

# Simulations et validation à l'échelle du laboratoire d'un pilote laboratoire VPSA de capture du CO<sub>2</sub> à l'aide d'un MOF à l'aluminium avec des gaz de combustion secs et humides

Arnaud HENROTIN<sup>1</sup>, Nicolas HEYMANS<sup>1</sup>, Jose CASABAN<sup>2</sup> et Guy DE WEIRELD<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Service de Thermodynamique et Physique Mathématiques, Université de Mons, Belgique*

<sup>2</sup>*MOF Technologies Ltd, United Kingdom*

[Guy.DEWEIRELD@umons.ac.be](mailto:Guy.DEWEIRELD@umons.ac.be)

## RÉSUMÉ

La production d'électricité et les industries à forte intensité en carbone sont aujourd'hui responsables d'une partie importante des émissions anthropiques de CO<sub>2</sub> (de l'ordre de 50 %) dans l'atmosphère, contribuant ainsi majoritairement au réchauffement climatique. La réduction de ces émissions de CO<sub>2</sub> est donc primordiale. La capture du CO<sub>2</sub> et sa séquestration ou son utilisation est, à côté des stratégies d'utilisation de ressources renouvelables, de l'électrification ou de l'augmentation de l'efficacité énergétique des procédés, une technologie clef pour réduire rapidement les émissions jusqu'à une émission zéro nette d'ici 2050, et ainsi, de diminuer voire supprimer l'empreinte carbone de secteurs industriels énergivores ainsi que des secteurs émetteurs de CO<sub>2</sub> de par leur procédé (cimenterie, acier, chimie, pétrochimie, ...). Le procédé d'absorption-régénération à base d'amines, qui est la technologie de référence et la seule mature, présente plusieurs inconvénients tels que des consommations énergétiques élevées, la dégradation et la toxicité des solvants utilisés, ... Parmi les différentes technologies de séparation, l'adsorption est l'une des plus prometteuses en raison de la réduction potentielle de l'énergie nécessaire à la capture du CO<sub>2</sub>, du coût et de l'impact environnemental de cette technique par rapport à l'absorption dans un solvant à base d'amines. De nouveaux matériaux sont développés pour améliorer les performances de ce processus de séparation. Parmi ceux-ci, les « Metal Organic Frameworks » (MOFs) semblent très prometteurs pour la séparation et la purification des gaz. Cependant, les performances de ces matériaux hybrides dans les technologies de capture du CO<sub>2</sub> n'ont pas encore été complètement évaluées et d'importants développements sont encore nécessaires pour implémenter les processus d'adsorption à grande échelle dans des conditions industrielles réelles. En particulier, la présence d'eau dans les gaz de combustion est un problème dans les processus d'adsorption, en raison de la réduction drastique des performances de certains matériaux hydrophiles (zéolithe 13X, Mg-MOF-74, ...), nécessitant le développement de matériaux résistants à l'eau qui ne perdent pas leur capacité d'adsorption du CO<sub>2</sub> en conditions humides, et la prise en compte de la vapeur d'eau dans les simulations et les tests expérimentaux.

Le projet H2020-MOF4AIR (<https://www.mof4air.eu/>) vise à développer et promouvoir l'utilisation des MOFs pour la capture du CO<sub>2</sub> dans les secteurs de l'énergie et de l'industrie. Le projet a démarré en juillet 2019 ; 14 partenaires sont impliqués dans le projet, pour développer le processus de capture du CO<sub>2</sub> avec des MOFs depuis la synthèse du matériau jusqu'à une échelle pilote industrielle (capture 0.5 tCO<sub>2</sub>/jour). Le projet se terminera en juin 2024 et a permis de développer avec succès de nouveaux matériaux pour la capture du CO<sub>2</sub> par adsorption, qui ont été testés sur un pilote VPSA à l'échelle du laboratoire, et sur trois pilotes industriels différents.

Plusieurs MOFs ont été étudiés pour être utilisés dans un procédé « Vacuum Pressure Swing Adsorption » (VPSA). Le MIL-160 (Al) (Cadiau, A. en 2015 et Damasceno, D. en 2017) a été sélectionné après évaluations à petite échelle prouvant sa capacité à conserver ses propriétés de capture du CO<sub>2</sub> dans des conditions réelles (présence d'impuretés telles que l'eau, les NO<sub>x</sub>, le SO<sub>2</sub>). La production de ce MOF a été portée à l'échelle de 50 kg et mise en forme en pellets de 2 mm par extrusion. Les performances d'adsorption ont été évaluées par des isothermes d'adsorption de CO<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub> en corps purs et des mesures de courbes de percée avec le mélange CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (15/85), ne présentant aucune perte de propriétés en raison de l'augmentation de l'échelle de production de l'échantillon. En outre, les isothermes d'adsorption et les courbes de percée réalisées dans des conditions humides (jusqu'à 4 % d'humidité relative) montrent une perte limitée de la capacité de CO<sub>2</sub> (-6 %) et un temps de percée similaire.

Ce matériau a été testé dans un pilote VPSA à 3 colonnes à l'échelle laboratoire effectuant un cycle à 6 étapes (Khurana et Farooq en 2016) composé de (i) une étape d'adsorption, (ii) un rinçage avec du CO<sub>2</sub>, (iii) une évacuation à co-courant, (iv) une évacuation à contre-courant, (v) une purge avec de l'azote, (vi) une pressurisation avec le gaz traité. Le pilote est composé de trois colonnes de 1,1 litre (rapport L/D de 4,3) et est conçu pour traiter un flux de 0,5 à 1,5 Nm<sup>3</sup>/h contenant un mélange sec ou humide de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Ce pilote VPSA est entièrement instrumenté, ce qui permet d'enregistrer la température, la pression, le débit, les concentrations de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O dans les différentes sections de l'unité. Le pilote est également capable d'effectuer d'autres configurations de cycle telles que le cycle de Skarstrom.

Le MIL-160(AI) a d'abord été testé dans des conditions sèches sur le pilote VPSA avec un gaz de combustion synthétique contenant un mélange 15/85 de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> à 1 Nm<sup>3</sup>/h. Cinq variables ont été testées au moyen d'un plan d'expériences : temps d'adsorption [100-230 s], temps de purge [40-150 s], temps d'évacuation à contre-courant [20-40 s] et pression [0,4-0,6 bar], et débit de purge [0,1-0,3 Nm<sup>3</sup>/h]. La pression d'adsorption a été fixée à 2 bars et la pression d'évacuation à contre-courant à 0,1 bar pour toutes les expériences. Dans ces conditions, une pureté expérimentale de 90,1 % et une récupération de 92,7 % ont été obtenues. Le pilote VPSA a été simulé avec le logiciel Aspen Adsorption® à l'aide d'un modèle d'écoulement piston à dispersion axiale, d'un modèle « Linear driving force » (LDF), de IAST pour la co-adsorption et d'un bilan thermique complet. Le modèle de simulation a été validé avec les résultats expérimentaux, montrant une erreur moyenne de 1,8 % pour la pureté et de 3,6 % pour la récupération. Le modèle de simulation a ensuite été utilisé pour trouver des conditions expérimentales donnant une pureté et une récupération supérieures à 95 %. D'autres concentrations de CO<sub>2</sub> à l'entrée ont également été étudiées avec le modèle pour évaluer l'efficacité de l'unité avec des concentrations plus faibles.

Les performances du MIL-160(AI) dans des conditions humides ont également été évaluées avec une méthodologie similaire. Des isothermes d'adsorption d'eau ont été réalisées sur le matériau en plus des courbes de percée avec le mélange CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. La récupération et la pureté obtenues avec le procédé ont été déterminées avec le même plan d'expériences en utilisant un débit de 1 Nm<sup>3</sup>/h avec un mélange CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 15/85 et une humidité relative de 0,1 à 4% à 20°C pour représenter la sortie d'une unité de déshydratation. Les résultats obtenus ont été comparés aux conditions sèches, montrant une diminution des performances due à la réduction de la capacité de travail de l'adsorbant. Le modèle de simulation a été adapté pour prendre en compte l'eau et a été validé avec les résultats expérimentaux. Comme pour les conditions sèches, le modèle a été utilisé pour explorer d'autres conditions afin d'optimiser l'unité.

## **MOTS-CLES DU THEME**

*modélisation, simulation procédés, environnement, procédés de ruptures : économie d'énergie*

## **MOTS-CLES LIBRES**

*Capture de CO<sub>2</sub>; VPSA; MOF; Étude paramétrique; Unité pilote;*

## **RÉFÉRENCES**

- Cadiao et al., "Design of Hydrophilic Metal Organic Framework Water Adsorbents for Heat Reallocation," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 32, pp. 4775–4780, Aug. 2015.
- D. Damasceno Borges et al., "Gas Adsorption and Separation by the Al-Based Metal–Organic Framework MIL-160," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 48, pp. 26822–26832, Dec. 2017.
- M. Khurana and S. Farooq, "Simulation and optimization of a 6-step dual-reflux VSA cycle for post-combustion CO<sub>2</sub> capture," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 152, pp. 507–515, 2016.