristallisation de zéolithe. Cependant, selon les mêmes auteurs, en prolongeant le traitement, la zéolithe peut se redissoudre et les performances séparatives diminuer. Une autre méthode consiste à boucher les défauts intercrystallins par dépôt d'une substance appropriée, généralement de la silice, par différentes

techniques telles que la CVD (Chemical Vapour Deposition) à contre-courant [149], le craquage d'agent silylant [150] ou le dépôt de coke [151].

Au-delà de simples « réparations », le traitement post-synthèse peut être utilisé pour modifier les propriétés de la membrane. Masuda et al. [152] ont utilisé le traitement post-synthèse pour modifier la taille des pores de la zéolithe [150]. Cette modification n'affecte pas l'adsorption du CO₂, mais réduit considérablement la perméance de l'azote et de l'oxygène (1/500). Malheureusement, aucune séparation CO₂/N₂ n'est rapportée dans cette étude. Sano et al. [153], quant à eux, ont hydrophobisé leurs membranes à base de silicalite pour améliorer leurs performances en pervaporation.

Au vu de ces résultats, le traitement post-synthèse peut s'apparenter à une « réparation » pour pallier l'existence de joints de grains dans les films polycristallins ce qui traduit quelque peu l'incapacité à produire des membranes exemptes de défauts. D'un autre côté, les modifications post-synthèses utilisées pour ajouter des propriétés spécifiques aux membranes semblent plus à même de s'adapter aux besoins d'applications industrielles.

I.5.5. Membranes à architecture nanocomposite

La stratégie de synthèse pour ces membranes est de faire croître les cristaux de zéolithe à l'intérieur du support (Figure I-16) afin de s'affranchir de la présence de joints de grains. Les membranes nanocomposites ont été développées à l'IRCELYON par l'équipe de J.-A. Dalmon dans les années 90 [154,155]. On peut relever la discussion de l'effet de la pénétration de la zéolithe dans le support dans un article de Chiou et al. [156] la même année, mais sans conclusion quant aux mécanismes de transfert de matière impliqués. La compréhension du mécanisme de formation de ces membranes n'a pas tout de suite été compris [157,158] et n'a été revu que dernièrement par l'équipe de J.-A. Dalmon dans une publication s'intéressant aux différentes étapes mises en jeu lors de la synthèse [159]. La Figure I-17 présente le mécanisme proposé par Li et al. sur les étapes de formation des membranes nanocomposites.

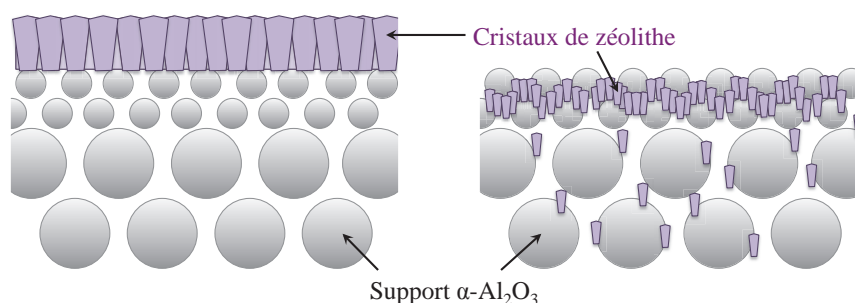


Figure I-16 : Schématisation d'une architecture film (à gauche) et nanocomposite (à droite) pour une membrane zéolithique.

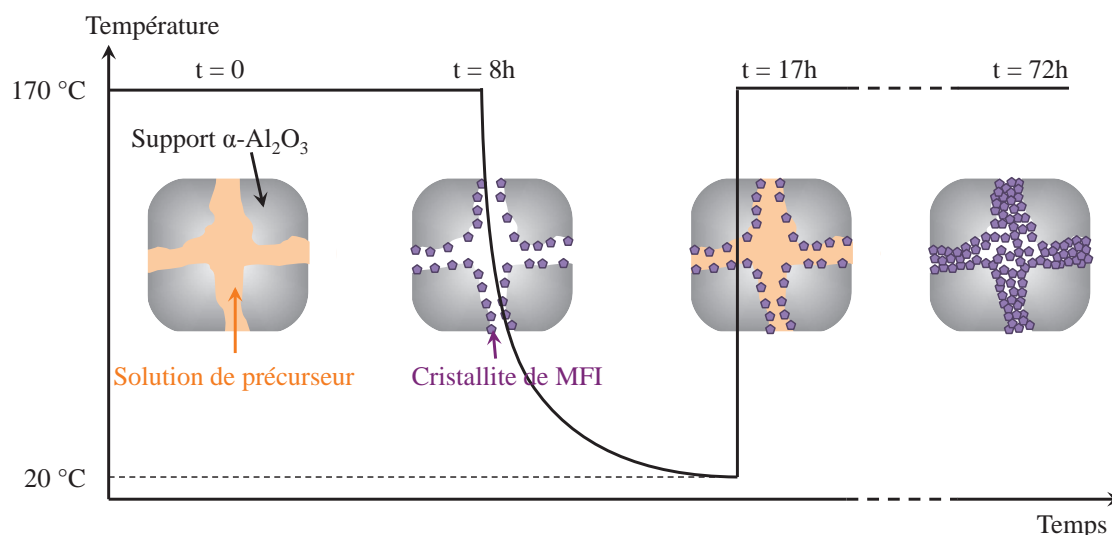


Figure I-17 : Illustration du protocole de synthèse des membranes nanocomposites et de leur mécanisme de formation tel que proposé par Li et al. [159].

Les pores du support sont, au début de la synthèse, remplis par la solution de précurseur. Au bout de 8h, les premiers germes se sont formés et la température du four est descendue à température ambiante. Cette diminution de température (entre 8h et 17h) inhibe la croissance cristalline et permet à la solution de re-remplir les pores. La température est ensuite ré-augmentée permettant aux cristaux de croître de nouveau et de boucher les pores (voir la Figure I-17). Dans leur étude, Li et al. [159] soulignent l'importance de la taille des pores du support, suggérant l'existence d'une taille critique au-delà de laquelle, le protocole de synthèse ne permet pas un bouchage complet des pores, donnant lieu à une membrane peu (ou pas) séparative.

L'équipe de l'IRCELYON étant une des rares équipes - sinon la seule - à préparer de telles membranes, le nombre de publications concernant les membranes nanocomposites reste donc restreint. On peut tout de même citer les travaux de Kang et al. [160], mais qui apparemment n'ont pas perdurés, ou plus récemment ceux de Valtchev et col. [139,161] qui rapportent la synthèse de zéolithe FAU. Leurs membranes ont été testées pour la séparation d'un mélange équimolaire CO_2/N_2 et ont montré un facteur de séparation de 5,7 et une perméance de $3,5 \times 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ pour le CO_2 . Tous les travaux publiés de l'équipe de Dalmon ne s'intéressent qu'à la synthèse de membranes MFI-alumine. Ils ont cependant réussi à transposer la synthèse, initialement conçue pour des tubes, à des fibres creuses en alumine [162]. Ces fibres creuses ont été testées en perméance de gaz purs (CO_2 , N_2 , H_2) et présentent des perméances importantes ($> 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) à température ambiante.

I.5.6. Effet de la température, de la pression et de l'eau

Le transfert de gaz dans les membranes zéolithiques étant régi par l'adsorption-diffusion des molécules, la température et la pression influence sensiblement les performances

séparatives des membranes. Bakker et al. [143] observent une diminution de la perméance avec la température jusqu'à un minimum. Ils attribuent l'augmentation de perméance à haute température à l'activation de la diffusion gazeuse au sein du réseau microporeux. Miachon et al. [107] n'observent pas cette augmentation à haute température et concluent que seule l'adsorption gouverne le transport de matière dans la zéolithe. Sebastian et al. [104], suggèrent que la pression influe sur la sélectivité de la membrane jusqu'à un maximum. Ils préconisent, en vue d'une application industrielle, d'opérer les membranes à haute pression pour maximiser l'adsorption sélective.

Parmi toute la littérature concernant la séparation post-combustion du CO₂ sur des membranes zéolithiques, seuls quelques auteurs s'intéressent à l'étude de polluants dans le mélange d'alimentation [103,163,165]. Gu et al. [163] ont conclu que les perméances du CO₂ et de N₂ sont diminuées d'un ordre de grandeur en présence de 3% d'eau dans l'alimentation. Cette diminution est moins marquée avec la température, notamment au-delà de 100°C. Ils montrent aussi qu'en présence de vapeur d'eau, le facteur de séparation est inférieur à 1 à température ambiante. Ce dernier présente un maximum au-delà de 100°C pour finalement diminuer du fait de la diminution de l'adsorption sélective. Shin et al. [164] ont montré de leur côté que la membrane nécessite un temps de stabilisation important en présence de vapeur d'eau dans l'alimentation avant d'atteindre un régime permanent où le facteur de séparation est relativement similaire à celui en conditions sèches.

Il apparaît que l'eau peut avoir un effet notable sur les performances séparatives. En effet, la séparation étant régie par l'adsorption et la diffusion au sein de la zéolithe, la présence de molécules s'adsorbant fortement (eau, hydrocarbure) a une incidence sur la sélectivité ou la perméance. Les travaux s'attachant à l'étude de tels phénomènes et leur caractérisation font malheureusement encore aujourd'hui cruellement défaut.

I.5.7. Modélisation moléculaire : le pas en avant

Nous l'avons vu, de nombreuses études se sont attachées à synthétiser puis à tester diverses membranes dans la séparation CO₂/N₂, s'apparentant à une méthodologie essais-erreurs. À l'inverse, certains groupes de recherche utilisent la modélisation moléculaire dynamique pour identifier les bons candidats pour une séparation donnée. Krishna et al. [165] ont cherché à identifier les meilleurs matériaux pour les séparations CO₂/H₂, CO₂/CH₄ et CO₂/N₂. Leur approche combine la sélectivité due à l'adsorption et celle due à la diffusion pour identifier le matériau microporeux le plus adapté dans chaque séparation. Ils concluent leur étude en désignant la zéolite NaY comme le meilleur candidat pour la séparation CO₂/N₂ (en absence d'eau).

I.6. Conclusions

De cette étude bibliographique nous pouvons ressortir des points intéressants à approfondir et des lacunes qu'il faudrait combler.

Comme nous venons de le voir, de nombreux travaux s'intéressent à la séparation du CO₂ via des procédés membranaires dans l'optique d'une application pour un captage post-combustion du CO₂. Cependant, la synthèse de membranes est bien souvent rapportée pour des géométries « disques » qui ne présentent qu'un intérêt très limité d'un point de vue industriel. Si les travaux sur des membranes tubulaires se développent sensiblement, la littérature ne foisonne pas d'articles rapportant des membranes zéolithiques sous forme de fibres creuses. Cette géométrie peut pourtant apporter une réponse aux questions d'intensification des procédés puisque le rapport Surface/Volume dans cette géométrie est jusqu'à 10 fois supérieur aux géométries tubulaires. Nous nous intéressons dans les travaux qui suivent à la synthèse de membranes zéolithiques sous forme de fibres creuses. Nous soulèverons particulièrement les problèmes liés à la reproductibilité des membranes dans cette géométrie.

D'autre part, la perméance des membranes, paramètre clé pour minimiser les coûts d'investissement, est souvent trop négligée au détriment de la sélectivité. Nous l'avons vu, il existe un compromis entre sélectivité et perméabilité. De nombreux travaux cherchent à maximiser la sélectivité et les perméances rapportées sont trop faibles pour envisager une application industrielle. Pour régler ce problème, l'architecture nanocomposite semble être une piste intéressante qui mérite d'être approfondie et à laquelle nous apportons notre contribution avec cette étude.

Enfin, l'étude des performances dans des conditions réelles manque cruellement, notamment l'influence de l'eau, des NO_x ou d'imbrûlés dans le mélange gazeux à séparer. Nous essayerons d'apporter notre contribution à la littérature à ce sujet.

Références

- [1] Stern N., *The Economics of Climate Change*, London, 2006
- [2] Raupach M.R., Marland G., Ciais P., Le Quéré C., Canadell J.G., Klepper G., Field C.B., *Global and regional drivers of accelerating CO₂ emissions.*, *Proc Natl Acad Sci U S A*, 104 (2007) 10288-93
- [3] Intergovernmental Panel on Climate Change, *Climate Change 1995 : The Science of Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1995
- [4] *CO₂ emissions from fuel combustion: Highlights*, International Energy Agency, 2010
- [5] Bataille C., Birraux C. *Rapport sur les nouvelles technologies de l'énergie et la séquestration du dioxyde de carbone: aspects scientifiques et techniques*, Assemblée Nationale, 2006
- [6] <http://www.aecc.be>
- [7] Arquès P., *La pollution de l'air, cause, conséquences, solutions*, Ed. Edisud, 1998
- [8] Popescu M., Blanchard J.-M., Carré J. *Analyse et traitement physico-chimique des rejets atmosphériques industriels*, ed. Lavoisier Tec&Doc, 1998

- [9] Fritz A., Pitchon V., The current state of research on automotive lean NO_x catalysis, *Applied Catalysis B : Environmental*, 13 (1997) 1-25
- [10] Traa Y., Burger B., Weitkamp J., Zeolite-based materials for the selective catalytic reduction of NO_x with hydrocarbons, *Microporous and Mesoporous Materials*, 30 (1999) 3-41
- [11] Iwamoto M., Furukawa H., Mine Y., Uemura F., Mikuriya S.I., Kagawa S., Copper(II) ion-exchanged ZSM-5 zeolites as highly active catalysts for direct and continuous decomposition of nitrogen monoxide, *Journal of the Chemical Society - Chemical Communications*, (1986) 1272
- [12] Iwamoto M., Yahiro H., Tanda K., Mizuno N., Mine Y., Kagawa S., Removal of Nitrogen Monoxide through a Novel Catalytic Process. 1. Decomposition on Excessively Copper Ion Exchanged ZSM-5 Zeolites, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 3727-3730
- [13] Ishihara T., Anami K., Takiishi K., Yamada H., Nishiguchi H., Takita Y., Direct Decomposition of NO on Cu-Doped La(Ba)Mn(In)O₃ Perovskite Oxide under Coexistence of O₂, H₂O, and SO₂, *Chemistry Letters*, 32 (2003) 1176
- [14] Goralski C.T., Schneider W.F., Analysis of the thermodynamic feasibility of NO_x decomposition catalysis to meet next generation vehicle NO_x emissions standards, *Applied Catalysis B : Environmental*, 37 (2002) 263-277
- [15] Long R.Q., Yang R.T., Selective catalytic reduction of NO with ammonia over V₂O₅ doped TiO₂ pillared clay catalysts, *Applied catalysis B : Environmental*, 24 (2000) 13-21
- [16] Sato S., Yu-u y., Yahiro H., Mizuno N., Iwamoto M., Cu-ZSM-5 zeolite as highly active catalyst for removal of nitrogen monoxide from emission of diesel engines , *Applied Catalysis*, 70 (1991) L1-L5
- [17] Centi G., Perathoner S., Nature of active species in copper-based catalysts and their chemistry of transformation of nitrogen oxides, *Applied Catalysis A : General*, 132 (1995) 179-259
- [18] Epling W.S., Campbell L.E., Yezerets A., Currier N.W., Parks J.E., Overview of the Fundamental Reactions and Degradation Mechanisms of NO_x Storage/Reduction Catalysts, *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, 46 (2004) 163-245
- [19] Takahashi N., Shinjoh H., Iijima T., Suzuki T., Yamazaki K., Yokota K., Suzuki H., Miyoshi N., Matsumoto S., Tanizawa T., Tanaka T., Tateishi S., Kasahara K., The new concept 3-way catalyst for automotive lean-burn engine: NO_x storage and reduction catalyst, *Catalysis Today*, 27 (1996) 63-69
- [20] Castoldi L., Nova I., Lietti L., Forzatti P., Study of the effect of Ba loading for catalytic activity of Pt-Ba/Al₂O₃ model catalysts, *Catalysis Today*, 96 (2004) 43-52
- [21] Seaton A., MacNee W., Donaldson K., Godden D., Particulate air pollution and acute health effects, *The Lancet*, 345 (1995) 176-178
- [22] Pesant L., Elaboration d'un nouveau système catalytique à base de carbure de silicium (β-SiC) pour la combustion des suies issues des automobiles à moteur Diesel, these de doctorat, Université Louis Pasteur, 2005
- [23] Vincent A., Conception et simulation d'un réacteur fil-cylindre à décharge couronne avec barrière diélectrique adapté au traitement des oxydes d'azote dans des effluents marqués par un isotope, These de doctorat, Université Paris VI, 2002
- [24] , Le filtre à particule piège aussi les NO_x, *L'Usine Nouvelle* n°2819, (2002)
- [25] Limiting Global Climate Change to 2 degrees Celsius, The way ahead for 2020 and beyond, Commission of the european communities, 2007
- [26] Metz B., Davidson O., de Coninck H., Loos M., Meyer L. IPCC, 2005: IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, USA, 2005
- [27] Wijkman A., Winning the battle against climate change, European Parliament, 2005

- [28] Richert P., Qualité de l'air et changement climatique : un même défi, une même urgence. Une nouvelle gouvernance pour l'atmosphère, Ministère de l'écologie et du développement durable, Rapport spécial, 2007
- [29] Barker T., et al. Technical Summary. In: *Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, USA, 2007
- [30] <http://www.bellona.org>
- [31] <http://www.greenpeace.org/international/en/>
- [32] <http://www.co2crc.com.au>
- [33] Bredesen R., Jordal K., Bolland O., High-temperature membranes in power generation with CO₂ capture, *Chemical Engineering & Processing*, 43 (2004) 1129-1158
- [34] Yang H., Xu Z., Fan M., Gupta R., Slimane R.B., Bland A.E., Wright I., Progress in carbon dioxide separation and capture: A review, *Journal of Environmental Sciences*, 20 (2008) 14-27
- [35] Abadanés J.C., Rubin E.S., Anthony E.J., Sorbent Cost and Performance in CO₂ Capture Systems, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 43 (2004) 3462-3466
- [36] Aboudheir A., Tontiwachwuthikul P., Idem R., Rigorous Model for Predicting the Behavior of CO₂ Absorption into AMP in Packed-Bed Absorption Columns, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 45 (2006) 2553-2557
- [37] Jassim M.S., Rochelle G.T., Innovative Absorber/Stripper Configurations for CO₂ Capture by Aqueous Monoethanolamine, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 45 (2006) 2465-2472
- [38] Alie C., Backham L., Croiset E., Douglas P.L., Simulation of CO₂ capture using MEA scrubbing: a flowsheet decomposition method, *Energy Conversion and Management*, 46 (2005) 475-487
- [39] Singh D., Croiset E., Douglas P.L., Douglas M.A., Techno-economical study of CO₂ capture from an existing coal-fired power plant: MEA scrubbing vs. O₂/CO₂ recycle combustion, *Energy Conversion and Management*, 44 (2003) 3073-3091
- [40] Abu Zahra M.R.M., Carbon Dioxide Capture from Flue Gas: Development and Evaluation of Existing and Novel Process Concepts, Delft University of Technology, Netherlands, 2009
- [41] Baba U.M., Kamarudin K.S.N., Alias N., Separation of Carbon Dioxide Using Selected Porous Materials: A Review, *International Journal of Chemical and Environmental Engineering*, 1 (2010)
- [42] Tagliabue M., Farrusseng F., Valencia S., Aguado S., Ravon U., Rizzo C., Corma A., Mirodatos C., Natural gas treating by selective adsorption : Material science and chemical engineering interplay, *Chemical Engineering Journal*, 155 (2009) 553-566
- [43] Sayari A., Belmabkhout Y., Serna-Guerrero R., Flue gas treatment via CO₂ adsorption, *Chemical Engineering Science*, *Article In Press* (2011)
- [44] Chue K.T., Kim J.N., Yoo Y.J., Cho S.H., Yang R.T., Comparison of Activated Carbon and Zeolite 13X for CO₂ Recovery from Flue Gas by Pressure Swing Adsorption, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (1995) 591-598
- [45] Graham P., Hughes A.D., Rees L.V.C., Sorption of binary gas mixtures in zeolites, *Gas Separation & Purification*, 3 (1989) 56
- [46] Harlick P.J.E., Tezel F.H., An experimental adsorbent screening study for CO₂ removal from N₂, *Microporous and Mesoporous Materials*, 76 (2004) 71-79
- [47] Lu C., Bai H., Wu B., Su F., Hwang J.F., Comparative Study of CO₂ Capture by Carbon Nanotubes, Activated Carbons, and Zeolites, *Energy and Fuels*, 22 (2008) 3050-3056
- [48] Siriwardane R.V., Shen M.S., Fischer E.P., Poston J.A., Adsorption of CO₂ on Molecular Sieves and Activated Carbon, *Energy and Fuels*, 15 (2001) 279-284

- [49] Calleja G., Jimenez A., Pau J., Dominguez L., Perez P., Multicomponent adsorption equilibrium of ethylene, propane, propylene and CO, on 13X zeolite, *Gas Separation & Purification*, 8 (1994) 247
- [50] Calleja, Pau J., Calles J.A., Pure and Multicomponent Adsorption Equilibrium of Carbon Dioxide, Ethylene, and Propane on ZSM-5 Zeolites with Different Si/Al Ratios, *J. Chem. Eng. Data*, 43 (1998)
- [51] Maurin G., Llewellyn P.L., Bell R.G., Adsorption mechanism of carbon dioxide in faujasites: grand canonical monte carlo simulations and microcalorimetry measurements., *J Phys Chem B*, 109 (2005) 16084-91
- [52] Walton K.S., Abney M.B., Douglas LeVan M., CO₂ adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange, *Microporous and Mesoporous Materials*, 91 (2006) 78-84
- [53] Pirngruber G.D., Raybaud P., Belmabkhout Y., Cejka J., Zukal A., The role of the extra-framework cations in the adsorption of CO(2) on faujasite Y., *Phys Chem Chem Phys*, 12 (2010) 13534-46
- [54] Wirawan S.K., Creaser D., CO₂ adsorption on silicalite-1 and cation exchanged ZSM-5 zeolites using a step change response method, *Microporous and Mesoporous Materials*, 91 (2006) 196-205
- [55] Himeno S., Tomita T., Suzuki K., Yoshida S., Characterization and selectivity for methane and carbon dioxide adsorption on the all-silica DD3R zeolite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 98 (2007) 62-69
- [56] Li S., Falconer J.L., Noble R.D., SAPO-34 membranes for CO₂/CH₄ separation, *Journal of Membrane Science*, 241 (2004) 121-135
- [57] Ding Y., Alpay E., Equilibria and kinetics of CO₂ adsorption on hydrotalcite adsorbent, *Chemical Engineering Science*, 55 (2000) 3461-3474
- [58] Deroche I., Gaberova L., Maurin G., Llewellyn P., Castro M., Wright P., Adsorption of carbon dioxide in SAPO STA-7 and AlPO-18: Grand Canonical Monte Carlo simulations and microcalorimetry measurements, *Adsorption*, 14 (2008) 207-213
- [59] Belmabkhout Y., Sayari A., Adsorption of CO₂ from dry gases on MCM-41 silica at ambient temperature and high pressure. 2: Adsorption of CO₂/N₂, CO₂/CH₄ and CO₂/H₂ binary mixtures, *Chemical Engineering Science*, 64 (2009) 3729-3735
- [60] Chang A.C.C., Chuang S.C.S., Gray M., Soong Y., In-Situ Infrared Study of CO₂ Adsorption on SBA-15 Grafted with γ -(Aminopropyl)triethoxysilane, *Energy & Fuels*, 17 (2003) 468-473
- [61] Li J.R., Kuppler R.J., Zhou H.C., Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks, *Chemical Society Reviews*, 38 (2009) 1477-1504
- [62] Savonnet M., Bazer-Bachi D., Bats N., Perez-Pellitero J., Jeanneau E., Lecocq V., Pinel C., Farrusseng D., Generic postfunctionalization route from amino-derived metal-organic frameworks., *J Am Chem Soc*, 132 (2010) 4518-4519
- [63] Robeson L.M., , Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes, *Journal of Membrane Science*, 62 (1991) 165-185
- [64] Robeson L.M., , The upper bound revisited, *Journal of Membrane Science*, 320 (2008) 390-400
- [65] Eimer D., Post-combustion CO₂ separation technology summary, (www.co2captureproject.org), 2005
- [66] Bounaceur R., Lape N., Roizard D., Vallieres C., Favre E., Membrane processes for post-combustion carbon dioxide capture: A parametric study, *Energy*, 31 (2006) 2556-2570
- [67] Favre E., , Carbon dioxide recovery from post-combustion processes: Can gas permeation membranes compete with absorption?, *Journal of Membrane Science*, 294 (2007) 50-59

- [68] Hao J., Rice P.A., Stern S.A., Upgrading low-quality natural gas with H₂ S- and CO₂ -selective polymer membranes. Part I. Process design and economics of membrane stages without recycle streams, *Journal of Membrane Science*, 209 (2002) 177-206
- [69] Ho M.T., Allinson G.W., Wiley D.E., Reducing the Cost of CO₂ Capture from Flue Gases Using Membrane Technology, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 47 (2008) 1562-1568
- [70] Scholes C.A., Kentish S.E., Stevens G.W., Carbon Dioxide Separation through Polymeric Membrane Systems for Flue Gas Applications, *Recent Patents on Chemical Engineering*, 1 (2008) 52-66
- [71] Ordonez M.J.C., Balkus K.J.J., Ferraris J.P., Musselman I.H., Molecular sieving realized with ZIF-8/Matrimid mixed-matrix membranes, *Journal of Membrane Science*, 361 (2010) 28-37
- [72] Pechar T.W., Kim S., Vaughan B., Marand E., Tsapatsis M., Kwon Jeong H., Cornelius C.J., Fabrication and characterization of polyimide-zeolite L mixed matrix membranes for gas separations, *Journal of Membrane Science*, 277 (2006) 195-202
- [73] Mumpton F.A., , La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 96 (1999) 3463-3470
- [74] Cronstedt A.F., , Observation and description on an unknown mineral-species called zeolites, *Svenska Ventenskaps Akademiens Handlingar Stockholm*, 18 (1756) 120-123
- [75] St Claire Deville H., , Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 54 (1862) 324
- [76] Barrer R.M., , Syntheses and reactions of mordenite, *Journal of the Chemical Society, Abstracts*, (1968) 2158-2163
- [77] Breck D.W., Eversole W.G., Milton R.M., Reed T.B., Thomas T.L., Crystalline Zeolites. I. The Properties of a New Synthetic Zeolite, Type A, *Journal of the American Chemical Society*, 78 (1956) 5963-5971
- [78] Reed T.B., Breck D.W., Crystalline Zeolites. II. Crystal Structure of Synthetic Zeolite, Type A, *Journal of the American Chemical Society*, 78 (1956) 5972-5977
- [79] Flanigen E.M., Bennett J.M., Grose R.W., Cohen J.P., Patton R.L., Kirchner R.M., Smith J.V., Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve, *Nature*, 271 (1978) 512-516
- [80] <http://www.iza-structure.org/databases/>
- [81] Baerlocher C., McCusker L.B., Olson D.H. Atlas of Zeolites Framework Types, sixth revised edition, Elsevier, Amsterdam, 2007
- [82] Barrer R.M., *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London, 1982
- [83] Dyer A., *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley and Sons, Chichester, 1988
- [84] Morigami Y., Kondo M., Abe J., Kita H., Okamoto K., The first large-scale pervaporation plant using tubular-type module with zeolite NaA membrane, *Separation and Purification Technology*, 25 (2001) 251-260
- [85] Bulushev D.A., Ross J.R.H., Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification : a review, *Catalysis Today, Article In Press* (2011)
- [86] Rahimi N., Karimzadeh R., Catalytic cracking of hydrocarbons over Modified ZSM-5 Zeolites to produce light olefins: a review, *Applied Catalysis A: General, Article In Press* (2011)
- [87] Cundy C.S., Cox P.A., The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism, *Microporous and Mesoporous Materials*, 82 (2005) 1-78
- [88] www.iupac.org

- [89] Marczewski A.W., Jaroniec M., A New Isotherm Equation for Single-Solute Adsorption from Dilute Solutions on Energetically Heterogeneous Solids , *Monatshefte für Chemie*, *114* (1983) 711-715
- [90] Freundlich H., *Colloid and Capillary Chemistry*, Methuen, London, 1926
- [91] Sips R., , On the Structure of a Catalyst Surface , *The journal of chemical physics*, *16* (1948) 490-495
- [92] Tóth J., , Uniform interpretation of Gas/Solid adsorption, *Advances in Colloid and Interface Science*, *55* (1995) 1-239
- [93] Langmuir I., , The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* , *40* (1918) 1361-1403
- [94] Myers A.L., Prausnitz J.M., Thermodynamics of mixed-gas adsorption, *AIChE J.*, *11* (1965) 121-127
- [95] Costa E., Sotelo J.L., Calleja G., Marron C., Adsorption of binary and ternary hydrocarbon-gas mixtures on activated carbon: experimental determination and theoretical prediction of the ternary equilibrium data, *AIChE J.*, *27* (1981) 5
- [96] Sakuth M., Meyer J., Gmehling J., Measurement and prediction of binary adsorption equilibria of vapors on dealuminated Y-zeolites (DAY), *Chemical Engineering and Processing*, *37* (1998) 267-277
- [97] van den Broeke L.J.P., Krishna R., Experimental verification of the Maxwell-Stefan theory for micropore diffusion, *Chemical Engineering Science*, *50* (1995) 2507-2522
- [98] Krishna R., Baur R., Analytic solution of the Maxwell–Stefan equations for multicomponent permeation across a zeolite membrane, *Chemical Engineering Journal*, *97* (2004) 37-45
- [99] Marshall C.E., , The use of zeolitic membrane electrodes, *J. Phys. Chem*, *43* (1939) 1155
- [100] Caro J., Noack M., Kölsch P., Schäfer R., Zeolite membranes - state of their development and perspective, *Microporous and Mesoporous Materials*, *38* (2000) 3-24
- [101] Julbe A., , Zeolite membranes - a short overview, *Studies in Surface Science and Catalysis*, *157* (2005) 73-89
- [102] Pina M.P., Mallada R., Arruebo M., Urbiztondo M., Navascues N., de la Iglesia O., Santamaria J., Zeolite films and membranes. Emerging applications, *Microporous Mesoporous Materials*, *In Press, Corrected Proof* (2011)
- [103] Bernal M.P., Coronas J., Menéndez M., Santamaria J., Separation of CO₂/N₂ Mixtures Using MFI-Type Zeolite Membranes, *AIChE Journal*, *50* (2004) 127-135
- [104] Sebastián V., Kumakiri I., Bredesen R., Menéndez M., Zeolite membrane for CO₂ removal: Operating at high pressure, *Journal of Membrane Science*, *292* (2007) 92-97
- [105] Hedlund J., Sterte J., Anthonis M., Bons A.J., Carstensen B., Corcoran N., Cox D., Deckman H., De Gijnst W., de Moor P.P., Lai F., McHenry J., Mortier W., Reinoso J., Peters J., High-flux MFI membranes, *Microporous and Mesoporous Materials*, *52* (2002) 179-189
- [106] Caro J., Albrecht D., Noack M., Why is it so extremely difficult to prepare shape-selective Al-rich zeolite membranes like LTA and FAU for gas separation?, *Separation and Purification Technology*, (2008)
- [107] Miachon S., Ciavarella P., van Dyk L., Kumakiri I., Fiaty K., Schuurman Y., Dalmon J.A., Nanocomposite MFI-alumina membranes via pore-plugging synthesis: Specific transport and separation properties, *Journal of Membrane Science*, *298* (2007) 71-79
- [108] den Exter M.J., Jansen J.C., van de Graaf J.M., Kapteijn F., Moulijn J.A., van Bekkum H., Zeolite-based membranes preparatino, performance and prospects, *Studies in Surface Science and Catalysis*, *102* (1996) 413

- [109] Kalipcilar H., Gade S.K., Noble R.D., Falconer J.L., Synthesis and separation properties of B-ZSM-5 zeolite membranes on monolith supports, *Journal of Membrane Science*, *210* (2002) 113-127
- [110] Richter H., Voigt I., Fischer G., PuhlfürB P., Preparation of zeolite membranes on the inner surface of ceramic tubes and capillaries, *Separation and Purification Technology*, *32* (2003) 133-138
- [111] Xu X., Yang W., Liu J., Lin L., Stroh N., Brunner H., Synthesis of NaA zeolite membrane on a ceramic hollow fiber, *Journal of Membrane Science*, *229* (2004) 81-85
- [112] Gora L., Nishiyama N., Jansen J..C., Kapteijn F., Teplyakov V., Maschmeyer T.h., Highly reproducible high-flux silicalite-1 membranes: optimization of silicalite-1 membrane preparation, *Separation and Purification Technology*, *22-23* (2001) 223-229
- [113] Miachon S., Landrison E., Aouine M., Sun Y., Kumakiri I., Li Y., Prokopova O.P., Guilhaune N., Giroir-Fendler A., Mozzanega H., Dalmon J.A., Nanocomposite MFI-alumina membranes via pore-plugging synthesis - Preparation and morphological characterisation, *Journal of Membrane Science*, *281* (2006) 228-238
- [114] Matsukata M., Nishiyama N., Ueyama K., Zeolitic Membrane Synthesized on a porous Alumina Support, *Chem. Commun.*, (1994) 339
- [115] Nishiyama N., Ueyama K., Matsukata M., Synthesis of defect-free zeolite-alumina composite membranes by a vapor-phase transport method, *Microporous Materials*, *7* (1996) 299-308
- [116] Xu W., Dong J., Li J., Li J., Wu F., A Novel Method for the Preparation of Zeolite ZSM-5, *Chem. Commun.*, (1990) 755
- [117] Lin X., Kita H., Okamoto K., Silicalite Membrane Preparation, Characterization, and Separation Performance, *Ind. Eng. Chem. Res.*, *40* (2001) 4069-4078
- [118] Mintova S., Bein T., Microporous Films Prepared by Spin-Coating Stable Colloidal Suspensions of Zeolites, *Advanced Materials*, *13* (2001) 1880-1883
- [119] Motuzas J., Julbe A., Noble R.D., van der Lee A., Beresnevicius Z.J., Rapid synthesis of oriented silicalite-1 membranes by microwave-assisted hydrothermal treatment, *Microporous and Mesoporous Materials*, *92* (2006) 259-269
- [120] Okamoto K., Kita H., Horii K., Kondo K.T.M., Zeolite NaA membrane: preparation, single-gas permeation, and pervaporation and vapor permeation of water/organic liquid mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, *40* (2001) 163-175
- [121] Pera-Titus M., Llorens J., Cunill F., Mallada R., Santamaria J., Preparation of zeolite NaA membranes on the inner side of tubular supports by means of a controlled seeding technique, *Catalysis Today*, *104* (2005) 281-287
- [122] Wang Z., Ge Q., Shao J., Yan Y., High performance zeolite LTA pervaporation membranes on ceramic hollow fibers by dipcoating-wiping seed deposition., *J Am Chem Soc.*, *131* (2009) 6910-1
- [123] Lai Z., Tsapatsis M., Gas and organic vapor permeation through b-oriented MFI membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, *43* (2004) 3000-3007
- [124] Yan Y., Davis M.E., Gavalas G., Use of diffusion barriers in the preparation of supported zeolite ZSM-5 membranes, *Journal of Membrane Science*, *126* (1997) 53-65
- [125] Kusakabe K., Kuroda T., Murata A., Morooka S., Formation of a Y-Type Zeolite Membrane on a Porous γ -Alumina Tube for Gas Separation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, *36* (1997) 649-655
- [126] Kusakabe K., Kuroda T., Morooka S., Separation of carbon dioxide from nitrogen using ion-exchanged faujasite-type zeolite membranes formed on porous support tubes, *Journal of membrane science*, *148* (1998) 13-23
- [127] Kusakabe K., Kuroda T., Uchino K., Hasegawa Y., Morooka S., Gas permeation properties of ion-exchanged faujasite-type zeolite membranes, *AIChE Journal*, *45* (1999)

- [128] White J.C., Dutta P.K., Shqau K., Verweij H., Synthesis of ultrathin zeolite Y membranes and their application for separation of carbon dioxide and nitrogen gases., *Langmuir*, 26 (2010) 10287-93
- [129] Hasegawa Y., Watanabe K., Kusakabe K., Morooka S., The separation of CO₂ using Y-type zeolite membranes ion-exchanged with alkali metal cations, *Separation and Purification Technology*, 22 (2001) 319-325
- [130] Hasegawa Y., Watanabe K., Kusakabe K., Morooka S., Influence of alkali cations on permeation properties of Y-type zeolite membranes, *Journal of Membrane Science*, 208 (2002) 415-418
- [131] Guo H., Zhu G., Li H., Zou X., Yin X., Yang W., Qiu S., Xu R., Hierarchical growth of large-scale ordered zeolite silicalite-1 membranes with high permeability and selectivity for recycling CO₂., *Angew Chem Int Ed Engl*, 45 (2006) 7053-6
- [132] Kwak B.I., Hyun S.H., Kim G.T., CO₂ separation characteristics of ZSM-5 composite membranes synthesized by the hydrothermal treatment, *Journal of Materials Science Letters*, 20 (2001) 1893-1896
- [133] Aoki K., Tuan V.A., Falconer J.L., Noble R.D., Gas permeation properties of ion-exchanged ZSM-5 zeolite membranes, *Microporous and Mesoporous Materials*, 39 (2000) 485-492
- [134] Perego G., Millini R., Bellussi G. *Molecular Sieves - Science and Technology. Vol 1 Synthesis*, Springer, Heidelberg, 1998
- [135] Szostak R., Nair V., Thomas T.L., Incorporation and Stability of Iron in Molecular-sieve Structures, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 83 (1987) 487-494
- [136] Tuan V.A., Falconer J.L., Noble R.D., Isomorphous substitution of Al, Fe, B, and Ge into MFI-zeolite membranes, *Microporous Mesoporous Materials*, 41 (2000) 269-280
- [137] Li S., Tuan V.A., Noble R.D., Falconer J.L., A Ge-Substituted ZSM-5 Zeolite Membrane for the Separation of Acetic Acid from Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (2001) 6165-6171
- [138] Tuan V.A., Li S., Falconer J.L., Noble R.D., Separating organics from water by pervaporation with isomorphously-substituted MFI zeolite membranes, *J. Membr. Sci.*, 196 (2002) 111-123
- [139] Guillou F., Rouleau L., Pirngruber G., Valtchev V., Synthesis of FAU-type zeolite membrane: An original in situ process focusing on the rheological control of gel-like precursor species, *Microporous and Mesoporous Materials*, 119 (2009) 1-8
- [140] van den Bergh J., Zhu W., Gascon J., Moulijn J.A., Kapteijn F., Separation and permeation characteristics of a DD3R zeolite membrane, *Journal of Membrane Science*, 316 (2008) 35-45
- [141] Cui Y., Kita H., Okamoto K.I., Preparation and gas separation performance of zeolite T membrane, *Journal of Materials Chemistry*, 14 (2004) 924-932
- [142] Poshusta J.C., Tuan V.A., Pape E.A., Noble R.D., Falconer J.L., Separation of light gas mixtures using SAPO-34 membranes, *AIChE Journal*, 46 (2000) 779-789
- [143] Bakker W.J.W., van den Broeke L.J.P., Kapteijn F., Moulijn J.A., Temperature Dependence of One-Component Permeation through a Silicalite-1 Membrane, *AIChE Journal*, 43 (1997) 2203-2214
- [144] Kapteijn F., van de Graaf J.M., Moulijn J.A., One-Component Permeation Maximum: Diagnostic Tool for Silicalite-1 Membranes?, *AIChE Journal*, 46 (2000) 1096-1100
- [145] Lee J.B., Funke H.H., Noble R.D., Falconer J.L., High selectivities in defective MFI membranes, *Journal of Membrane Science*, 321 (2008) 309-315
- [146] Yu M., Amundsen T.J., Hong M., Falconer J.L., Noble R.D., Flexible nanostructure of MFI zeolite membranes, *Journal of Membrane Science*, 298 (2007) 182-189
- [147] Yu M., Falconer J.L., Noble R.D., Characterizing Nonzeolitic Pores in MFI Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (2008) 3943-3948

- [148] Navajas A., Mallada R., Tellez C., Coronas J., Menendez M., Santamaria J., The use of post-synthetic treatments to improve the pervaporation performance of mordenite membranes, *Journal of Membrane Science*, 270 (2006) 32-41
- [149] Nomura M., Yamaguchi T., Nakao S., Silicalite Membrane Modified by Counterdiffusion CVD Technique, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997) 4217-4223
- [150] Gu X., Tang Z., Dong J., On-stream modification of MFI zeolite membranes for enhancing hydrogen separation at high temperature, *Microporous and Mesoporous Materials*, 111 (2008) 441-448
- [151] Yan Y., Davis M.E., Gavalas G.R., Preparation of highly selective zeolite ZSM-5 membranes by a post-synthetic coking treatment, *Journal of Membrane Science*, 123 (1997) 95-103
- [152] Masuda T., Fukumoto N., Kitamura M., Mukai S.R., Hashimoto K., Tanaka T., Funabiki T., Modification of pore size of MFI-type zeolite by catalytic cracking of silane and application to preparation of H₂-separating zeolite membrane, *Microporous and Mesoporous Materials*, 48 (2001) 239-245
- [153] Sano T., Hasegawa M., Ejiri S., Kawakami Y., Yanagishita H., Improvement of the pervaporation performance of silicalite membranes by modification with a silane coupling reagent, *Microporous Materials*, 5 (1995) 179-184
- [154] Ramsay J., Giroir-Fendler A., Julbe A., Dalmon J.A., Brevet n° 9405562 (1994).
- [155] Casanave D., Etude de la déshydrogénation de l'isobutane dans un réacteur catalytique à membrane poreuse: conception, mise en oeuvre et modélisation, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, 1996
- [156] Chiou Y.H., Tsai T.G., Sung S.L., Shih H.C., Wu C.N., Chao K.J., synthesis and characterization of zeolite (MFI) membrane on anodic alumina, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92 (1996) 1061-1066
- [157] Ciavarella P., Moueddeb H., Miachon S., Fiaty K., Dalmon J.A., Experimental study and numerical simulation of hydrogen/isobutane permeation and separation using MFI-zeolite membrane reactor, *Catalysis Today*, 56 (2000) 253-264
- [158] Ciavarella P., Casanave D., Moueddeb H., Miachon S., Fiaty K., Dalmon J.A., Isobutane dehydrogenation in a membrane reactor - Influence of the operating conditions on the performance, *Catalysis Today*, 67 (2001) 177-184
- [159] Li Y., Pera-Titus M., Xiong G., Yang W., Landrison E., Miachon S., Dalmon J.A., Nanocomposite MFI-alumina membranes via pore-plugging synthesis: Genesis of the zeolite material, *Journal of Membrane Science*, 325 (2008) 973-981
- [160] Kang B.S., Gavalas G.R., Intrapore Synthesis of Silicalite Membranes at Temperatures below 100 °C, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (2002) 3145-3150
- [161] Rouleau L., Pirngruber G., Guillou F., Barriere-Tricca C., Omega A., Valtchev V., Pera-Titus M., Miachon S., Dalmon J.A., Nanocomposite MFI-alumina and FAU-alumina Membranes: Synthesis, Characterization and Application to Paraffin Separation and CO₂ Capture, *Oil & Gas Science and Technology*, (2009)
- [162] Alshebani A., Pera-Titus M., Landrison E., Schiestel T., Miachon S., Dalmon J.A., Nanocomposite MFI - Ceramic hollow fibres: Prospects for CO₂ separation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 115 (2008) 197-205
- [163] Gu X., Dong J., Nenoff T.M., Synthesis of Defect-Free FAU-Type Zeolite Membranes and Separation for Dry and Moist CO₂/N₂ Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (2005) 937-944
- [164] Shin D.W., Hyun S.H., Cho C.H., Han M.H., Synthesis and CO₂/N₂ gas permeation characteristics of ZSM-5 zeolite membranes, *Microporous and Mesoporous Materials*, 85 (2005) 313-323

[165] Krishna R., van Baten J.M., In silico screening of zeolite membranes for CO₂ capture, *Journal of Membrane Science*, 360 (2010) 323-333

Chapitre II.

Objectifs et positionnement de ce travail

Au vu de l'étude bibliographique précédente, nous avons choisi de nous focaliser sur les points suivants :

- Reproductibilité des membranes
- Intensification des procédés membranaires
- Augmentation de la perméance
- Influence des polluants sur la séparation.

Nous nous sommes tout d'abord penché sur la simulation d'une unité de captage embarquée du CO₂. Cette étude permet de poser les objectifs à atteindre concernant la séparation membranaire du CO₂ en vue d'une application embarquée. D'une manière générale, nous cherchons ici à évaluer la faisabilité d'une telle application.

Comme nous l'avons vu, la reproductibilité des membranes zéolithiques est un des principaux freins à leur développement. D'autre part, l'intensification des procédés membranaires passe par l'utilisation d'une géométrie fibre creuse. Enfin l'architecture nanocomposite permet d'augmenter les flux gazeux à travers les membranes. Au regard de ces observations, nous nous attacherons à étudier la reproductibilité des membranes nanocomposites fibres creuses.

Après avoir identifié les paramètres qui contrôlent la qualité des membranes lors de la synthèse, nous évaluerons leurs performances séparatives pour des mélanges CO₂/N₂ secs. Nous nous attacherons à améliorer les performances séparatives des membranes (Perméance et facteur de séparation) en incorporant des hétéroatomes dans la structure zéolithique ou en échangeant le proton de valence par d'autre cations.

Nous chercherons ensuite à évaluer les paramètres qui régissent la séparation CO₂/N₂ dans les membranes zéolithiques à savoir l'adsorption et la diffusion. La connaissance de ces paramètres, et surtout la contribution de chacun, permet ensuite d'identifier les leviers possibles pour améliorer la séparation (flux et sélectivité). Enfin, pour étoffer la littérature à ce propos, nous apporterons une contribution à l'étude de l'influence de polluants dans la séparation CO₂/N₂.

L'ensemble des chapitres qui suivent rassemblent et discutent les résultats obtenus lors de ce travail (Chapitres IV – VIII) ainsi qu'une description préalable des méthodes expérimentales utilisées (Chapitre III).

Chapitre IV : Étude techno-économique d'une unité membranaire embarquée de captage de CO₂ pour les poids-lourds. Dans ce chapitre, nous nous proposons de modéliser un système embarqué de captage et stockage du CO₂. En se basant sur un régime stationnaire des gaz d'échappement, nous évaluons les performances d'un tel système en terme d'abattement du CO₂ émis à l'atmosphère et de pureté du CO₂ récupéré en fonction des propriétés séparatives

des membranes. La surconsommation engendrée, l'autonomie du réservoir de stockage, le volume occupé et la surface nécessaire sont autant de paramètres pris en compte lors de la discussion de l'application.

Chapitre V : Influence de la structure poreuse des fibres creuses sur les performances séparatives des gaz et/ou vapeurs. La qualité des supports utilisés est un paramètre clé dans la synthèse de membranes zéolithiques et nous étudions dans ce chapitre dans quelle mesure la distribution des tailles de pores influe sur la qualité des membranes. Par des mesures de séparation n-C₄H₁₀/H₂, PX/OX/MX, CO₂/N₂ et de perméance de gaz purs, nous déterminons la qualité des membranes et relierons celle-ci à la taille des pores des supports déterminée préalablement.

Chapitre VI : Synthèse et caractérisation de membranes nanocomposite MFI. Étude de l'influence de la substitution isomorphique par le bore et le germanium et de la nature du contre cation dans la séparation CO₂/N₂. Les membranes nanocomposites MFI/alumine- α sont testées pour la séparation CO₂/N₂ dans différentes conditions (température, %CO₂). La modification de ces membranes par substitution isomorphique du bore et du germanium apporte aux membranes de nouvelles propriétés et modifie leurs performances séparatives. Nous étudions aussi comment la nature du cation de valence influe sur les performances séparatives.

Chapitre VII : Description des mécanismes d'adsorption-diffusion dans la séparation CO₂/N₂ sur membranes nanocomposites MFI/alumine. Ce chapitre est dédié à la modélisation des phénomènes d'adsorption et de diffusion des gaz dans les micropores de la zéolithe. La détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption pour chaque zéolithe (Al-MFI, B-MFI et Ge-MFI) permet par la suite d'extraire la contribution diffusionnelle impliquée dans la séparation CO₂/N₂. Nous discutons les méthodes de détermination de ces paramètres à savoir l'exploitation de données d'adsorption dynamique, la perméation de gaz purs et la séparation de gaz.

Chapitre VIII : Influence de polluants sur la séparation CO₂/N₂. Nous l'avons vu, les membranes peuvent être sensibles à la présence de polluants dans le mélange à séparer. Nous nous intéressons donc dans ce dernier chapitre de résultats au comportement de nos membranes face à l'introduction de polluants dans le mélange CO₂/N₂. En particulier, nous étudierons l'influence de l'eau, des NO_x et d'hydrocarbures dans l'alimentation sur les performances séparatives de nos membranes.

Chapitre III. Méthodes Expérimentales

Sommaire

III.1. Synthèse de membranes nanocomposites	63
III.1.1. Supports	63
III.1.1.1. Les tubes multicouches	63
III.1.1.2. Fibres creuses.....	63
III.1.1.3. Caractérisation de la qualité des supports fibres.....	64
III.1.2. Synthèse hydrothermale	65
III.1.2.1. Autoclaves	65
III.1.2.1. Zéolithe MFI (ZSM-5).....	66
III.1.2.2. B-ZSM-5.....	67
III.1.2.3. Ge-ZSM-5.....	68
III.1.2.4. Échange cationique du proton de la MFI	68
III.1.2.5. Montage des fibres pour test de séparation.....	68
III.2. Techniques de caractérisation physico-chimique	69
III.2.1. Physisorption d'azote et mesure de surface spécifique	69
III.2.2. Microscopie Électronique en Balayage (MEB) et Dispersion d'Énergie des Rayons-X (EDX)	69
III.2.3. Diffraction de Rayons-X (DRX)	70
III.2.4. Dosage Chimique Élémentaire	70
III.2.5. Spectroscopie d'adsorption Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) et en Réflexion Diffuse (DRIFT)	70
III.2.6. Résonance Magnétique Nucléaire en Rotation à l'Angle Magique en milieu solide (MAS-NMR)	71
III.2.6.1. Silicium (^{29}Si)	71
III.2.6.2. Aluminium (^{27}Al).....	71
III.2.6.3. Bore (^{11}B).....	71
III.2.7. Adsorption de CO_2 et de N_2	71
III.2.1. Adsorption de vapeur d'eau	71
III.3. Etude de la séparation de gaz en réacteur membranaire	72
III.3.1. Banc de test hydrodynamique	72
III.3.1.1. Distribution des gaz.....	72
III.3.1.2. Module membranaire.....	73
III.3.1.3. μ -Chromatographie en Phase Gazeuse (μGC).....	73
III.3.1.4. Chimiluminescence	74
III.3.2. Protocoles de perméation et de séparation de gaz	74
III.3.2.1. Désorption.....	74
III.3.2.2. Test de Knudsen	74
III.3.2.3. Perméance de gaz purs.....	75
III.3.2.4. Séparation n- $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{H}_2$	75
III.3.2.5. Séparation des xylènes	75
III.3.2.6. Séparation CO_2/N_2	76
III.3.2.1. Perméation et réduction catalytique sélective des NO_x	76
Références	77

Dans cette partie, nous exposerons les différentes étapes qui constituent la synthèse des membranes, c'est-à-dire la production des supports (tube ou fibre) et la synthèse hydrothermale des zéolithes. Nous détaillerons ensuite les différentes analyses utilisées pour caractériser les matériaux synthétisés. Enfin, nous aborderons la séparation de gaz en réacteur membranaire et décriront les appareillages ainsi que les différents protocoles utilisés.

III.1. Synthèse de membranes nanocomposites

III.1.1. Supports

III.1.1.1. Les tubes multicouches

Les tubes en alumine- α (Pall-Exekia) ont une architecture multicouche. Le diamètre interne est de 7 mm, le diamètre externe de 10 mm et leur longueur de 15 cm. Ils sont constitués de trois couches superposées les unes aux autres. Chacune des 3 couches possède une taille de pore moyenne, une épaisseur ainsi qu'une porosité différente. Enfin, pour assurer l'étanchéité du tube au niveau des joints, la surface externe du tube est émaillée sur une longueur de 1 à 2 cm. Toutes ces caractéristiques sont reportées dans le Tableau III-1.

Tableau III-1 : caractéristiques de chacune des couches constituant le support tubulaire en alumine- α

	<i>Diamètre moyen des pores (μm)</i>	<i>Épaisseur (μm)</i>	<i>Taille des grains d'alumine (μm)</i>	<i>Porosité (-)</i>
<i>Couche n°1</i>	12	1500	53	0,26
<i>Couche n°2</i>	0,8	20	4	0,24
<i>Couche n°3</i>	0,2	14	0.9	0,25

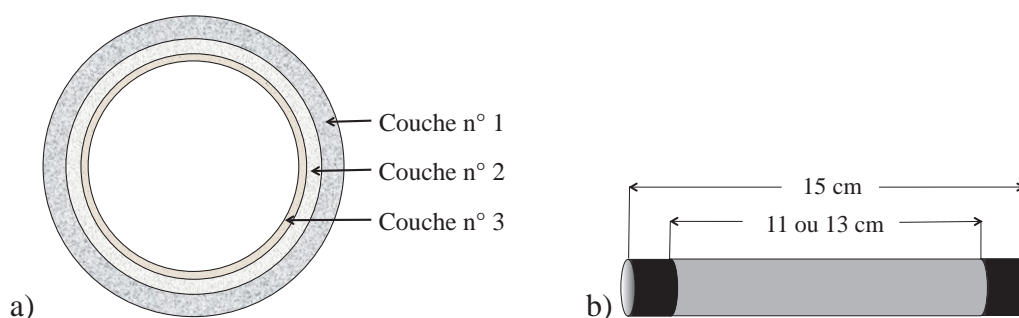


Figure III-1 : Schéma des tubes en alumine- α utilisés comme support (a) coupe radiale, (b) vue de profil.

III.1.1.2. Fibres creuses

Les fibres creuses utilisées dans cette étude ont été produites à l'Institut Fraunhofer d'Ingénierie des Interfaces et de Biotechnologies (IGB) de Stuttgart, Allemagne. Elles sont issues d'un procédé de filage humide selon la méthodologie décrite dans la référence [1]. Des particules d'alumine- α (SUMITOMO) avec une taille moyenne de 0,33 μm , sont mélangées

dans une solution de Polysulfone (SOLVAY UDEL P-3500) et N-Méthylpyrrolidone (MERCK). Cette suspension est broyée pendant 16 heures puis filée dans un bain d'eau où le polymère précipite en incorporant les particules de céramique. L'extrudé est coupé en morceaux de 25 cm de long puis fritté. Le frittage des particules d'alumine- α donne la porosité finale des fibres creuses.

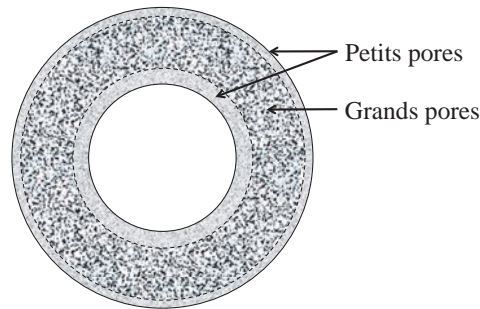


Figure III-2 : Schéma en coupe transversale d'une fibre creuse

Les fibres creuses en alumine ont un diamètre externe de 1,65 mm et un diamètre interne de 1,44 mm ce qui se traduit par un rapport surface/volume de $\approx 2000\text{m}^2/\text{m}^3$ ce qui est 10 fois supérieur à celui des supports tubulaires classiques. Leur porosité totale est de 43% et la taille moyenne des pores est inférieure à $0,2\ \mu\text{m}$. La méthodologie utilisée pour déterminer la distribution complète de la taille des pores traversant est décrite ci-dessous.

III.1.1.3. Caractérisation de la qualité des supports fibres

Lors de précédentes études [2], il a été montré que la synthèse des membranes MFI-alumine à architecture nanocomposite dépend de la taille apparente des pores du support. Il s'agit plus précisément du diamètre de l'ouverture des pores. En effet, la synthèse d'architectures nanocomposites n'est fructueuse que pour des supports dont la taille de pore maximale est inférieure à $0,4\ \mu\text{m}$. Au delà de ce diamètre, la synthèse ne parvient pas à boucher complètement les pores.

Pour s'assurer de la qualité des supports, nous déterminons la distribution de taille de pores de chaque fibre à l'aide d'un WSI Porometer 3G. La fibre est montée sur un raccord Swagelok 1/8-1/16 avec de la colle à chaud et raccordée à l'appareil. Elle est ensuite imprégnée d'un liquide mouillant (porofil WSI) à l'aide d'une pipette pasteur. Ce liquide, au fort pouvoir mouillant, pénètre facilement dans les pores par capillarité. On augmente progressivement la pression du côté interne de la fibre et on enregistre le flux traversant en fonction de la pression. Une fois ce premier enregistrement réalisé, l'appareil réalise un deuxième enregistrement avec la fibre sèche. La Figure III-3 montre un exemple des profils de flux obtenus pour chaque enregistrement (humide et sec). Au-delà d'une pression suffisante, les courbes « sèche » et « humide » doivent converger en une droite, satisfaisant la relation de Hagen-Poiseuille (en négligeant la contribution de Knudsen).

Grâce à ces deux enregistrements, le logiciel détermine la distribution de taille des pores traversant de la fibre ainsi que la pression de première bulle. La distribution de taille de pores est obtenue via la résolution de l'équation de Fredholm du premier type :

$$J_{N_2} = \int_0^{d_{open}} K(d, P_m, \Delta P) f(d) \delta d \quad \text{Eq. III-1}$$

où J_{N_2} est le flux d'azote, K est le noyau, $f(d)$ le nombre de distribution de taille des pores et d le diamètre des pores. Ce diamètre est relié à la pression différentielle (ΔP) par la relation de Laplace :

$$\Delta P \cdot r = 2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta \quad \text{Eq. III-2}$$

où γ est la tension de surface du liquide et θ est l'angle de mouillage. Le noyau peut être exprimé comme une fonction du diamètre d , de la pression moyenne P_m et de la pression différentielle ΔP par la relation de Hagen-Poiseuille (en négligeant la contribution de Knudsen) comme suit :

$$K(d, P_m, \Delta P) = \frac{d^2}{32 \mu_G \tau \ell} \frac{P_m}{RT} \Delta P \quad \text{Eq. III-3}$$

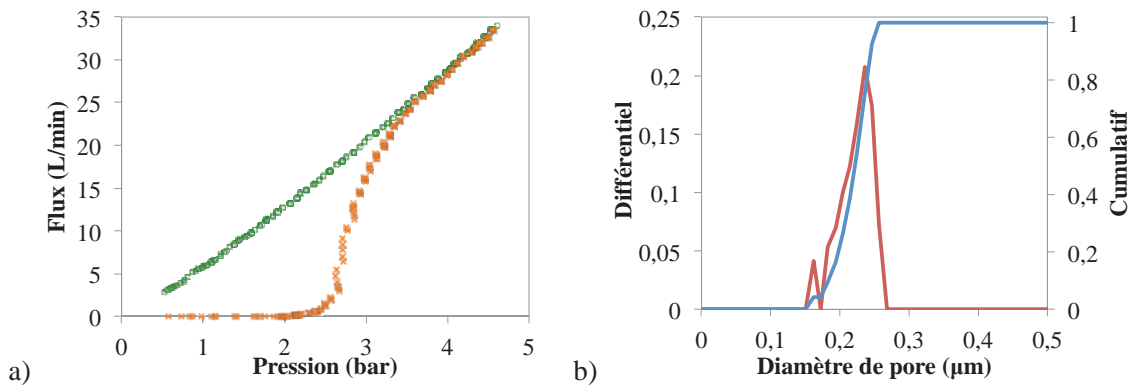


Figure III-3 : Exemple de flux enregistré avec les WSI Porometer (a) (en orange le flux « humide », en vert le flux « sec ») et distribution de taille de pores associée (b).

Dans la relation de Laplace, il apparaît que la pression nécessaire pour déboucher un pore est inversement proportionnelle au diamètre de ce dernier. Ainsi, dès qu'un flux est détecté, on peut connaître la taille du plus gros pore dans le support. Les fibres possédant des diamètres de pore supérieurs à $0,4\mu\text{m}$ sont écartées et ne seront pas utilisées pour la synthèse de membranes.

III.1.2. Synthèse hydrothermale

III.1.2.1. Autoclaves

La synthèse hydrothermale des zéolithes se réalise dans un autoclave. Celui-ci consiste en un réacteur en acier inoxydable et hermétique dans lequel on introduit un insert en Téflon

(Figure III-4). C'est dans cet insert en Téflon que l'on place la solution de précurseurs avant de refermer hermétiquement l'autoclave puis de lui faire subir un cycle de température qui sera décrit plus loin. Le diamètre et la longueur de l'insert en téflon varient en fonction du support utilisé. Ces dimensions sont reportées dans le Tableau III-2. Si un seul tube est placé dans l'autoclave, 9 fibres sont placées en même temps dans l'insert en téflon.

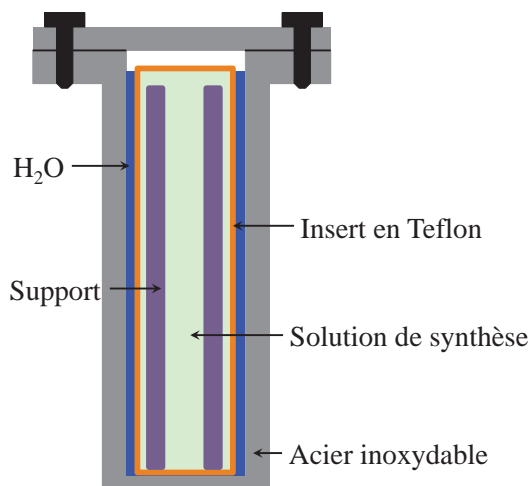


Figure III-4 : Schéma de l'autoclave utilisé

Tableau III-2 : Dimensions des inserts en téflon utilisés pour la synthèse de membranes sous forme de tube et de fibre creuses.

	<i>Longueur</i>	<i>Diamètre interne</i>	<i>Volume total</i>
<i>Tubes</i>	15,2 cm	1,4 cm	23,4 mL
<i>Fibres creuses</i>	24 cm	1,1 cm	22,8 mL

III.1.2.1. Zéolithe MFI (ZSM-5)

La synthèse de membranes zéolithiques MFI-alumine est connue du laboratoire depuis plusieurs années [3]. Nous avons donc utilisé le protocole mis au point pour des tubes en alumine et l'avons extrapolé aux fibres creuses. Dans ce protocole, 6g de silice du type AEROSIL-380 sont dissous dans 45mL d'hydroxyde de tetrapropylammonium (TPAOH) et 5mL d'eau déminéralisée. Cette solution est vieillie pendant 3 jours à température ambiante et sous forte agitation. Au bout des 3 jours d'agitation, on obtient une solution claire de composition molaire : 1 SiO₂ : 0,45 TPAOH : 27,8 H₂O. On centrifuge la solution pour séparer les particules restantes à la surface de la solution. On prélève délicatement la solution à l'aide d'une seringue et on l'introduit dans l'insert en téflon de l'autoclave dans lequel on a préalablement introduit le(s) support(s). On ajoute quelques mL d'eau déminéralisée entre l'insert en téflon et l'autoclave avant de refermer ce dernier. L'autoclave est ensuite placé au four en position verticale et chauffé à 170°C selon un programme de température décrit dans la Figure III-5.

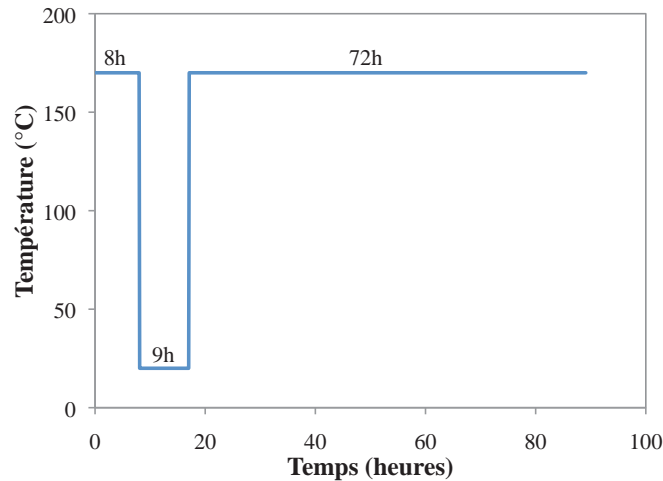


Figure III-5 : Programme de température pour la synthèse de membranes nanocomposites MFI-alumine.

À la fin de la synthèse, les fibres sont sorties de l'autoclave et rincées abondamment à l'eau déminéralisée jusqu'à ce que le pH de la solution de rinçage soit neutre. Les membranes sont ensuite séchées à l'étuve à 120°C puis pesées. Un test de perméation rapide permet d'apprécier la qualité de la membrane. Aucun flux ne doit traverser la membrane à cette étape puisque l'agent structurant bloque la porosité de la zéolithe. Enfin, les membranes sont calcinées pour supprimer l'agent structurant. Pour ce faire, on place les fibres dans un four à moufle et l'on porte la température à 500°C pendant 4h en suivant une rampe de température de 1°C/min. Le renouvellement de l'air dans le four est assuré par une arrivée connectée au réseau d'air comprimé de l'institut.

Comme décrit dans le chapitre I, il est possible de modifier la structure et les propriétés de la MFI, soit en substituant le silicium par d'autres atomes soit en échangeant le contre-cation de la structure. Nous avons étudié l'incorporation du bore et du germanium dans la structure de la zéolithe MFI ainsi que l'échange cationique du proton avec le césium, le sodium et le cuivre. Chaque modification apporte des propriétés spécifiques à la zéolithe. L'incorporation d'hétéroatomes dans la structure pourra augmenter (ou réduire) la taille des pores, l'acidité ou la maille cristalline de la zéolithe. L'échange du proton par des cations alcalins ou alcalino-terreux influera essentiellement sur l'acidité de la zéolithe. Enfin la substitution du cation par un cuivre confère des propriétés catalytiques spécifiques à la zéolithe.

III.1.2.2. B-ZSM-5

Nous avons utilisé le même protocole expérimental que pour les MFI « classiques » mais nous avons ajouté de l'acide borique (H_3BO_3 Sigma-Aldrich) dans la solution avant les 3 jours de maturation. Nous avons testé 3 ratios Si/B différent dans la solution: 100, 50, 1.

III.1.2.3. Ge-ZSM-5

Le protocole utilisé pour la synthèse de Ge-ZSM-5 est identique à celui utilisé pour les MFI « classiques » à la différence près que c'est une poudre qui a tout d'abord été synthétisée pour étudier l'influence du germanium sur la cristallisation. Nous avons testé plusieurs source de germanium pour réaliser cette synthèse : GeCl_4 , GeO_2 , $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$. Pour chaque échantillon, nous avons fait varier les temps de synthèse ainsi que les ratio Si/Ge. Ces différentes conditions sont reportées dans le Tableau III-3.

Tableau III-3 : Résumé des différentes sources de germanium utilisées ainsi que les temps de synthèse correspondant.

<i>Source</i>	<i>ratio Si/Ge</i>	<i>Temps de synthèse</i>
$\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$	126	8h – 72h
	50	8h – 24h
GeO_2	100	89h*
	50	8h – 89h*
	23	8h – 24h
	10	89h*
	1	89h*
GeCl_4	23	8h – 24h

*Échantillon sous forme de membrane. 89h correspondent à 8h+9h+72h de synthèse avec interruption.

III.1.2.4. Échange cationique du proton de la MFI

L'échange cationique du proton, initialement présent dans la zéolithe après calcination, par un autre atome a été réalisé par voie liquide. La membrane est immergée dans une solution (50mL) du chlorure du cation (1M) pendant 2h à 80°C. La quantité de cations échangés est calculée par analyse élémentaire et pour s'assurer qu'il n'y ait pas de dépôt de sel, on titre le chlore dans l'échantillon. Seul le césium est échangé avec une solution de concentration de 0,1M. L'échange du cuivre se fait par immersion des membranes dans une solution (50mL) d'acétate de cuivre (20mM) à température ambiante pendant 24h.

III.1.2.5. Montage des fibres pour test de séparation.

Pour pouvoir tester les fibres creuses en séparation, on les monte dans un tube en alumine dense perforé qui sert de support mécanique. Le tube (d.i. 6mm, d.e. 10mm) est coupé en longueurs de 15cm. Il peut ainsi être utilisé dans le même module que celui utilisé pour les tubes (décrit plus loin). Un autre tube bifilaire (d.i. 1,8mm, d.e. 6mm) est coupé en morceaux de 7,5mm de longueur. On passe une fibre dans le trou des morceaux qui servent de rondelles aux extrémités du tube en alumine dense. On utilise un émail pour faire l'étanchéité aux extrémités de la fibre (CERADEL Fondant Opaque n°373) que l'on cuit à 600°C pendant 1h en suivant des rampes de températures de 1°C/min. La Figure II-6 montre quelques photographies du montage des fibres dans les tubes en alumine dense.

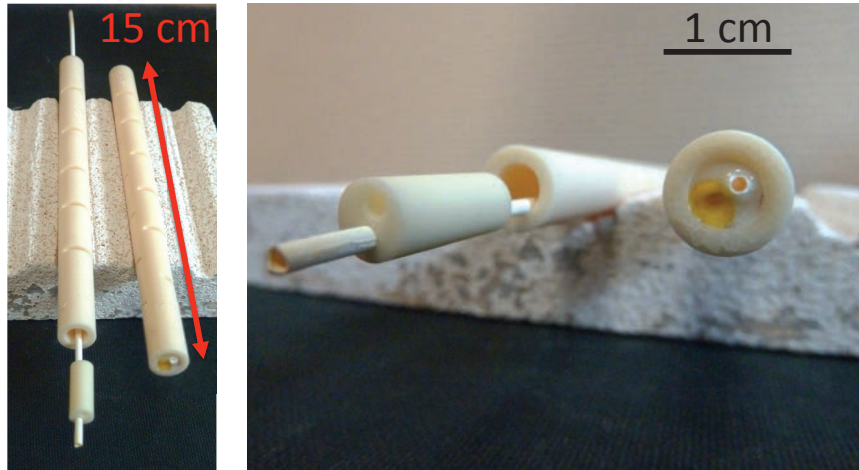


Figure III-6 : Photographies du montage des fibres dans les tubes en alumine dense. À gauche, avant dépôt de l'émail, à droite après cuisson de l'émail.

III.2. Techniques de caractérisation physico-chimique

III.2.1. Physisorption d'azote et mesure de surface spécifique

Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77,4K permettent de déterminer la texture poreuse d'un matériau (surface spécifique, volume poreux total, volume microporeux, distribution de taille de pores). L'appareil utilisé est un ASAP 2010 entièrement automatisé. Les échantillons sont préalablement désorbés à 400°C et sous vide secondaire (10^{-2} Pa) pendant 4h. Le principe de cette technique consiste à mesurer la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression relative P/P_0 (mesure volumétrique) où P_0 est la pression critique du gaz. Plus précisément, l'appareil augmente la pression dans la cellule expérimentale par paliers. Cette pression va décroître avec l'adsorption du gaz par le solide jusqu'à atteindre un équilibre. Une fois l'équilibre atteint, l'appareil réintroduit un volume de gaz à une pression supérieure et ainsi de suite jusqu'à atteindre la pression critique.

La surface spécifique des matériaux est calculée avec la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller), en exploitant l'isotherme d'adsorption-désorption pour des valeurs de P/P_0 comprise entre 0,05 et 0,35 (ou $10^{-5} < P/P_0 < 0,08$). Cette méthode se ramène à interpréter le volume de gaz adsorbé par gramme de solide comme formant une monocouche. De là, on déduit la surface occupée par les molécules et donc la surface spécifique du matériau. Le volume poreux total a été évalué à la pression $P/P_0=0,99$.

III.2.2. Microscopie Électronique en Balayage (MEB) et Dispersion d'Énergie des Rayons-X (EDX)

Ces techniques permettent d'étudier la morphologie du matériau (MEB) ainsi que leur composition et la répartition des éléments (EDX). Le microscope utilisé est un JEOL5800LV équipé d'un système d'analyse EDX à diode Si-Li (PGT). L'analyse des données est effectuée via le logiciel Spirit[®].

Avant toute analyse, les échantillons doivent être rendu électroniquement conducteur. On les recouvre donc d'une fine pellicule d'or. Dépendamment des échantillons, plusieurs types de préparations sont utilisés :

- Pour des échantillons en poudre, on les dépose sur une pastille autocollante en carbone. On métallise ensuite à l'or pendant 2 fois 20 secondes.
- Pour des morceaux de fibres, on les placera verticalement à l'aide d'une spirale en plastique puis on les métallisera comme les poudres.
- Pour des échantillons plus massifs, la métallisation sera répétée 3 fois.

III.2.3. Diffraction de Rayons-X (DRX)

Cette technique permet la caractérisation des phases cristallines. L'appareil utilisé est un Bruker D5005 équipé d'une optique focalisante Bragg-Brentano, de fentes de divergence et d'anti-diffusion automatique ainsi que d'un monochromateur en graphite. Les diffractogrammes sont enregistrés avec un pas de $0,02^\circ$ (2θ) en utilisant les raies $K_{\alpha 1,2}$ du cuivre. Une fois collectés, les diffractogrammes sont comparés avec la base de donnée ICDD-JCPDS.

III.2.4. Dosage Chimique Élémentaire

La composition chimique des échantillons est déterminée par émission atomique sur un appareil à plasma à couplage inductif (ICP). L'appareil est un SPECTRO SPECTROFLAME-ICP D. Ces mesures ont été réalisées par le service d'analyse de l'IRCELYON.

III.2.5. Spectroscopie d'adsorption Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) et en Réflexion Diffuse (DRIFT)

Ces méthodes permettent de déterminer les liaisons présentes dans le matériau. Les échantillons broyés sont mélangés à du KBr séché puis pressés pour le pastillage. L'acquisition du spectre se fait en transmission sur une fenêtre spectrale de 400cm^{-1} à 1600cm^{-1} avec un pas de 2cm^{-1} . L'atmosphère est inertée par un débit constant d'argon et le rapport signal sur bruit est augmenté par l'accumulation de 16 acquisitions. Cette technique a été utilisée notamment pour discuter l'incorporation du bore et du germanium dans la zéolithe MFI ainsi que les phases parasites induites par l'adjonction de ces éléments dans la synthèse.

Dans la région d'élongation des groupes hydroxyles ($3500\text{-}4000\text{cm}^{-1}$) nous avons utilisé la spectroscopie IR en réflexion diffuse (DRIFT) avec un spectromètre Nicolet 8700 équipé d'un détecteur DTGS-Tec. Une cellule Harrick Scientific spécifiquement conçue pour une utilisation à haute température et avec une fenêtre en ZnSe a été utilisée pour les mesures in-situ. Les spectres ont été collectés avec une résolution de 4cm^{-1} et 32 acquisitions par spectre.

III.2.6. Résonance Magnétique Nucléaire en Rotation à l'Angle Magique en milieu solide (MAS-NMR)

Cette technique permet de connaître l'environnement de chaque élément étudié. L'appareil utilisé est un Bruker DSX400 équipé d'une sonde de 4 mm triple résonance H/X-Y et ayant une vitesse de rotation de 10kHz. Pour tous les éléments étudiés, nous avons utilisé la technique de rotation à l'angle magique. Cette technique a reçu certaines critiques quant à son utilisation dans l'étude des zéolithes pour finalement devenir incontournable [4].

III.2.6.1. Silicium (^{29}Si)

Les spectres de RMN du ^{29}Si ont été réalisés à une fréquence de 79,5MHz. L'angle d'impulsion correspond à $\pi/2$ et les temps de pulse sont de 4 μs , la répétition de 40s avec 1024 scans. La référence utilisée est le tétraméthylsilane (TMS).

III.2.6.2. Aluminium (^{27}Al)

La RMN du ^{27}Al a été réalisée à une fréquence et une largeur spectrale de 104,27MHz et 500ppm respectivement. Les temps de pulse sont de 2 μs ($\pi/6$), la répétition de 500ms avec 2048 scans. La référence utilisée est une solution de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ à 1M.

III.2.6.3. Bore (^{11}B)

La RMN du ^{11}B a été réalisée à une fréquence de 128,38MHz. Les temps de pulse sont de 2 μs ($\pi/6$), la répétition de 4s avec 1024 scans. La référence utilisée est le $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$.

III.2.7. Adsorption de CO_2 et de N_2

Nous avons utilisé un appareil BelSorp HP pour réaliser les isothermes d'adsorption de CO_2 et de N_2 à différentes températures. Les échantillons sont préalablement désorbés à 400°C sous vide. Le principe de fonctionnement de l'appareil est le même que pour l'ASAP 2010. Cependant, cet appareil permet de plus d'enregistrer la variation de la pression pour chaque « palier » de pression. Ces mesures (statiques et dynamiques) ont été utilisées par la suite pour identifier les paramètres thermodynamiques et cinétiques de l'adsorption-diffusion du CO_2 et du N_2 .

III.2.1. Adsorption de vapeur d'eau

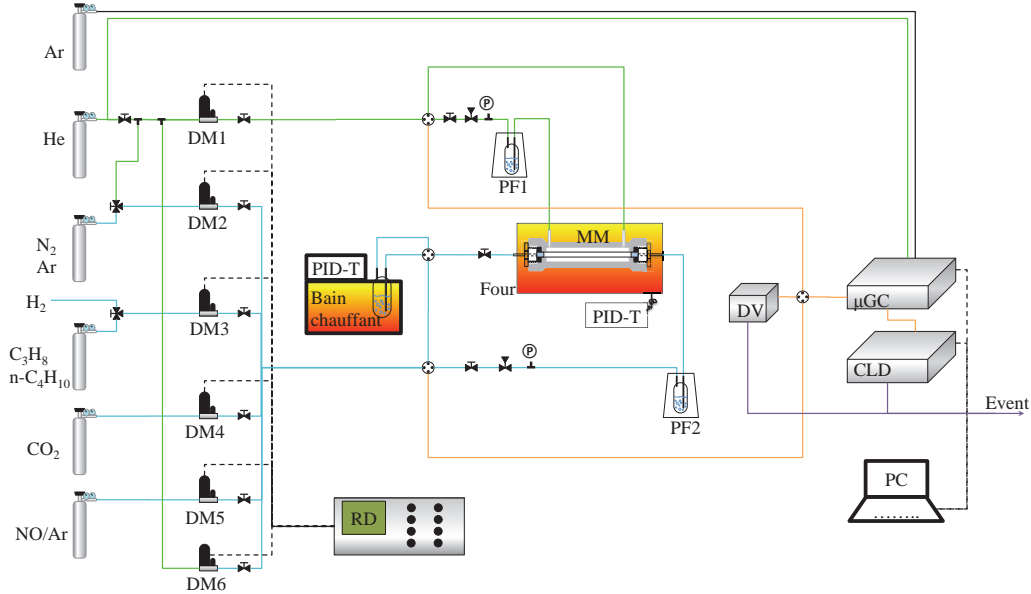
Les isothermes d'adsorption d'eau ont été mesurées à 303K sur des poudres zéolithiques et des fibres creuses broyées collectées au fond de l'autoclave après la synthèse hydrothermale utilisant un appareil microvolumétrique BelSorpMax. Avant les tests d'adsorption, les échantillons ont été désorbés à 523K et 10^{-5} Pa pendant 4 h pour éliminer les vapeurs adsorbées.

III.3. Etude de la séparation de gaz en réacteur membranaire

III.3.1. Banc de test hydrodynamique

Pour réaliser les tests de séparation hydrodynamique, nous avons conçu un banc de test. Ce montage décrit dans la Figure III-7 est utilisé pour mener à bien deux types d'expériences :

- La mesure de perméance des gaz purs
- L'évaluation des propriétés de séparation des membranes.



DM: Débitmètre Massique; MM: Module Membranaire; DV: Débitmètre Volumique; PF: Piège à Froid; CLD: Détecteur à Chimiluminescence; RD: Régulateur de débit; P: Indicateur de Pression

Figure III-7 : Schéma du banc de test de caractérisation hydrodynamique et de séparation.

Les possibilités d'utilisation du montage sont les suivantes :

- Balayage à contre-courant
- Alimentation indépendante de l'alimentation et du gaz de balayage
- Température du four maximum : 500°C
- Pression maximum au compartiment interne : 5 bar absolus
- Différence de pression réglable à ± 1 mbar

Des capteurs de pression Keller situés à la sortie des deux compartiments permettent la mesure des pressions totales internes et externes. Ces pressions peuvent être régulées grâce à des vannes pointeaux situées en aval de ces capteurs. La température du four est contrôlée par un régulateur PID Eurotherm 815P via 2 thermocouples placés dans le four tubulaire.

III.3.1.1. Distribution des gaz

Les gaz utilisés sont fournis par Air Liquide et ont tous une pureté supérieure à 99,9999%. Les débitmètres massiques à effet thermique sont fournis par Serv'Instrumentation. Il s'agit de Brooks Instrument de la série 5850 (TR et E). Ces

débitmètres sont contrôlés avec des régulateurs Brooks Instrument 0154. Ces régulateurs permettent d'alimenter la membrane avec un mélange de gaz connu. Pour chaque mélange, le débit volumique de chaque gaz est mesuré avec le débitmètre volumique. Le débitmètre volumique est un DryCal de chez Bios avec une gamme 5-500 mL/min.

III.3.1.2. Module membranaire

Pour connecter les membranes au banc de test, nous les insérons dans un module en acier inoxydable. Ce module peut accueillir des joints graphites (comme décrit dans la Figure III-8) ou des joints en élastomère sous réserve d'utiliser des presse-étoupes à bout plat. Par la suite nous dénommerons *rétenant* le compartiment interne de la fibre et *perméat*, son compartiment externe.

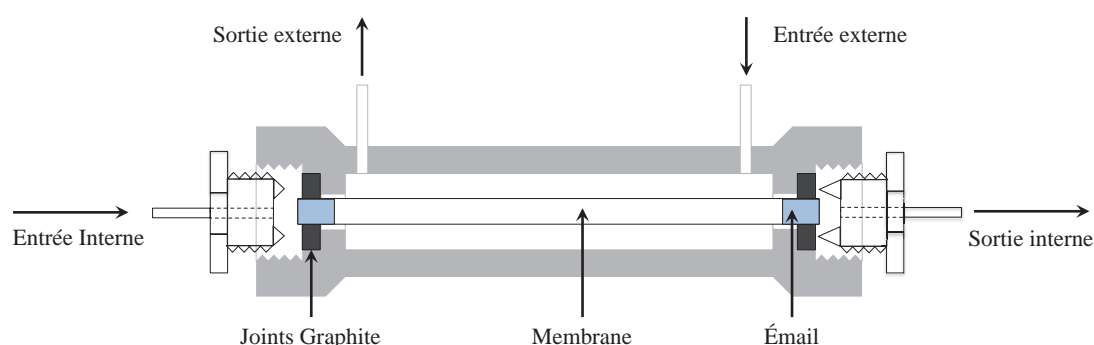


Figure III-8 : Schéma du module membranaire

III.3.1.3. μ -Chromatographie en Phase Gazeuse (μ GC)

L'analyse de la composition des gaz est réalisée par un μ GC AGILENT 3000. Il est équipé de 4 colonnes et de 4 TCD (Thermal Conductivity Detector). Le détail de sa configuration est résumé dans le Tableau III-4. Le traitement des données sur ordinateur a été réalisé via le logiciel SOPRANE distribué par SRA INSTRUMENTS.

Tableau III-4 : Détail de la configuration du μ GC

	<i>Voie 1</i>	<i>Voie 2</i>	<i>Voie 3</i>	<i>Voie 4</i>
<i>Gaz Vecteur</i>	Ar	He	He	He
<i>Détecteur</i>	TCD	TCD	TCD	TCD
<i>Injecteur</i>	BackFlush	BackFlush	Fixe	Fixe
<i>Colonne</i>	MS5A	PLOTU	OV1	Stabilwax
<i>Longueur colonne</i>	10m	8m	14m	10m
<i>Epaisseur colonne</i>	12 μ m	30 μ m	2 μ m	0,5 μ m
<i>Pré-colonne</i>	PLOTU	PLOTQ	-	-
<i>Longueur Pré-colonne</i>	3m	1m	-	-
<i>Epaisseur Pré-colonne</i>	30 μ m	10 μ m	-	-
<i>Gaz analysés</i>	N ₂ , O ₂	CO ₂ , C ₃ H ₈	-	-

III.3.1.4. Chimiluminescence

La Chimiluminescence a été utilisée pour l'analyse de NO_x. L'appareil utilisé est un CLD 822 Mh de chez ECO PHYSICS. Cet analyseur possède 2 voies qui permettent l'analyse simultanée du NO et NO₂. Il est possible de configurer l'appareil pour 4 gammes de concentrations maximales : 5, 200, 500 et 5000 ppm.

III.3.2. Protocoles de perméation et de séparation de gaz

III.3.2.1. Désorption

Comme préconisé lors des travaux précédents [5], les membranes doivent être prétraitées avant tout test de séparation. En prétraitant la membrane, on désorbe toutes les espèces adsorbées sur la zéolithe qui pourraient fausser la mesure des paramètres de transfert de nos membranes. Le protocole retenu consiste en une montée en température à 1°C/min, un palier de 4h à 400°C et une diminution de la température à 1°C par minute. Ce traitement thermique se fait sous flux d'azote avec un débit de 20NmL/min de part et d'autre de la membrane.

III.3.2.2. Test de Knudsen

La perméance à travers une membrane peut être définie comme la somme des perméances imputable à chaque mécanisme de transfert (flux visqueux, diffusion de Knudsen ou de surface) :

$$\Pi_{\text{Totale}} = \Pi_{\text{Visqueux}} + \Pi_{\text{Knudsen}} + \Pi_{\text{Surface}} = aP_M + b$$

La perméance de gaz selon un mécanisme de flux visqueux est proportionnelle à la pression moyenne entre le rétentat et le perméat. En faisant varier la pression moyenne dans la membrane, ce test permet de déterminer la contribution de flux visqueux dans la perméance totale. La membrane est alimentée par un flux de 200 NmL/min de N₂ et l'on utilise une configuration « cross-flow » (Cf Figure III-9). La différence de pression totale est gardée constante et égale à 0,5 bar. L'entrée du perméat est fermée et on mesure le flux de gaz à la sortie du perméat.

III.3.2.3. Perméance de gaz purs

La perméance de gaz purs peut être mesurée dans différentes configurations :

- Dead-End mode : On ouvre l'entrée du rétentat et la sortie du perméat et on ferme la sortie du rétentat et l'entrée du perméat. La consigne à l'alimentation du gaz doit être supérieure au débit traversant la membrane.
- Cross-Flow : On ouvre l'entrée et la sortie du rétentat ainsi que la sortie du perméat. L'entrée du perméat reste fermée. Le débit d'alimentation doit être suffisant pour ne pas influencer sur le débit traversant la membrane.
- Wicke-Kallenbach : Le gaz à étudier est dilué dans un gaz porteur (N_2 , He, Ar). On ouvre l'entrée et la sortie du rétentat et on utilise le même gaz porteur comme gaz de balayage. La différence de pression totale est nulle dans cette configuration.

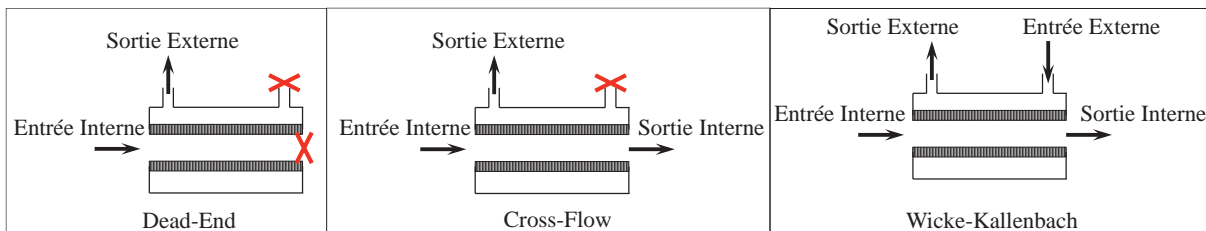


Figure III-9 : Schéma des différentes configurations utilisées pour la perméance des gaz purs

Les paramètres étudiés pour la perméance de gaz purs sont principalement la température et la pression (totale interne ou différentielle).

III.3.2.4. Séparation $n-C_4H_{10}/H_2$

Cette séparation a été adoptée comme test de référence pour évaluer la qualité des membranes. Comme décrit dans de précédentes études [6,7] l'adsorption du butane à la surface de la zéolithe inhibe la perméation de l'hydrogène à travers la membrane. La qualité des membranes a été classifiée en fonction du facteur de séparation $n-C_4H_{10}/H_2$ comme suit:

- Classe A : $S_f > 20$
- Classe B : $10 < S_f < 20$
- Classe C : $S_f < 10$

Cette séparation s'effectue en mode Wicke-Kallenbach : 80 NmL/min d'un mélange $N_2 : H_2 : n-C_4H_{10}$ en proportion 70 : 15 : 15 est alimenté à la membrane. Un flux d'azote à contre courant de 80 NmL/min balaye le perméat. La pression totale est maintenue constante et égale à 1,2 bar de part et d'autre de la membrane ($\Delta P=0$).

III.3.2.5. Séparation des xylènes

Nous avons utilisé la séparation des xylènes comme test qualitatif des membranes. Le banc de test utilisé pour cette séparation est schématisé dans la Figure III-10. Les débits de l'alimentation et du perméat sont contrôlés par des débitmètres massiques (Brooks type

5850TR et 5850E). La composition de l'alimentation, du perméat et du rétentat est analysée en ligne par un chromatographe en phase gazeuse (Shimadzu GC-14A) équipé d'une colonne capillaire Solgel-Wax et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). Pour éviter toute condensation des vapeurs, les lignes sont chauffées à 393K par des cordons chauffants.

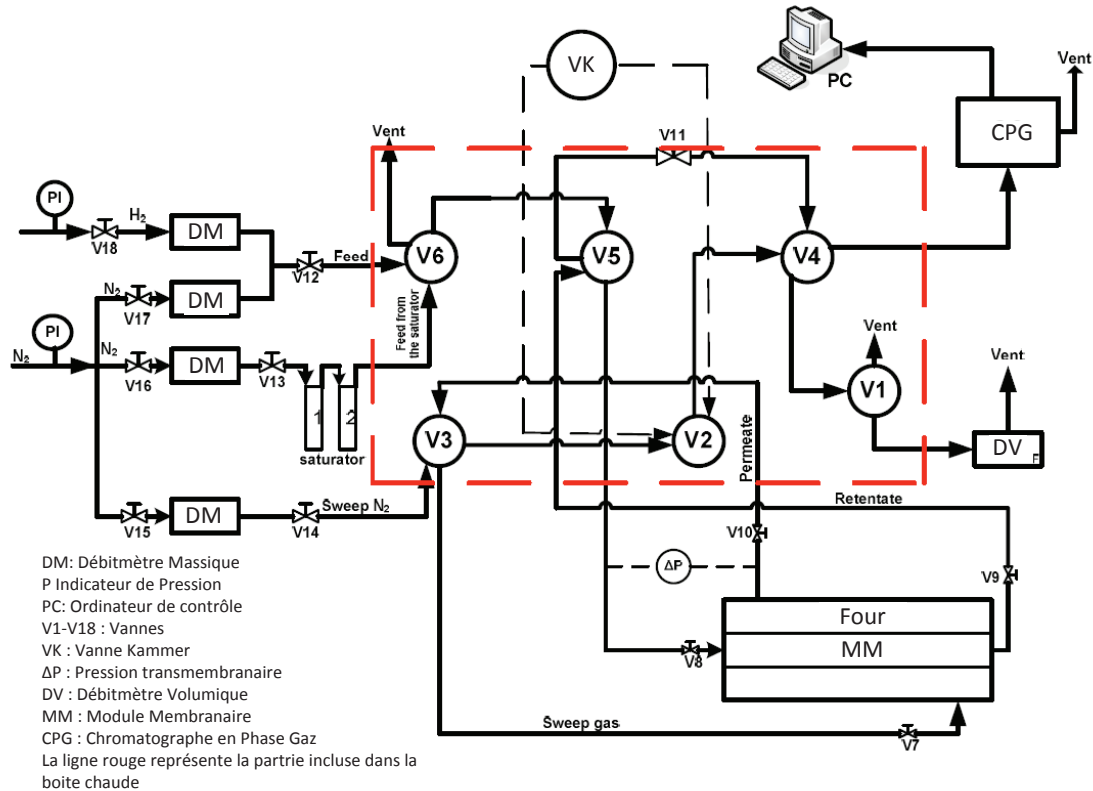


Figure III-10 : Schéma du banc de test utilisé dans la séparation des xylènes

La séparation des isomères du xylène a été réalisée en saturant un courant d'azote (10 NmL/min) à pression atmosphérique. La pression partielle des xylènes a été ajustée soit en utilisant un gaz de dilution (N_2) soit en modifiant la température des saturateurs. Le perméat de la membrane est balayé par un courant d'azote (20 NmL/min) à contre-courant. La séparation a été réalisée pour une gamme de température allant de 423 à 623 K.

III.3.2.6. Séparation CO_2/N_2

La séparation du CO_2 de l'azote est réalisée pour un débit total d'alimentation de 500NmL/min et un débit de gaz de balayage de 80NmL/min d'hélium sur le banc de test décrit dans la Figure III-7. Les paramètres que nous avons fait varier sont consignés dans le Tableau III-5 ainsi que leurs valeurs extrêmes.

III.3.2.1. Perméation et réduction catalytique sélective des NO_x

Des tests de perméation du NO ont été réalisés en fonction de la température pour les fibres creuses H-ZSM-5 and Cu-ZSM-5. Dans ces tests, 5000 ppm de NO dilués dans l'Ar (500 NmL/min) ont été alimentés au module membranaire utilisant l'Ar comme gaz de

balayage (200 NmL/min) dans le coté perméat (configuration Wicke-Kalenbach). L'influence du NO dans la perméation de mélanges 10:90 de CO₂:N₂ a aussi été étudiée.

Dans le but d'étudier les propriétés catalytiques de nos membranes zéolithiques, nous avons réalisé des tests de réduction catalytique des NO_x. Pour ceci, un mélange de 5000 ppm de NO, 1% de C₃H₈ et 2% d'oxygène dilué dans l'argon est alimenté à la membrane. Le débit total est fixé à 500NmL/min et on fait varier la température de l'ambiante à 450°C. Ces tests ont été réalisés utilisant l'Ar comme gaz vecteur ou dans un mélange contenant 10% CO₂ et N₂ comme diluant. La vitesse spatiale (GHSV) a été fixée à 180,000 h⁻¹, ce qui est 5 fois supérieur aux valeurs habituelles rencontrées dans la bibliographie (36,000 h⁻¹). Cependant, nous avons préféré maintenir un débit similaire à celui utilisé dans les expériences de séparation des mélanges CO₂/N₂ pour faciliter la comparaison des résultats.

Tableau III-5 : Paramètres variables lors de la séparation CO₂/N₂ et gamme de valeurs

<i>Paramètre</i>	<i>Valeur Min</i>	<i>Valeur Max</i>
<i>Température</i>	Ambiante (25°C)	400°C
<i>Pression Rétentat</i>	1 bar	4 bar
<i>Pression Perméat</i>	1 bar	4 bar
<i>%CO₂entrée</i>	10%	50%
<i>%H₂O</i>	0%	10%
<i>%C₃H₈</i>	0%	1%
<i>%NO_x</i>	0%	5000ppm

Références

- [1] Goldbach A., Mauer T., Stroh N., Keramische Hohlfaser und Kapillarmembranen, *Keram. Z.*, 53 (2001) 1012
- [2] Deng Z., Nicolas C.H., Daramola M.O., Sublet J., Schiestel T.h., Burger A.J., Guo Y., Giroir-Fendler A., Pera-Titus M., Nanocomposite MFI-alumina hollow fibre membranes prepared via pore-plugging synthesis : Influence of the porous structure of hollow fibres on the gas/vapour separation performance, *Journal of Membrane Science*, 364 (2010) 1-8
- [3] Ramsay J., Giroir-Fendler A., Julbe A., Dalmon J.A., Brevet n° 9405562 (1994).
- [4] Meurig Thomas J., , Solid state NMR and the characterization of zeolites: Its genesis, some early errors and final triumph, *Microporous Mesoporous Materials*, 104 (2007) 5-9
- [5] Alshebani A., Pera-Titus M., Yeung K.L., Miachon S., Dalmon J.A., Influence of desorption conditions before gas separation studies in nanocomposite MFI-alumina membranes, *Journal of Membrane Science*, 314 (2008) 143-151
- [6] Miachon S., Landrison E., Aouine M., Sun Y., Kumakiri I., Li Y., Prokopova O.P., Guilhaune N., Giroir-Fendler A., Mozzanega H., Dalmon J.A., Nanocomposite MFI-alumina membranes via pore-plugging synthesis - Preparation and morphological characterisation, *Journal of Membrane Science*, 281 (2006) 228-238
- [7] Miachon S., Ciavarella P., van Dyk L., Kumakiri I., Fiaty K., Schuurman Y., Dalmon J.A., Nanocomposite MFI-alumina membranes via pore-plugging synthesis: Specific transport and separation properties, *Journal of Membrane Science*, 298 (2007) 71-79

Chapitre IV. Étude techno-économique d'une unite membranaire embarquée de captage de CO₂ pour les poids-lourds

Sommaire

Introduction	81
IV.1. Description of the unit and modelling	81
IV.2. Number of hollow-fibre units	83
IV.3. Conclusions	85
Glossary	85
References	85

Introduction

In this chapter, we use “home-made” simulation tools to study the feasibility of an on-board membrane-based unit for CO₂ capture in mobile source (motor vehicle) in term of energy costs and CO₂ emission reduction. We also provide some insight into the material characteristics (fluxes and selectivities) that would be required to conceive a ‘realistic’ membrane-based unit for CO₂ capture in heavy vehicles (>3500 kg weight). Ideally, the CO₂ capture system should occupy a low volume and allow the removal of at least 75% of the CO₂ in the exhaust gas with a purity of 95% in the permeate without a significant energy overconsumption (<15% of the utile power). The results of this simulation will set targets to achieve in term of separation performances for the nanocomposite membranes.

IV.1. Description of the unit and modelling

The general scheme of the concept proposed in this work is depicted in Figure IV-1. The exhaust gas emitted from a vehicle after catalytic CO and NO_x reduction mainly consists of a mixture of CO₂, H₂O and N₂ at the approximate molar ratio 11:12:77 and at a temperature and pressure of 250°C and 303 kPa, respectively. The solution here proposed would involve a first step of water removal and cooling down to 30°C to optimize the permeation performance of the zeolite hollow fibres. This point will be discussed below. The resulting gas (molar composition CO₂:H₂O:N₂ 13:1:86) would then be submitted to a hollow-fibre unit to capture at least 75% (molar basis) of the CO₂, and then evacuated an exhaust gas highly enriched in N₂. Taking into account the low CO₂ concentration in the gas at the entry of the hollow-fibre unit, the permeate should be kept under primary vacuum (<30 kPa) to enhance the CO₂ driving force across the hollow fibres without increasing dramatically the retentate pressure. Finally, the CO₂ concentrated in the permeate would be compressed at a pressure up to 100 bar and room temperature to be *in situ* stored in high-pressure reservoirs in the vehicles and further removed (for instance during fuel refilling).

Assuming a quasi-isothermal regime, a hollow-fibre unit for CO₂ capture in vehicles can be modelled by a microscopic mass balance of CO₂ and N₂ both in the lumen and in the permeate sides of the fibres. For the sake of simplicity, plug-flow regimes have been assumed to describe the hydrodynamics of the retentate (lumen of the fibres) and permeate (shell side). The criteria for plug-flow regime in tubular systems have been obtained from Rase [1].

Assuming constant permeance, the separation factor define the molar fraction of each component in the permeate according to the concentration in the retentate along the fibre length. For each component, the variation of molar flow in the retentate equals the augmentation of flux in the permeate. At steady state, the set of Eqs. IV-1 and IV-2 are obtained:

➤ Microscopic mass balance (i = CO₂, N₂)

$$-\frac{\partial(W_R x_i)}{A_b \partial z} - N_i a_m = 0 \quad (\text{Eq. IV-1})$$

➤ Permeation (i = CO₂, N₂)

$$-N_i a_m = \frac{\partial(W_P y_i)}{A_b \partial z} \quad (\text{Eq. IV-2})$$

Boundary conditions: $z=0 \rightarrow x_i = x_{i,in}, y_i = y_{i,in}$

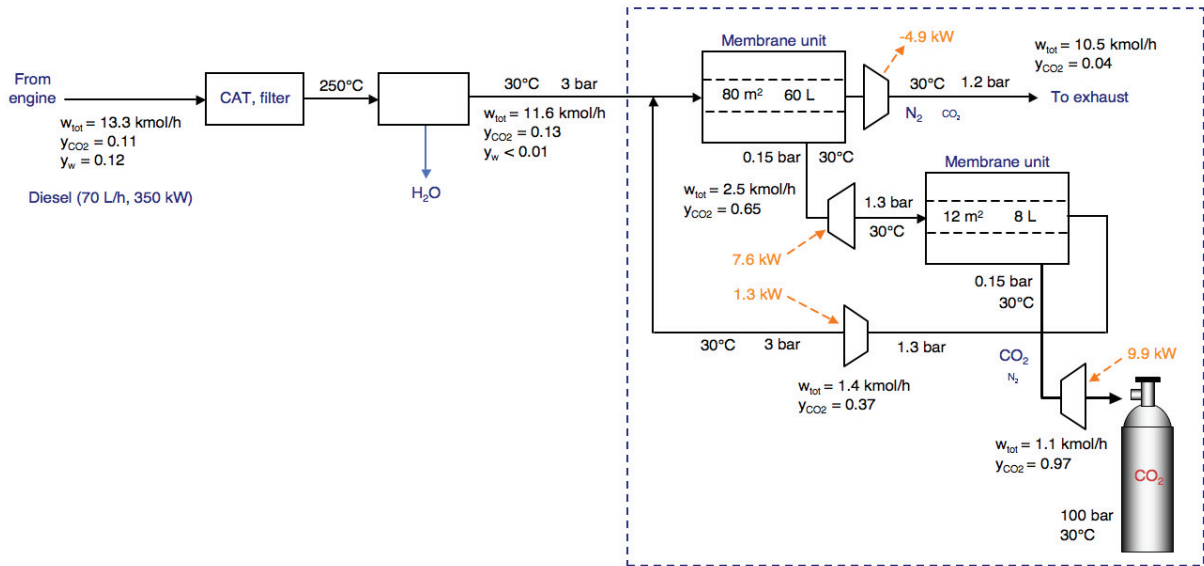


Figure IV-1 : Scheme of the hollow-fibre-based unit for in situ CO₂ capture in heavy vehicle (the heat exchangers in each compression are not included for simplicity). Input hollow-fibre properties: $Sf_{CO_2/N_2} = 20$ (irrespective of the retentate composition, $T=30^\circ\text{C}$), CO_2 permeance = $0.5 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$.

Table IV-1 : Properties of the exhaust gas at the inlet of the hollow-fibre unit and input data for modelling

Parameter	Value
T (°C)	30
P_R (kPa)	303
Molar composition (CO ₂ :H ₂ O:N ₂) ^a	13 : 1 : 86
Exhaust gas flow rate (kmol.h ⁻¹) ^a	13.3
P_P (kPa)	<30
u_o (inside tubes) (m.s ⁻¹)	10 (1st unit) 5 (2nd unit)
D_{int} (mm)	1.44
a_m (m ² .m ⁻³)	3000
Active surface (m ²)	80 (1st unit) 12 (2nd unit)
Unit volume (L)	60 (1st unit) 8 (2nd unit)

^aValues computed for a 40-t heavy vehicle with a 25 L/h-consumption of a diesel fuel with composition C₁₁H₂₄ after drying.

Different values of gas permeances and separation factors have been tested to evaluate the effect of both parameters on the final performance of the unit. The model has been solved

numerically through discretization using finite differences. The number of intervals (>200) has been chosen to avoid any dependence of the simulation results on the discretization. The logarithmic partial pressure differences along the unit have been approached to linear differences in each finite element. The calculations have been performed for a 40-t heavy vehicle of 350 kW (~470 CV) utile power with a mean consumption of 25 L/h of a diesel fuel with molecular formula C₁₁H₂₄.

In these calculations, the surface velocity of the gas inside the fibres has been established at 10-30 m/s to ensure turbulence but at a reasonable charge loss (<25 kPa). Given a target exhaust gas flow rate to treat and a CO₂ recuperation value, the surface velocity imposes the number of hollow fibres to be used. In our case, a number of 12000 hollow fibres of 1.65 mm o.d. and 1.5 m length in the first unit, and 1700 in the second one, have been considered, accounting, respectively, for a hollow-fibre active surface of 80 and 12 m². The volume of each unit, 60 and 10 L, respectively, has been computed as twice the volume occupied by the fibres. Note that, using MFI membrane tubes (o.d. 10 mm), the total membrane volume of the units would be about 5 times higher (280 + 42 L ≈ 320 L) for the same separation surface. The properties of the exhaust gas and the input data used hereinafter for the modelling are summarized in Table IV-1.

IV.2. Number of hollow-fibre units

Depending on the separation properties of the hollow fibres, a cascade of two or even more units might be necessary to concentrate the CO₂ to a molar fraction of at least 0.95 in the permeate to reduce the liquefaction costs. As expected, the maximum CO₂ purity that can be attained in the permeate is directly related to the separation factor of the fibres (see Figure IV-2), while the CO₂ permeance influences essentially the required active surface of each unit. As expected, for a given active surface and surface velocity in the retentate, the CO₂ molar fraction in the retentate shows a more rapid decrease at higher CO₂ permeances (see Figure IV-3).

The CO₂ permeance only seems to allow higher CO₂ recovery at lower CO₂/N₂ separation factors (see for example the increase from 47% to 78% for a separation factor of 2.5 when the CO₂ permeance is increased from 0.5 to 1.0 μmol.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹). The CO₂ permeance also affects the CO₂ purity, this being reduced from 0.54 to 0.49 for a separation factor of 2.5 when increasing the CO₂ permeance from 0.5 to 1.0 μmol.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹. The energy overconsumption increases remarkably with the reduction of the CO₂/N₂ separation, reaching a value higher than 20% in the case of separation factors of 2.5. This result is mainly attributed to a higher flow rate of the recirculation stream between both units, involving in its turn an increase of the energy demands ascribed to the compression from 20 to 303 kPa.

The pressure drop along the fibres would be <30 kPa in the first unit and <3 kPa in the second one. Although a third unit might help enhancing the molar fraction of the permeated

CO₂, in the case of membranes with low separation factor, the energy overconsumption might increase dramatically due to the energy demands ascribed to gas compression of the retentate stream of the third unit being recirculated to the second one.

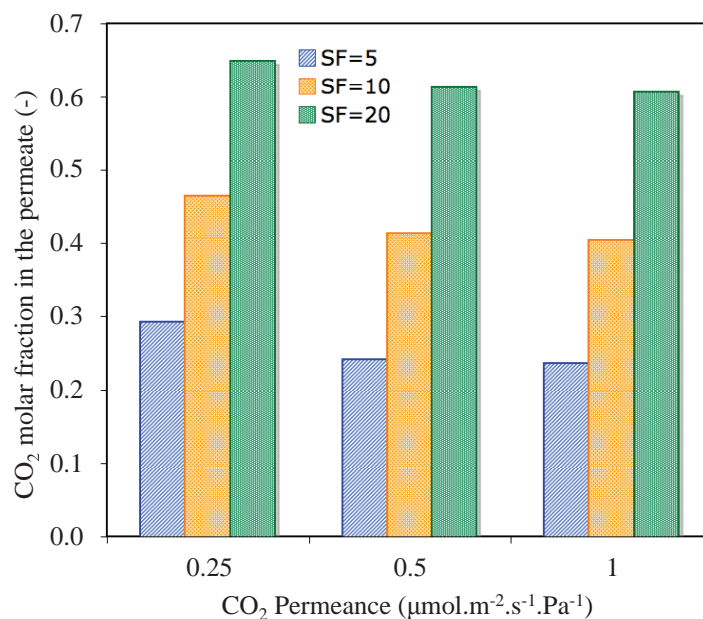


Figure IV-2 : Evolution of the molar fraction of CO₂ in the permeate of a hollow-fibre unit with the separation factor for a CO₂ permeance of 0.2, 0.5 and 1.0 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$. Unit dimensions: $\Delta x=1.0$ cm; $L=20$ m; retentate pressure = 303 kPa; permeate pressure = 20 kPa.

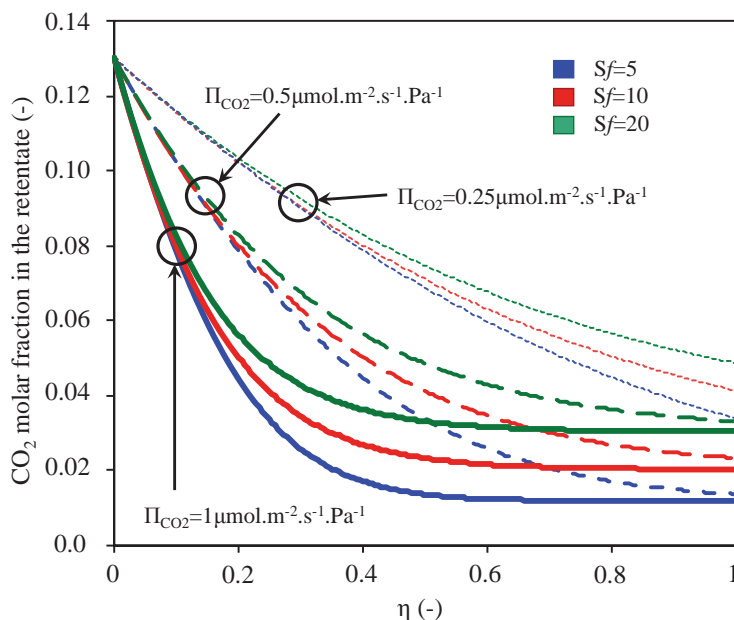


Figure IV-3 : Simulation of the evolution of the molar fraction of CO₂ in the retentate of a hollow-fibre unit with the dimensionless axial position for hollow fibres displaying separation factors of 5, 10 and 20, and CO₂ mixture permeances of 0.25 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ (dotted lines), 0.5 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ (dashed lines) and 1 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ (solid lines). Unit dimensions as in Figure IV-2.

Table IV-2 : Simulated performance of a CO₂ capture system in a heavy vehicle (25-L/h consumption) based on a cascade of two hollow-fibre units for a dry gas as a function of the CO₂/N₂ separation factor and CO₂ permeance. Input data as in Table IV-1.

Performance value for given set of separation factor (Sf) and CO₂ permeance (Input Data as in Table IV.4)									
INPUT	Sf (-)	2.5		5		10		20	
		Permeance (μmol.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	0.5	1.0	0.5	1.0	0.5	1.0	0.5
OUTPUT	CO ₂ exhaust gas (outlet)	0.08	0.04	0.05	0.02	0.04	0.02	0.04	0.03
	CO ₂ recuperation (%)	47	78	63	88	74	85	75	79
	CO ₂ purity (-)	0.54	0.49	0.81	0.71	0.92	0.84	0.97	0.92
	Overconsumption ^a (%)	24	47	15	19	8	7	4	4
	Autonomy ^b (h)	16	9	17	11	17	13	18	16

^aValue computed over a utile power of 350 kW including gas compression and CO₂ liquefaction

^bValue computed for a CO₂ storage volume of 1.2 m³

IV.3. Conclusions

An on-board CO₂ capture based on hollow-fibres membranes appears to be feasible under certain conditions. Although it is possible to achieve more than 75% of CO₂ recovery with a separation factor of 2.5, the overconsumption reaches almost 50% that is not suitable for an on-board application. To fulfil the target discussed at the beginning of this study, membranes should at least show separation factor of 10 and a permeance of 0.5 μmol.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹.

Glossary

- A_b: Section of hollow fibres [m²]
- a_m: Specific surface of hollow fibres [m².m⁻³]
- N: Molar flux [mol.m⁻².s⁻¹]
- P: Pressure [Pa]
- u₀: Surface velocity of the gas [m.s⁻¹]
- w: Molar flow [kmol.h⁻¹]
- x: Molar fraction in feed / retentate [-]
- y: Molar fraction in permeate [-]
- z: Axial position in the hollow fibres [m]

Greek symbols:

- η: Dimensionless position in hollow fibres [-]

Subscripts:

- P: Permeate
- R: Retentate
- tot: Total

References

- [1] H.F. Rase, In: Chemical reactor design for process plants, Vol. I, John Wiley & Sons, Inc., NY, 1977.

Chapitre V. **Influence de la structure poreuse des fibres creuses sur les performances séparatives des gaz et/ou vapeurs**

Sommaire

V.1. Introduction.....	89
V.2. Pore size distribution of hollow fibre supports.....	89
V.3. Physical characterizations of the synthesized MFI-alumina hollow fibres	90
V.3.1. Weight uptake	90
V.3.2. X-ray diffraction	90
V.3.1. Electron microscopy	90
V.4. Single gas permeance & gas/vapour separation	91
V.5. Discussion.....	95
V.5.1. MFI zeolite effective thickness	95
V.5.1. Gas & vapour separation performance as a function of the hollow fibre porous structure	95
V.5.2. Influence of the feed total pressure on the PX separation performance	97
V.6. Conclusion	97
References	97

V.1. Introduction

Chapter IV has proved that, to achieve effective on-board CO₂ capture, the membranes should display high performances both in terms of separation factors and CO₂ permeances. Furthermore, as discussed in Chapter I, one major drawback in the synthesis of zeolite membranes is the lack of reproducibility ascribed to the support quality. In this chapter, a gas-liquid displacement technique was used prior to pore plugging hydrothermal synthesis to evaluate the quality of hollow fibre supports in terms of pore size distribution of surface pores as an attempt to optimize the further CO₂ separation properties. Through the use of a series of standard tests (n-C₄H₁₀/H₂, CO₂/N₂ and xylene isomers separations), our aim here is to evaluate membrane quality and establish correlations between the pore size distribution of the support and the separation performance. The precise determination of the pore size distribution that leads to high quality membranes is the first step before further investigation of the performance of nanocomposite membranes for CO₂/N₂ separation (see next Chapters).

Teams from IRCELYON have recently presented the extension of the nanocomposite MFI-alumina concept to hollow-fibre geometries [1-3]. These materials have shown promising separation performance in two relevant industrial separations: (1) CO₂/N₂ and (2) PX/MX and PX/OX. Furthermore, the permeance can be increased by 60-70% compared to MFI-alumina membrane tubes due to their extremely thin MFI effective layers (<1 μm). Notwithstanding the optimal reproducibility of the synthesis protocols for MFI membrane synthesis, the synthesis of MFI-alumina hollow fibres usually suffers from lower reproducibility than in the case of membrane tubes. This shortcoming is mainly ascribed to the intrinsic complexity of the porous structure of hollow fibres (presence of different pore families differing in size and shape), whose nature depends strongly on the manufacturing conditions. As a matter of fact, IRCELYON research groups have already reported on the strong sensitivity of the pore plugging efficiency in the preparation of MFI-alumina membrane tubes on the support pore size, the maximum admissible value being about 0.5 μm [4]. Extending this conclusion to hollow fibres, the maximum 'effective' pore size of these supports should not exceed, in principle, this critical value. Our motivation here is to draw correlations between the maximum pore size and/or the form of the pore size distribution of *raw* hollow fibres on the separation performance of the MFI-alumina materials that help for a rapid process intensification.

V.2. Pore size distribution of hollow fibre supports

Figure V-1 shows some representative trends of the flux pattern obtained for a series of hollow fibre supports used in this study, as well as the corresponding pore size distributions obtained after data processing. As can be seen, in addition to a slight porosity for pore sizes <0.2 μm, the hollow fibres typically show one or two characteristic peaks centered at about

0.2 and 0.3-0.6 μm with differing porosity. These pore size distributions match fairly well those obtained in a previous study by Hg porosimetry [1]. After an accurate analysis of more than 50 raw hollow fibres, we have been able to classify them in four families, referred to here as A-D as a function of the form of their characteristic pore size distributions.

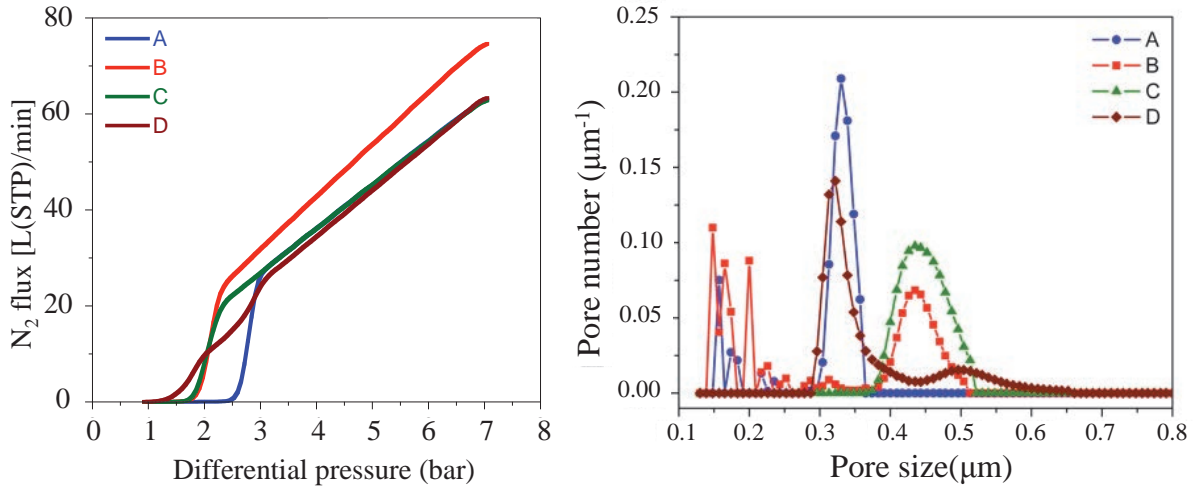


Figure V-1 : Evolution of the N₂ flux with the trans fibre pressure in gas-liquid displacement tests for four representative hollow fibre supports belonging to families A-D and corresponding pore size distributions obtained after data processing.

V.3. Physical characterizations of the synthesized MFI-alumina hollow fibres

V.3.1. Weight uptake

The weight uptake after zeolite synthesis and calcination was about 13 wt.% for all the fibres. This value compares well with the value obtained in our first preparations [1]. Moreover, this value matches the weight uptake value measured from the change of BET specific surface of the samples (about 11 wt.%), typically evolving from 2.5 m²/g for a raw fibre to about 38-40 m²/g after zeolite synthesis and calcination.

V.3.2. X-ray diffraction

Figure V-2 shows the XRD patterns of a crushed hollow fibre before and after zeolite synthesis and calcination, as well as zeolite powder collected from the bottom of the autoclave. These results indicate that a highly pure MFI zeolite phase was synthesized.

V.3.1. Electron microscopy

Figure V-3 shows some cross section SEM micrographs of the hollow fibres before and after synthesis. As can be observed from the micrographs corresponding to the raw hollow fibres (images on the left), the support exhibits large finger-like pores in the central part of the wall thickness and smaller pores near the inner and outer surfaces. Taking into account the

principle of measurement in the gas-liquid displacement tests, relying on Laplace Law (Eq. III-2), only these latter pores are expected to be duly characterized by this technique, but not the largest central ones.

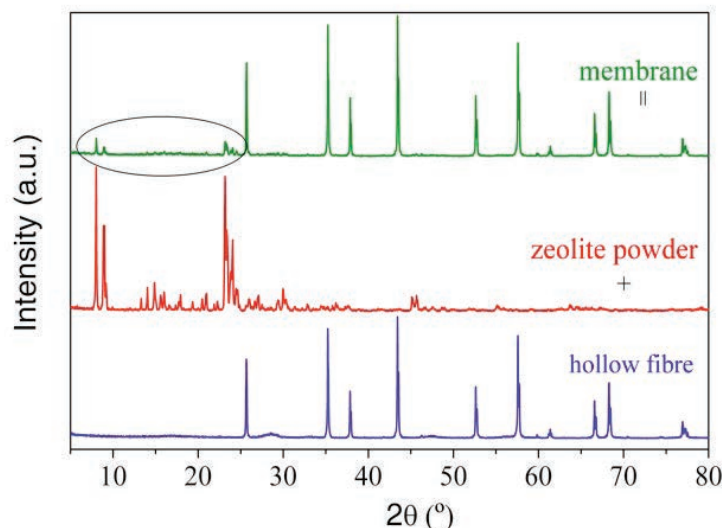


Figure V-2 : XRD patterns of a hollow fibre support, a nanocomposite MFI-alumina hollow fibre and zeolite powder collected from the bottom of autoclave.

The SEM micrographs obtained on the hollow fibres after synthesis (images on the right) reflect the formation of large MFI crystals in the finger-like pores, while the smallest pores near the inner and outer surfaces appear to be completely plugged. However, incomplete pore plugging in larger surface pores, which is difficult to be visualized by SEM microscopy, cannot be ruled out, providing potential non-selective shortcuts during gas separation.

V.4. Single gas permeance & gas/vapour separation

Table V-1 summarizes the relevant data obtained for the four MFI-alumina hollow fibre families identified in this study in terms of room-temperature pure N₂ and CO₂ permeance and viscous contribution to N₂ permeance, room-temperature *n*-butane/H₂ and CO₂/N₂ separation factors and maximum PX/MX and PX/OX separation factors. The data presented in Table V-1 have been obtained after analysis of 2-3 samples per support family.

Figure V-4 shows the evolution of the pure N₂ and CO₂ permeance through the MFI-alumina hollow fibre membrane as a function of temperature in the range 298-673 K. As expected from a system ruled by selective adsorption and surface diffusion, the permeance of both gases decreases when temperature increases, showing a maximum value of ca. 0.8 μmol.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹ for CO₂ at room temperature.

According to Table V-1, no definite correlation can be observed between the pure gas permeance of the MFI-alumina hollow fibres and the porous structure of the supports for A-C families. Nevertheless, the viscous contribution to N₂ permeance for family C is about 3 times

higher than for families A and B, while the *n*-butane/H₂ separation factor is reduced to values in the range 20-50. In the case of MFI-alumina hollow fibres prepared with D-type supports, the viscous contribution is significantly promoted, reaching a value as high as 25%, while the room-temperature *n*-butane/H₂ separation factor is reduced to values lower than 20.

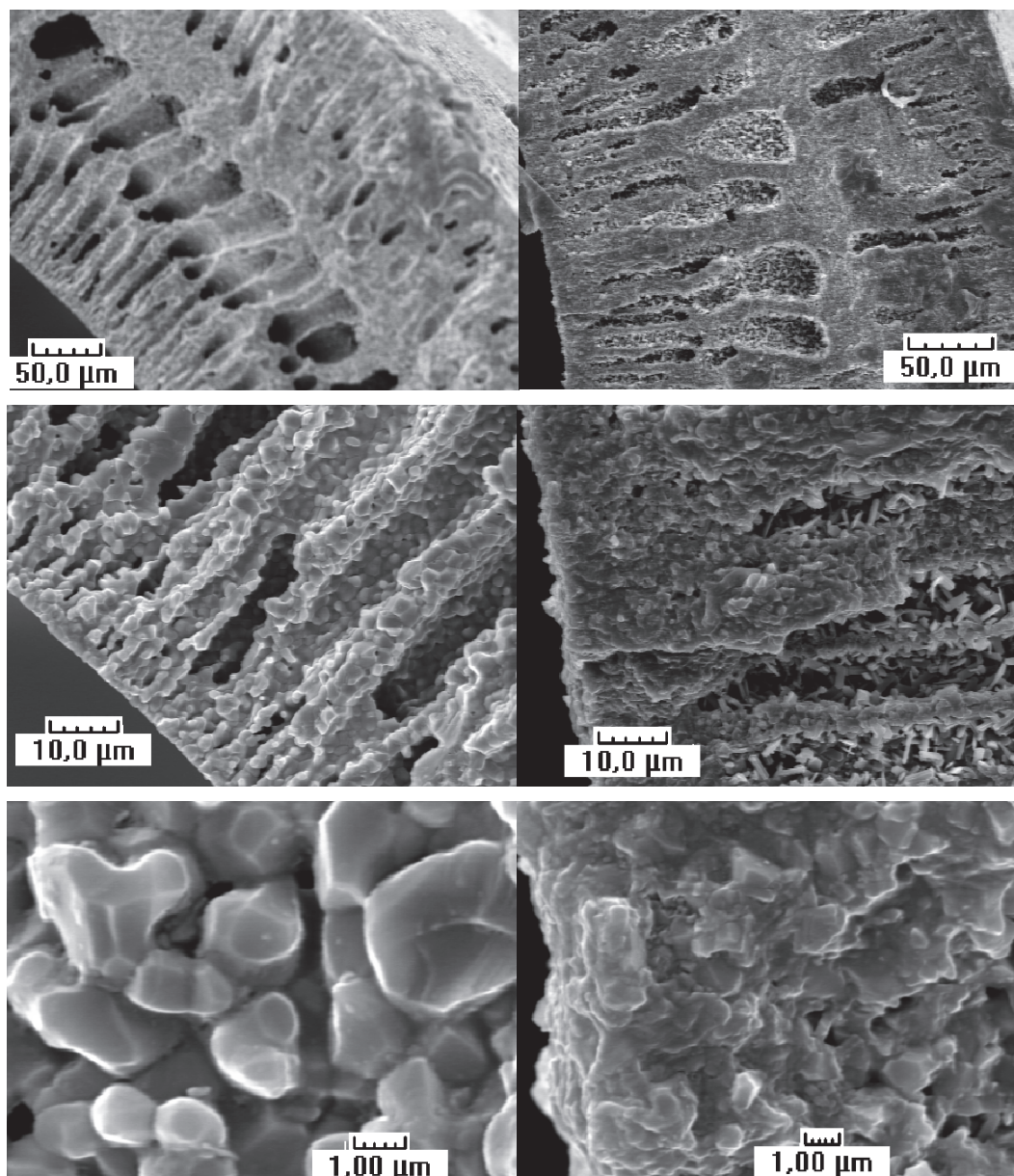


Figure V-3 : Cross-section SEM micrographs of a hollow fibre support (left) and a nanocomposite MFI-alumina hollow fibre (right) with increasing magnification from top to bottom.

Figure V-5 shows the evolution of the PX flux, as well as the PX/MX separation factor, as a function of temperature in the separation of ternary xylene isomer mixtures for some representative MFI-alumina hollow fibres prepared in this study. As can be seen, the PX flux shows a maximum of ca. 20 nmol.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹ at 423-523 K. The highest PX/MX and PX/OX separation factors have been obtained with hollow fibres belonging to group A, showing values, respectively, up to 55 and 10 at 423 K for a sweep gas flow rate of 20 NmL/min.

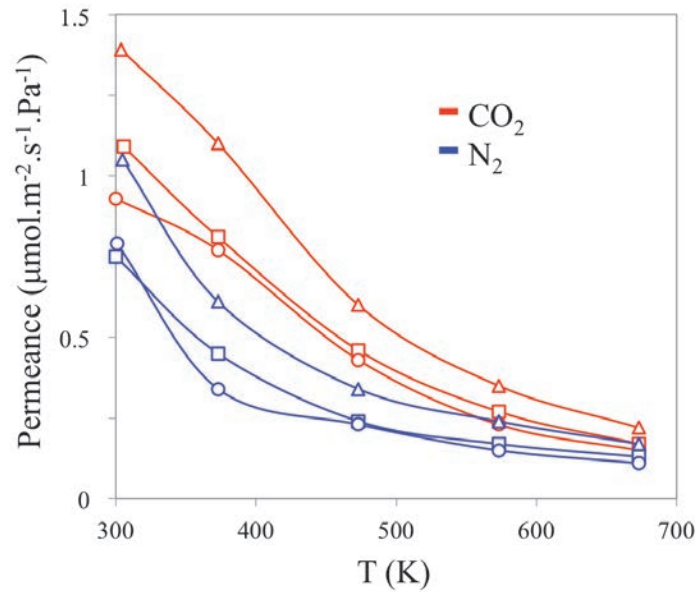


Figure V-4 : Characteristic evolution of the pure N₂ (blue) and CO₂ (red) gas permeances through a MFI-alumina hollow fibre prepared on an A-type (circles), B-type (squares) and C-type (triangles) support. Conditions: retentate pressure: 160 kPa; transfibre pressure: 50 kPa. The curves are guide to the eyes.

Table V-1 : Membrane quality of the four hollow-fibre membrane families identified in this study as evaluated from room-temperature pure N₂ and CO₂ permeance, viscous contribution to N₂ permeance, room-temperature *n*-butane/H₂ and CO₂/N₂ separation and PX/MX and PX/OX separation at the maximum temperature (range 473-523 K).

Family	Largest pore size (μm)	Π_{N_2} (μmol.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	Π_{CO_2} (μmol.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	% Viscous for N ₂	Sf n-C ₄ H ₁₀ /H ₂	Sf CO ₂ /N ₂	Sf PX/MX	Sf PX/OX
A	0.3-0.4	0.77 ± 0.04	0.89 ± 0.07	<5	>300	7-8	70 ± 25	9 ± 1
B	0.4-0.5	0.75 ± 0.02	1.07 ± 0.07	<5	50-300	7-8	19 ± 5	7 ± 1
C	0.4-0.5	0.73 ± 0.03	1.06 ± 0.07	5-15	20-50	6	12 ± 5	7 ± 1
D	>0.5	1.0 ± 0.2	1.2 ± 0.2	>15	15	3.5	7 ± 2	3 ± 1

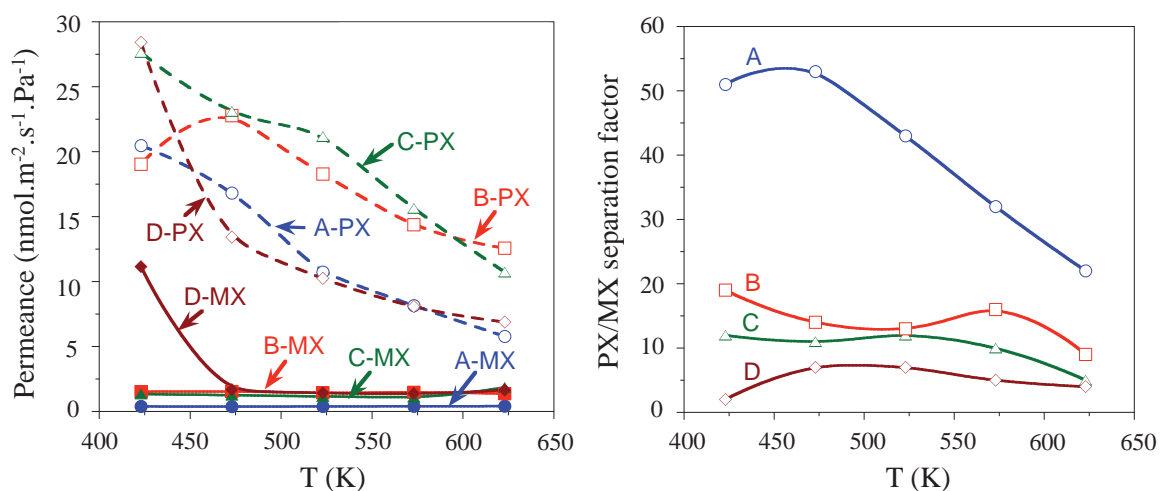


Figure V-5 : Xylene ternary vapour mixture separation (WK mode) as a function of temperature for four representative MFI-alumina hollow fibres prepared on supports A-D. On top, PX and MX permeances; on bottom, PX/MX separation factors. Experimental conditions: p/m/o-xylene feed partial pressures, 1.31 / 0.99 / 1.27 kPa; sweep N₂ flow, 20 NmL/min; carrier N₂ flow, 10 NmL/min. The curves are a guide to the eye.

Figure V-6 and V-7 show, respectively, the effect of the sweep gas flow rate and the feed total pressure on the permeation and separation performance of some representative MFI-alumina hollow fibres in the separation of ternary xylene isomer mixtures. The PX flux increases with the sweep gas flow rate up to a plateau value beyond 20 NmL/min. Both the PX permeance and the PX/MX separation factors show a maximum value of $45 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ and 100, respectively, at 2.3 kPa total pressure (equimolar feed).

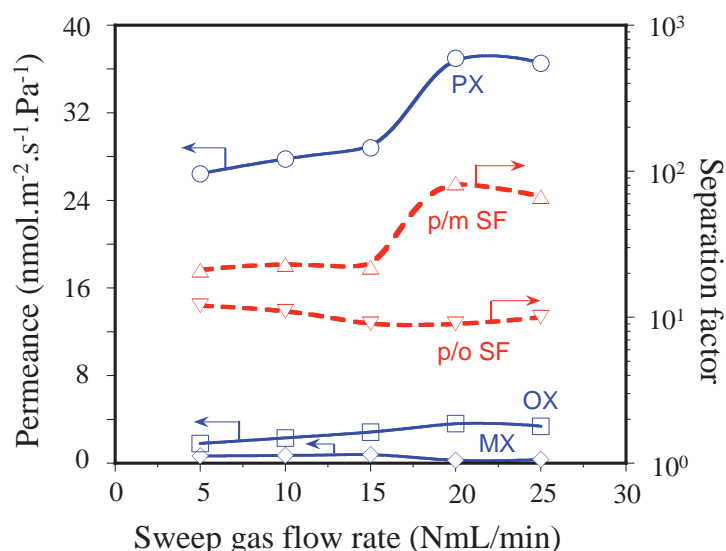


Figure V-6 : Xylene ternary vapour mixture separation (WK mode) as a function of N_2 sweep gas flow rate within a nanocomposite MFI-alumina membrane prepared on an A-type support. Experimental conditions: p-/m-/o-xylene feed partial pressures, 0.69 / 0.82 / 0.78 kPa; temperature, 523 K; feed flow rate, 20 NmL/min. The curves are a guide to the eye.

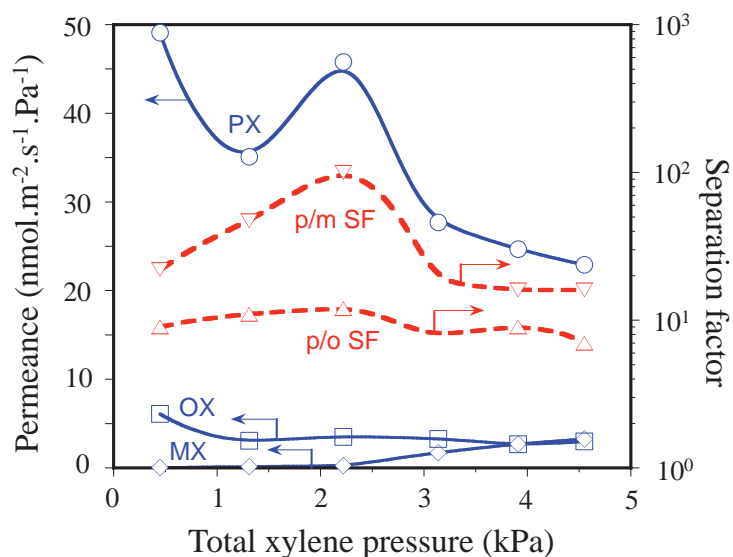


Figure V-7 : Xylene ternary vapour mixture separation (WK mode) as a function of total xylene vapour pressure within a nanocomposite MFI-alumina hollow fibre prepared on an A-type support. Experimental conditions: equimolar p-/m-/o-xylene feed composition; temperature, 525 K; feed and sweep gas flow rates, 20 NmL/min. The curves are a guide to the eye.

V.5. Discussion

V.5.1. MFI zeolite effective thickness

The MFI effective thickness of the hollow fibres prepared in this study (0.6-1.2 μm) is in good keeping with the values obtained in IRCELYON previous study [1]. The MFI thickness shows apparently no correlation with the support type used in the synthesis. This result can be explained by the fact that, despite the formal differences of the pore size distribution ascribed to surface pores of the different support families considered here, the porosity of the samples remains similar. It is also noteworthy that the effective MFI thickness only accounts for about 15% of the total weight of the synthesized MFI material. The remaining zeolite material should be attributed to zeolite crystals blocking partially central finger-like macropores (see Figure V-3), but with a low degree of crystal intergrowth. Also note that, on the grounds of their size and location in the fibres, these pores cannot be characterized by gas-liquid displacement and therefore do not appear in the pore size distributions plotted in Figure V-1.

V.5.1. Gas and vapour separation performance as a function of the hollow fibre porous structure

The results collected in Table V-1 suggest an important role of the porous structure of the *raw* hollow fibres (surface pores) on the final membrane quality after synthesis. In principle, hollow fibres displaying maximum pore sizes larger than 0.6 μm , corresponding to first bubble points (FBP) in ethanol lower than 130 kPa appear to be detrimental to achieving complete pore plugging. This observation can be linked to the viscous contributions of N_2 permeance and to the *n*-butane/ H_2 separation factors of the MFI-alumina hollow fibres. As can be inferred from Table V-1, the *n*-butane/ H_2 separation factor shows a decreasing trend in the order A \rightarrow D, being <20 for D-type supports. Note that, as a reference, a *n*-butane/ H_2 separation factor higher than 25 is usually considered as an indicator of good membrane quality in terms of an absence of a large amount of intercrystalline defects [5].

All these comments made above are in good agreement with the ideas drawn in previous publications on tubular MFI-alumina tubes [5,6]. In these studies, the mean pore size of the support top layer has been found to play a crucial role on the final membrane quality. The membranes showing the best quality correspond to those prepared with 0.1 and 0.2- μm toplayer supports, being gas-tight before template removal and showing *n*-butane/ H_2 separation factors about 60 after calcination. In contrast, the membranes synthesized with 0.5 and 0.8- μm support toplayers were not statistically gas-tight before template removal, reflecting an absence of complete pore plugging. These latter materials show accordingly extremely low *n*-butane/ H_2 separation factors (<20).

Despite the obvious fact that C and D-type supports induce the synthesis of lower quality membrane materials, this quality reduction seems to be only caused by a slight amount of intercrystalline defects. As can be deduced from Table V-1, the pure N₂ and CO₂ permeance of the synthesized MFI-alumina hollow fibres does not depend apparently on the support type in the case of families A-C. In the case of D-type supports, the pure N₂ and CO₂ permeances show an increase of about 25%, this result being attributed to a significant increase of intercrystalline defects in these latter materials. Nevertheless, in all cases, the pure N₂ and CO₂ permeances show the same trend drawn in Figure V-4 for a MFI-alumina hollow fibre prepared on an A-type support. These observations are consistent with the conclusions already addressed in a previous study concerning the subtle role of extremely low intercrystalline porosities ascribed to macrodefects ($<10^{-5}$) on the loss of selectivity in the separation of ethanol/water mixtures within LTA zeolite membranes by pervaporation [7].

The most visible effect of the support type on the membrane quality can be found in the separation of xylene isomers (see Figure V-5). In this case, despite the presence of a small amount of intercrystalline defects, their effect is magnified due to extremely fine separation carried out within these materials. For this separation, the use of A-type supports provides PX/MX separation factors of at least 50. In all cases, the PX/OX separation factors remain lower than 15, being slightly promoted for the MFI-alumina samples prepared on A-type supports.

The fact that the hollow fibres prepared here show preferential permeation of OX rather than MX in the separation of ternary xylene isomer mixtures might be attributed to higher steric constraints of OX than MX in the passage within grain boundaries and/or small-sized mesopores, promoting single-file diffusion of the former one. This behaviour is opposed to that found in IRCELYON preliminary study on the same materials [2], where higher PX/OX instead of PX/MX separation factors were obtained.

The hypothesis of a relevant role of single-file diffusion of OX within nanosized defects for the materials prepared in this study is supported by the results obtained in a series of xylene separation experiments carried out after pre-adsorption of *n*-hexane, trimethylbenzene (TMB), ethanol and water at reduced partial pressures (not shown). Our results reflect a remarkable increase of the MX flux, more pronounced than in the case of OX, suggesting a positive role of capillary condensation in nanosized pores in blocking single-file diffusion of OX and promoting non-selective molecular diffusion of both isomers within the condensed phase. Although we agree that crystal swelling due to *n*-hexane and TMB adsorption might occur as suggested by Noble & Falconer in some recent publications [8,9], reducing the open space of non-zeolite domains, it appears that this is not enough to completely block defective mesopores.

The observed higher permeation behaviour of OX is compensated to a certain extent at increased sweep gas flow rates (see Figure V-6), the PX/MX separation factor showing a

sharp increase from a value of 20 at 5 NmL/min to about 100 at 25 NmL/min while keeping the PX/OX separation factor almost unchanged at a value of 10. This trend is motivated by a drastic enhancement of the PX permeance due to a increase of the PX driving force, achieving a value ca. $40 \text{ nmol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ for a sweep gas flow rate of 25 NmL/min. Note that this value is about twice the value found for PX permeance in IRCELYON previous study [2].

V.5.2. Influence of the feed total pressure on the PX separation performance

The results plotted in Figure V-7 confirm the idea advanced in a previous study [10] that, unlike film-like membranes, nanocomposite MFI-alumina membranes allow high p-selectivity at relatively high total xylene vapour pressures. At lower xylene partial pressures, keeping the xylene isomers at equimolar composition, selective PX adsorption in MFI is expected to block adsorption of other xylene isomers, inhibiting therefore their permeation. At xylene vapour pressures higher than 2.3 kPa, however, MX passage appears to be promoted, contributing therefore to the observed decrease of the PX/MX separation factor. This observation might be attributed to a distorsion of the MFI framework at high xylene coverage, promoting single-file diffusion within zeolite channels [11]. As a result, the slower permeating isomers (i.e. MX and OX) can reduce the permeance of the fastest one (PX) and therefore translating into a drastic reduction of membrane selectivity.

V.6. Conclusion

Nanocomposite MFI-alumina hollow fibres with extremely thin MFI effective layers ($<1.2 \mu\text{m}$) have been successfully synthesized by pore plugging hydrothermal synthesis on a series of supports displaying different surface porous structure. The supports with maximum pore sizes smaller than $0.6 \mu\text{m}$ show improved separation properties, reflecting better pore plugging efficiency. The best results have been obtained with A-type supports, showing pore size distributions centered at $0.2 \mu\text{m}$. For these materials, PX/MX separation factors up to 100 have been obtained at sweep gas flow rates of 25 NmL/min and p/m/o feed partial pressures of 0.8 kPa. The results of this study further strengthen the need for good membrane supports in term of pore size distribution to obtain defect-free nanocomposite MFI-alumina membranes for gas separation.

References

- [1] A. Alshebani, M. Pera-Titus, E. Landrison, Th. Schiestel, S. Miachon, J-A. Dalmon, Nanocomposite MFI-ceramic hollow fibres: prospects for CO₂ separation, *Micropor. Mesopor. Mater.* 115 (2008) 197-205.
- [2] M.O. Daramola, A.J. Burger, M. Pera-Titus, A. Giroir-Fendler, S. Miachon, L. Lorenzen, J-A. Dalmon, Nanocomposite MFI-ceramic hollow fibre membranes via pore-plugging synthesis: Prospects for xylene isomer separation, *J. Membr. Sci.* 337 (2009) 106–112.

- [3] M. Pera-Titus, A. Alshebani, C-H. Nicolas, S. Miachon, J-A. Dalmon, Nanocomposite MFI-alumina membranes: high-flux hollow fibres for CO₂ capture from internal combustion vehicles, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 9215-9223.
- [4] S. Miachon, E. Landrison, M. Aouine, Y. Sun, I. Kumakiri, Y. Li, O. Pachtová Prokopová, N. Guillaume, A. Giroir-Fendler, H. Mozzanega, J-A. Dalmon, Nanocomposite MFI-alumina membranes via pore-plugging synthesis Preparation and morphological characterisation, *J. Membr. Sci.* 281 (2006) 228-238.
- [5] S. Miachon, P. Ciavarella, L. van Dyk , I. Kumakiri , K. Fiaty, Nanocomposite MFI-alumina membranes via pore-plugging synthesis: Specific transport and separation properties, *J. Membr. Sci.* 298 (2007) 71-79.
- [6] Y. Li, M. Pera-Titus, G. Xiong, W. Yang, E. Landrison, S. Miachon, J-A. Dalmon, Nanocomposite MFI zeolite – alumina membranes via pore-plugging synthesis: genesis of the material, *J. Membr. Sci.* 325 (2008) 973-981.
- [7] M. Pera-Titus, J. Llorens, F. Cunill, On a rapid method to characterize intercrystalline defects in zeolite NaA membranes using pervaporation data, *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008) 2367-2377.
- [8] M. Yu, T.J. Amundsen, M. Hong, J.L. Falconer, R.D. Noble, Flexible nanostructure of MFI zeolite membranes, *J. Membr. Sci.* 298 (2007) 182-189.
- [9] J.B. Lee, H.H. Funke, R.D. Noble, J.L. Falconer, High selectivities in defective MFI membranes, *J. Membr. Sci.* 321 (2008) 309-15.
- [10] M.O. Daramola, A.J. Burger, M. Pera-Titus, A. Giroir-Fendler, L. Lorenzen, J-A. Dalmon, Xylene vapour mixture separation in nanocomposite MFI-alumina membranes: influence of operating variables, *Sep. Sci. Technol.* (2009) (In Press).
- [11] J. O'Brien-Abraham, M. Kanezashi, Y.S. Lin, Effects of adsorption-induced microstructural changes on separation of xylene isomers through MFI-type zeolite membranes, *J. Membr. Sci.* 320 (2008) 505-513.

Chapitre VI. Synthèse et caractérisation de membranes nanocomposites MFI. Étude de l'influence de la substitution isomorphique par le bore et le germanium et de la nature du contre cation dans la séparation CO₂/N₂

Sommaire

VI.1. Introduction	101
VI.2. Membrane formation and characterisation	102
VI.2.1. XRD patterns and composition of the samples.....	102
VI.2.2. Textural properties of (Ge)-MFI powders and crushed Al-MFI hollow fibre	107
VI.2.3. Crystals and Surface morphology of Me-MFI-alumina membranes	108
VI.2.4. Incorporation of germanium inside the MFI structure	109
VI.3. Hydrodynamic characterizations.....	110
VI.3.1. Pure CO₂ permeation.....	110
VI.3.2. CO₂/N₂ mixture separation	111
VI.4. Conclusions.....	115
References	116

VI.1. Introduction

We have seen that the pore-plugging protocol can be highly reproducible if adequate supports are used for the synthesis of zeolite membranes. In this chapter, we study the separation performances of our membranes in the CO₂/N₂ separation (dry conditions). In the perspective of improving the separation properties of the MFI-alumina membranes, we investigate the modification of the MFI structure. Two way were chosen to achieve this modification: isomorphous substitution and cation exchange. The former one is the partial replacement of the Si atoms in the MFI structure by B or Ge atoms. For this modification we use the MFI nomenclature as denoted in the Table VI-1. The letters in front of “MFI” denote the nature of the atoms incorporated and the numbers denote the Si/atoms ratio used in the synthesis protocol. The second option (cation exchange) is the replacements of the protons originally present by Na, Cs or Cu. For this modification we use the ZSM-5 nomenclature (Na-ZSM-5, Cs-ZSM-5 and Cu-ZSM-5 respectively).

Table VI-1 : Summary of the nomenclature used for the membranes.

	<i>Nomenclature</i>	<i>Support</i>
<i>Isomorphous Substitution</i>	Al-MFI	Tubes
	Ge-MFI-100	
	Ge-MFI-50	
	Ge-MFI-10	
	Ge-MFI-1	
	B-MFI-100	Hollow Fibres
	B-MFI-50	
	Ge-MFI-10	
<i>Cation Exchange</i>	H-ZSM-5	Hollow Fibres
	Na-ZSM-5	
	Cs-ZSM-5	
	Cu-ZSM-5	

Our aim here is first to tune the acidic character of the bare Al-MFI-alumina material by incorporating different amounts of B, Ge, Na, Cs or Cu keeping enough polarity for sorting out CO₂ from N₂. Our motivation is also to tune the MFI crystallization kinetics via B and Ge incorporation as an attempt to reduce the MFI effective thickness of the membranes to promote the gas permeance.

To further investigate the incorporation of germanium inside the MFI structure, Ge-MFI powder were synthesized using GeO₂, Ge(O₂C₂H₅)₄ and GeCl₄ with Si/Ge ratio inside the clear synthesis solution varying between 1 and 126 as described in the experimental chapter.

VI.2. Membrane formation and characterisation

VI.2.1. XRD patterns and composition of the samples

Figure VI-1 shows the XRD patterns of the different samples after hydrothermal synthesis. In all cases, the materials show characteristic diffraction peaks in the range 7-9° and 23-25° belonging to the MFI unit cell. Furthermore, no additional peaks are observed, reflecting the formation of a pure MFI phase excepted for the membrane where typical peaks of the α -Al₂O₃ are observable. Within the limits of the experimental error, no detectable variation of the unit cell size can be deduced from the shift of the peaks upon B or Ge incorporation to the MFI framework.

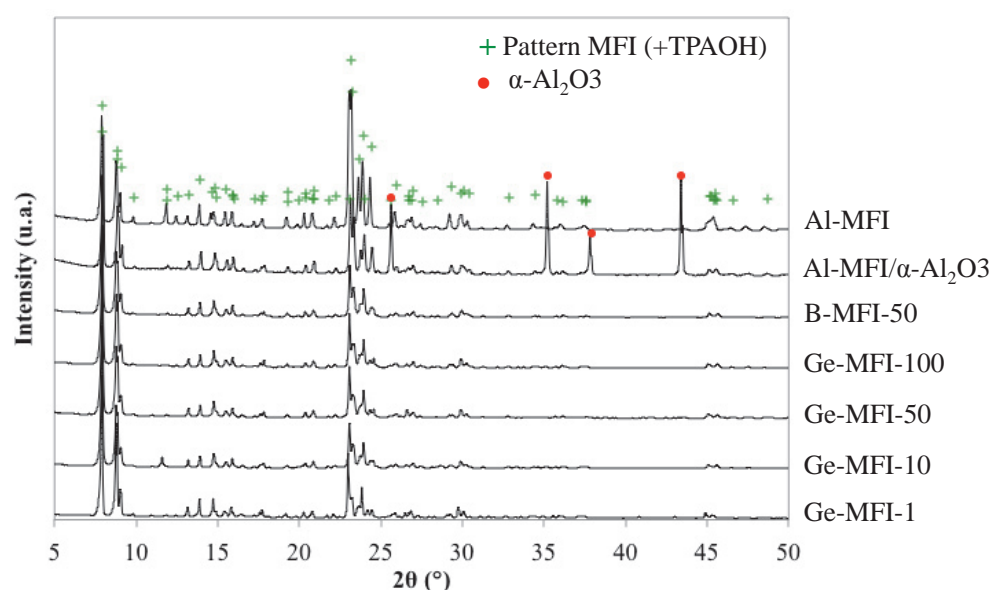


Figure VI-1: XRD patterns of Al-MFI, B-MFI and Ge-MFI for zeolite powders collected from the bottom of the autoclave and crushed fibres.

Table VI-2 lists the composition and the different Si/Me ratios measured by ICP-AES on synthesized membranes and powders. The Si/Me ratio in the synthesized zeolite powders is slightly higher than the expected values, reflecting only partial incorporation of the heteroatoms in the zeolite structure excepted for the B-MFI-100 sample.

The Si/Me ratios measured on the samples translate into B or Ge loadings of about 0.9, 1.3, 0.2, 0.4, 6 and 23 Ge atoms / uc, respectively, for B-MFI-100, B-MFI-50, Ge-MFI-100, Ge-MFI-50, Ge-MFI-10 and Ge-MFI-1 samples. The main difference between the alumina-supported MFI crystals and MFI powder relies on the different Si/Al ratios, being higher than 600 in the case of the MFI powders and about 25-30 in the case of the MFI-alumina membranes, as computed by ²⁹Si- and ²⁷Al-NMR (see Figure VI-2 and Table VI-3) and using the following equation:

$$\left(\frac{\text{Si}}{\text{Al}}\right)_{\text{RMN}} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{\text{Si}(n\text{Al})}}{\sum_{n=0}^4 \frac{n}{4} I_{\text{Si}(n\text{Al})}} \quad (\text{Eq. VI-1})$$

where $I_{\text{Si}(n\text{Al})}$ represent the intensity of each signal after deconvolution. This ratio corresponds to a loading of about 4 Al atoms / uc. Indeed, Al incorporates to the zeolite framework in MFI membranes via partial dissolution of the alumina support due to the strong alkaline conditions of the synthesis solution.

Table VI-2 : Composition of the different samples synthesized

Zéolithe		Si wt%	Al wt%	Me ^a wt%	Si/Me ^a (molar basis)
ZSM-5	Powder	41.41 ± 0.33	< 0.015	-	∞
	Fibre	3.10 ± 0.63	46.75 ± 3.68	-	n.a
B-MFI-50	Powder	42.43 ± 0.78	0.079 ± 0.01	0.23 ± 0.01	72.9 ± 3.6
	Fibre	7.28 ± 0.16	43.8 ± 0.33	0.04	73.9 ± 1.7
B-MFI-100	Fibre	2.77 ± 0	< 0.01	0.01 ± 0	107
Ge-MFI-1	Powder	28.16 ± 0.39	0.13 ± 0.01	23.14 ± 0.21	3.2 ± 0.07
Ge-MFI-10	Solution ^b	44.65 ± 0.05	-	14.35 ± 0.15	8.07 ± 0.11
	Powder	32.84 ± 1.8	< 0.05	5.9 ± 0.51	14.5 ± 0.5
	Fibre	3.91 ± 0.04	45.3 ± 0.04	0.57 ± 0.01	17.9 ± 0.06
Ge-MFI-50	Solution ^b	39.6	-	2.93	35
	Powder	42.36 ± 0.06	< 0.013	0.445 ± 0.02	298.1 ± 12.2
Ge-MFI-100	Solution ^b	35.9	-	1.42	64
	Powder	40.39 ± 0.16	< 0.013	0.245 ± 0.01	427.8 ± 10.7
Na-ZSM-5	Fibre	4.8 ± 0.4	42.45 ± 0.2	0.40 ± 0	-
Cs-ZSM-5	Fibre	4.1 ± 0.4	43.5 ± 0.2	1.36 ± 0.01	-
Cu-ZSM-5	Fibre	7.36 ± 0.4	40.23 ± 0.3	1.12 ± 0.03	-

^aMe = B, Ge, Na, Cs or Cu; ^bconcentration are expressed in g/L

Table VI-3 : molar fraction of the different configuration of ²⁹Si and ²⁷Al for crushed membranes (hollow fibres)

	Al-MFI	B-MFI-50	B-MFI-100	Ge-MFI-10
Si(2Al)	1.45	-	-	-
Si(1Al)	12.1	16.08	17.07	8.18
Si(0Al)	86.46	83.92	82.93	91.82
Al ^{IV}	5.23	4.61	2.65	0.50
Al ^{VI}	94.77	95.39	97.35	99.50

Figure VI-2 shows the ²⁹Si, ²⁷Al and ¹¹B MAS-NMR spectra obtained on crushed MFI-alumina hollow fibres. The corresponding spectra obtained on MFI powders were qualitatively equivalent, but with much lower intensities for the ²⁷Al-NMR peaks. The ²⁹Si-NMR and ²⁷Al-NMR spectra show, respectively, a main peak centred in each case at about -110 and 41 ppm characteristic of tetrahedral Si-O-Si (Q₄) arrangements. Two shoulders are observed at about -115 and -105 ppm in the ²⁹Si-NMR spectra, which can be assigned,

respectively, to tetrahedral Si-O-Si (Q₄) and Si-O-Al / Si-O-B (Q₃) framework units [1]. No remarkable differences are observed in the spectra after B or Ge incorporation.

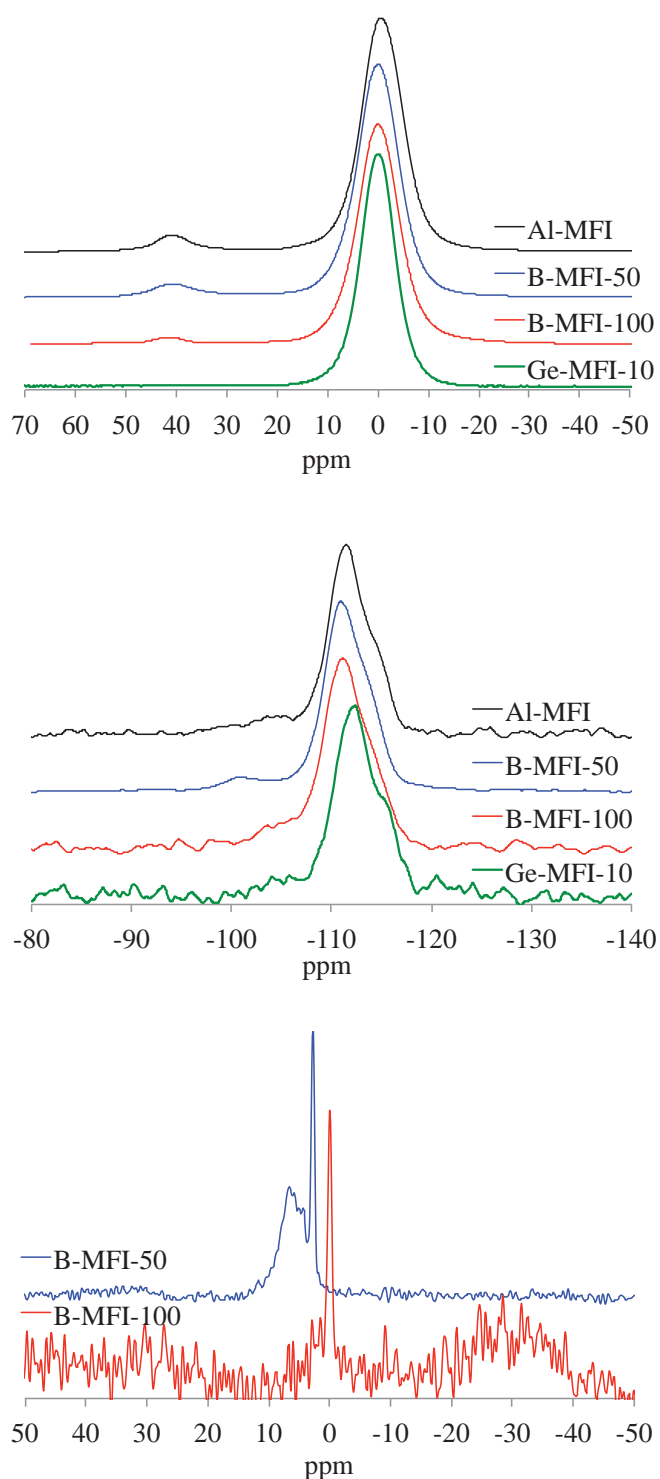


Figure VI-2: NMR spectra of ²⁷Al (top), ²⁹Si (middle) and ¹¹B (bottom) obtained on crushed fibres.

Considering the ¹¹B spectra, a sharp and symmetric peak can be observed at about 0-2 ppm ascribed to Si-O-B framework arrangements [2], differing slightly from the value of -4 ppm measured on the corresponding powder. A broad band can also be observed for the B-MFI-50 sample at higher chemical displacements, including a doublet that can be assigned to the formation of trigonal boron species upon partial hydration [2,3]. The latter band should vanish when the B-MFI sample is completely hydrated or in the presence of a Lewis base due to a reversible and fast transformation of trigonal to tetrahedral boron (BO₃ ⇌ BO₄). Finally, the absence of a broad peak at ca. 15 ppm suggests the absence of extra-framework boron ascribed to amorphous boron oxides grown in MFI channels [1].

Figure VI-3 shows the FTIR spectra obtained in the lattice vibration region (400-1600 cm⁻¹) on the different powders and on a crushed Al-MFI-alumina hollow fibre. In all cases, well-defined bands can be observed centred at 450, 550, 800, 1100 and 1220 cm⁻¹ typical of a pentasil zeolite framework. The bands centred at 450 and 800 cm⁻¹ can be assigned, respectively, to tetrahedral T-O-T (Si-O-Si, Si-O-Al and Si-O-Me) out-of-plane deformation and symmetric stretching modes, whereas the two bands centred at 1150 and 1220 cm⁻¹ can be attributed to tetrahedral T-O-T asymmetric stretching vibrations [4,5].

The results plotted in Figure VI-3 suggest the absence of framework boron occupying trigonal positions and extra-framework boron in the MFI channels. The presence of trigonal boron is typically manifested in the apparition of two characteristic bands in the FTIR spectra at about 1380 and 920 cm⁻¹ corresponding to asymmetric and symmetric vibrations modes of the B-O-Si group where boron is trigonally coordinated [6,7]. These bands vanish when the samples are completely hydrated or in the presence of a Lewis base due to a reversible and fast transformation of trigonal to tetrahedral boron (BO₃ ⇌ BO₄). In our case, the absence of these bands in the spectra plotted in Figure VI-3 after calcination can be attributed to the very low boron content of the samples (about 1 B atoms / uc), making difficult its detection by FTIR. Note that tetrahedral boron is also difficult to detect directly by FTIR due to the fact that the corresponding Si-O-B asymmetric stretching vibration band at about 1150 cm⁻¹ is masked by the stronger Si-O-Si band at 1100 cm⁻¹ [8,9].

The presence of Ge atoms in framework positions induces small changes in T-O distances and T-O-T angles, thereby introducing more disorder in the structure. The fine structure of the band centred at 560 cm⁻¹, which is assigned to double five rings in the MFI framework, appears to be reduced upon Ge incorporation for the highly Ge-loaded samples (i.e. Ge-MFI-10 and Ge-MFI-1) [10,11]. Moreover, upon Ge incorporation, the wide band centred at 1150 cm⁻¹ in the Al-MFI sample shows a marked contraction and a slight displacement to lower wavelength numbers (about 1100 cm⁻¹ for the Ge-MFI-1 sample). At the same time, the band centred at 800 cm⁻¹ also shows a progressive reduction with the Ge loading with the formation of a shoulder at 807 cm⁻¹. These observations suggest an average reduction of T-O-T angles due to Ge incorporation, matching the general conclusions

provided by Kosslick et al. [10]. In agreement with the FTIR study reported by van der Water et al. [12] on Ge-ZSM-5 zeolites, our spectra show a detectable reduction of the intensity of the small bands centred at 580 and 630 cm⁻¹ for highly Ge-loaded samples (i.e. Ge-MFI-10 and Ge-MFI-1) due to a reduction of symmetry of the MFI framework.

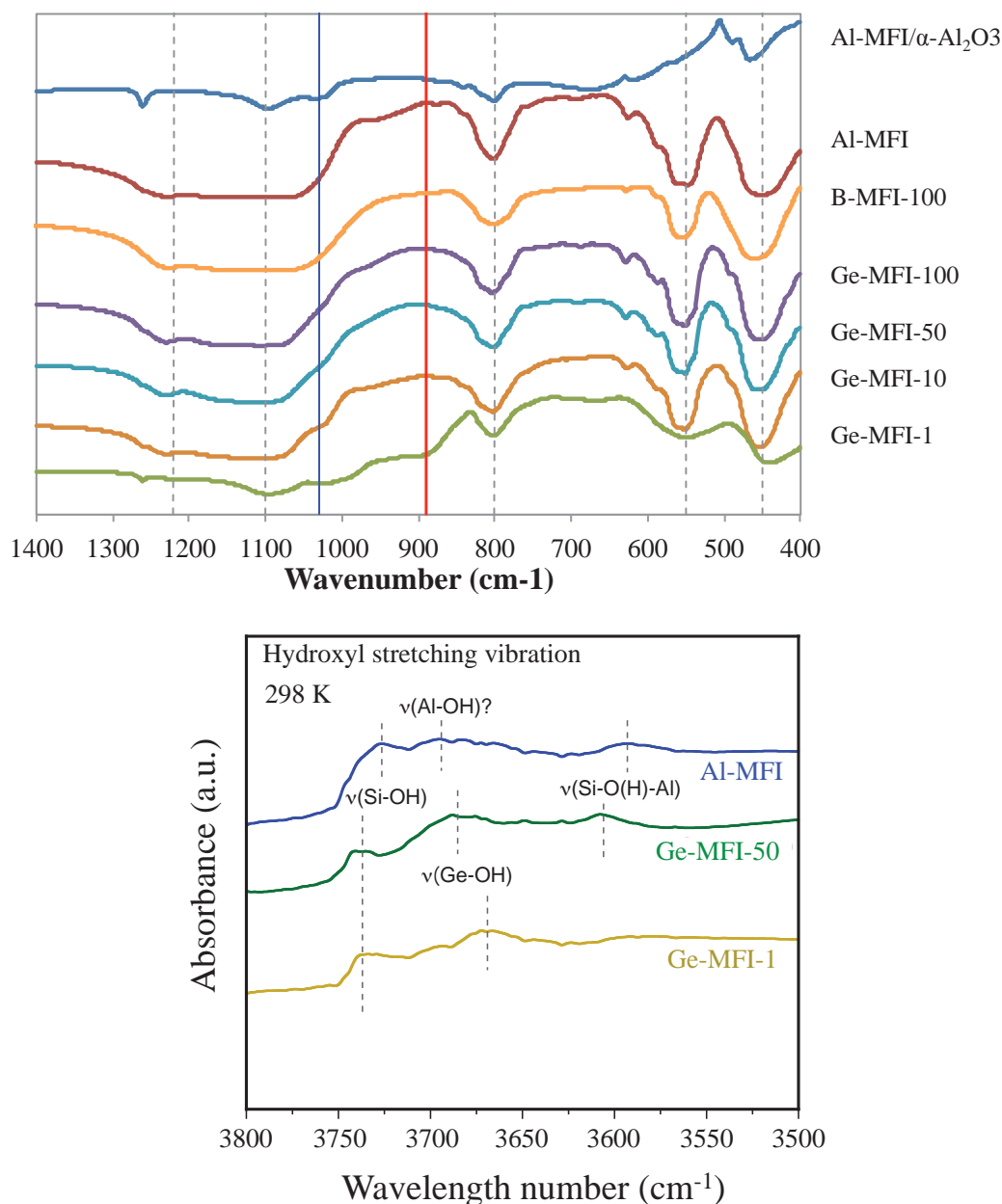


Figure VI-3 : FTIR spectra (on top) and DRIFT (on bottom) spectra of Al-MFI-alumina, Al-MFI and Ge-MFI zeolite powders, respectively, in the lattice and stretching vibration regions. The dashed lines on top indicate characteristic vibrations of the pentasil structure, while the straight lines refer to new bands and shoulders belonging to Si-O-Ge arrangements (blue) and ex-framework crystalline GeO₂ (red).

Upon Ge incorporation, a new band (or shoulder) appears at about 1030 cm⁻¹ (straight blue line in Figure VI-3), which is attributed to T-O-T stretching vibrations of Si-O-Ge

groups in the MFI framework, whose intensity increases with the Ge loading [10,12]. A new band can also be identified at about 890 cm⁻¹, which is especially intense for the Ge-MFI-1 sample. This band can be assigned to the asymmetric stretching vibration of Ge-O-Ge bridges belonging to tetrahedral GeO₂ [10], suggesting the presence of extra-framework Ge ions in the MFI structure. Moreover, the lack of a peak centred at 720 cm⁻¹ in the FTIR spectra suggests the absence of octahedrally coordinated extra-framework GeO₆.

The DRIFT spectra of the Al-MFI, Ge-MFI-50 and Ge-MFI-1 samples obtained in the hydroxyl stretching vibration region (3500-3900 cm⁻¹) shows the presence of a first broad band at about 3600 cm⁻¹ for the former samples, which is attributed to bridged hydroxyl groups (Si-O(H)-Al or Si-O(H)-Ge). The band is however slightly displaced to lower values for the former sample, suggesting a higher acid behaviour. A second band can also be distinguished for the Ge-modified samples in the range 3670-3700 cm⁻¹, which is attributed to the vibration of terminal Ge-OH groups [12]. The former sample also presents a broad band in this region, which might be ascribed to terminal ex-framework Al-OH groups formed upon breaking of bridged hydroxyls [13]. Finally, a third band appears for the three samples at about 3720-3740 cm⁻¹, which can be assigned to terminal Si-OH groups. This band is slightly displaced to lower values for the Al-MFI sample, suggesting a stronger acid behaviour.

VI.2.2. Textural properties of (Ge)-MFI powders and crushed Al-MFI hollow fibre

Figure VI-4 plots the N₂ adsorption/desorption isotherms at 77.4 K on the different Ge-MFI powders and crushed Al-MFI hollow fibre. Except for the Ge-MFI-1 sample, the different Ge-MFI powders show a type IV adsorption behaviour characterized by pronounced step at low pressures (adsorption begins at P/P₀ ~10⁻⁷) and a step starting at P/P₀>0.9 lacking of hysteresis, most likely due to capillary condensation in large mesopores and/or macropores defined by interparticle voids. Furthermore, the Ge-MFI-50 sample shows an additional step in the relative pressure range 0.2-0.3 with a slight hysteresis loop. This step appearing at pressures <0.4 (the admitted lower limit for mesoporosity using N₂ adsorption at 77.4 K), it can be linked to a fluid-to-crystalline phase transition of N₂ in supermicropores [13,14].

Table VI-4 collects the textural properties of the different Ge-MFI powders. In general terms, the incorporation of Ge within the MFI framework does not alter to a great extent the BET specific surface and micropore volume except for sample Ge-MFI-1, showing a ca. 25% reduction compared to the parent Al-MFI sample. This latter sample shows a Type I adsorption pattern with a lack of broad step at high pressures due to the formation of much larger particles involving in its turn the formation of extremely large intercrystalline macroporous cavities discouraging capillary condensation of N₂.

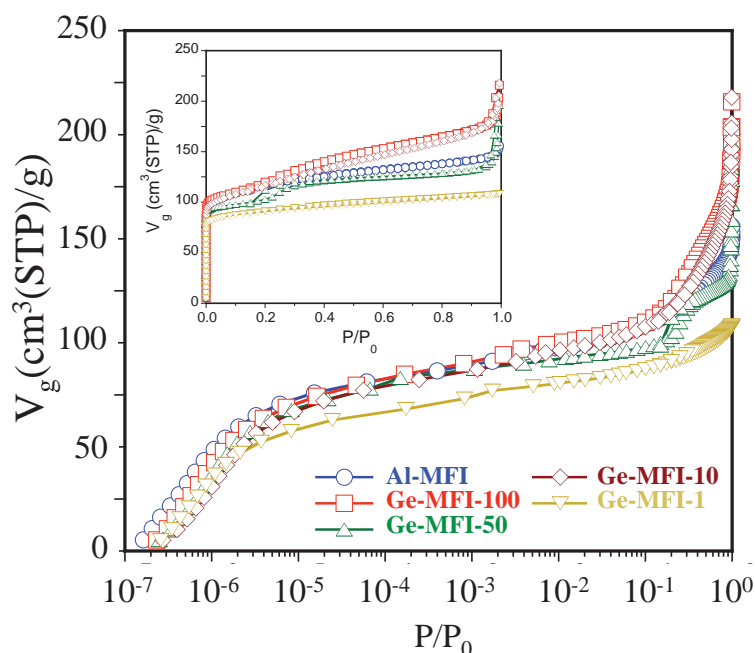


Figure VI-4 : Highly resolved N_2 adsorption/desorption isotherms at 77.4 K on the different MFI powders.

Table VI-4 : textural properties of the different Ge-MFI powders collected from the bottom of the autoclave

Sample	S_{BET} (m^2/g)	$V_{0.99}$ (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)
Al-MFI	428	0.235	0.159
Ge-MFI-100	435	0.305	0.165
Ge-MFI-50	399	0.258	0.151
Ge-MFI-10	425	0.307	0.159
Ge-MFI-1	349	0.167	0.132

VI.2.3. Crystals and Surface morphology of Me-MFI-alumina membranes

Figure VI-5 shows some representative SEM micrographs of the synthesized Al-MFI, B-MFI and Ge-MFI membranes. The crystal size seems to be unaffected upon heteroatoms incorporation, except for sample Ge-MFI-1, reaching a value higher than $20 \mu m$ (not shown). This observation suggests in this latter case a strong promotion of the nucleation and crystallization kinetics. It is noteworthy that for this membrane was not impermeable to N_2 before calcination, as is the case encountered for the other membrane materials. This lack of layer intergrowth might be explained by a rapid crystal growth on top of the support before interruption, impelling nutrient diffusion to the support porosity and avoiding in its turn an efficient pore plugging.

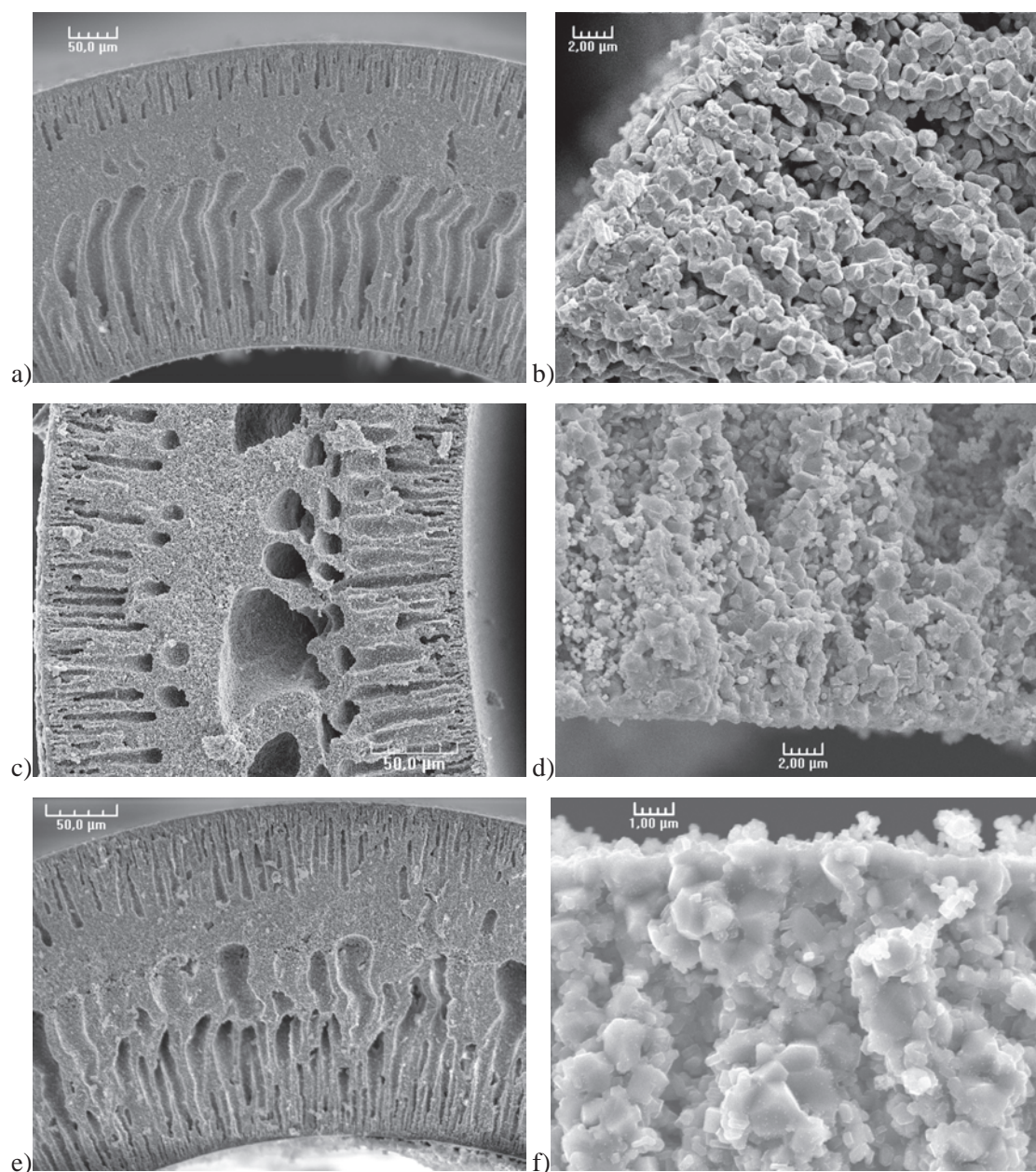


Figure VI-5 : SEM micrographs of hollow fibre membranes for Al-MFI (a and b), B-MFI-50 (c and d) and Ge-MFI-10 (e and f) : transversal cut (a, c and e) inner edge detail (b, d and f).

VI.2.4. Incorporation of germanium inside the MFI structure

From XRD results plotted in Figure VI-6, we can observe the formation of a pure MFI phase without any transition with synthesis time. However, the elemental analyses reveal only partial incorporation of germanium in the sample regardless of the precursor used as depicted in the Figure VI-7. From this graph it seems that germanium incorporates inside the structure at the end of the synthesis excepted for GeO₂ sample with Si/Ge ratio greater than 50. This might be explained by the easier incorporation of Si compared to germanium especially due to its higher concentration in the precursor solution. We suggest that, after depletion of Si due to crystallisation, the Ge concentration increases and then becomes high enough to incorporate

the structure. However, the degree of concentration required depends on the nature of the precursor used. Indeed, the Ge is more readily incorporated from its germanate form than from its oxide form and thus even with total dissolution as depicted by Table VI-2.

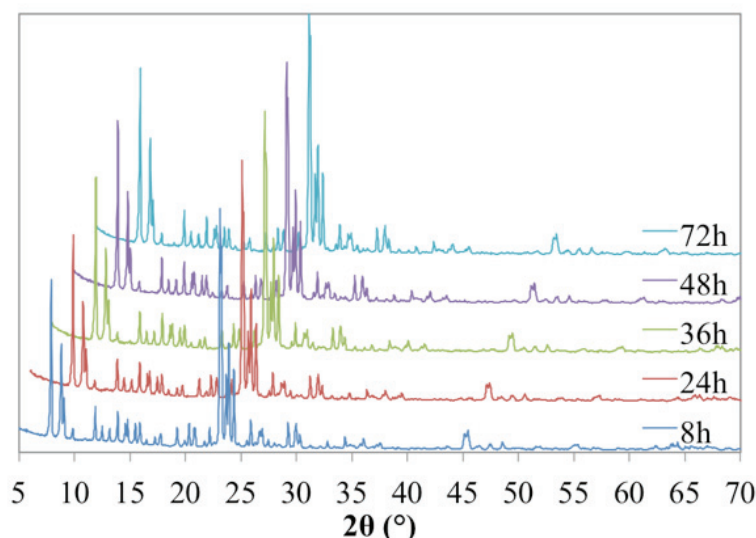


Figure VI-6 : XRD pattern obtained on Ge-MFI-123 (Ge(C₂H₅O)₄) powder.

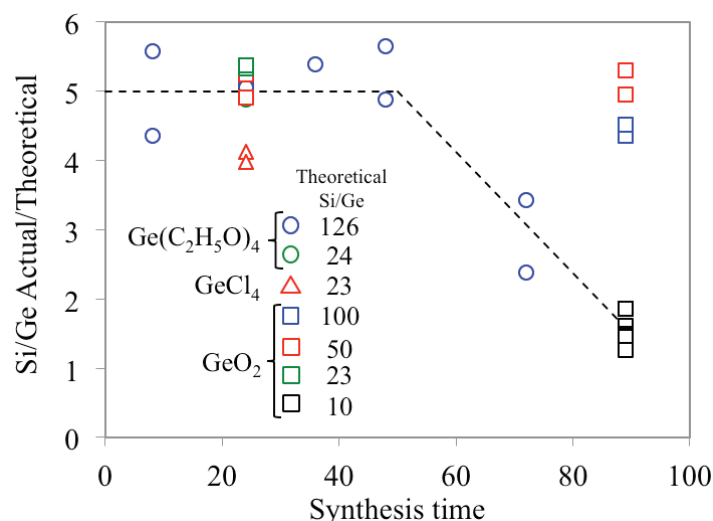


Figure VI-7 : Ratio between theoretical and actual Si/Ge ratio. The numbers represent the theoretical Si/Ge ratio for each precursor used. The dashed line is the suggested pattern of incorporation.

VI.3. Hydrodynamic characterizations

VI.3.1. Pure CO₂ permeation

Figure VI-8 plots the evolution of the pure CO₂ and N₂ permeance as a function of temperature obtained on nanocomposite hollow fibres. As expected for nanocomposite membranes, the permeance is strictly decreasing when temperature increases and no increase is observed at temperature above 600 K.

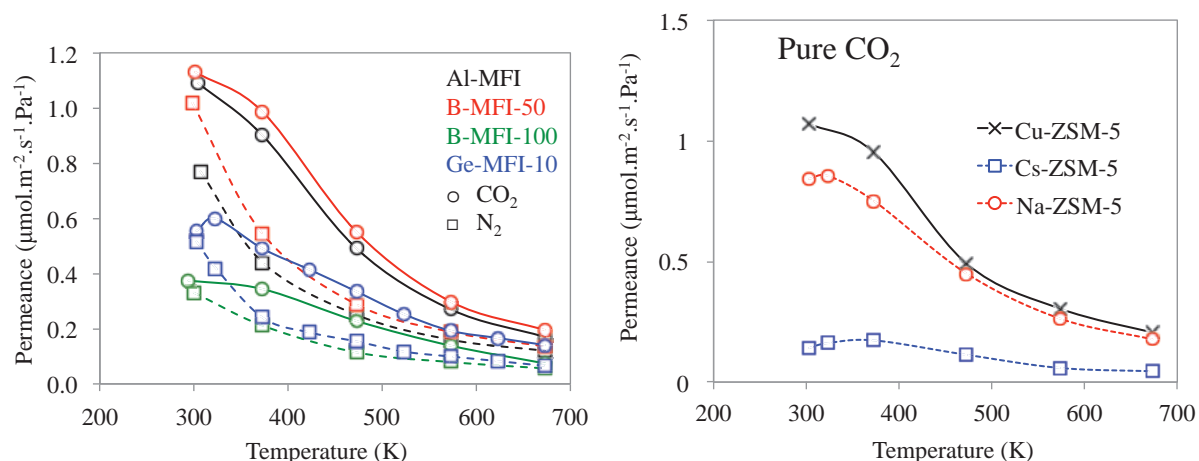


Figure VI-8 : Evolution of the pure CO₂ and N₂ permeance as a function of temperature for the different hollow fibre samples (left : isomorphously substituted; right : cation exchanged). Conditions: P_R = 200kPa, P_P = 150kPa

This monotonic trend can be explained by an adsorption-diffusion controlled permeation mechanism without noticeable effect of activated diffusion at high temperature. The higher permeances observed for the B-MFI-50 compared to the B-MFI-100 can be ascribed to a smaller equivalent thickness of the MFI membrane due to slower crystallization kinetics. This will be discussed deeper in chapter VII.

However, the lower permeance observed for the Cs-ZSM-5 cannot be ascribed to a larger equivalent thickness. As depicted in Figure VI-11, the permeance is noticeably decreased with the cation exchange despite a permeance higher than 1 μmol.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹ for the parent membrane. We attribute this fall to the relatively large size of the caesium cation compared to the initial proton. Furthermore the permeance is not decreasing significantly for the Na exchanged membrane probably due to the smaller cation radius.

VI.3.2. CO₂/N₂ mixture separation

Figure VI-9 plots the evolution of the permeance of CO₂ and N₂ and the separation factor as a function of temperature for a CO₂/N₂ equimolar mixture obtained on the Al-MFI, B-MFI-50 and B-MFI-100 hollow fibre samples. The CO₂ permeance for a binary mixture is only slightly decreased when the N₂ permeance is strongly affected by the presence of CO₂ in the feed. Once again, this reflects the selective adsorption-diffusion mechanism that governs the permeation.

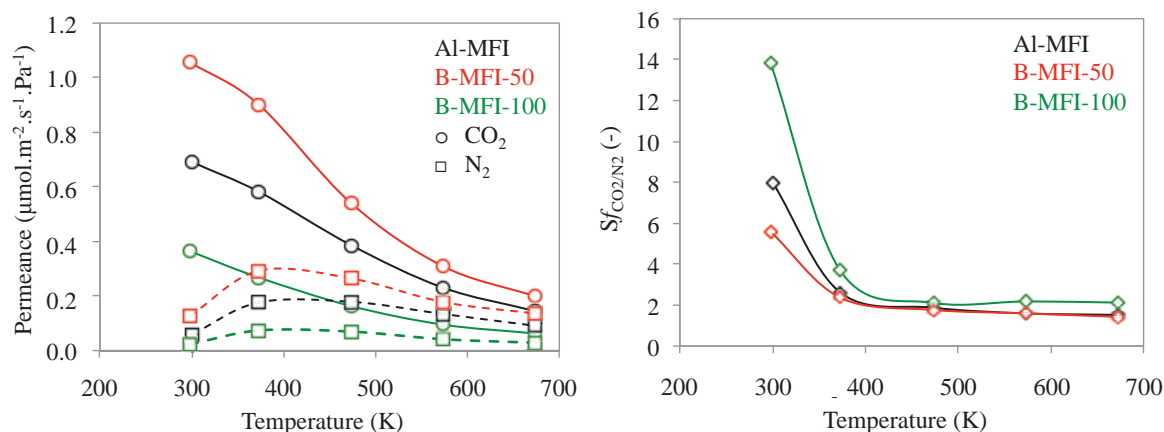


Figure VI-9 : Evolution of the permeance (left) and separation factor (right) for the different boron containing hollow fibre membranes as a function of temperature for a CO_2/N_2 equimolar mixture. Experimental conditions: feed flow rate, 500 NmL/min; sweep flow rate, 80 NmL/min; feed pressure, 200 kPa; permeate pressure, 150 kPa.

Considering the evolution of the separation factor with the CO_2 content in the feed (Figure VI-10), it is noticeable that boron-containing samples are much more affected by this variable. Indeed, the separation factor reaches a value of 14 for an equimolar mixture and drops to a value of about 3 for a CO_2 content of 10%. All the other samples follow a linear trend especially the germanium containing one for which the separation factor is almost non-affected by the CO_2 content in the feed.

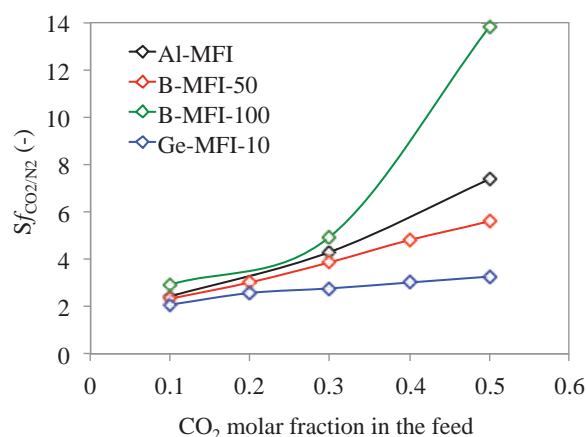


Figure VI-10 : Evolution of the CO_2/N_2 (air) separation factor as a function of the feed CO_2 molar fraction for the isomorphously substituted membranes. Experimental conditions: temperature, 295 K; feed flow rate, 500 NmL/min; sweep flow rate, 80 NmL/min; feed pressure, 200 kPa; permeate pressure, 150 kPa.

For the Cs exchanged membrane, the separation factor is not affected by the CO_2 content in the feed above 20% and reach the value of 8.4. The separation factor is slightly decreased to 6.1 for a mixture with only 10% of CO_2 . The exchange of H by Na does not have any influence on the separation factor but decrease the CO_2 permeance significantly. For the Cu-ZSM-5 membrane, the exchange has a positive impact on the permeance (increase) but a negative impact on the separation factor (decrease). This might be attributed to the high

density of Π electrons in the Cu cation that favor the adsorption of molecules with Π bonds (N₂) by electrons density donation from the cations to the anti-bonding molecular orbitals.

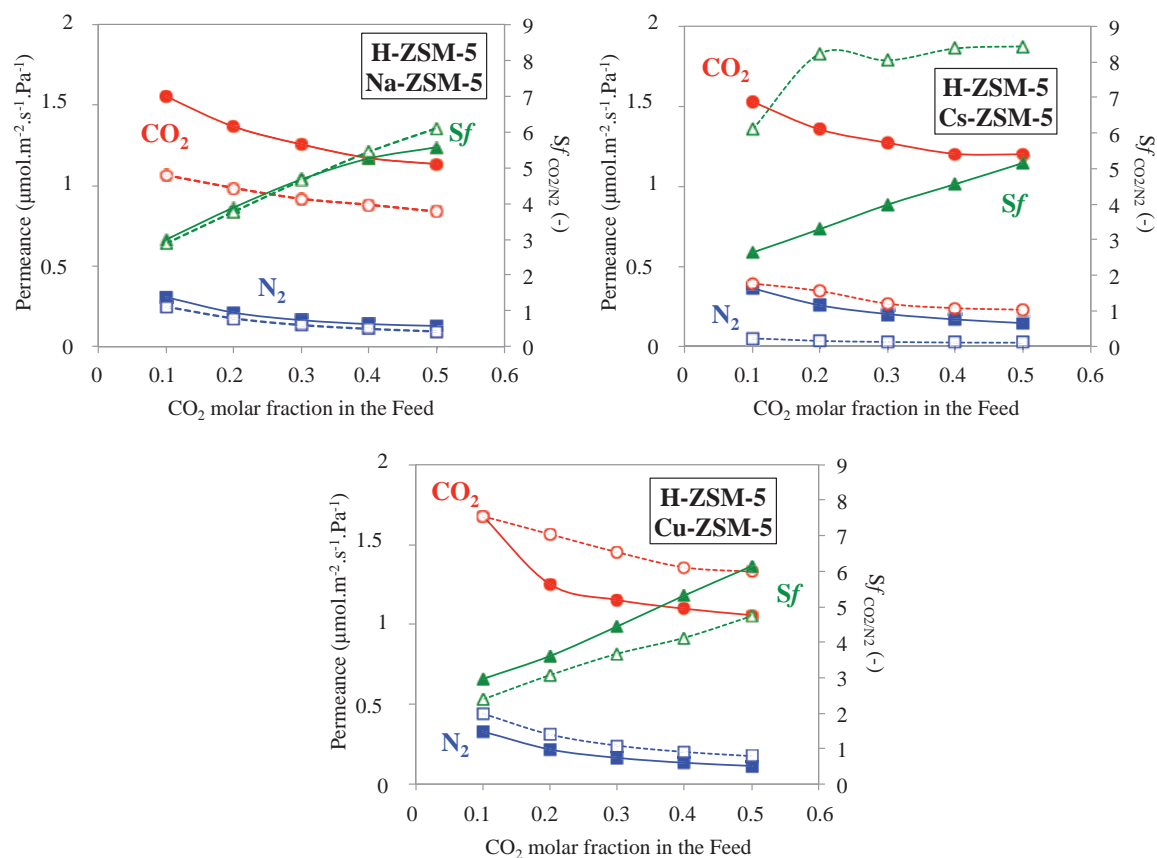


Figure VI-11 : Evolution of the CO₂/N₂ separation factor as a function of the feed CO₂ molar fraction for the cation exchanged membranes. Plain lines are for the parent membranes (H-ZSM-5) and dashed lines are for cation exchanged membranes. Experimental conditions: temperature, 295 K; feed flow rate, 500 NmL/min; sweep flow rate, 80 NmL/min; feed pressure, 200 kPa; permeate pressure, 150 kPa.

Figure VI-12 plots the evolution of the mixture CO₂/air permeation and separation performance as a function of temperature of the different Ge-MFI-alumina tubular membranes prepared in this study. The data corresponding to membrane Ge-MFI-1 have been omitted, since this membrane showed no CO₂ selectivity due to a high density of large intercrystalline defects. For the sake of comparison, Figure VI-12 also plots the mixture CO₂/air permeation and separation performance of a bare Al-MFI tubular membrane. In all cases, the gas permeances decrease dramatically when the temperature increases, as expected for a permeation mechanism driven by selective adsorption-diffusion. Indeed, Figure VI-10 shows a positive effect of the CO₂ concentration in the feed on the membrane selectivity. The Ge-MFI-100 and Ge-MFI-50 membranes show a practically identical permeation behaviour matching that observed for a bare Al-MFI membrane, offering near-room CO₂ permeances higher than 0.4 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$. This body of observations suggest a similar CO₂ and air diffusion pattern within the MFI framework, as well as a similar MFI effective thickness for these materials. In contrast, membrane Ge-MFI-10 presents much higher CO₂ and air

permeances, the former approaching the level of 1.0 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ at near-room temperature. We attribute the higher gas permeances offered by this material to a comparably narrower MFI effective thickness (see chapter VII for further details).

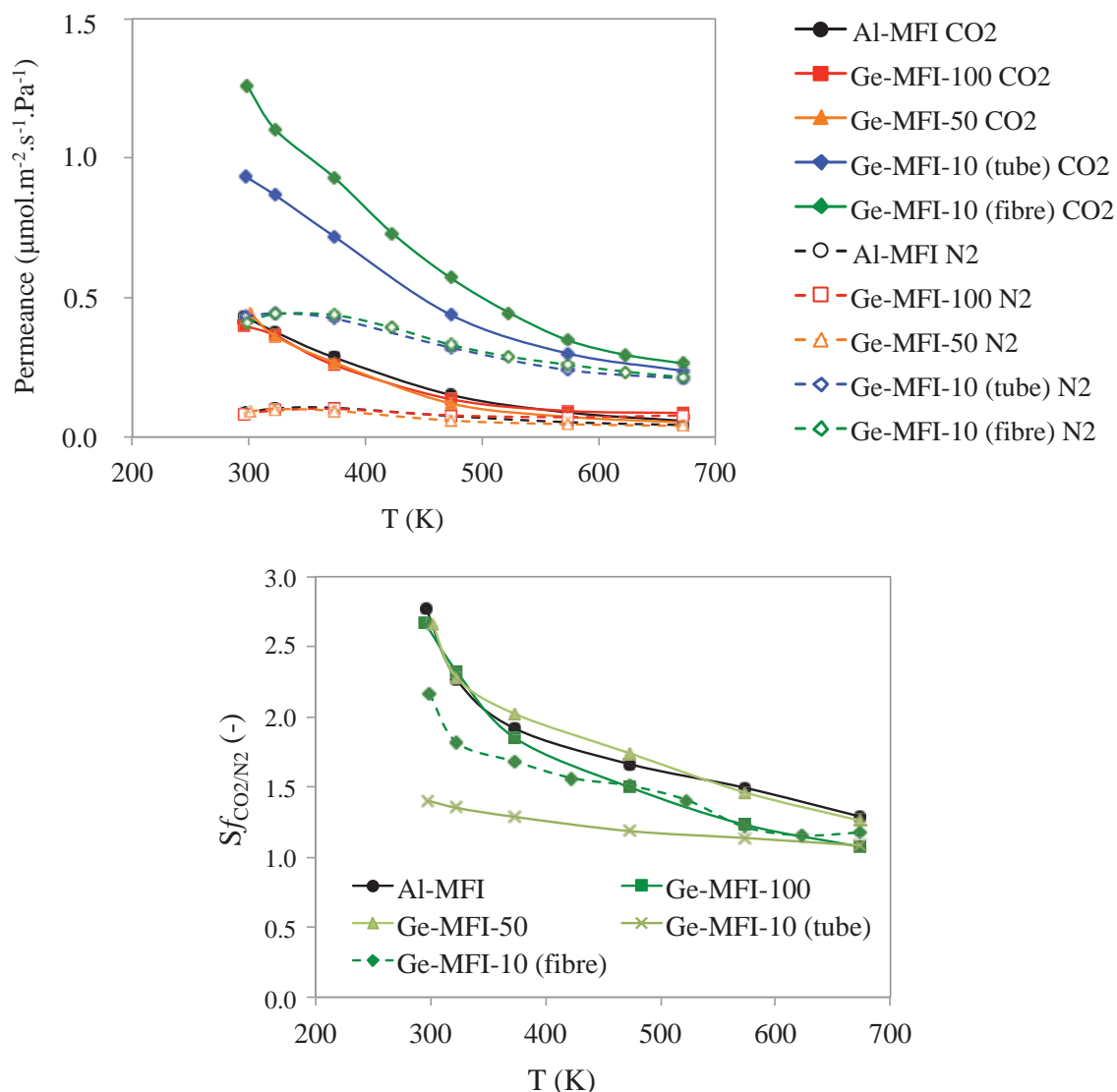


Figure VI-12 : Evolution of the CO₂ and N₂ permeances and CO₂/N₂ separation factor as a function of the temperature for the Ge-MFI membranes. Experimental conditions: feed composition 10 CO₂ : 90 N₂; feed flow rate, 500 NmL/min; sweep flow rate, 80 NmL/min; feed pressure, 200 kPa; permeate pressure, 150 kPa.

Similarly to the B-MFI samples, the separation performance of the different Ge-modified membranes decreases drastically when the temperature increases (see Figure VI-8 & VI-12), the maximum CO₂/Air separation factors being obtained at near-room temperature (about 2.7 for 10% CO₂ mixtures). While the Al-MFI, Ge-MFI-100 and Ge-MFI-50 show comparable separation trends, membranes Ge-MFI-10 show markedly lower CO₂/N₂ separation factors. The CO₂/N₂ separation factors increase however with the CO₂

concentration in the feed (see Figure VI-10) due to a higher CO₂ adsorption capacity in the MFI framework.

The differences between the permeation and separation behaviour of the different membranes will be further discussed in chapter VII especially in terms of adsorption and activation energy for CO₂ and N₂ surface diffusion.

The behaviour of the separation performances with temperature for the cation-exchanged membranes is comparable to the B- and Ge-MFI membranes and are strongly affected by the temperature (Figure VI-13).

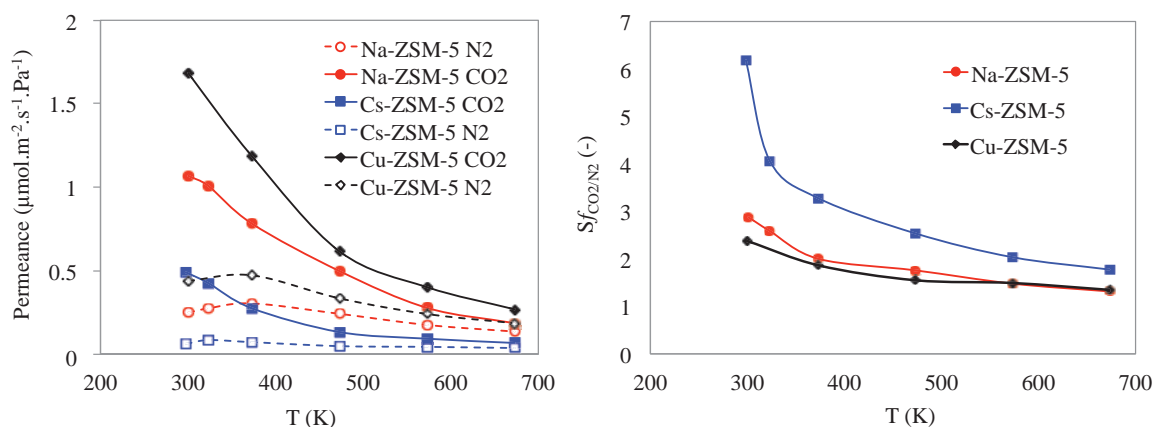


Figure VI-13 : Evolution of the CO₂ and N₂ permeances and CO₂/N₂ separation factor as a function of the temperature for the Ge-MFI membranes. Experimental conditions: feed composition 10 CO₂ : 90 N₂; feed flow rate, 500 mL(STP)/min; sweep flow rate, 80 mL(STP)/min; feed pressure, 200 kPa; permeate pressure, 150 kPa.

Finally, if the sodium and copper does not really affect the separation performances, the cesium increase the separation factor up to a factor 3 in comparison to the classical Al-MFI membranes. However, this increase is followed by a significant decrease in CO₂ permeation mitigating the performances of this membrane.

VI.4. Conclusions

In this study, we have prepared substituted MFI-alumina membranes with nanocomposite architecture and different degree of B and Ge framework substitution for CO₂/N₂ separation. The membranes show CO₂/N₂ separation factors up to 14 for the B-MFI-100 samples for equimolar feed mixtures at 303 K and 202 kPa.

The effect of proton exchange by caesium is positive regarding the separation factor but it lowers the CO₂ permeation by 3 folds. The sodium and copper does not really improve the separation performances and even lower them for the copper due to a higher affinity with N₂.

To explore in detail the reason of such differences in the separation we will, in the next chapter, investigate the thermodynamic and kinetic parameters governing respectively the adsorption and diffusion in the CO₂/N₂ separation.

References

- [1] S.A. Axont, J. Klinowski, Solid-state NMR studies of zeolite [Si,B]-ZSM-5 synthesized by the "fluoride meth-od", *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 1929-1932.
- [2] K.E.M.G.J. Scholle, W.S. Veeman, The influence of hydration on the coordination state of boron in H-Boralite studied by ¹¹B magic angle spinning n.m.r., *Zeolites* 5 (1985) 118-122.
- [3] K.P. Peil, L.G. Galya, G. Marcelin, Acid and catalytic properties of nonstoichiometric aluminum boralites, *J. Catal.* 115 (1989) 441-451.
- [4] A. Miecznikowski, J. Hanuza, Infrared and Raman studies of ZSM-5 and silicalite-1 at room, liquid nitrogen and helium temperatures, *Zeolites* 7 (1987) 249-254.
- [5] H. Asaoka, Borosilicate synthesis in non-aqueous solvent and its activity for n-icosane cracking, *J. Mol. Catal.* 68 (1991) 301-311.
- [6] M.B. Sayed, A. Auroux, J.C. Védrine, *J. Catal.* 116 (1989) 1-10.
- [7] G. Coudurier, A. Auroux, J.C. Védrine, R.D. Farlee, L. Abrahams, R.D. Shannon, *J. Catal.* 108 (1987) 1-11.
- [8] A. Coudurier, J.C. Védrine, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 1389-1396.
- [9] A. Cichocki, J. Dakta, A. Olech, Z. Piwowska, M. Michalik, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 86 (1990) 753-756.
- [10] H. Kosslick, V.A. Tuan, R. Fricke, Ch. Peuker, W. Pilz, W. Storek, Synthesis and Characterization of Ge-ZSM-5 Zeolites, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 5678-5684.
- [11] C.S. Blackwell, Investigation of zeolite frameworks by vibration properties. 2. The double-six-ring in group 4 zeolites, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 3257-3261.
- [12] L.G.A. van de Water, J.C. van der Waal, J.C. Jansen, M. Cadoni, L. Marchese, T. Maschmeyer, Ge-ZSM-5: the simultaneous in-corporation of Ge and Al into ZSM-5 using a parallel synthesis approach, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 10423-10430.
- [13] U. Mueller, K.K. Unger, in: K.K. Unger, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, H. Kral (Eds.), *Characterization of Porous Solids III, Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 39, Elsevier, Amsterdam, 1994, pp. 101-188.
- [14] P.L. Llewellyn, Y. Grillet, F. Schüth, H. Reichert, K.K. Unger, *Micropor. Mater.* 3 (1994) 345.

Chapitre VII. Description des mécanismes d'adsorption-diffusion dans la séparation CO₂/N₂ sur membranes nanocomposites MFI/alumine

Sommaire

VII.1. Introduction.....	119
VII.2. Theory.....	119
VII.2.1. Single component adsorption isotherms.....	119
VII.2.1. Diffusion from dynamic adsorption experiment	121
VII.2.2. Generalized Maxwell-Stefan (GMS) equations for micropore diffusion.....	122
VII.2.3. Diffusion from pure CO ₂ and N ₂ permeation.....	122
VII.2.4. Binary CO ₂ and N ₂ permeation	124
VII.2.5. Contribution of the support.....	126
VII.2.6. Calculation details for pure CO ₂ and N ₂ flux fitting.....	127
VII.3. Results.....	127
VII.3.1. Adsorption isotherms.....	127
VII.3.1. CO ₂ diffusion	129
VII.3.2. Pure CO ₂ and N ₂ permeation	132
VII.3.3. Mixture CO ₂ and N ₂ permeation	133
VII.4. Discussion.....	134
VII.4.1. Permeation model	134
VII.4.2. Entropy effects on CO ₂ permeation.....	136
VII.5. Conclusions	136
Glossary	137
References	138

VII.1. Introduction

This work reports a detailed study of CO₂ and N₂ adsorption and diffusion pathways on MFI-alumina hollow fibres and their role on both pure and mixture CO₂/N₂ permeation. A comprehensive modelling screening has been performed to select the most suitable model to describe CO₂ and N₂ adsorption and pure permeation in the (B)-MFI-alumina hollow fibres and Ge-MFI tubular membranes. The classical Ideal Adsorption Solution Theory (IAST) has been implemented to different permeation models to account for binary CO₂/N₂ permeation within the fibres.

The promising perspectives of membrane materials for CO₂ capture applications in both stationary and mobile sources make it imperative the development of suitable models to describe CO₂ and N₂ mixture permeation. Moreover, taking into account that the permeation and separation properties of zeolite membranes are strongly influenced by the intrinsic adsorption and surface diffusion characteristics of the zeolite material, it seems necessary to model CO₂ and N₂ isotherms and surface diffusion coefficients on the membrane materials and further transpose this information to the permeation models. As a matter of fact, as has been recently pointed out by Krishna & van Baten [1] in a recent study, zeolite membranes can be discriminated in view of CO₂ separations from an *in silico* analysis of the relative CO₂ adsorption and diffusion selectivities of the material. On the guidance of a recent study recently published by Lito et al. [2], we have screened different adsorption models to account for CO₂ and N₂ adsorption in MFI-alumina samples. The statistically valuable models have been further used to measure surface diffusivities, as well as CO₂ and N₂ mixture permeation in membranes using the Maxwell-Stefan (MS) formalism combined with the Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST).

VII.2. Theory

VII.2.1. Single component adsorption isotherms

In the most general situation, the Generalized Langmuir isotherm (GL) is usually used to account for gas adsorption in energetically heterogeneous surfaces, where the molar loading, $q(p)$, can be obtained by solving the General Integral Equation of Adsorption [3] through the use of the Langmuir equation for local molar loading, q_L

$$q(p) = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} q_L(p, E) \chi(E) \delta E \quad \text{Eq. VII-1}$$

where p is the pressure, $\chi(E)$ is the distribution function of adsorption energy, taking values from a minimum to a maximum energy, i.e. $E_{\min} \leq E \leq E_{\max}$. The GL equation is expressed as follows

$$\theta = \frac{q}{q_M} = \left(\frac{y}{1+y} \right)^m \quad \text{Eq. VII-2}$$

$$\text{with } y = (KP)^n = (K_\infty P)^n \exp\left(-n \frac{\Delta H^\circ}{RT}\right) \quad \text{Eq. VII-3}$$

where q_M is the molar saturation loading, K is the adsorption constant, K_∞ is a pre-exponential factor collecting the adsorption entropy, ΔH° is the adsorption enthalpy and $\theta=q/q_M$ is the fractional occupancy.

The GL isotherm provides a number of adsorption isotherms accounting for different degree of energy heterogeneity (either ascribed to lattice defects or to the chemical nature of the zeolite) depending on the relative values of parameters m and n . As shown in Table VII-1, the GL isotherm tends to the single-site Langmuir (L) isotherm for $\beta=\delta=1$, the generalized Freundlich (GF) isotherm for $0 \leq m \leq 1$ and $n=1$, the Sips isotherm for $m=1$ and $n>1$, and the Tóth (T) isotherm for $m=1$ and $0 < \delta \leq 1$.

Table VII-1 : Isotherms derived from the General Integral Equation of Adsorption as a function of the relative values for parameters m and n accounting for surface heterogeneity.

<i>Isotherm model</i>	<i>m [-]</i>	<i>n [-]</i>	<i>Equation</i>	
Single-site Langmuir (SL)	$m=1$	$n=1$	$\theta_i = \frac{K_i P_i}{1 + K_i P_i}$	Eq. VII-4
Generalized Langmuir (GL)	$m \geq 1$	$0 \leq n \leq 1$	$\theta_i = \left[\frac{(K_i P_i)^n}{1 + (K_i P_i)^n} \right]^{m/n}$	Eq. VII-5
Generalized Freundlich (GF)	$0 \leq m \leq 1$	$n=1$	$\theta_i = \left(\frac{K_i P_i}{1 + K_i P_i} \right)^{1/m}$	Eq. VII-6
Sips	$m=1$	$n \geq 1$	$\theta_i = \frac{(K_i P_i)^n}{1 + (K_i P_i)^n}$	Eq. VII-7
Tóth	$m=1$	$0 \leq n \leq 1$	$\theta_i = \frac{K_i P_i}{\left[1 + (K_i P_i)^n \right]^{1/n}}$	Eq. VII-8

The parameters in Eqs. VII-(6-10) were fitted to CO₂ adsorption data using a least-square non-linear optimization method based on the Levenberg-Marquardt algorithm by comparison of predicted and experimental pure adsorption data measured on crushed MFI-alumina hollow fibres. In the fitting process, the adsorption constants were expressed by a Van't Hoff-type equation

$$K_i(T) = K_i(T_M) \exp\left[-\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_M} \right)\right] \quad \text{Eq. VII-9}$$

where $T_M = 368$ K is the mean temperature of the series.

In the case of N₂ adsorption, the corresponding isotherms were fitted to the Henry's isotherm (linear) due to the low interaction between N₂ and the MFI material

$$q_{N_2} = q_{M,N_2} K_{N_2}(T) p_{N_2} = H_{N_2}(T) p_{N_2} \quad \text{Eq. VII-10}$$

where H_{N_2} is Henry's constant.

VII.2.1. Diffusion from dynamic adsorption experiment

The adsorption of a target species *i* can be described by a mass balance in spherical coordinates accounting for the evolution of pressure and mean loading with time. Spherical coordinates have been assumed for the zeolites particles within the crushed fibre powder. The following set of equation can be derived:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \mathcal{D}^s(\theta) f(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial r} \right] \quad \text{Eq. VII-11}$$

$$\bar{\theta}(t) = \frac{1}{R^3} \int_0^R \theta(r,t) r^2 dr \quad \text{Eq. VII-12}$$

$$\frac{V}{RT} \frac{\partial p}{\partial t} = -q_M W \frac{\partial \bar{\theta}(t)}{\partial t} \quad \text{Eq. VII-13}$$

where $f(\theta)$ is the Darken factor with the mathematical form depending on the isotherm model, and V and W are, respectively, the dead end volume and the weight loading. Eq. VII-11 is defined with the following set of boundary and initial conditions

Boundary conditions:

$$1) \forall t, r=0 \rightarrow \left. \frac{\partial \theta}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad \text{Eq. VII-14}$$

$$2) \forall t, r=R \rightarrow \theta = \theta_{eq}(p,T) \quad \text{Eq. VII-15}$$

Initial conditions (IC):

$$3) \forall r \neq R, t=0 \rightarrow \theta=0 \quad \text{Eq. VII-16}$$

$$r=R, t=0 \rightarrow \theta = \theta_{eq} = \theta_{eq}(p,T) \quad \text{Eq. VII-17}$$

In Eqs. VII-11 & VII-17, θ is the fractional occupancy at each particle radius and θ_{eq} is the equilibrium fractional occupancy given the temperature and partial pressure of each species *I* and computed using the set of model isotherms listed in Table VII-1.

Eqs. VII-11 & VII-12 were solved numerically through spatial and temporal discretization by the Crank-Nicholson method. The number of position intervals (1000) and time intervals (500) was chosen to avoid any dependence of the numerical solving procedure on the fitted MS diffusivities at zero coverage. In the fitting process, the MS surface diffusivities at zero coverage were expressed as a function of temperature using and Arrhenius-type equation

$$\mathcal{D}(0)(T) = \mathcal{D}(0)(T_M) \exp\left[-\frac{E^S}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_M}\right)\right] \quad \text{Eq. VII-18}$$

where $T_M = 368$ K is the mean temperature of the series.

VII.2.2. Generalized Maxwell-Stefan (GMS) equations for micropore diffusion

The GMS equations applied to surface diffusion in microporous materials relate the isothermal chemical potential gradient, $-\nabla_T \mu_i$, as the true driving force with the flux of each species i as follows

$$-\varepsilon \rho_p \frac{q_i}{RT} \nabla_T \mu_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^C \frac{(q_j N_i^S - q_i N_j^S)}{q_{M,j} \mathcal{D}_{ij}^S} + \frac{N_i^S}{\mathcal{D}_i^S} \quad i=1, \dots, C \quad \text{Eq. VII-19}$$

where \mathcal{D}_i is the MS surface diffusivity of species i and \mathcal{D}_{ij} is the counterexchange MS surface diffusivity between species i and j .

Eq. VII-19 constitutes the fundamental expression used in this study to describe mass transfer within zeolite membranes combined with a convenient isotherm model to relate sorbate loading with partial pressure for each species. We distinguish two different particular cases of Eq. VII-19 for modelling both pure and mixture gas permeation.

VII.2.3. Diffusion from pure CO₂ and N₂ permeation

In the case of pure gas permeation, Eq. VII-19 can be simplified to the following expression

$$N^S = -\varepsilon \rho_p \frac{q}{RT} \mathcal{D}^S(q) \nabla_T \mu \quad \text{Eq. VII-20}$$

Rewriting the surface potential as a function of pressure, Eq. VII-20 transforms into Eq. VII-21

$$N^S = -\varepsilon \rho_p \mathcal{D}^S(q) \frac{q}{p} \nabla_T p \quad \text{Eq. VII-21}$$

The resolution of Eq. VII-21 requires a suitable isotherm model relating the sorbate loading with pressure, as well as a convenient expression of the MS surface diffusivity as a function of the sorbate loading. The MS surface diffusivities are regarded here as a function of the sorbate loading using the general Darken-type expression

$$\mathcal{D}^S(q) = \mathcal{D}^S(0) f(q) \quad \text{Eq. VII-22}$$

where the following expressions for function $f(q)$ have been chosen to account for the classical weak and strong confinement scenarios

Weak confinement (WCF): $f(q) = 1$ Eq. VII-23

Strong confinement (SCF): $f(q) = \left(1 - \frac{q}{q_M}\right)$ Eq. VII-24

Introducing Eq. VII-22 into Eq. VII-21 and assuming that mass transfer only takes place along the z-direction perpendicular to the membrane surface, a series of expressions can be obtained for the permeation flux after integration. Table VII-2 collects the set of expressions obtained for SL, Sips and Tóth isotherm models for different confinement levels of the sorbate (Eqs. VII-29 to VII-34). The permeation equations derived from the Tóth isotherm include hypergeometric functions. A generalized hypergeometric function can be defined in the form of a hypergeometric series

$${}_2F_1[a, b, c, \lambda] = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{a_{(j)} b_{(j)}}{c_{(j)}} \frac{(-1)^j \lambda^j}{j!} = \sum_{n=0}^{\infty} \Phi_n \frac{(-1)^j x^j}{j!} \tag{Eq. VII-25}$$

where $\Phi_j = a_j b_j / c_j$ for $\forall j \geq 0$.

In a hypergeometric series, the ratio of successive Φ_j terms can be written as follows

$$\frac{\Phi_{j+1}}{\Phi_j} = \frac{a_{j+1} b_{j+1}}{c_{j+1}} \bigg/ \frac{a_j b_j}{c_j} = \frac{(a + j)(b + j)}{(c + j)} \text{ for } \forall j \geq 0 \tag{Eq. VII-26}$$

A hypergeometric series converges for $-1 < x < 1$ and $c > 0$, taking extreme values of 1 at $x \rightarrow 0$.

For the sake of clarity, let us take as example the formulation of a permeation equation based on the Tóth isotherm and a weak confinement scenario (Eq. VII-33 in Table VII-2). The hypergeometric function in this equation admits an analytical solution for $(K_i p_i)^n \leq 1$, since the condition $c = 1/n > 0$ is fulfilled for a convergent series. The series can be expressed as follows

$${}_2F_1\left[\frac{1}{n}; \frac{1}{n}; \frac{1}{n} + 1; (-Kp)^n\right] = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\prod_{k=0}^j \left(\frac{1}{n} + k\right)}{\left(j \frac{1}{n} + 1\right) j!} (-1)^{jn} (Kp_i)^{jn} \tag{Eq. VII-27}$$

The integral part of Eq. VII-21 can be then expressed as follows

$$\int \frac{\theta_i}{p_i} dp_i = (Kp) {}_2F_1\left[\frac{1}{n}; \frac{1}{n}; \frac{1}{n} + 1; (-Kp)^n\right] = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\prod_{k=0}^j \left(\frac{1}{n} + k\right)}{\left(j \frac{1}{n} + 1\right) j!} (-1)^{jn} (Kp_i)^{jn+1} \tag{Eq. VII-28}$$

Introducing Eq. VII-28 into Eq. VII-21 and developing the definite integral, an analytical expression accounting for CO₂ permeation within the membrane material can be obtained. Analogous expressions can be obtained for the Tóth isotherm under strong confinement and the GL and GF isotherms under both weak and strong confinement.

A limitation of the present treatment is ascribed to the restriction $(K_i p_i)^n \leq 1$. As a matter of fact, the maximum pressure matching this restriction is drastically reduced at lower temperatures, involving higher adsorption constants. In the case of the Tóth isotherm, this maximum pressure evolves from about 1900 kPa at 473 K to 47 kPa at 303 K, making difficult the fitting of Eqs. VII-33 - VII-34 to experimental CO₂ permeation data in the overall temperature range 303-473 K at sufficiently high feed pressures. Accordingly, the fittings to the Tóth-related permeation models have been performed numerically through discretization of the MS equation (Eq. VII-21).

Table VII-2 : Analytic expressions for pure CO₂ permeation fluxes within the MFI hollow fibres for the different isotherm models.

<i>Isotherm Model</i>	<i>Scenario</i>	<i>Equation</i>	
<i>SL (CO₂)</i>	WCF	$N_i^S = -\frac{\varepsilon \rho_S q_{M,i} \mathcal{D}_i^S(0)}{\tau \ell_{MFI}} \left[\ln(1 + K_i p_i) \right]_{p_{feed}}^{p_{perm}}$	Eq. VII-29
	SCF	$N_i^S = -\frac{\varepsilon \rho_S q_{M,i} \mathcal{D}_i^S(0) K_i}{\tau \ell_{MFI}} \left[-\frac{1}{1 + K_i p_i} \right]_{p_{feed}}^{p_{perm}}$	Eq. VII-30
<i>Sips (CO₂)</i>	WCF	$N_i^S = -\frac{\varepsilon \rho_S q_{M,i} \mathcal{D}_i^S(0)}{\tau \ell_{MFI}} \left[n \ln \left[1 + (K_i p_i)^{1/n} \right] \right]_{p_{feed}}^{p_{perm}}$	Eq. VII-31
	SCF	$N_i^S = -\frac{\varepsilon \rho_S q_{M,i} \mathcal{D}_i^S(0) K_i}{\tau \ell_{MFI}} \left[-\frac{1}{1 + (K_i p_i)^{1/n}} \right]_{p_{feed}}^{p_{perm}}$	Eq. VII-32
<i>Tóth (CO₂)</i>	WCF	$N_i^S = -\frac{\varepsilon \rho_S q_{M,i} \mathcal{D}_i^S(0)}{\tau \ell_{MFI}} \left\{ (K_i p_i) {}_2F_1 \left[\frac{1}{n}; \frac{1}{n}; \frac{1}{n} + 1; (-K_i p_i)^n \right] \right\}_{p_{feed}}^{p_{perm}}$	Eq. VII-33
	SCF	$N_i^S = -\frac{\varepsilon \rho_S q_{M,i} \mathcal{D}_i^S(0)}{\tau \ell_{MFI}} \left\{ (K_i p_i) {}_2F_1 \left[\frac{1}{n}; \frac{1}{n}; \frac{1}{n} + 1; (-K_i p_i)^n \right] - \frac{(K_i p_i)^2}{2} {}_2F_1 \left[\frac{1}{2n}; \frac{1}{2n}; \frac{1}{2n} + 1; (-K_i p_i)^n \right] \right\}_{p_{feed}}^{p_{perm}}$	Eq. VII-34
<i>Henry (N₂)</i>	WCF	$N_i^S = -\frac{\varepsilon \rho_S q_{M,i} \mathcal{D}_i^S(0) H_i}{\tau \ell_{MFI}} [p_i]_{p_{feed}}^{p_{perm}}$	Eq. VII-35

Nomenclature: SL, single-site Langmuir isotherm; GL, Generalized Langmuir isotherm; GF, Generalized Freundlich isotherm; WCF weak confinement; SCF strong confinement.

VII.2.4. Binary CO₂ and N₂ permeation

The permeation performance of CO₂/N₂ mixtures can be described by Eq. VII-19 taking the simplifying assumption of a fast exchange between CO₂ and N₂ in the pore intersections. As a matter of fact, for zeolite topologies with high connectivities, the counterexchange coefficients, \mathcal{D}_{ij}^S , are expected to be high (i.e. $\mathcal{D}_{ij}^S \rightarrow \infty$), implying a lack of correlation effects between the mobility of adsorbed CO₂ and N₂. In this situation, the first term on the right-hand in Eq. VII-19 vanishes and this equation transforms into a similar form of Eq. VII-20

$$N_i^S = -\varepsilon \rho_p \frac{q_i}{RT} \mathcal{D}_i^S(q^T) \nabla_T \mu_i \quad i=1,2 \quad \text{Eq. VII-36}$$

where CO₂ and N₂ have been denoted, respectively, as 1 and 2. The chemical potential gradients can be transformed into molar loading gradients introducing the thermodynamic factors, Γ_{ij}

$$\frac{q_i}{RT} \nabla \mu_i = \sum_{j=1}^N \Gamma_{ij} \frac{q_{i,M}}{q_{j,M}} \nabla q_j \quad i,j=1,2 \quad \text{Eq. VII-37}$$

$$\Gamma_{ij} \equiv q_i \left(\frac{q_{j,M}}{q_{i,M}} \right) \frac{\partial \ln(p_i)}{\partial q_j} \quad \text{Eq. VII-38}$$

Following the study of Krishna & Baur [4], Eq. VII-37 can be rewritten as a function of the partial pressure gradient of each species i as follows

$$\frac{q_i}{RT} \nabla \mu_i = \sum_{j=1}^N \frac{q_i}{p_i} \frac{\partial p_i}{\partial q_j} \nabla q_j = \frac{q_i}{p_i} \nabla p_i \quad i=1,2 \quad \text{Eq. VII-39}$$

Introducing Eq. VII-37 into Eq. VII-36, the permeation flux of each species i can be rewritten as a sole function of its partial pressure and loading in a similar manner as Eq. VII-21

$$N_i^S = -\rho_p \mathcal{D}_i^S(q^T) \frac{q_i}{p_i} \nabla p_i \quad i=1,2 \quad \text{Eq. VII-40}$$

where now the MS surface diffusivity is a function of the total loading, i.e. $q_T=q_1 + q_2$. For convenience, let us rewrite Eq. VII-40 in dimensionless form as follows

$$\alpha_i = - \frac{q_i}{q_{M,i}} \frac{f(q^T)}{p_i} \frac{dp_i}{d\eta} \quad i=1,2 \quad \text{Eq. VII-41}$$

where $\eta=z/\ell_{MFI}$ is the dimensionless effective zeolite layer thickness and α_i is the dimensionless flux of species i defined by Eq. VII-42

$$\alpha_i = \frac{N_i^S \ell_{MFI}}{\varepsilon \rho_S q_{M,i} \mathcal{D}_i^S(0)} \quad i=1,2 \quad \text{Eq. VII-42}$$

On the guidance of the earlier studies of Krishna & Paschek [5], the classical Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST) of Myers & Prausnitz [6] has been used as a framework to generate thermodynamically consistent binary CO₂/N₂ adsorption isotherms from pure adsorption data. This formulation relies on the assumption that mixture adsorption occurs at constant surface potential, Φ (or spreading pressure in the original formulation) that can be computed from the pure adsorption isotherm as follows

$$-\frac{\Phi}{RT} = \int_0^{P_i^\circ(\Phi)} \frac{q_i^\circ(p_i)}{p_i} dp_i \geq 0 \quad i=1,2 \quad \text{Eq. VII-43}$$

In analogy with Raoult's Law, the molar fractions of the gas and adsorbed phases are related by Eq. VII-44

$$p_i = x_i \gamma_i(T, \Phi) P_i^\circ(T, \Phi) \quad i=1,2 \quad \text{Eq. VII-44}$$

where $\gamma_i(T, \Phi)$ is the activity coefficient of species i in the sorbate, which tends to 1 in the IAS theory.

However, unlike Raoult's Law, there is a subtle difference in the meaning of $P_i^\circ(T, \Phi)$. In the case of vapour-liquid equilibrium, P_i° is the saturation vapour pressure of species i corresponding to the solution and only depends on temperature, while in the case of a sorbate it corresponds to the adsorptive saturation pressure for a given temperature and surface potential.

The IAS formulation requires the resolution of Eqs. VII-43 & VII-44 for all the species in the mixture. This allows the representation of a y - x equilibrium diagram. In addition, a loading diagram is also necessary, which links the total adsorbed amount, q_i , with the vapour phase mole fraction of each species

$$\frac{1}{q^T} = \frac{x_1}{q_1^\circ(\Phi)} + \frac{x_2}{q_2^\circ(\Phi)} \quad \text{Eq. VII-45}$$

$$q_1 = x_1 q^T ; q_2 = x_2 q^T \quad \text{Eq. VII-46}$$

where $q_i^\circ(\Phi)$ and $q_2^\circ(\Phi)$ are the loadings of pure species 1 and 2, respectively, at surface potential Φ , while q_1 and q_2 correspond to the loadings of species 1 and 2 for the given mixture.

VII.2.5. Contribution of the support

Although the resistance of the support to mass transfer is expected to be much lower than that ascribed to the zeolitic layer, the support might cause a certain drop in the partial pressure gradient due to its large thickness (about 0.5 mm). The partial pressure of each component measured in the permeate is then corrected to use the effective driving force at both side of the zeolite layer. Taking into account the nature of our experiments, mass transfer within each support layer can be regarded to occur by molecular diffusion. The partial pressure gradient for each layer can be then computed using the MS formalism by an expression similar to Eq. VII-19, but including explicitly the molecular diffusivities of species i and j , D_{ij}^m

$$-\frac{\varepsilon_s}{RT} \nabla p_i \approx \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^c \frac{(y_j N_i^s - y_i N_j^s)}{D_{ij}^m} \quad i,j=1,2, \text{carrier} \quad \text{Eq. VII-47}$$

In these calculations, the molecular diffusivities have been estimated by the classical Chapman-Enskog model [7].

VII.2.6. Calculation details for pure CO₂ and N₂ flux fitting

The set of Eqs. VII-29 - VII-35 listed in Table VII-2 were used to fit experimental pure CO₂ and N₂ permeation data within the different MFI membranes. In the fitting process, the adsorption constants and MS surface diffusivities at zero loading were expressed as a function of temperature using, respectively, Van't Hoff and Arrhenius-type equations analogous in each case to Eqs. VII-4 and VII-18. The relevant parameters in these equations were fitted using the Levenberg-Marquardt algorithm by comparison of predicted and experimental CO₂ and N₂ fluxes. The quality of the fittings was assessed from the values of the regression coefficients and from the confidence intervals and correlation matrix of the fitted parameters.

In the case of CO₂/N₂ mixture permeation, Eq. VII-40 was solved numerically for each species through discretization of derivatives by finite differences. The partial pressures at each thickness position were calculated iteratively slabwise according to the methodology proposed in previous studies [8,9]. After calculation of dimensionless fluxes, a least-square non-linear optimization method also based on the Levenberg-Marquardt algorithm was used to fit the MS surface diffusivities at zero loading by comparison of predicted and experimental CO₂ and N₂ mixture fluxes.

VII.3. Results

VII.3.1. Adsorption isotherms

Figure VII-1 plots an example of a bare CO₂ isotherm obtained on crushed (B)-MFI-alumina hollow fibres for pressures higher than 404 kPa. Beyond this pressure, the isotherm is characterized by a linear increase ascribed to CO₂ physisorption on alkaline -OH groups belonging to the alumina support, showing a hybrid behaviour between that corresponding to the MFI material (Type I) and to the support (Henry's type). The isotherm equation ascribed to the MFI material can be obtained from the hybrid isotherm by subtracting the contribution of the support at high pressures from a blank isotherm.

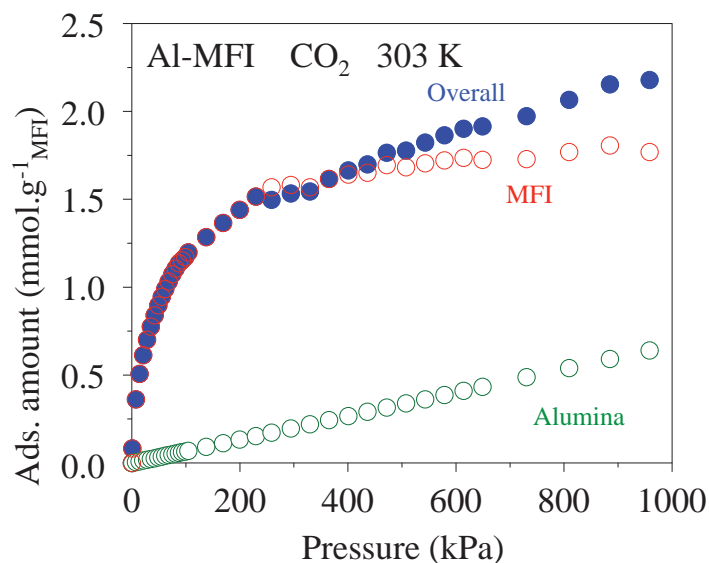


Figure VII-1 : Raw CO_2 isotherm at 303 K up to 1000 kPa pressure obtained on a crushed Al-MFI hollow fibre displaying the different contributions of the MFI and the alumina support materials (the loadings are given as $\text{mmol.g}^{-1}_{\text{MFI}}$ for overall and single MFI isotherms and $\text{mmol.g}^{-1}_{\text{alum}}$ for the bare alumina support).

Figure VII-3 plots the CO_2 isotherm on the different crushed (B)-MFI-alumina hollow fibres and Ge-MFI powder in the temperature and pressure ranges 303-473 K and 0-250 kPa, respectively, for which no relevant contribution of the support is observed. The experimental CO_2 adsorption data have been fitted to the different adsorption models listed in Table VII-1. Table VII-3 summarizes the results obtained from the fittings of the different models to the experimental CO_2 adsorption data for the different samples. From these results, it appears that the loading capacity for the different B containing samples evolves as follow: Al-MFI < B-MFI-50 < B-MFI-100.

Considering the Ge containing samples and according to the fitted parameters listed in Table VII-3, the Ge-MFI-1 sample shows the lowest CO_2 saturation loading (about 2.37 vs. 2.82 mmol/g for Ge-MFI-100 sample), which can be attributed to its remarkably lower micropore volume.

Although all the models are in fairly good agreement with the experimental data, showing correlation coefficients (r^2) higher than 0.9960, they differ from the correlation level of the fitted parameters. As a matter of fact, the GL and GF models show strong correlation effects between the fitted parameters (not shown). Accordingly, these models have been discarded from our analysis and only the remaining SL, Sips and Tóth models have been retained for modelling CO_2 adsorption. Figure VII-3 corroborate the good agreement between these models and the experimental CO_2 adsorption data for the different samples.

In the case of N_2 adsorption on crushed hollow fibres, the different materials show a linear (Henry's type) isotherm pattern. As expected, the isotherms show lower slopes at higher temperatures (not shown), their detection being difficult beyond 373 K.

VII.3.1. CO_2 diffusion

Figure VII-4 plots an example of pressure evolution and predicted CO_2 uptake trends in conventional microvolumetric adsorption experiments for a B-MFI-50 hollow fibre together with the corresponding fittings to the model system defined by the set of Eqs. VII-11 – VII-18 and the Sips isotherm accounting for CO_2 adsorption.

The simultaneous fitting of the CO_2 diffusion data at different temperatures expressing surface diffusivities using Eq. VII-46 provides activation energies about 12, 27 and 11 kJ/mol, respectively, for the Al-MFI, B-MFI-100 and B-MFI-50 samples (see Table VII-4). However, the obtainment of the activation energy and the $D(T_M)/R^2$ parameter could not be considered as satisfying. Indeed, the statistics tabulated in Table VII-4 show that standard deviation of each calculated value is of the same order of magnitude than the value itself. This error can be attributed to the lack of information recorded at the early stage of adsorption.

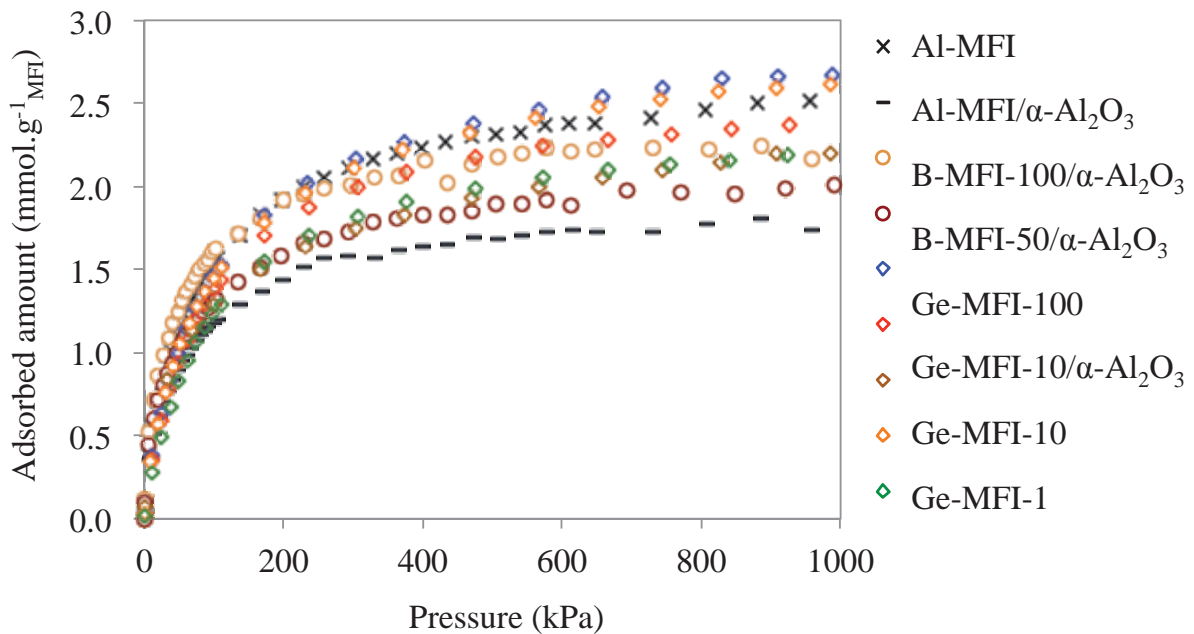


Figure VII-2 : CO_2 adsorption at 303 K and up to 1000 kPa for the different samples

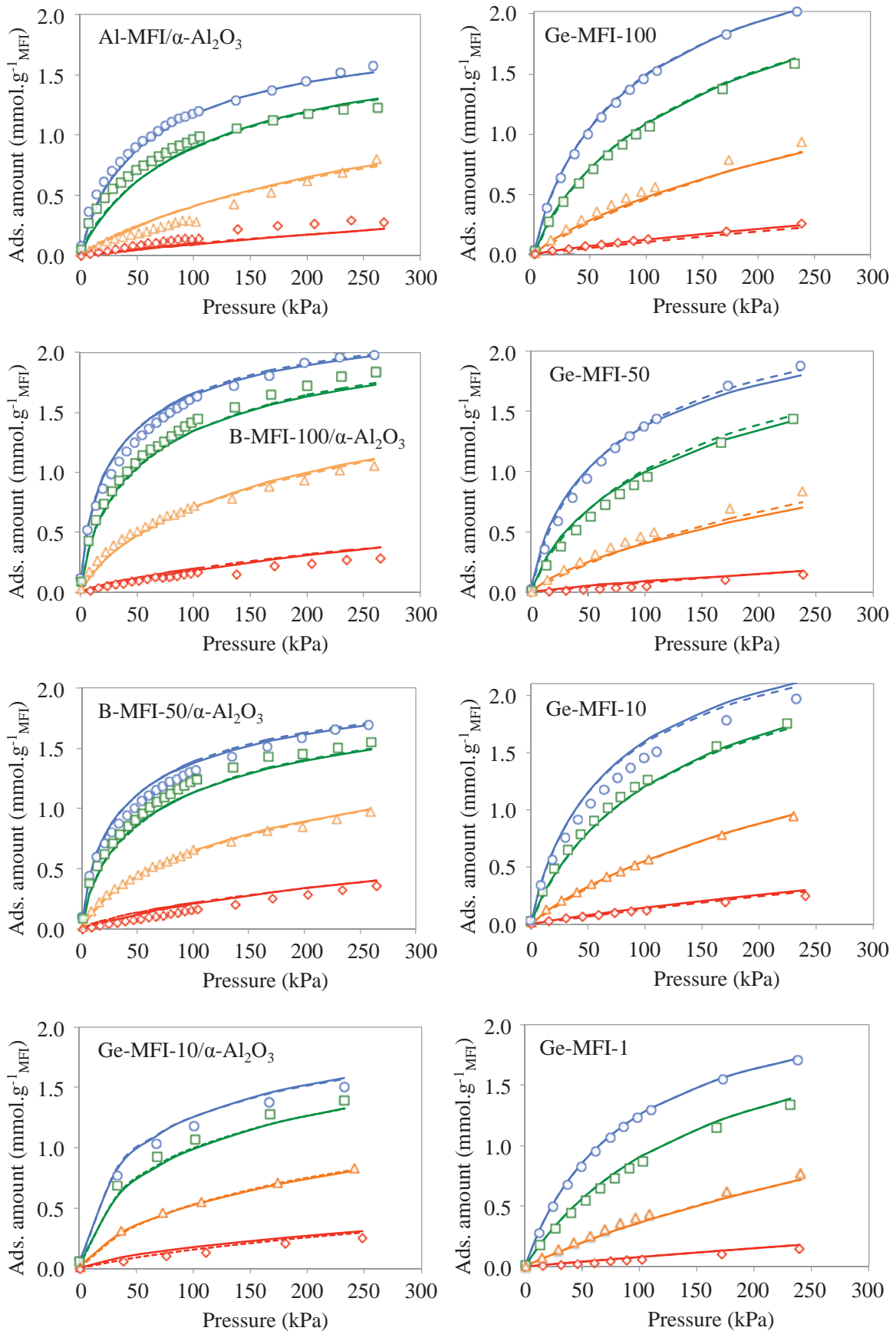


Figure VII-3 : CO_2 adsorption isotherm and Tóth (dashed curves) and Sips (straight curves) model fittings (blue: 303 K, green: 323 K, orange: 373 K, red: 473 K).

Table VII-3 : Fitted parameters for different CO₂ adsorption models (SL, Sips and Tóth).

Sample	Model	q_M (mmol/g)	K_m ($\times 10^3$ kPa ⁻¹)	ΔH (kJ/mol)	n	r^2	CC
Al-MFI-alumina	SL	1.88 ± 0.02	3.0 ± 0.1	-24.7 ± 0.7	-	0.9960	0.58
	Sips	1.98 ± 0.04	5.3 ± 0.8	-23.1 ± 0.7	1.16 ± 0.04	0.9965	0.97
	Tóth	1.98 ± 0.05	3.4 ± 0.2	-26.0 ± 0.9	0.83 ± 0.06	0.9962	0.90
B-MFI-100-alumina	SL	2.26 ± 0.02	5.25 ± 0.02	-25.7 ± 0.6	-	0.9964	0.40
	Sips	2.45 ± 0.03	14 ± 1	-22.3 ± 0.5	1.33 ± 0.04	0.9981	0.97
	Tóth	2.58 ± 0.06	8.8 ± 0.8	-29.7 ± 0.7	0.60 ± 0.03	0.9982	0.93
B-MFI-50-alumina	SL	1.99 ± 0.02	5.25 ± 0.02	-22.3 ± 0.6	-	0.9955	0.33
	Sips	2.22 ± 0.04	16 ± 2	-19.1 ± 0.5	1.38 ± 0.05	0.9978	0.97
	Tóth	2.40 ± 0.07	10 ± 1	-26.4 ± 0.7	0.55 ± 0.03	0.9980	0.94
Ge-MFI-100	SL	2.82 ± 0.04	2.23 ± 0.09	-23.5 ± 0.5	-	0.9987	0.77
	Sips	3.02 ± 0.07	1.9 ± 0.1	-24.0 ± 0.5	0.88 ± 0.03	0.9992	0.95
	Tóth	3.1 ± 0.2	2.7 ± 0.2	-24.0 ± 0.5	0.77 ± 0.05	0.9993	0.92
Ge-MFI-50	SL	2.46 ± 0.05	2.00 ± 0.01	-27.3 ± 0.9	-	0.9973	0.73
	Sips	2.7 ± 0.1	1.55 ± 0.02	-28.3 ± 0.9	0.85 ± 0.05	0.9980	0.94
	Tóth	2.8 ± 0.2	2.5 ± 0.3	-28.3 ± 0.9	0.72 ± 0.08	0.9981	0.92
Ge-MFI-10-alumina	SL	2.01 ± 0.03	3.2 ± 0.1	-24.4 ± 0.6	-	0.9965	0.80
	Sips	2.35 ± 0.05	1.8 ± 0.1	-27.0 ± 0.5	0.69 ± 0.02	0.9989	0.97
	Tóth	2.60 ± 0.09	7.4 ± 0.9	-27.1 ± 0.5	0.51 ± 0.03	0.9990	0.93
Ge-MFI-10	SL	2.79 ± 0.05	2.6 ± 0.1	-24.3 ± 0.7	-	0.9978	0.77
	Sips	2.97 ± 0.09	2.1 ± 0.2	-24.8 ± 0.7	0.88 ± 0.04	0.9984	0.94
	Tóth	3.0 ± 0.1	3.0 ± 0.3	-24.8 ± 0.7	0.79 ± 0.08	0.9983	0.91
Ge-MFI-1	SL	2.35 ± 0.03	2.06 ± 0.07	-24.7 ± 0.5	-	0.9991	0.77
	Sips	2.37 ± 0.05	2.0 ± 0.1	-24.7 ± 0.5	0.99 ± 0.04	0.9991	0.93
	Tóth	2.39 ± 0.07	2.1 ± 0.1	-24.8 ± 0.5	0.96 ± 0.07	0.9991	0.90

T_M = 368 K

CC : highest correlation between fitted parameters

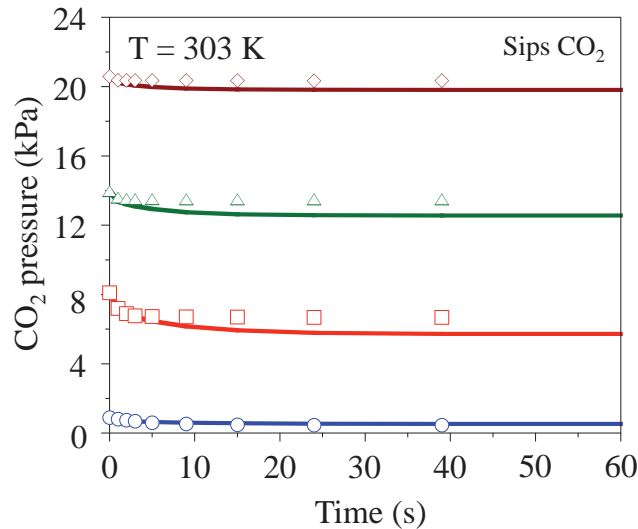


Figure VII-4 : Example of fittings of the set of Eqs. VII-11 – VII-18 under weak confinement using the Sips equation for CO₂ adsorption to experimental diffusion data as a function of temperature for the crushed B-MFI-50 hollow fibre.

Table VII-4 : Diffusion parameters estimated from pure and mixture CO₂/N₂ permeation under a weak confinement scenario using the Sips Model.

Material	Diffusion		Pure permeation				Mixture permeation			
	CO ₂		CO ₂		N ₂		CO ₂		N ₂	
	E _a (kJ/mol)	D(T _M)/R ² x10 ² (s ⁻¹)	E _a (kJ/mol)	D(T _M)/l _{MFI} (x10 ⁴ m/s)	E _a (kJ/mol)	D(T _M)/l _{MFI} (x10 ² m/s)	E _a (kJ/mol)	D(T _M)/l _{MFI} (x10 ⁴ m/s)	E _a (kJ/mol)	D(T _M)/l _{MFI} (x10 ² m/s)
Al-MFI	12 ± 10	1.5 ± 2	10.3 ± 0.9	5.5 ± 0.3	5.9 ± 0.1	1.00 ± 0.01	10 ± 1	54 ± 1	14 ± 2	2.0 ± 0.3
B-MFI-100	27 ± 12	176 ± 116	8.2 ± 0.7	2.1 ± 0.1	7.6 ± 0.9	0.30 ± 0.03	9.7 ± 0.2	3.8 ± 0.1	13 ± 2	0.45 ± 0.01
B-MFI-50	11 ± 9	1.6 ± 1	7.5 ± 0.5	11.0 ± 0.3	6.0 ± 0.3	1.00 ± 0.04	5.6 ± 0.9	15.0 ± 0.9	12 ± 2	2.5 ± 0.5
Ge-MFI-100	-	-	-	-	-	-	10.0 ± 0.5	5.2 ± 0.4	12.9 ± 0.6	0.6 ± 0.3
Ge-MFI-50	-	-	-	-	-	-	10.7 ± 0.6	6.1 ± 0.4	9.3 ± 0.8	0.44 ± 0.03
Ge-MFI-10	-	-	-	-	-	-	14.1 ± 0.4	1.8 ± 0.1	10.5 ± 0.5	2.8 ± 0.1

T_M = 368 K (diffusion and pure permeation), 478 K (mixture permeation)

VII.3.2. Pure CO₂ and N₂ permeation

Figure VII-5 plots the pure CO₂ permeation trends as a function of the feed pressure and temperature for the different (B)-MFI-alumina hollow fibres prepared in this study. In good keeping with previous studies [10,11], the pure gas flux decreases strictly with the temperature for all the (B)-MFI samples, as expected from a permeation mechanism driven by selective adsorption/diffusion. Although the CO₂ fluxes decrease when incorporating boron to the MFI framework, the flux reduction does not follow the boron loading. Al-MFI and B-MFI-50 hollow fibres provide the highest CO₂ fluxes, giving permeances higher than 1 μmol.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹ up to 323 K. Moreover, the CO₂ flux increases with the feed pressure for the different samples at constant temperature.

The experimental pure CO₂ permeation trends can be successfully predicted using the MS equation (Eq. VII-20) under weak confinement combined with the Langmuir, Sips and Tóth isotherm models (Eqs. VII-29, VII-31 and VII-33, respectively). Eq. VII-33 has been solved numerically to avoid the above stated lack of convergence at lower temperatures. Figure VII-5 confirm the good agreement between the experimental and predicted permeation trends, giving in all cases correlation coefficients higher than 0.9950. The combination of the MS equation under strong confinement with the former adsorption models (Eqs. VII-30, VII-32 and VII-34) yields non-convergent models, showing strong deviations at high pressures. These models have been therefore discarded from our present analysis. Table VII-4 lists the fitted activation energies and mean diffusivities (D(T_M)/l_{MFI}) obtained from the fittings of Eqs. VII-29, VII-31 and VII-33 to experimental CO₂ fluxes for the different (B)-MFI-alumina hollow fibres.

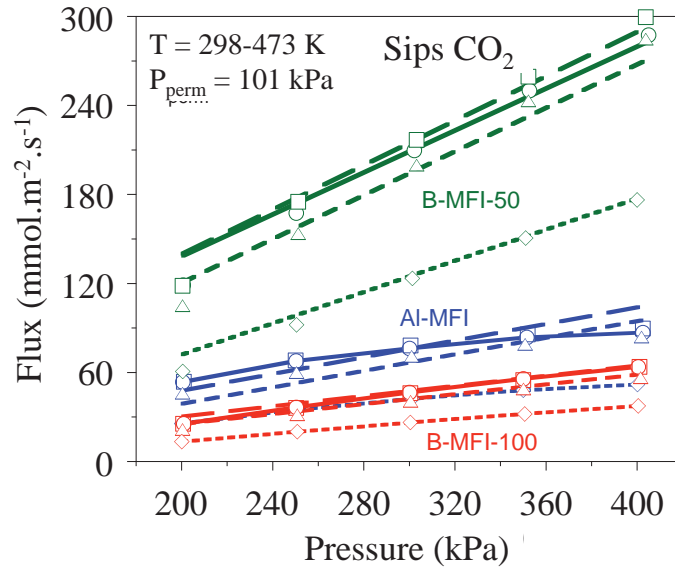


Figure VII-5 : Pure CO_2 fluxes as a function of the feed pressure and temperature (cycles, 298 K; squares, 323 K; triangles, 373 K; rhombus, 473 K) for Al-MFI, B-MFI-100 and B-MFI-50 hollow fibres together with the fittings of the MS equation + Sips model. The permeate pressure was kept at 101 kPa in all the tests.

Although all the models are in fairly good agreement with the experimental flux data, these differ from the correlation level between the fitted parameters. As a matter of fact, the fittings using the Sips model show the lowest correlation effects between the fitted parameters. Eq. VII-31 seems to be therefore the most appropriate model for describing CO_2 permeation within the membranes, the computed activation energies decreasing with the boron content. The higher $D(T_M)/l_{MFI}$ values obtained for the B-MFI-50 sample might be explained in terms of a thinner MFI effective thickness, most probably due to slower crystallization kinetics. It is noteworthy that the CO_2 flux trends predicted numerically at 373-473 K using the Tóth model (Eq. VII-33) match fairly well that predicted by the analytical solution of this model (not shown) using the fitted parameters listed in Table VII-4.

Finally, in the case of N_2 permeation, the fluxes can be described by the MS formalism under weak confinement using Henry's isotherm as adsorption model. Table VII-4 lists the values of the relevant fitted parameters. The adsorption properties in the temperature range considered in this study have been taken from Singh et al. [12] ($\Delta H = -16 \pm 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $H(T_M) = 3 \times 10^{-4} \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1}$, $T_M = 368 \text{ K}$).

VII.3.3. Mixture CO_2 and N_2 permeation

Figure VII-6 plots the mixture CO_2 and N_2 permeation performance as a function of temperature for the B-MFI hollow fibres (equimolar mixtures) and for the Ge-MFI tubular membranes (10% CO_2 in N_2). As in the case of pure CO_2 and N_2 permeation, the experimental trends observed for mixture CO_2 and N_2 fluxes show decreasing trends with the temperature. Mixture CO_2/N_2 separation factors show values up to 14 in the temperature

range 303-673 K for the B-MFI-50 sample. In the case of the Ge-MFI membranes, the calculated separation factor are lower due to lower CO₂ partial pressure in the feed (See chapter VI for more details). Furthermore, the fluxes through the membrane are also smaller in the case of the Ge-MFI samples mostly due to a higher equivalent thickness of the membrane in their tubular form.

Table VII-4 lists the results obtained for the fittings of Eq. VII-40 under weak confinement combined with the IAST + Sips(CO₂) + Henry(N₂) to model mixture CO₂ and N₂ permeation within the different membranes. In these fittings, the values of adsorption and Henry's constants for CO₂ and N₂ obtained, respectively, from the fittings of pure gas adsorption experiment have been used to retrofit the IAST model for modelling mixture adsorption. Figure VII-6 confirms the good keeping between the experimental and fitted CO₂ fluxes for the different hollow fibres. In the case of N₂ fluxes, the model predicts successfully the permeation fluxes beyond 323 K, but overestimates the flux at the lowest temperature (i.e. 303 K), underestimating therefore CO₂/N₂ separation factors. A sensibility test study suggests that this apparent mismatch can be attributed to the accuracy of the enthalpy of adsorption of N₂.

For the sake of comparison, Table VII-4 also collects the results obtained for the fittings of pure CO₂ and N₂ fluxes to Eq. VII-40 combined with the Sips isotherm. The fittings to mixture permeation data show reduced confidence intervals and a remarkable lack of correlation effects. Within the limits of the experimental error, the activation energies fitted for mixture permeation data are in good keeping with those obtained from pure permeation data, showing slightly higher values in the case of Al-MFI and B-MFI-100 samples.

Comparing the different membrane materials, the B-MFI-100 sample shows the highest CO₂ and the lowest N₂ loadings, in good keeping with the higher CO₂/N₂ separation factors obtained on these materials.

VII.4. Discussion

VII.4.1. Permeation model

The statistics of the fittings collected in Table VII-4 suggest that pure CO₂ and N₂ permeation within the different B-MFI hollow fibres or Ge-MFI tubular membranes can be described by a MS-based model relying on a weak confinement scenario for surface diffusion and the Sips isotherm for CO₂ adsorption. The diffusivity values listed in Table VII-4 confirm the preferential surface diffusion of CO₂ within the MFI framework for the different hollow-fibre samples, the measured $D(T_M)/l_{MFI}$ parameters for CO₂ being about two orders of magnitude higher than those obtained for N₂. The fact that $D(T_M)/l_{MFI}$ parameters for CO₂ show much lower values for B-MFI-100 hollow fibres can be attributed to channel contraction in the MFI framework upon boron incorporation. Note however that the B-MFI-

50 show comparably higher $D(T_M)/l_{MFI}$ parameters, which can be explained in terms of a narrower MFI effective thickness, most probably due to a slower crystallization kinetics.

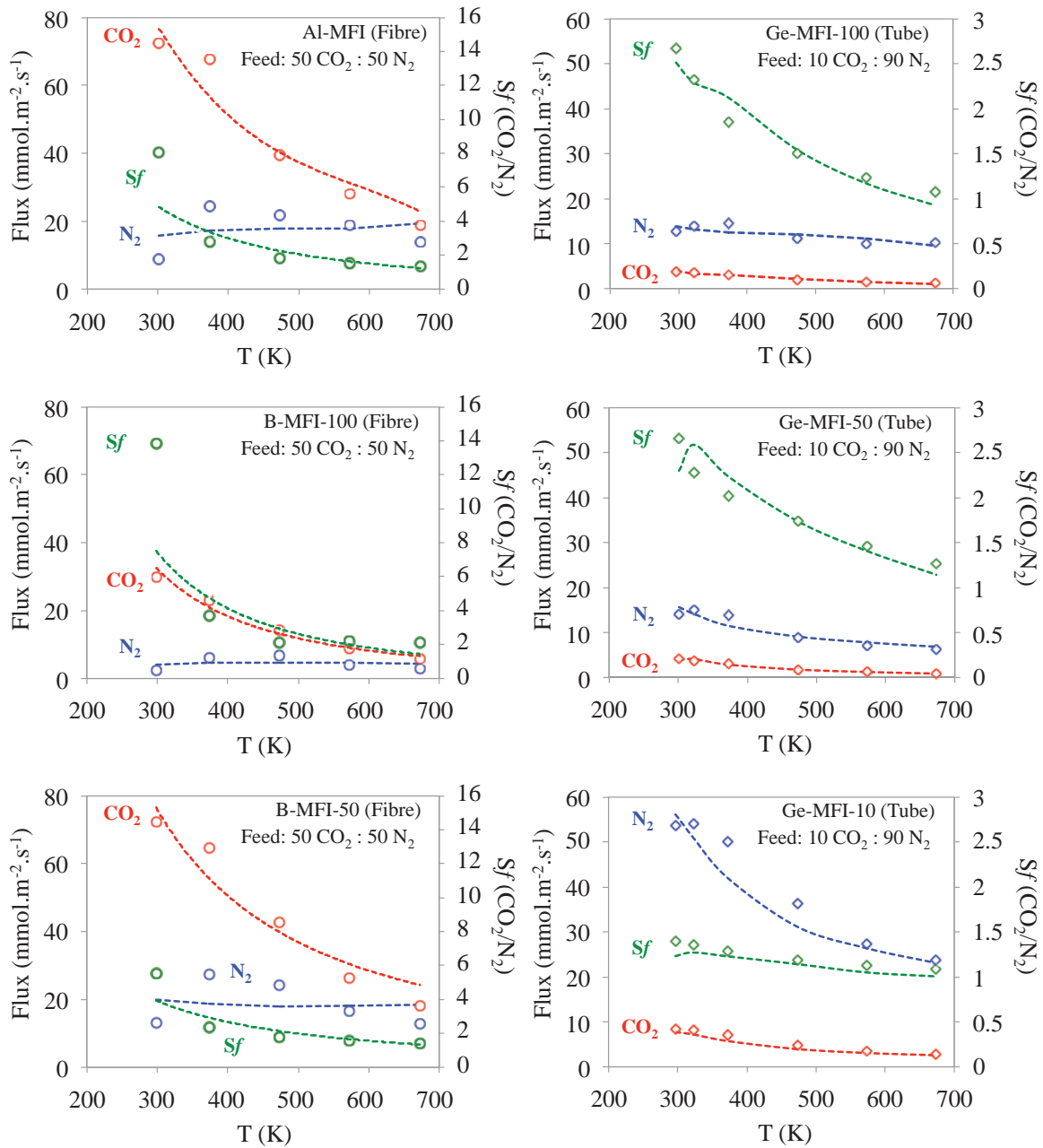


Figure VII-6 : Mixture CO_2 (red) and N_2 (blue) permeation fluxes as a function of temperature and predicted trends using the MS+IAST formalism combined with the Sips isotherm models (dashed curves) for CO_2 adsorption for the different samples. Experimental conditions: $P_{\text{feed}} = 202 \text{ kPa}$; $\Delta P = 50 \text{ kPa}$; Total feed = $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; Sweep gas (He) = $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

It is also noteworthy that the measured activation energies for CO_2 diffusion show a marked reduction with the boron loading in the MFI framework, this trend opposing to the expected channel contraction evolution of the samples. This observation can be explained in terms of a reduction of the Brönsted acidity of the samples upon boron incorporation,

favouring the accommodation and in its turn the jump frequency of acid CO₂ molecules within the MFI effective layer.

In the case of membrane Ge-MFI-10, the $D(T_M)/l_{MFI}$ parameters fitted for CO₂ and N₂ show comparable values, suggesting a lower degree of discrimination by diffusion differences. Moreover, the activation energies for CO₂ diffusion increase with the Ge loading, evolving from 8.7 kJ/mol for the bare Al-MFI membrane to 14.1 kJ/mol for the Ge-MFI-10 membrane, this trend opposing to the expected channel contraction evolution of the samples. Contrarily to the boron containing samples, this observation can be explained in terms of an increase of the Brönsted acidity of the samples upon Ge incorporation, favouring the accommodation and in its turn the jump frequency of N₂ molecules within the MFI effective layer.

VII.4.2. Entropy effects on CO₂ permeation

The differences stated above between Al-MFI and B-MFI hollow fibres can be attributed to the narrower channel diameters of the B-MFI framework, as well as to a reduction of the surface acidity, but in any case affecting significantly neither the adsorption enthalpy nor the saturating loading capacity (see Table VII-3). The difference between the CO₂ adsorption constants of the different samples shows therefore an entropic nature, as inferred from the fitted constants listed in Table VII-3. Indeed, the entropy of CO₂ adsorption decreases in absolute value from -68.0 J.mol⁻¹.K⁻¹ on crushed Al-MFI hollow fibres to -57.7 and -55.6 J.mol⁻¹.K⁻¹, respectively, in B-MFI-100 and B-MFI-50 samples.

VII.5. Conclusions

In this chapter, we have evaluated the adsorption and diffusion parameter of CO₂ within the MFI framework for the different sample synthesised in this study. Either for pure or for mixture, the CO₂ permeation can be well described with a Sips adsorption model coupled with the Maxwell-Stefan formalism under weak confinement scenario. The CO₂/N₂ mixture permeation behaviour can also be described by the MS formalism using the classical IAST formalism accounting for binary CO₂ and N₂ adsorption. The computed MS diffusivities at zero coverage for CO₂ show values about two orders of magnitude higher than those measured for N₂. However, to increase the accuracy of the results, we suggest paying attention to the adsorption parameters of N₂ that seem to be relevant to model the mixture separation behaviour of the membranes.

Glossary

\mathcal{D}^S :	Maxwell-Stefan diffusivity [$m^2 \cdot s^{-1}$]
$\mathcal{D}^S(0)$:	Maxwell-Stefan diffusivity at zero loading [$m^2 \cdot s^{-1}$]
D_{ij}^m :	Molecular diffusivity [$m^2 \cdot s^{-1}$]
E:	Energy [$kJ \cdot mol^{-1}$]
E^S :	Activation energy [$kJ \cdot mol^{-1}$]
f:	Darken factor [-]
F:	Hypergeometric function [-]
H:	Henry's constant [$mmol \cdot g^{-1} \cdot kPa^{-1}$]
ℓ_{MFI} :	Thickness of the zeolite layer [m]
m, n:	Parameters in Eq. VII-2 and VII-3 [-]
M:	Molecular weight [$kg \cdot mol^{-1}$]
N:	Flux across the membranes [$kg \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$]
P° :	Adsorptive vapour pressure [kPa]
p:	Partial pressure [Pa]
q:	Molar loading [$mol \cdot kg^{-1}$]
q_M :	Saturation molar loading [$mol \cdot kg^{-1}$]
q° :	Molar loading for pure species [$mol \cdot kg^{-1}$]
q_T :	Total molar loading [$mol \cdot kg^{-1}$]
r :	Radial position in the particle [m]
R:	Constant of gases [$8.314 Pa \cdot m^3 \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$]
S_f :	Separation factor [-]
t:	Time [s]
T:	Temperature [K]
V:	Volume [m^3]
W:	Weight loading [g]
x:	Molar fraction in sorbate phase [-]
y:	Molar fraction in gas phase [-]
z:	Thickness position [m]
Greek symbols:	
α :	Dimensionless flux [-]
ΔH° :	Adsorption enthalpy [$kJ \cdot mol^{-1}$]
ΔP :	Pressure difference between gas and liquid phases at position C [Pa]
ΔS° :	Adsorption entropy [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$]
ε :	Porosity [-]
Φ :	Surface potential [$J \cdot kg^{-1}$]
γ :	Activity coefficient [-]
η :	Dimensionless membrane thickness [-]

Γ :	Thermodynamic factor in the MS formalism [-]
K :	Adsorption constant [kPa ⁻¹]
K^∞ :	Preexponential factor in Eq. VII-3
μ :	Chemical potential [J.mol ⁻¹]
ρ :	MFI density [1700 kg.m ⁻³]
θ :	Fractional occupancy [-]
τ :	Tortuosity [-]
χ :	Distribution function of adsorption energies [-]
Subscripts:	
eq :	Equilibrium
M :	Mean value

References

- [1] R. Krishna, J.M. van Baten, In silico screening of zeolite membranes for CO₂ capture, *J. Membr. Sci.* 360 (2010) 323-333.
- [2] P.F. Lito, A.S. Santiago, S.P. Cardoso, B.R. Figueiredo, C.M. Silva, New expressions for single and binary permeation through zeolite membranes for different isotherm models, *J. Membr. Sci.* 367 (2011) 21-32.
- [3] R.T. Yang, *Gas Separation by Adsorption Processes*, Butterworths, London, 1987.
- [4] R. Krishna, R. Baur, Analytic solution of the Maxwell-Stefan equations for multicomponent permeation across a zeolite membrane, *Chem. Eng. J.* 97 (2004) 37.
- [5] R. Krishna, D. Paschek, Separation of hydrocarbon mixtures using zeolite membranes: a modelling approach combining molecular simulations and the Maxwell-Stefan theory, *Sep. Purif. Technol.* 21 (2000) 111-136.
- [6] A.L. Myers, J.M. Prausnitz, Thermodynamics of mixed gas adsorption, *AIChE J.* 11 (1965) 121-127.
- [7] R.B. Bird, W.E. Lightfoot, E.N. Stewart, *Transport Phenomena*, 2nd Edition, Wiley, NY, 2002.
- [8] M. Pera-Titus, C. Fité, E. Lorente, V. Sebastian, J. Llorens, F. Cunill, Modeling pervaporation of ethanol/water mixtures in 'real' zeolite NaA membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 3213-3224.
- [9] Z. Deng, M. Pera-Titus, Y. Guo, A. Giroir-Fendler, Molecular sieving separation of hexane isomers within nanocomposite (B)-MFI-alumina hollow fibre membranes: a modelling study, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 11697-11707.
- [10] Z. Deng, C-H. Nicolas, M.O. Daramola, A.J. Burger, Y. Guo, A. Giroir-Fendler, M. Pera-Titus, Nanocomposite MFI-hollow fibre membranes prepared via pore plugging synthesis: Influence of pore size distribution of hollow fibres on the gas/ vapour separation performance, *J. Membr. Sci.* 364 (2010) 1-8.
- [11] S. Miachon, E. Landrison, M. Aouine, Y. Sun, I. Kumakiri, Y. Li, O. Pachtová Prokopová, N. Guillaume, A. Giroir-Fendler, H. Mozzanega, J-A. Dalmon, Nanocomposite MFI-alumina membranes via pore-plugging synthesis: Preparation and morphological characterisation, *J. Membr. Sci.* 281 (2006) 228-238.
- [12] S. Singh, F.H. Tezel, J.E. Harlick, Adsorption of tetrafluoromethane and nitrogen by various adsorbents, *Sep. Purif. Technol.* 37 (2002) 2763-2784.

Chapitre VIII.

Influence de polluants sur la séparation CO₂/N₂

Sommaire

VIII.1. Introduction	141
VIII.2. Water adsorption isotherms.....	141
VIII.3. Wet Flue gas separation	142
VIII.4. NO permeance and NO _x HC-SCR	144
VIII.5. Conclusions.....	147
References	147

VIII.1. Introduction

In previous chapters, we have investigated the performance of MFI-alumina membranes in the separation of CO₂/N₂ mixtures under dry conditions. We also investigated the role of adsorption and diffusion mechanisms on the CO₂ separation performance. As discussed in chapter II, there is a lack of literature focusing on “real” separation conditions. To achieve a complete understanding of the behaviour of our membranes for an on-board CO₂ capture application, we need indeed to study their separation performance in the presence of pollutants. In addition to CO₂ and N₂, flue gases include a mixture of various species such as water, nitrogen oxides (NO_x), hydrocarbons (HC), O₂, SO₂ and particulate matter (PM), which can affect the membrane properties.

In this chapter, we will study in a first part the water adsorption properties on the synthesized materials. The membrane materials will be then evaluated for CO₂/N₂ separation in the presence of moisture in the feed stream. Both the water contents and the resistance along time of the synthesized membranes will be investigated.

Since the pioneering work of Iwamoto et al. [1] on NO_x decomposition over Cu-containing zeolites, many authors have studied the catalytic activity of zeolites for NO_x abatement systems. To complete our study on CO₂ separation over zeolite membranes, we will evaluate in the second part of this chapter the catalytic performance of our materials towards NO_x reduction or decomposition.

VIII.2. Water adsorption isotherms

Figure VIII-1 plots the near-room temperature water adsorption isotherms on the different MFI powders and membranes prepared in this study. The water adsorption pattern evolves from Type II (formally Type IV if a capillary condensation step is considered) for Al-MFI and B-MFI to Type V for Ge-loaded samples, reflecting a higher degree of hydrophobicity of the MFI framework upon Ge incorporation. Interestingly, despite the lower acidity of B-ZSM-5 [2], the incorporation of boron promotes the hydrophilic behaviour of the materials.

When comparing the water isotherms obtained on Al-MFI and Al-MFI-alumina powders, it is noteworthy the similitude of the corresponding adsorption patterns despite the different amount of Al atoms incorporated to the unit cell (virtually 0 for Al-MFI powders to 4 for Al-MFI-alumina). The similitude in the adsorption patterns can be attributed to the presence of larger amounts of silanol surface groups in the bare Al-MFI powders rendering the material hydrophilic. Based on these results, we have performed CO₂/N₂/H₂O separation for Al-MFI and Ge-MFI membranes. Next chapter provides a compilation of the results obtained.

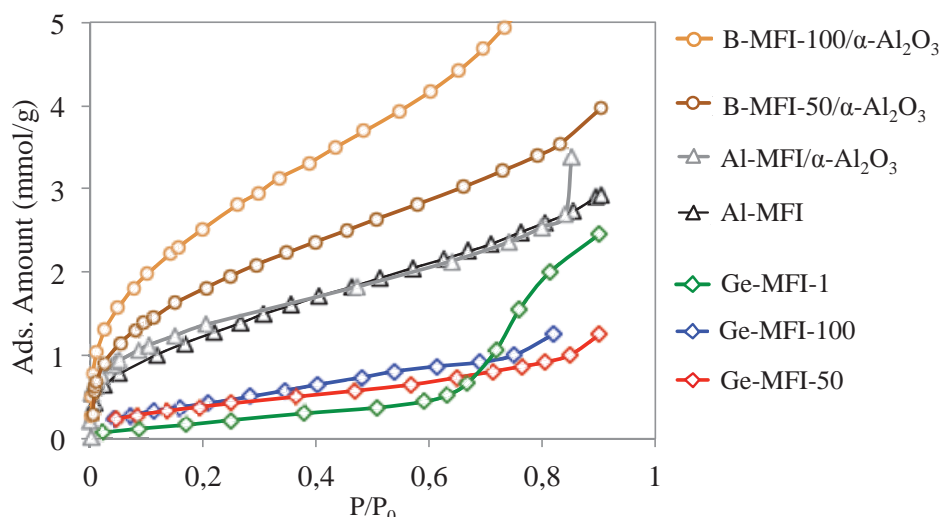


Figure VIII-1: Water adsorption isotherm on the different MFI samples at 303 K.

VIII.3. Wet Flue gas separation

Figure VIII-2 reveals a net effect of water on the measured gas permeances for the different membranes irrespective of the presence of Ge in the MFI framework. Indeed, for all the materials, the CO_2 and air permeances show a steady-state decrease of ca. 40% when incorporating water to the feed stream, the Ge-MFI-100, Ge-MFI-50 and Al-MFI membranes still showing high CO_2 permeances at the level about $0.2 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ at 373 K. Unlike these membranes, membrane Ge-MFI-10 offers remarkably higher CO_2 permeances in the presence of water, but obviously at lower values than for dry conditions, the CO_2 permeance approaching the level of $0.5 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ at 373 K.

Figure VIII-2 shows a slightly positive effect of water in the feed (10% concentration) on the CO_2/air separation factor, especially for membranes Ge-MFI-100 and Ge-MFI-50. The effect is more pronounced at lower temperatures, the CO_2/Air separation factor increasing from 1.7 to 2.5 at 373 K for membrane Ge-MFI-100.

Figure VIII-3 plots in more detail the effect of water concentration in the feed in the range 0-10% (commonly found in post-combustion flue gases) on the membrane permeation and separation performance. Irrespective of the Ge loading, the tubular membranes show a significant reduction of the CO_2 permeance, keeping the CO_2/Air separation factor almost unchanged. These observations can be explained by the formation of water multilayers on the membrane surface at high water concentrations after capillary condensation in defective mesopores, blocking the accessibility of CO_2 molecules to the zeolite channels. At lower concentrations, however, the permeance reduction appears to be more pronounced for the unmodified Al-MFI membrane, most probably due its a higher hydrophilic character (see Figure VIII-1) favouring its adsorption in micropores (sitting near to cations).

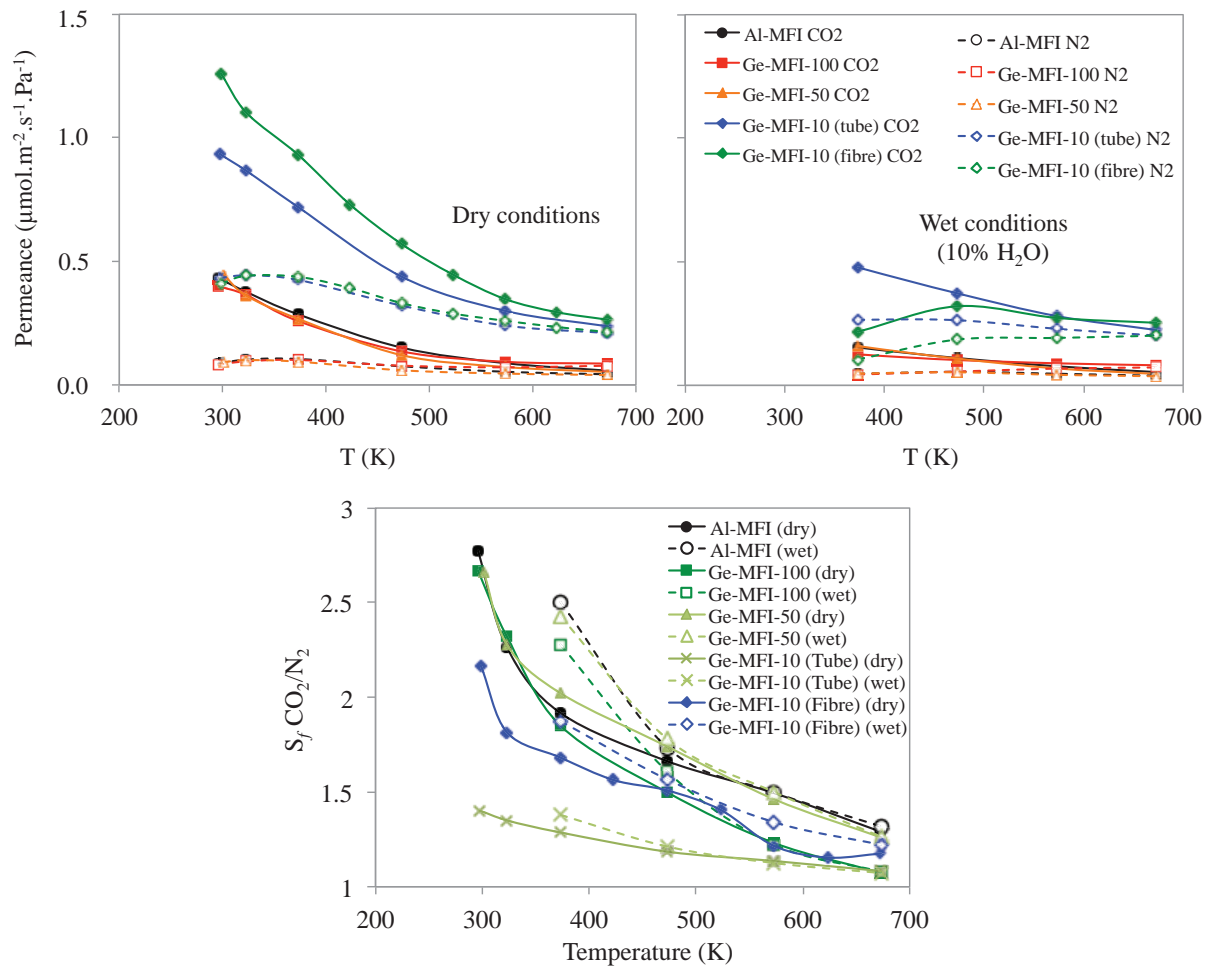


Figure VIII-2: Evolution of the CO₂ and air permeances and CO₂/air separation factor as a function of temperature under dry and wet conditions (straight and dashed curves, respectively). Experimental conditions: feed composition 9 CO₂ : 91 air; feed flow rate, 500 NmL/min; sweep flow rate, 80 NmL/min; feed pressure, 200 kPa; permeate pressure, 150 kPa.

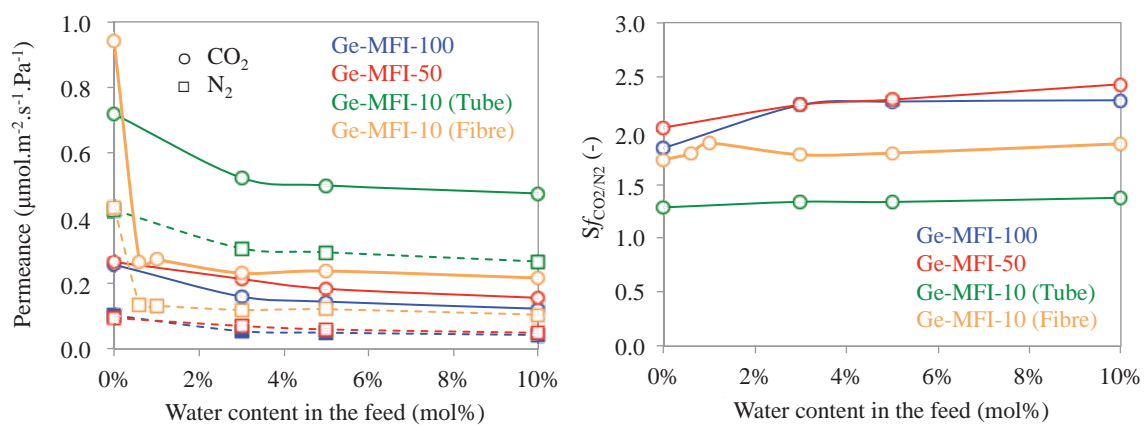


Figure VIII-3: Evolution of the CO₂ (plain lines) and air (dashed lines) permeances (left) and CO₂/air separation factor (right) as a function of the feed water concentration. Experimental conditions: temperature, 373 K; feed composition 9 CO₂ : 91 air; feed flow rate, 500 mL(STP)/min; sweep flow rate, 80 mL(STP)/min; feed pressure, 200 kPa; permeate pressure, 150 kPa. The data have been measured after at least 2 h stabilization.

Figure VIII-4 plots the evolution of the CO₂ and Air permeance within the Al-MFI and Ge-MFI-10 samples at 373 K as a function of time after the introduction of 10% humidity in the gas stream. As can be deduced from this figure, a steady state reduction of the gas permeances appears to be confirmed, but in any case blocking completely the membrane permeation performance, even if high water concentrations are introduced. Moreover, the membranes recover their initial performance as soon as water in the feed is turned off. This indicates a reversible effect of water on the separation performance of the membranes and reinforces the assumption that water forms multilayers on the membrane surface and/or in defective mesopores.

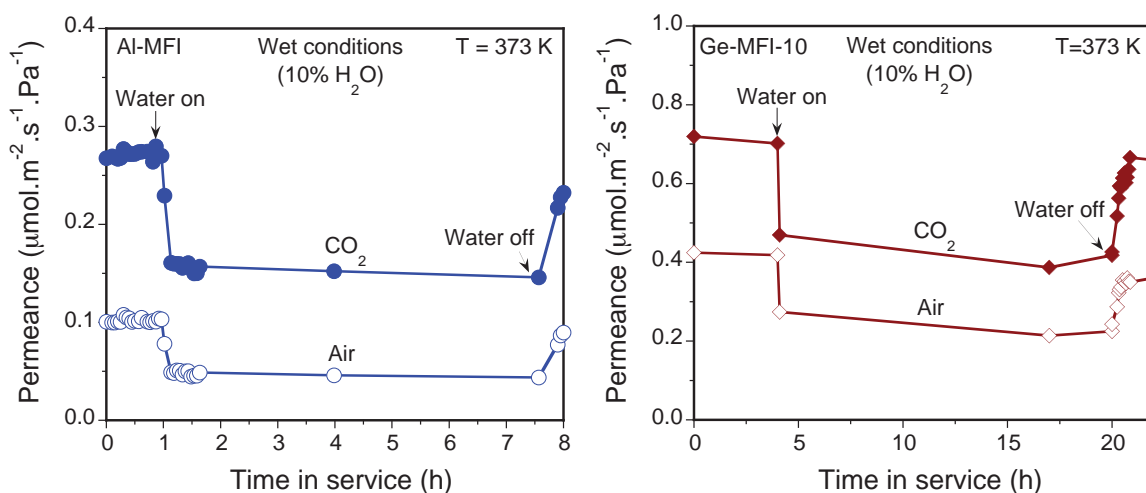


Figure VIII-4: Time evolution of CO₂ and air permeances in the presence of 10% water concentration. Experimental conditions: temperature, 373 K; feed composition 10 CO₂ : 90 air; feed flow rate, 500 NmL/min; He sweep flow rate, 80 NmL/min; feed pressure, 200 kPa; permeate pressure, 150 kPa.

VIII.4. NO permeance and NO_x HC-SCR

In view of HC-SCR experiments, the pure NO permeance within the membrane materials was investigated as a function of the temperature (Figure VIII-5). In good keeping with the results obtained for CO₂ and N₂ permeation, the pure NO permeance decreases monotonously when temperature increases (without any increase above 300 °C). The NO concentration in the feed (5000 ppm) does not modify significantly the CO₂/N₂ separation. Although NO permeates faster than N₂ (Figure VIII-6), the CO₂/N₂ separation factor is not affected by the presence of NO for the all range of temperature tested.

Some exploratory HC-SCR experiments were carried out on H-ZSM-5 subjected to preliminary ion exchange with Cu. The experiments were also performed on B-MFI-50 and Ge-MFI-10 samples. On the basis of the high GHSV used in these experiments, the conversion of the NO remains really low and no activity could accurately be measured.

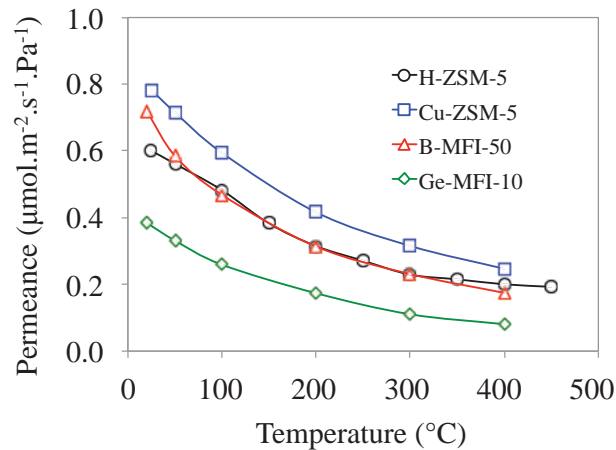


Figure VIII-5 : Evolution of the pure NO permeance as a function of temperature for the H-ZSM-5, B-MFI-50, Ge-MFI-10 (fibre) and Cu-ZSM-5 membranes. Experimental conditions: Feed flow rate = 500 NmL/min, composition = 5000 ppm NO in Ar, $P_{\text{retentate}} = 200$ kPa, $P_{\text{permeate}} = 150$ kPa;

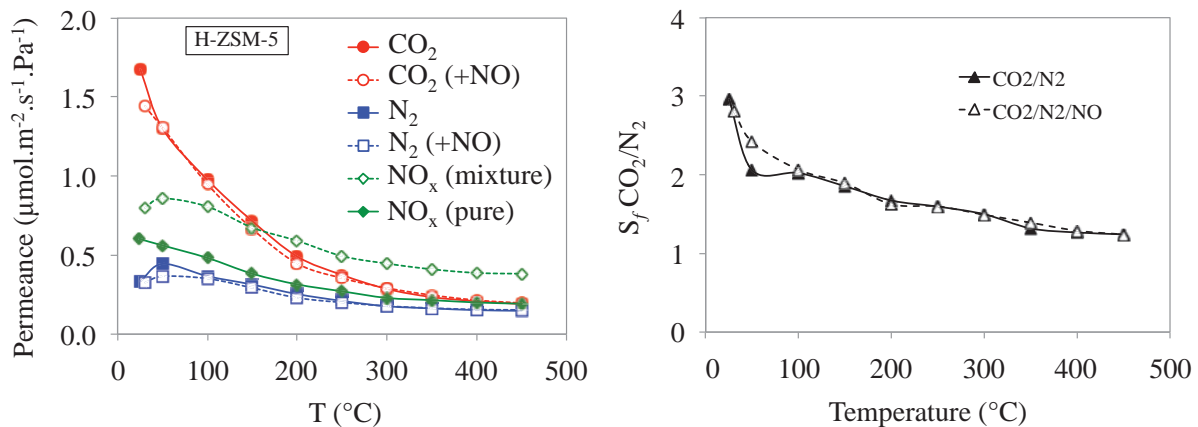


Figure VIII-6: Permeance of CO_2 , N_2 and NO for a 10/90 CO_2/N_2 and 10/89.5/0.5 $CO_2/N_2/NO$ mixtures or pure NO for the H-ZSM-5 membrane. Experimental conditions: Feed flow rate = 500 NmL/min, $P_{\text{retentate}} = 200$ kPa, $P_{\text{permeate}} = 150$ kPa

Introducing propane to the feed leads to a significant reduction of the CO_2 , N_2 and NO permeances. However, while the CO_2 permeance decreases by a factor of 3, the CO_2/N_2 separation factor increased by a factor of 3-5 (Figure VIII-7). This is attributed to the strong adsorption of propane on the zeolite, hindering the permeation of the other species. Indeed, Figure VIII-8 shows propane adsorption on crushed isomorphously substituted hollow fibres (B-MFI-50 and Ge-MFI-10). This figure provides clear evidence of the higher adsorption strength of propane on the different samples than for CO_2 (see Chapter VII).

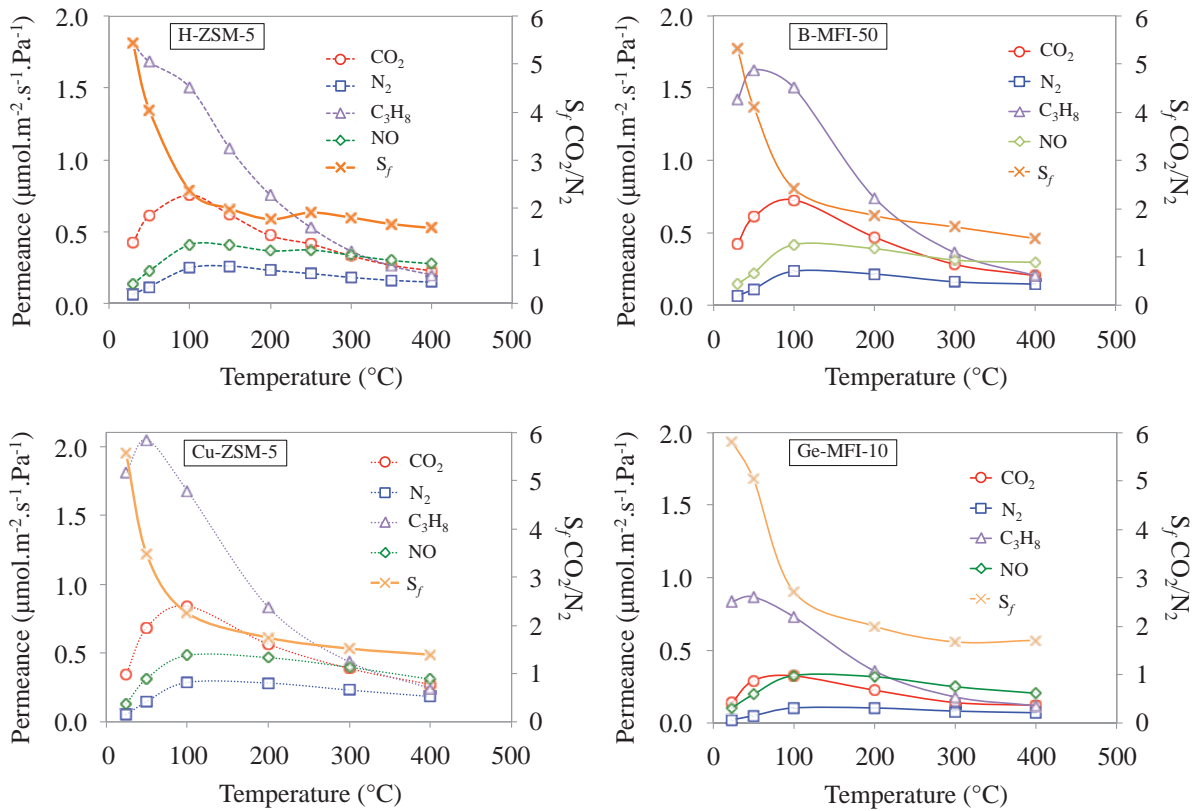


Figure VIII-7: Evolution of the CO_2 (circles), N_2 (squares), C_3H_8 (triangles) and NO (diamonds) permeances and CO_2/N_2 separation factor as a function of temperature for the H-ZSM-5, B-MFI-50 and Cu-ZSM-5 hollow fibre membrane. Experimental conditions: Feed flow rate 500 NmL/min, molar ratio: 10 CO_2 : 1 C_3H_8 : 2 O_2 : 0.5 NO : 84.5 N_2 , $P_{retentate} = 200$ kPa, $P_{permeate} = 150$ kPa.

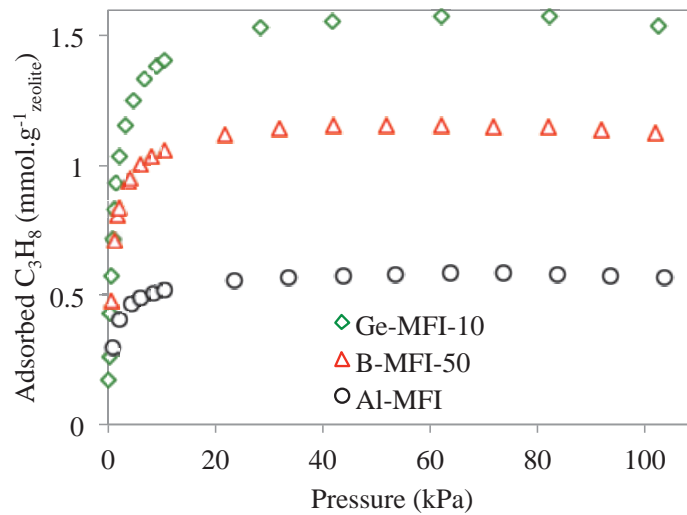


Figure VIII-8 : Propane adsorption at 303K on crushed hollow fibres membranes.

VIII.5. Conclusions

In this chapter, we have investigated the influence of various pollutants on the CO₂/N₂ separation capacity of different nanocomposite MFI-alumina membranes. According to the water adsorption isotherms, it seems that the hydrophilicity of the MFI framework evolves in the sense B-MFI > Al-MFI > Ge-MFI. However, water poisons Ge-MFI membranes in the same way as Al-MFI even at low feed water contents (2% v/v). In our opinion, it seems that water forms multilayers on top of the membrane blocking the CO₂ passage. The hydrophobic role of Ge on permeance mitigation only appears to play a role at low water concentrations. At higher values, beyond capillary condensation in small mesoporous defects, the different membranes show a comparable reduction of gas permeance (about 40% in the water concentration range 3-10%). We attribute the higher gas permeance obtained for membrane Ge-MFI-10 to a comparably narrower MFI effective thickness, this fact being probably linked to a faster crystallization kinetics of MFI crystals in the presence of Ge.

The second part of this chapter was focused on the catalytic effect of the ZSM-5 in the HC-SCR of NO_x. From the experimental conditions, it is not straightforward to conclude about the catalytic activity of the membrane. However, it clearly appears that the presence of hydrocarbons (i.e. C₃H₈) in the feed stream enhances the CO₂/N₂ separation factor by a factor of 2-3. This result is accompanied by a 40% permeance loss for CO₂.

References

- [1] Iwamoto M., Yahiro H., Tanda K., Mizuno N., Mine Y., Kagawa S., Removal of Nitrogen Monoxide through a Novel Catalytic Process. 1. Decomposition on Excessively Copper Ion Exchanged ZSM-5 Zeolites, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 3727-3730
- [2] Szostak R., *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989

Chapitre IX. Conclusion Générale et Perspectives

La bataille contre l'ignorance se gagne tous les jours, et elle finit par ouvrir sur des perspectives insoupçonnées.

Dalai Lama

Au commencement, nous avons soulevé certaines questions qui se présentaient tant sur le plan sociétal que scientifique. Le dérèglement climatique lié aux émissions de polluants d'origine anthropique (majoritairement du CO₂) est aujourd'hui communément admis même si certaines voix dissidentes récusent ce constat et les preuves scientifiques associées. Pour lutter contre ce dérèglement, les instances internationales et non-gouvernementales préconisent le captage du CO₂ pour ensuite, soit réaliser une séquestration géologique, soit pour le valoriser. La problématique du captage est le sujet de nombreuses attentions puisqu'elle représente jusqu'à 90% du coût total de la chaîne Captage, Transport et Séquestration. Les transports étant l'une des principales sources d'émissions de gaz à effet de serre, ils constituent une cible privilégiée pour mitiger le réchauffement climatique.

Pour répondre à cette problématique, nous nous sommes fixés comme objectifs d'évaluer la faisabilité d'un système embarqué de captage de CO₂. Ceci implique en détail :

- La simulation d'un système complet de captage embarqué (volume, surface, autonomie, coûts énergétiques)
- L'étude de la reproductibilité des membranes nanocomposites fibres creuses et l'évaluation de leurs performances dans la séparation CO₂/N₂.
- Identifier les paramètres mis en jeu dans la séparation et quantifier leur contribution
- La modification des propriétés des membranes via une substitution isomorphe ou un traitement post-synthétique
- Étudier l'influence des polluants dans le mélange à séparer sur les performances des membranes.

Nous l'avons vu au **Chapitre IV**, une application embarquée de captage et de stockage du CO₂ pour les poids lourds est envisageable sous certaines conditions. Le stockage est la partie la plus coûteuse d'un point de vue énergétique puisqu'il faut liquéfier le CO₂ en le comprimant à 100 bars. C'est aussi cette partie qui occupe le plus grand volume (1 m³) et qui fixe l'autonomie de l'unité. L'utilisation de 2 modules membranaires en cascade avec une recirculation du rétentat du deuxième module à l'alimentation du premier permettrait d'atteindre un taux d'abattement supérieur à 90 %. Les objectifs à atteindre au niveau de la séparation sont donc une perméance supérieure à 1 μmol.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹ et un facteur de séparation CO₂/N₂ au moins égal à 20. Pour ces valeurs, le taux de surconsommation engendrée reste inférieur à 10% et l'autonomie n'est qu'une fonction de la taille de l'unité de stockage (20h pour 1m³ de stockage). La géométrie fibre creuse proposée ici permet de réduire la taille des unités de séparation d'un ordre de grandeur vis-à-vis des membranes tubulaires classiques.

Notre étude apporte ici une « *proof of concept* » sur le captage embarqué du CO₂ et plus largement sur l'intérêt du captage post-combustion du CO₂ par procédé membranaire. Si certaines études proposaient déjà de capter le CO₂ des véhicules via une étape de réformage, nous apportons là une réflexion sur un captage post-combustion, moins contraignant puisqu'il ne nécessite pas de modification du moteur. Pour aller plus loin dans la compréhension de la faisabilité, une étude dynamique permettrait de détailler la réponse du système aux variations de concentrations et de température.

Capter le CO₂ de manière embarquée nécessite un système compact. La géométrie fibre creuse est donc un candidat de choix pour une telle application. Dans le **Chapitre V** nous sommes attachés à l'étude de la reproductibilité des membranes nanocomposites fibres creuses en reliant la qualité de ces dernières à la qualité des supports en alumine- α . Les tests qualitatifs utilisés (séparation n-C₄H₁₀/H₂, CO₂/N₂, PX/MX/OX) couplés à la détermination de la distribution de tailles des pores des supports nous ont permis de déterminer une taille maximale de pores au-delà de laquelle, les membranes ne présentaient plus des performances séparatives satisfaisantes. Ce chapitre vient donc étoffer la littérature sur la reproductibilité des membranes qui, nous l'avons vu, ne regorge pas d'études à ce sujet.

La synthèse de membrane nanocomposites et la séparation CO₂/N₂ sont le cœur de ces travaux de thèse. Nous avons montré, au **Chapitre VI**, qu'il était possible de substituer le silicium de la zéolithe MFI par d'autres atomes que l'aluminium pour des membranes nanocomposites. La substitution isomorphique par le bore augmente de manière considérable les propriétés séparatives des membranes pour un mélange CO₂/N₂. Le facteur de séparation atteint la valeur de 14 pour un mélange équimolaire pour les membranes comportant un seul atome de bore par unité cristalline. En revanche, augmenter cette teneur ne résulte pas systématiquement en une augmentation de la séparation. En effet, la cinétique de cristallisation est modifiée par l'incorporation du bore dans la solution de précurseur et la qualité des membranes en pâti.

L'incorporation du germanium dans la structure MFI hydrophobise le matériau ce qui est une propriété intéressante pour une application de séparation post-combustion. Cependant, la robustesse des membranes vis-à-vis de l'empoisonnement à l'eau n'est pas améliorée par cette incorporation (**Chapitre VIII**) et nos travaux montrent que la perméance des gaz chute drastiquement en présence de vapeur d'eau mais que le facteur de séparation n'est, lui, pas affecté. Puisque les objectifs fixés par notre étude préliminaire du **Chapitre IV** ne sont pas complètement atteints, nous avons cherché à déterminer les paramètres qui gouvernent la séparation CO₂/N₂.

Nous avons identifié les paramètres impliqués dans la séparation CO₂/N₂ (**Chapitre VII**) et il est apparu que l'adsorption est le mécanisme gouvernant la perméation des gaz même à haute température. Aucune augmentation des flux à haute température n'est observée ce qui traduit la prépondérance de l'adsorption sur la diffusion dans le transfert de matière. L'adsorption du CO₂ sur la zéolithe peut être décrite convenablement en utilisant le modèle de Sips. Cependant, la détermination de l'adsorption de l'azote à haute température permettrait une compréhension plus précise de l'adsorption sélective impliquée dans la séparation. Ces résultats mettent en avant l'importance de l'adsorption du CO₂ dans la séparation membranaire et suggèrent que ce paramètre doit être l'objet de l'attention pour augmenter les performances séparatives.

D'autre part, en utilisant l'isotherme de Sips, couplé à un formalisme Maxwell-Stefan (weak confinement scenario), nous avons montré que la diffusivité du CO₂ est supérieure à celle de l'azote d'un facteur 100 (2 ordres de grandeur). Pour obtenir des résultats de diffusion plus probant, l'obtention de données d'adsorption dynamique plus précises (notamment dans les premières secondes d'adsorption) est une piste qui pourrait permettre d'augmenter la résolution sur les paramètres cinétiques d'adsorption. La pertinence de cette technique pour déterminer la diffusivité des gaz dans les matériaux microporeux reste donc encore à démontrer puisque les résultats, obtenus à travers elle, contiennent une incertitude non-négligeable.

La robustesse de nos membranes vis-à-vis de la présence de vapeur d'eau dans le mélange d'alimentation n'a pas été améliorée par l'incorporation du germanium dans la structure (**Chapitre VIII**). Cependant, nous avons observé que cet empoisonnement était réversible et que les membranes retrouvaient leurs propriétés séparatives une fois que l'alimentation était dépourvue de vapeur d'eau. La voie germanium semble être une piste intéressante et mériterait d'être approfondie. L'incorporation de Ge dans la structure de FAU (meilleur candidat reconnu pour la séparation du CO₂) permettrait peut être d'atténuer l'empoisonnement à l'eau de ces membranes.

Nous n'avons pas pu déterminer précisément l'activité catalytique de nos membranes notamment du fait de limitations expérimentales. Cet aspect catalytique, dans une optique de captage post-combustion mériterait d'être approfondi. L'abattement des NO_x restant une problématique importante des constructeurs automobile, adresser ce point nous semble de prime importance tant du fait de la longévité des membranes (cokage, désalumination, ...) que du point de vue d'une réelle activité catalytique. Toutefois, nous avons pu relever l'augmentation de sélectivité des membranes synthétisées avec la présence d'hydrocarbures dans le mélange d'alimentation. Même si elle est accompagnée d'une chute de perméance

(40%) cette augmentation du facteur de séparation renforce l'idée que les membranes présentent un potentiel important pour une application de captage du CO₂ post-combustion.

Programme utilisé pour modéliser la diffusion à partir de données d'adsorption dynamiques

Programme Principal :

```
%SI units
%Levenberg-Marquardt algorithm
%*****
% Programme développé par C-H. Nicolas & M. Pera-Titus
%*****
clear all
close all
clc

load 'diff_exp1.txt' -ascii

global data t tI pI pexp pc pcalc ndr ndt pasr past W R T V A B D C E Ceq H INT alpha K2 qM
pin pfin DR K

%Fitting
X0CH=[0.05 0.04];
options=optimset('LevenbergMarquardt','on');
[XoptCH,critCH,residualCH,exitflagCH,outputCH,lambdaCH,JCH]=lsqnonlin('ecartCH',X0CH,[],[],options);
XoptCH(1);

poptCH=partCH(XoptCH);
```

Fonction comparative :

```
function diff=ecartCH(X)

global data
pc=partCH(X);
diff=(pc'-pexp);
```

Fonction de discrétisation temporelle et spatiale :

```
function pc=partCH(X)

%*****
% Programme développé par C-H. Nicolas & M. Pera Titus
%*****

load 'diff_exp5.txt' -ascii %chargement des données expérimentales

global data t tI pI pexp pcalc ndr ndt pasr past W R T V A B D C E INT1 Ceq H alpha K2 qM pin
pfin DR K

DR=X(1);
K=X(2);
```

Annexes

```
%Reading experimental data
data=diff_exp5;
t=data(:,1);
pexp=data(:,2);

%Time discretization
past=0.1;
ndt=t(end)/past;

%Fitting experimental data to spline
pI=zeros(ndt,1);
tI=[t(1):past:t(end)];
pI=interp1(t,pexp,tI,'spline');

%plot(t,pexp,'+',tI,pI);
t=tI;
pexp=zeros(ndt,1);
pexp=pI;

%Time discretization
ndr=5;
pasr=1/ndr;
a=DR*past/(2*pasr*pasr);

%Adsorption isotherm
K2=0.025; %kPa^-1
qM=1.994; %mmol/g
W=0.3544*0.126; %g
R=8.314; %SI units
T=303; %Kelvin
V=31.51/1000000; %m^3
pin=27.23; %kPa
pfin=20.34; %kPa

%Time 0
C=zeros(ndr-1,1);

for i=1:ndr-1
    C(i,1)=K*pfin/(1+K*pfin);
end

H=zeros(ndr-1,1);

Ceq=zeros(ndr-1,ndt);
Ceq(ndr-1,ndt)=K*pin/(1+K*pin);

%Matrix A
A=zeros(ndr-1,ndr-1);
A(1,1)=1/a-2;
A(1,2)=2;

for i=2:ndr-1
    A(i,i)=1/a-2;
    A(i,i-1)=(1-1/i);
end
for i=2:ndr-2
    A(i,i+1)=(1+1/i);
end

%Matrix B
B=zeros(ndr-1,ndr-1);
B(1,1)=1/a+2;
B(1,2)=-2;
```


Annexes

```
for i=2:ndr-1
    B(i,i)=1/a+2;
    B(i,i-1)=-(-1-1/i);
end
for i=2:ndr-2
    B(i,i+1)=-(-1+1/i);
end

%Inverse Matrix B
D=inv(B);

%Solution partial differential equation
pc=zeros(length(tI),1);
INT1=zeros(length(tI),1);
pc(1,1)=pin;
E=zeros(ndr-1,1);

for j=2:length(tI)
    INT1(j,1)=0;
    for i=1:ndr-2
        INT1(j,1)=INT1(j,1)+3*((i+1)^2*pasr^3*C(i+1,1)+i^2*pasr^3*C(i,1))/2;
    end
    INT1(j,1)=INT1(j,1)+3*(ndr^2*Ceq(ndr-1,j-1)+(ndr-1)^2*C(ndr-1,1))*pasr^3/2+3*C(1,1)/2*pasr^3;
    pc(j,1)=pc(1,1)-(INT1(j,1)-K*pfin/(1+K*pfin))*qM/1000*(W)*R*T/V/1000;
    Ceq(ndr-1,j)=K*pc(j,1)/(1+K*pc(j,1));
    gamma=pc(j,1)-3*DR*(Ceq(ndr-1,j-1)-C(ndr-1,1))*qM/1000*(W)*R*T/(V)/pasr*past;
    H=D*(A*C)+D*(Ceq(:,j-1)+Ceq(:,j));
    E=[E H];
    C=H;
end
pexp;
pc;
return
```

Liste des publications et communications relatives à ces travaux

Publications

- [1] M. Pera-Titus, A. Alshebani, C.-H. Nicolas, J.-P. Roumégoux, S. Miachon, and J.-A. Dalmon, Nanocomposite MFI-Alumina Membranes: High-Flux Hollow Fibers for CO₂ Capture from Internal Combustion Vehicles, *Industrial Engineering and Chemistry Research*, 48 (2009) 9215-9223
- [2] Z. Deng, C-H. Nicolas, Y. Guo, A. Giroir-Fendler & M. Pera-Titus, Synthesis and characterization of nanocomposite B-MFI-alumina hollow fibre membranes and application to xylene isomer separation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 133 (2010) 18-26
- [3] Z. Deng, C.-H. Nicolas, M.O. Daramola, J. Sublet, Th. Schiestel, A.J. Burger, Y. Guo, A. Giroir-Fendler, M. Pera-Titus, Nanocomposite MFI alumina hollow fibre membranes prepared via pore-plugging synthesis : Influence of the porous structure of hollow fibres on the gas/vapour separation performance, *Journal of Membrane Science* 364 (2010) 1-8
- [4] S. Aguado, C-H. Nicolas, V. Moizan-Baslé, C. Nieto, H. Amrouche, N. Bats, N. Audebrand, D. Farrusseng, Facile synthesis of an ultramicroporous MOF tubular membrane with selectivity towards CO₂, *New Journal of Chemistry*, 35 (2011) 41-44
- [5] Z. Deng, C-H. Nicolas, Y. Guo, A. Giroir-Fendler & M. Pera-Titus, Isomorphously substituted B-MFI hollow fibre membranes for p-xylene separation from C aromatic mixtures, *Separation and Purification Technology*, *In Press Corrected Proof*
- [6] C-H. Nicolas, J. Sublet, Y. Schuurman & M. Pera-Titus, Role of adsorption and diffusion pathways on the CO₂/N₂ separation performance of nanocomposite (B)-MFI-alumina membranes, *Accepted in Chemical Engineering Science*
- [7] C-H. Nicolas, M. Pera-Titus, Synthesis and characterization of nanocomposite Ge-MFI-alumina membranes for CO₂/N₂ separation from wet flue gases, *Submitted to Microporous and Mesoporous Materials*

Brevets

- [1] D. Farrusseng, S. Aguado, C-H. Nicolas, B. Siret, S. Durecu, PCT/FR2010/051940 (17 Septembre 2010)

Communications orales en congrès

- [1] C-H. Nicolas, Z. Deng, M. Pera-Titus, J-P. Roumégoux, Captage du CO₂ émis par les véhicules par procédé membranaire, Pollutec 2010, Lyon, France
- [2] C-H. Nicolas, S. Clauzier, S.Aguado, Th. Schiestel, J-P. Roumegoux, M. Pera-Titus, Nanocomposite zeolite-alumina hollow-fibre membranes: generalization of a method, International Zeolites Congress 2010, Sorrento, Italie
- [3] C-H. Nicolas, Z. Deng, M. Pera-Titus, J-P. Roumégoux, Th. Schiestel, S. Miachon & J-A. Dalmon, Captage du CO₂ par procédé membranaire application au transport routier, Seminaire du Cluster de Recherche Transport Territoire et Société 2010, Grenoble, France, **Prix de la meilleure présentation**
- [4] C-H. Nicolas, Z. Deng, M. Pera-Titus, J-P. Roumégoux, Th. Schiestel, S. Miachon & J-A. Dalmon, On a membrane based process for CO₂ capture from internal combustion vehicles, International Zeolite Membrane Meeting 2010, Loutraki, Grèce
- [5] C-H. Nicolas, Z. Deng, M. Pera-Titus, J-P. Roumégoux, Th. Schiestel, S. Miachon & J-A.

Dalmon, On a membrane based process for CO₂ capture from internal combustion vehicles, American Chemical Society Annual Spring Meeting 2010, San Francisco, USA

[6] C-H. Nicolas, A. Alshebani, M. Pera-Titus, J-P. Roumégoux, Th. Schiestel, S. Miachon & J-A. Dalmon, Novel membrane based process for CO₂ capture in vehicles, Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control 2009, Bruxelles, Belgique

[7] A. Alshebani, C-H. Nicolas, M. Pera-Titus, J-P. Roumégoux, Th. Schiestel, S. Miachon. Novel membrane-based processes for post-combustion CO₂ capture in vehicles. Oral presentation. EuChemS Chemistry Congress, Turin, Italie, Septembre 2008.

[8] A. Alshebani, C-H. Nicolas M. Pera-Titus, S. Miachon, J-A. Dalmon. Gas permeation and separation properties of ion-exchanged MFI hollow fiber membranes with nanocomposite architecture. KeyNote. 10th International Congress on Inorganic Membranes (ICIM-10), Tokyo, Japon, Juillet 2008

Posters

[1] C-H. Nicolas et al., Synthèse de membrane zéolithe-alumine via la méthode pore-plugging, Groupe Français des Zéolithes 2010, Giens, France, **Prix du meilleur poster dans la catégorie Synthèse, Préparation et Mise en Forme.**

[2] C-H. Nicolas et al., Synthèse et caractérisation de fibres creuses nanocomposite zéolithe-alumine application au captage embarqué de CO₂ émis par les transports routiers, Société Française de Génie des Procédés 2009, Marseille, France

[3] C-H. Nicolas et al., Synthèse et caractérisation de fibres creuses nanocomposite zéolithe-alumine application au captage embarqué de CO₂ émis par les transports routiers, Journées Scientifique de l'IRCELYON, 2009, Lyon, France, **Prix du meilleur Poster**

[4] C-H. Nicolas et al., Développement d'un procédé membranaire innovant pour la capture du CO₂ dans les véhicules, Environment and Transport Symposium coupled with Transport and Air Pollution Symposium, 2009, Toulouse, France

[5] A. Alshebani, C-H. Nicolas, M. Pera-Titus, S. Miachon, J-A. Dalmon, Fibres creuses MFI-alumine du type nanocomposite pour la capture du CO₂, Poster, Congrès de la Société Française de Chimie (SFC) Section Rhône-Alpes, 2008, Grenoble, France

Captage du CO₂ par procédé membranaire : application au transport routier

Ces travaux portent sur la conception et le développement d'un procédé membranaire de captage/stockage du CO₂ embarqué pour le transport routier. Dans une première partie, nous réalisons la simulation d'un procédé membranaire embarqué de captage du CO₂ dans le cas d'un poids lourd (>3500 kg). Ceci comprend l'analyse énergétique de la séparation et de la compression des gaz, l'évaluation des surfaces et volumes requis ainsi que l'autonomie de l'unité de stockage et la surconsommation engendrée par ce dispositif. Nous étudions dans un second temps la relation entre qualité des supports fibres creuses et celle des membranes nanocomposites MFI-alumine synthétisées. Nous nous intéressons ensuite aux performances des membranes nanocomposites dans la séparation CO₂/N₂ en phase gazeuse. Plus particulièrement nous évaluons l'influence de la substitution isomorphe du silicium par le bore et le germanium, ainsi que l'échange du proton de valence par d'autres atomes, sur la séparation en question. Un chapitre est dédié à l'évaluation des paramètres thermodynamiques (adsorption) et cinétiques (diffusion) de la séparation CO₂/N₂. Enfin, nous analysons l'influence de la présence de polluants dans le mélange à séparer (eau, NOx, hydrocarbures) sur les performances séparatives des membranes synthétisées.

High-flux MFI-alumina hollow fibres: a membrane-based process for on-board CO₂ capture from internal combustion vehicles

This work focuses on the conception and development of a membrane-based process for an on-board CO₂ capture/storage application. In a first part, we simulate an on-board CO₂ capture unit based on a membrane process for the case study of a heavy vehicle (>3500 kg). This study includes an energy analysis of the impact of gas separation and compression on the required membrane surface and module volume, as well the autonomy of the storage unit and the energy overconsumption involved in the process. In a second part, we study the influence of the hollow-fibre support quality on the final intergrowth level of nanocomposite MFI-alumina membranes. Special attention is devoted to the influence of the isomorphic substitution of silica by boron and germanium, and replacement of the counter-cation (proton) by other elements, on the CO₂/N₂ separation and permeance properties. Next, a complete chapter has been devoted to the evaluation of the thermodynamic (adsorption) and kinetic (diffusion) parameters in the CO₂/N₂ separation. Finally, we analyze the influence of standard pollutants (water, NOx, hydrocarbons) on the CO₂ separation properties of the synthesized membranes.

DISCIPLINE

Chimie, Génie des Procédés

MOTS-CLES

CO₂ capture, MFI membranes, hollow fibres, on-board application, IAST, wet flue gas, germanium, boron

INTITULE ET ADRESSE DU LABORATOIRE :

Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), UMR5256, 2 Avenue Albert EINSTEIN, 69626 Villeurbanne CEDEX