

Caractérisation des matériaux commerciaux et synthétisés destinés à adsorber le méthane et l'oxyde nitreux présents dans des émissions gazeuses et modélisation de l'adsorption

**Thèse en cotutelle
Doctorat sur mesure en génie agroenvironnemental**

Beatriz Delgado Cano

Université Laval
Québec, Canada
Philosophiæ doctor (Ph. D.)

Et

Université Claude Bernard Lyon 1
Villeurbanne, France
Docteur

© Beatriz Delgado Cano, 2017

Caractérisation des matériaux commerciaux et synthétisés destinés à adsorber le méthane et l'oxyde nitreux présents dans des émissions gazeuses et modélisation de l'adsorption

**Thèse en cotutelle
Doctorat sur mesure en génie agroenvironnemental**

Beatriz Delgado Cano

Sous la direction de :

Robert Lagacé, directeur de recherche
Anne Giroir-Fendler, directrice de cotutelle
Stéphane Godbout, codirecteur de recherche

Résumé

Les activités humaines ont généré une augmentation importante de la concentration de gaz à effet de serre (GES) au cours des 150 dernières années, ce qui est relié à plusieurs problèmes environnementaux, tels que le réchauffement planétaire et les changements climatiques. Le secteur agricole contribue de 8 à 10% aux émissions totales de GES dans l'atmosphère, et les principaux GES émis sont le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4) et l'oxyde nitreux (N_2O). Le contrôle et la quantification de ces émissions requièrent des technologies qui permettent de les capturer et ou les dégrader, par exemple par adsorption.

L'objectif du présent projet est de caractériser des matériaux qui puissent être utilisés comme adsorbants des GES et de décrire leurs cinétiques d'adsorption afin d'avoir l'information qui permette de sélectionner des adsorbants pour capturer le CH_4 et le N_2O à des basses concentrations et à température et pression ambiantes. Pour adsorber le CH_4 , des adsorbants commerciaux et synthétiques ont été utilisés. Les adsorbants choisis ont été des zéolithes, un biocharbon conditionné au laboratoire et un ZIF (« *Zeolitic imidazolate framework* », ZIF-8) synthétisé au laboratoire. Ce dernier a été employé aussi pour adsorber du N_2O . La capacité d'adsorption de CH_4 et de N_2O a été évaluée pour chaque adsorbant par de tests dynamiques d'adsorption du gaz sous conditions ambiantes.

Des zéolithes commerciales sous forme de billes ou d'extrudés et de poudre ont été caractérisées physiquement et chimiquement afin de corrélérer leurs propriétés avec la capacité d'adsorption de CH_4 . L'effet de la structure et de la composition chimique sur la capacité d'adsorption de CH_4 ont été analysées. La capacité d'adsorption du CH_4 par les zéolithes commerciales a été étudiée à 30°C , à pression atmosphérique et à pressions partielles du CH_4 inférieures à 0,40 kPa (4000 ppm CH_4). L'isotherme d'adsorption de Freundlich a ajusté correctement aux données expérimentales. Il a été observé que la capacité d'adsorption du CH_4 augmentait avec la surface spécifique et le volume de pores, tandis qu'elle diminuait avec le rapport Si/Al et la température. Egalement, les zéolithes sous forme de poudre ont présenté des capacités d'adsorption du CH_4 plus élevées que les zéolithes sous forme de billes ou d'extrudés.

Du biocharbon obtenu par torréfaction du carton ciré a été traité chimiquement avec KOH et caractérisé. La caractérisation physique, chimique et thermique du carton ciré torréfié et des échantillons traités chimiquement permet de prédire la durabilité des échantillons et de corréler ses propriétés avec sa capacité d'adsorption. La capacité d'adsorption du CH₄ par le biocharbon a été étudiée à 30°C, à pression atmosphérique et à pressions partielles du CH₄ inférieures à 0,40 kPa (4000 ppm CH₄). L'isotherme d'adsorption de Freundlich a ajusté les données expérimentales. La capacité d'adsorption augmentait avec le temps de torréfaction et diminuait avec le traitement chimique.

Le ZIF-8 a été obtenu par synthèse solvothermale et caractérisé physiquement et chimiquement afin de corréler ses propriétés avec sa capacité d'adsorption du CH₄ et du N₂O. La capacité d'adsorption du CH₄ et du N₂O a été étudiée à 30 °C et à pression atmosphérique, tandis que les pressions partielles du CH₄ et N₂O ont été inférieures à 0,40 kPa pour le CH₄ (4000 ppm CH₄) et à 0,10 kPa pour le N₂O (1000 ppm N₂O). L'isotherme d'adsorption de Freundlich ajuste correctement les données expérimentales. En plus, de l'adsorption d'un mélange de CH₄ et N₂O a été étudié et la courbe de percé du CH₄ est affecté pour le N₂O.

Parmi les différents matériaux utilisés lors de l'adsorption du CH₄ à 30 °C et à pressions partielles de CH₄ inférieures à 0,40 kPa (4000 ppm CH₄), les biocharbons présentent la capacité d'adsorption la plus élevée, suivis par le ZIF-8 et les zéolithes commerciales.

Abstract

Human activities contributed with a significant increase in GHG concentrations over the past 150 years and they are related to environmental issues, such as global warming and climate change. The agricultural sector contributes 8 to 10% of total GHG emissions to the atmosphere, being carbon dioxide (CO₂), methane (CH₄) and nitrous oxide (N₂O) the main GHGs emitted. The control and quantification of these emissions requires technologies which can capture and or degrade these GHG, for example by adsorption.

The objective of this project is to characterize adsorbents and to describe their adsorption kinetics in order to select the most suitable for the adsorption of CH₄ and N₂O at low concentration and at ambient temperature. For CH₄ adsorption, commercial and synthesized adsorbents were tested. The selected adsorbents were commercial zeolites, laboratory conditioned biochar and synthesized ZIF ("Zeolitic imidazolate framework"). ZIF was also used for N₂O adsorption. The adsorption capacity of CH₄ and N₂O for each adsorbent was evaluated by dynamic adsorption tests of the gas under atmospheric conditions.

Commercial zeolites, in the form of pellets and powders, were physically and chemically characterized in order to correlate their properties with its CH₄ adsorption capacity. The effect of zeolites structure and chemical composition on the adsorption capacity of CH₄ was evaluated for zeolites in the form of pellets and powders. CH₄ adsorption capacity of commercial zeolites was studied at 30 °C, atmospheric pressure and at CH₄ partial pressures lower than 0.40 kPa (4000 ppm CH₄). Freundlich isotherm fitted the experimental data of CH₄ adsorption. The adsorption capacity of CH₄ increased with the surface area and pore volume, while decreased with the Si/Al ratio and temperature. Furthermore, the zeolites in powder form exhibited higher CH₄ adsorption capacities than those of zeolites in pellets.

The torrefied cardboard was chemically treated with KOH and it was physically, chemically and thermally characterized to correlate its properties with its CH₄ adsorption capacity and to predict the durability of the samples. The adsorption capacity of CH₄ of torrefied cardboard was studied at 30 °C, atmospheric pressure and CH₄ partial pressures

lower than 0.40 kPa (4000 ppm CH₄). The Freundlich adsorption isotherm fitted correctly the experimental data. CH₄ adsorption capacity increased with torrefaction time and decreased with chemical treatment.

ZIF-8 was obtained by solvothermal synthesis and was physically and chemically characterized in order to correlate its properties with its adsorption capacity of CH₄ and N₂O. The adsorption capacity of CH₄ and N₂O was studied at 30 °C and atmospheric pressure, while the partial pressures of CH₄ and N₂O evaluated were lower than 0.40 kPa for CH₄ (4000 ppm CH₄) and lower than 0.10 kPa for N₂O (1000 ppm N₂O). The experimental adsorption of CH₄ and N₂O was fitted by Freundlich isotherm. Furthermore, the adsorption of a mixture of CH₄ and N₂O was evaluated, being CH₄ breakthrough influenced in the presence of N₂O.

Among the different materials used for CH₄ adsorption at 30 °C and partial pressures lower than 0.40 kPa (4000 ppm CH₄), biocharbons presented the highest adsorption capacity, followed by ZIF- 8 and commercial zeolites.

Table de matières

Résumé	iii
Abstract.....	v
Table de matières.....	vii
Liste de tableaux.....	xii
Liste de figures	xiv
Nomenclature.....	xv
Remerciements	xix
Avant-propos	xxi
Chapitre 1. Introduction	1
1.1. Problématique	1
1.1.1. Émissions de gaz à effet de serre (GES).....	1
1.1.2. Émissions de gaz à effet de serre au Canada	5
1.1.3. Émissions de gaz à effet de serre en Europe	7
1.1.4. Émissions de gaz à effet de serre du secteur agricole.....	10
1.1.5. Accord de Paris.....	12
1.2. L'adsorption et désorption des gaz.....	13
1.2.1. Autres facteurs influençant l'adsorption.....	14
1.3. Objectifs et les hypothèses.....	15
Références	18
Chapitre 2. État de la question	23
2.1. Introduction.....	23
2.2. Classification des adsorbants	23
2.2.1. Les zéolithes	23
2.2.2. Les matériaux carbonés	24
2.2.3. Les matériaux organométalliques structurés (MOF).....	25
2.2.4. Les matériaux organiques poreux (POP).....	25
2.3. L'adsorption du méthane	25
2.3.1. Les conditions d'adsorption	25
2.3.2. Les zéolithes	26
2.3.3. Les matériaux carbonés	29

2.3.4.	Les matériaux organométalliques structurés (MOF)	31
2.3.5.	Les matériaux organiques poreux (POP).....	34
2.4.	Constats et conclusions de la revue de la littérature	37
	Références	39
Chapitre 3.	Matériaux et méthodes expérimentales	43
3.1.	Introduction.....	43
3.2.	Gaz et réactifs	43
3.2.1.	Réactifs	43
3.2.2.	Gaz.....	44
3.3.	Matériaux adsorbants	44
3.3.1.	Zéolithes commerciaux.....	44
3.3.2.	Biocharbon conditionné.....	45
3.3.3.	Synthèse du ZIF-8	46
3.4.	Propriétés d'adsorption	47
3.4.1.	Montage expérimental	47
3.4.2.	L'équipement d'analyse : spectroscopie infrarouge (FT-IR).....	48
3.4.3.	Protocole expérimental	49
3.4.3.1.	Prétraitement	49
3.4.3.2.	Adsorption.....	49
3.4.3.3.	Désorption	50
3.4.4.	Capacité d'adsorption.....	51
3.4.4.1.	Adsorption.....	51
3.4.4.2.	Désorption	52
3.5.	Isothermes d'adsorption.....	53
3.6.	Courbe de percée	54
3.6.1.	Modèle basé sur la diffusion du gaz	54
3.6.2.	Modèle de Clark	55
3.6.3.	Modèle de Bohart et Adams	56
3.6.4.	Modèle de Yoon-Nelson.....	56
3.7.	Techniques de caractérisation	57
3.7.1.	La diffraction de rayons X (DRX).....	57
3.7.2.	Texture des adsorbants	57

3.7.3.	La microscopie électronique à balayage (MEB)	58
3.7.4.	La spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP-OES).....	58
3.7.5.	Analyse élémentaire	59
3.7.6.	L'analyse thermogravimétrique (ATG).....	59
	Références	60
Chapitre 4. Analysis of the CH ₄ adsorption under atmospheric conditions by zeolite-based commercial adsorbents		
	Résumé	63
	Abstract.....	64
4.1.	Introduction.....	65
4.2.	Experimental.....	66
4.2.1.	Adsorbents	66
4.2.2.	Characterization.....	67
4.2.3.	Methane adsorption	68
4.2.4.	Modeling of adsorption isotherms.....	68
4.3.	Results and discussions.....	70
4.3.1.	Characterization.....	70
4.3.1.1.	Textural properties	70
4.3.1.2.	X-ray diffraction.....	71
4.3.1.3.	Chemical analysis.....	73
4.3.2.	Methane adsorption	74
4.3.2.1.	Effect of zeolite structure	74
4.3.2.2.	Effect of Si/Al ratio	77
4.3.2.3.	Effect of temperature and physical form.....	79
4.4.	Conclusion	80
	Acknowledgements	80
	References	81
Chapitre 5. A study of torrefied cardboard characterization and applications: composition, oxidation kinetics and methane adsorption.....		
	Résumé	85
	Abstract.....	86
	Keywords.....	86

5.1.	Introduction.....	87
5.2.	Experimental.....	90
5.2.1.	Torrefied cardboard.....	90
5.2.2.	Characterization of torrefied cardboard.....	91
5.2.3.	Oxidation kinetics.....	92
5.2.4.	Methane adsorption experiments.....	95
5.3.	Results and discussion.....	97
5.3.1.	X-ray diffraction.....	97
5.3.2.	Surface properties.....	98
5.3.3.	Characterization of surface chemistry.....	101
5.3.4.	Chemical analysis.....	102
5.3.5.	Thermo-gravimetric analysis.....	104
5.3.6.	Oxidation kinetics.....	110
5.3.7.	Methane adsorption properties.....	114
5.4.	Conclusion.....	118
	Acknowledgements.....	119
	References.....	120
Chapitre 6.	Adsorption of CH ₄ and N ₂ O using ZIF-8 at atmospheric conditions.....	125
	Résumé.....	125
	Abstract.....	126
6.1.	Introduction.....	127
6.2.	Experimental.....	128
6.2.1.	Synthesis of ZIF-8.....	128
6.2.2.	Characterization.....	129
6.2.3.	Gas adsorption.....	129
6.2.4.	Modeling of adsorption isotherms.....	130
6.3.	Results and discussions.....	132
6.3.1.	Characterization.....	132
6.3.2.	Gas adsorption.....	134
6.3.3.	Breakthrough curves.....	135
6.4.	Conclusion.....	138
	Acknowledgements.....	138

References	139
Chapitre 7. Conclusion générale	142
7.1. Conclusions.....	142
7.2. Faits saillants.....	145
7.3. Comparaison avec la littérature	145
7.4. Suggestions des travaux futurs	147
Références	149
ANNEXE.....	150
Annexe I : Production scientifique	150
I.1. Publications dans des journaux internationaux à comité de lecture.....	150
I.2. Actes de colloque	150
I.3. Communications dans des congrès nationaux et internationaux.....	150
Communications orales	150
Communications par affiche.....	151
I.4. Rapports de recherche	151
I.5. Bourses et prix.....	152

Liste de tableaux

Tableau 1.1. Gaz à effet de serre liés au réchauffement climatique [2].	2
Tableau 1.2. Les émissions mondiales de gaz à effet de serre par secteur économique [5]...	5
Tableau 1.3. Émissions de gaz à effet de serre au Canada [10].	7
Tableau 1.4. Émissions de gaz à effet dans l'Union Européenne par secteur économique [14].	8
Tableau 2.1. Capacité d'adsorption du CH ₄ et conditions opératoires des zéolithes.	28
Tableau 2.2. Capacité d'adsorption du CH ₄ et conditions opératoires des matériaux carbonés.	30
Tableau 2.2. Capacité d'adsorption du CH ₄ et conditions opératoires des matériaux carbonés (continuation).	31
Tableau 2.3. Capacité d'adsorption du CH ₄ et conditions opératoires des MOF.	33
Tableau 2.4. Capacité d'adsorption du CH ₄ et conditions opératoires des POP.	35
Tableau 2.4. Capacité d'adsorption du CH ₄ et conditions opératoires des POP (continuation).	36
Tableau 3.1. Dénomination et caractéristiques des adsorbants commerciaux.	45
Tableau 3.2. Dénomination, température, temps de résidence et traitement chimique du biocharbon.	46
Table 4.1. Code identification and textural parameters of commercial adsorbents.	71
Table 4.2. Metal content (wt.%) of commercial adsorbents and weight loss.	74
Table 4.3. Estimated parameters of the Freundlich isotherm for CH ₄ adsorption at 30 °C.	77
Table 5.1. Sample codes for temperature and time of torrefaction.	90
Table 5.2. Integral isoconversional parameters [28].	93
Table 5.3. Algebraic expressions of functions representing the most common reaction mechanisms in solid state reactions [33].	95
Table 5.4. Torrefaction conditions and surface properties.	99
Table 5.5. Ultimated analysis (wt.% wet basis) and mineral content (mg/kg) of torrefied cardboard samples.	104
Table 5.6. TGA-DTG characteristics for thermal oxidation of torrefied cardboard	107
Table 5.7. TGA-DTG characteristics for the thermal oxidation of torrefied cardboard chemically treated.	110
Table 5.8. Estimated kinetics parameters obtained by <i>Starink method</i> and <i>Coats-Redfern method</i> for torrefied cardboard at 250 and 300 °C and chemically treated.	112

Table 5.9. Review of kinetic parameters for cardboard pyrolysis.....	114
Table 5.10. Freundlich isotherm parameters.	117
Table 6.1. Estimated parameters of the Freundlich isotherm at 30 °C for CH ₄ and N ₂ O adsorption.	135
Table 7.1. Paramètres de l'isotherme de Freundlich pour des zéolithes.	146
Table 7.2. Capacité d'adsorption et paramètres de l'isotherme de Freundlich pour les biocharbons.....	147

Liste de figures

Figure 1.1. Contribution des principaux GES de la planète (émissions totales 17 690 Mt équivalent de CO ₂) [1, 5].	3
Figure 1.2. Répartition des émissions des principaux GES au Canada en 2014 (émissions totales 732 Mt équivalent CO ₂) [10].	6
Figure 1.3. Les émissions de l'Union Européenne par secteur économique en 2014 (émissions totales 2 286 Mt de équivalent CO ₂) [14].	9
Figure 3.1. Schéma du montage utilisé pour les tests d'adsorption-désorption.	48
Figure 4.1. X-ray diffraction patterns of commercial zeolites in pellet form.	72
Figure 4.2. X-ray diffraction patterns of ZSM5 commercial zeolites in powder.	73
Figure 4.3. CH ₄ Adsorption isotherms at 30 °C and total pressure of 101 300 Pa in zeolites in pellet form (A, B, X, Z1, Z2). The icons represents the experimental data and the solid lines corresponded to the Freundlich isotherm model.	76
Figure 4.4. CH ₄ Adsorption capacity (Q mmol/g) of zeolites with ZSM5 structure at 100Pa of CH ₄ .	78
Figure 4.5. CH ₄ Adsorption capacity (Q (mmol/g)) of zeolites with ZSM5 structure at 100 Pa of CH ₄ at 30°C (Z1 and Z2 in pellet form; Z3, Z4 and Z5 in powder).	79
Figure 6.1. (a) XRD pattern of ZIF-8. (b) Adsorption isotherm of N ₂ at -196 °C.	132
Figure 6.2. SEM images of ZIF-8.	133
Figure 6.3. Weight loss of ZIF-8 under N ₂ and air atmosphere.	133
Figure 6.4. Adsorption isotherm at 30 °C and total pressure of 101.3 kPa on ZIF-8 (a) CH ₄ ; (b) N ₂ O. The icon represents the experimental data and the solid line corresponded to the Freundlich isotherm model.	135
Figure 6.5. Breakthrough curves at 30 °C and total pressure of 101.3 kPa on ZIF-8. (a) mixture of 100 Pa CH ₄ and 60 Pa N ₂ O; (b) comparison 100 Pa CH ₄ and 100 Pa CH ₄ in mixture (CH ₄ -N ₂ O); (c) comparison 60 Pa N ₂ O and 60 Pa N ₂ O in mixture.	137

Nomenclature

Abréviations

AC	Charbon actif
ATG	Analyse thermogravimétrique
Al	Aluminium
BET	Surfaces spécifiques déterminées par la méthode Brunauer, Emmet et Teller
C	Carbone
CCl ₄	Tétrachlorométhane
CFC-11	Trichlorofluorométhane
CFC-12	Dichlorodifluorométhane
C ₂ F ₆	Hexafluoroéthane
CH ₄	Méthane
CO ₂	Dioxyde de carbone
COF	Covalent Organic Framework
COV	Composés Organiques Volatils
Co	Cobalt
Cu	Cuivre
DRX	Diffraction des rayons X
FAO	Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture
FT-IR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
FWHM	largeur à mi-hauteur
GES	Gaz à effet de serre
GHGs	Green house gases
H	Hydrogène
HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique
He	Helium
HCFC-22	Chlorodifluorométhane
HK	Microporosité évaluée par la méthode de Horvath- Kawazoe
ImI	Imidazole
ICP-OES	Spectrométrie à plasma à couplage inductif
ICSD	Inorganic crystal structure database
JCPDS	Joint committee on powder diffraction standards
KOH	Potassium hydroxide

MAC	Charbon actif par micro-ondes
MEB	Microscopie électronique à balayage
MOF	Matériaux organométalliques structurés
MWCNT	Nanotubes de carbone à parois multiples
N	Azote
N ₂ O	Protoxyde d'azote
NH ₃	Ammoniac
O	Oxygène
O ₃	Ozone
PIM	Polymères amorphes avec de la microporosité intrinsèque
PAF	Matériaux aromatiques poreuses structurés
PECONF	Matériaux covalentes porous organonitridic structurés riches en électrons
POF	Matériaux organiques structurés
POP	Matériaux organiques poreux
PRG	Potentiel de réchauffement global
S	Soufre
SBU	Éléments de construction secondaires
SF ₆	Hexafluorure de soufre
Si	Silicium
Si/Al	Rapport de silicium et aluminium dans des zéolithes
SOM	Zéolite organique supramoléculaire
TPD	Désorption à température programmée
UE	Union Européenne
USA	United States of America
ZIF	Zeolitic Imiazolate Frameworks
Zn	Zinc

Symboles

$[C_{(t=0)}]$	Concentration d'équilibre du gaz	(mg/m ³)
$[C_{(t)}]$	Concentration de gaz lors de l'adsorption	(mg/m ³)
d_{hkl}	Distance entre les plans cristallins	(Å)
E_a	Énergie d'activation	(J/mol)
F	Débit de gaz	(ml/min)
K_F	Constant de Freundlich	((mmol/g) · kPa ^{1/n})

L_c	Longueur caractéristique de la taille du cristal	(Å)
M	Métal	
m	Masse d'adsorbant	(g)
M_w	Masse molaire du gaz	(mg/mmol)
P	Pression	(kPa)
Q	Capacité d'adsorption de gaz dans l'adsorbant à l'équilibre	(mmol gaz adsorbé/g d'adsorbant)
Q_{sat}	Capacité d'adsorption d'adsorbant	(mmol gaz adsorbé/g d'adsorbant)
t	Temps	(min)
T	Température	(°C)
R	Constante universelle des gaz parfaits	(atm·l/(mol·K))
1/n	Intensité d'adsorption, Freundlich	

Symboles grecs

k	Constante de proportionnalité (valeur égale à 0,9)	
λ	Longueur d'onde du rayonnement incident	($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$)
β	Élargissement à la moitié de l'intensité maximale	
θ	Angle de Bragg correspondant au pic caractéristique	

« La vie n'est facile pour aucun de nous. Mais quoi, il faut avoir de la persévérance, et surtout de la confiance en soi, il faut croire que l'on est doué pour quelque chose, et que, cette chose, il faut l'atteindre coûte que coûte. »

Marie Curie

Madame Curie, *La Découverte du Radium*, (1937) Eve Curie

Remerciements

Dans les paragraphes suivants, je tiens à exprimer ma gratitude à tous ceux qui m'ont accompagnée et encouragée lors de ces années, ceux qui m'ont aidée du point de vue académique, scientifique et personnel.

Je remercie en premier lieu mes directeurs de recherche Professeure Anne Giroir-Fendler et Professeur Robert Lagacé, et mon co-directeur Docteur Stéphane Godbout, qui m'ont confié la réalisation de ce projet, et pour m'avoir encadrée tout au long de ma thèse. Je vous remercie pour cette thèse en cotutelle qui m'a donné la possibilité de travailler avec différentes équipes scientifiques ainsi que la liberté de mener à terme cette recherche. J'aimerais également remercier Professeur José Luis Valverde, pour son aide précieuse, sa collaboration efficace durant mes études de doctorat, et surtout sa confiance pour m'engager dans cette aventure.

Egalement, je remercie Professeure Satinder Brar (Institut National de la Recherche Scientifique de Québec), Professeure Michèle Heitz (Université de Sherbrooke), Professeure Stéphanie Briancon (Université Claude Bernard Lyon), l'associé de recherche Norma Yadira Mendoza Gonzalez (McGill University) et le professeur José Luis Valverde (Universidad de Castilla la Mancha) qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir examiner ce travail ainsi que pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

Je remercie tous le personnel de « l'Institut de recherche et de développement en agroenvironnement », et spécialement Ángela, Dalila, Dan, Joahnn, Lili, Mira, Sébastian, et Patrick Dubé. Je suis reconnaissante du personnel de gestion de « l'Université Laval ». Je suis reconnaissante des équipes AIR/CARE et Ingénierie, ainsi que du personnel des services scientifiques de « l'Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon ». Je voudrais remercier mes collègues du bâtiment Chevreul : Adrien, Alexandre, Chao, Chunhua, Diego, Fenia, Jésus Manuel, José Antonio, Michaelis, Paola, Sonia, Vincent, Violaine et particulièrement Laurence Retailleau; tous ont été prêts à toute aide, à partager leurs connaissances et expériences. Des remerciements spéciaux vont à ceux qui sont devenus ma famille dans différents moments pendant ces 4 années et ont fait que cette

étape soit mémorable: Adrián, Natalia, Jude, Nico, Johann, Sonia, Viggo « le petit requin », Violaine, Alex, Diego, Vargas, Paola, Amadio, Ángela, Fabien, Isabel, Yacine, et merci à Sandra qui était la plus sage confidente et amie depuis le début de cet aventure. Pour la fin de cette étape, je voudrais remercier Antonio, Luc, Michael, Chen, Ha, Maria Luz, Antonio et Azahara. Merci à tous !

Je voudrais, surtout, exprimer ma gratitude profonde, l'admiration et le respect à Antonio, pour son écoute permanente, son encouragement, ses conseils depuis que j'ai commencé cette recherche. Je voudrais remercier son soutien inconditionnel, sa patience, sa générosité, sa disponibilité et son amitié qui ont fait que cette thèse soit possible. Je le remercie pour tout ce que j'ai appris à ses côtés au cours des années.

Enfin, je tiens à remercier ma famille pour leurs encouragements, leurs sacrifices et leur patience. Je suis reconnaissante de mes parents pour leur dévouement, leur soutien et leur amour dans tout et dans toutes les étapes de ma vie. Par-dessus tout, je voudrais remercier ma sœur, pour sa compréhension sans fin, son encouragement et sa patience.

Cette thèse n'aurait pas été possible sans le soutien et l'amour de ma « *famille* »,

Encore, un grand merci à tous, pour les moments que nous avons passé ensemble et ceux à venir.

Avant-propos

Cette thèse intitulée « *Caractérisation des matériaux commerciaux et synthétisés destinés à adsorber le méthane et l'oxyde nitreux présents dans des émissions gazeuses et modélisation de l'adsorption* » est partie d'un projet d'envergure réalisé dans le cadre du Programme de Lutte contre les Gaz à Effet de Serre en Agriculture (PLGESA, Agriculture et Agroalimentaire Canada). L'objectif de la présente étude a été de caractériser des adsorbants et d'analyser leurs cinétiques d'adsorption afin de sélectionner les matériaux les plus appropriés pour l'adsorption du méthane (CH₄) et de l'oxyde nitreux (N₂O) sous conditions ambiantes.

Le programme de doctorat a été effectué en mode de cotutelle entre l'Université Laval (ULaval, Canada) et l'Université Claude Bernard Lyon 1 (UCBLyon, France). Les activités de recherche ont été réalisées dans les laboratoires de l'Institut de Recherche et de Développement en Agroenvironnement (IRDA, Canada) et de l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYon, France). Les partenaires financiers de la présente étude ont été le ministère d'Agriculture et Agroalimentaire Canada (Programme PLGESA), le Ministère des Affaires Étrangères et du Développement International (MAEDI, France) et la Région Rhône-Alpes (France).

La thèse a été structurée en 7 chapitres, comme suit :

Le Chapitre 1 (Introduction) est une mise en contexte de la problématique environnementale actuelle sur les émissions des GES et de l'adsorption comme technologie pour mesurer et contrôler les émissions de CH₄ et N₂O. Le Chapitre 2 est une revue de la littérature sur les matériaux les plus utilisés pour la capture des GES, principalement du CH₄.

Le Chapitre 3 contient l'information sur les matériaux et la méthodologie expérimentale utilisés dans la présente étude. Dans ce chapitre sont décrites les méthodes expérimentales pour déterminer les propriétés d'adsorption de ces matériaux, les montages expérimentaux,

les protocoles d'analyse, les techniques de caractérisation et les méthodes de calcul utilisées.

Les chapitres 4 à 6 montrent les principaux résultats obtenus pour les trois groupes de matériaux utilisés (zéolithes, biocharbon et ZIF). Les chapitres 4 et 5 ont été rédigés sous forme d'article afin de faire la diffusion des résultats par leur publication dans des journaux internationaux scientifiques. Le Chapitre 6 a été rédigé sous forme traditionnelle mais pourrait éventuellement faire l'objet d'une publication.

Le Chapitre 4 présente l'étude de la capacité d'adsorption du CH₄ par des adsorbants commerciaux (zéolithes) sous conditions ambiantes. L'effet de la structure et de la composition des zéolithes sur la capacité d'adsorption a été évalué. Cet article a été soumis au journal scientifique « *Nanotechnology for Environmental Engineering* » en avril 2017. Pour cet article, je suis l'auteur principal. J'ai réalisé la revue bibliographique, les expériences dans le laboratoire d'IRCELYon et l'UCBLyon1, la modélisation des isothermes d'adsorption, l'analyse et l'interprétation des résultats, la rédaction et la soumission de l'article. Les co-auteurs de l'article sont : 1) M. Avalos Ramirez qui a collaboré à l'analyse et l'interprétation de résultats et la révision du manuscrit ; 2) M. Godbout qui a collaboré à fixer les conditions expérimentales, à l'approvisionnement des matériaux commerciaux et à la révision du manuscrit ; 3) M. Lagacé qui a collaboré à l'analyse de résultats et à la révision du manuscrit ; 4) M. Valverde qui a collaboré à l'analyse et l'interprétation des résultats, au développement de l'application VBA pour les isothermes d'équilibre et à la révision du manuscrit ; 5) Mme Giroir-Fendler qui a collaboré à la supervision des activités expérimentales, à l'analyse de résultats et à la révision du manuscrit. Également, les techniques de caractérisation (DRX et ICP-OES) présentées dans l'article ont été réalisées par des techniciennes spécialisées à l'IRCELYon.

Le Chapitre 5 présente la production, le conditionnement et la caractérisation du carton ciré torréfié pour l'utiliser comme adsorbant du CH₄. La capacité d'adsorption du CH₄ a été évaluée sous conditions ambiantes. Le manuscrit a été publié au journal « *Science of the Total Environment* » en mars 2017. Pour cet article, je suis l'auteur principal. J'ai réalisé la revue bibliographique, le traitement chimique des échantillons de carton ciré torréfiés dans

les laboratoires de l'Université Laval du M. Professeur Kaliaguine, les analyses thermogravimétriques et les expériences d'adsorption dans le laboratoire d'IRCELYon et l'UCBLYon1, l'analyse et l'interprétation des résultats, la rédaction et la soumission de l'article. Les co-auteurs de l'article sont : 1) M. López González qui a collaboré à la supervision des activités expérimentales, à l'analyse et l'interprétation de résultats et à la révision du manuscrit ; 2) M. Godbout qui a contribué à l'établissement de plages de valeurs de conditions expérimentales pour les tests d'adsorption, la production du biocharbon à l'IRDA et la révision du manuscrit ; 3) M. Lagacé qui a révisé le manuscrit ; 4) M. Avalos Ramirez qui a collaboré à l'interprétation de résultats et à la révision du manuscrit ; 5) Mme Giroir-Fendler qui a collaboré à la supervision des activités expérimentales et à la révision du manuscrit. Les techniques de caractérisation, DRX et ICP-OES, présentées dans l'article ont été réalisées par des techniciennes spécialisées à l'IRCELYon et le « Centre National en Électrochimie et en Technologies Environnementales (Canada) » respectivement.

Le Chapitre 6 présente la synthèse et la caractérisation du ZIF-8 pour le tester comme adsorbant du CH_4 et du N_2O sous conditions ambiantes. Le modèle de l'isotherme d'adsorption de Freundlich a été ajusté aux données expérimentales des capacités d'adsorption. D'autres modèles mathématiques pour prédire les courbes de percée ont été testés afin de décrire le comportement du ZIF-8 comme adsorbant de GES sous conditions ambiantes. Pour ce chapitre, j'ai réalisé la revue bibliographique, la synthèse du ZIF-8 et les expériences d'adsorption dans le laboratoire d'IRCELYon et l'UCBLYon, l'analyse, l'interprétation des résultats et la rédaction du chapitre.

Le Chapitre 7 présente les conclusions générales de la thèse, une brève comparaison avec la littérature et des suggestions pour des études futures.

Chapitre 1. Introduction

1.1. Problématique

Les gaz à effet de serre (GES) sont des gaz qui captent les rayons infrarouges dans l'atmosphère. Ce phénomène entraîne une augmentation de la température sur la terre. Les informations des principaux GES et leurs sources d'émission seront présentées dans les sections qui suivent. Le secteur agricole contribue de 8 à 10% aux émissions totales de GES dans l'atmosphère dans la planète [1]. Les principaux GES émis par l'agriculture sont le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4) et l'oxyde nitreux (N_2O). La quantification de ces émissions requière une méthodologie, des technologies et des échantillonneurs à des coûts abordables. Par contre, ceux-ci, nécessitent des adsorbants performants.

1.1.1. Émissions de gaz à effet de serre (GES)

Les GES captent les rayonnements infrarouges (IR) et les remettent sous forme de chaleur vers la surface de la terre ce qui permet de contrôler la température de la planète. Le potentiel de réchauffement global (PRG) est l'énergie totale que les gaz adsorbent sur une période de 100 ans. Le PRG du CO_2 est défini comme la base de calcul des valeurs de PRG pour d'autres GES, avec une valeur de référence de 1 [2]. Le tableau 1.1 présente la durée de vie dans l'atmosphère et le PRG pour différents GES.

Les concentrations des GES dans l'atmosphère avant l'âge industriel étaient relativement faibles et constantes [3]. Toutefois, les activités humaines ont généré une augmentation importante de la concentration de GES au cours des 150 dernières années. De 1750 à 2015, la concentration de CO_2 dans l'atmosphère a augmenté de 144% (de 278 à 400 ppm), tandis que les concentrations de CH_4 et de N_2O ont augmenté de 264% (de 700 à 1845 ppb) et 121% (de 270 à 328 ppb), respectivement [3, 4].

Tableau 1.1. Gaz à effet de serre liés au réchauffement climatique [2].

Gaz à effet de serre	Durée de vie atmosphérique (années)	Potentiel de réchauffement global (PRG)
CO ₂	50-200	1
CH ₄	12	25
N ₂ O	114	298
CFC-11	45	4 750
CFC-12	100	10 900
HCFC-22	12	1 810
CCl ₄	26	1 400
C ₂ F ₆	10 000	12 200
SF ₆	3 200	22 800

En 2014, la Convention-cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques (UNFCCC) a estimé que les émissions totales de GES étaient de 17 690 Mt équivalent de CO₂ (Mt : mégatonnes) [1, 5]. Parmi les émissions anthropogéniques, les quatre GES les plus émis en 2014 ont été (figure 1.1) [5]:

- **Dioxyde de carbone (CO₂).** Il est le GES le plus émis dans l'atmosphère. Les émissions du CO₂ correspondent à 77,7% du total des émissions des GES avec une quantité d'environ 13 745 Mt CO₂ par an. Les sources d'émission de ce gaz sont les automobiles, la respiration hétérotrophe, la combustion de combustibles fossiles, la décomposition organique de déchets solides, d'arbres et de produits du bois, et des réactions chimiques. Environ 1 700 Mt de CO₂ sont enlevées de l'atmosphère chaque année, capturées par les plantes et les algues dans une étape très importante du cycle géochimique du carbone (la photosynthèse) [1, 5].
- **Méthane (CH₄).** Il contribue pour 2 620 Mt équivalent CO₂ par an, ce qui correspond à 14,8 % du total des émissions de GES [1, 5]. Le CH₄ est émis dans l'atmosphère lors de la production et le transport du charbon, du gaz naturel et du pétrole. Les autres sources d'émissions sont les activités agricoles et la dégradation anaérobie des

déchets organiques dans les sites d'enfouissement municipaux [6]. Autour de 80-90% du CH_4 émis est dégradé par des micro-organismes appelés méthanotrophes qui sont des éléments importants dans le cycle du CH_4 [7].

- **Protoxyde d'azote (N_2O).** Les émissions annuelles de N_2O sont de l'ordre de 902 Mt équivalent CO_2 par an correspondant à 5,1% du total des émissions de GES [1, 5]. Les activités agricoles, sont la principale source des émissions de N_2O . Les autres sources de N_2O sont la production d'acide adipique et d'acide nitrique, la combustion de combustibles fossiles et les déchets.
- **Gaz fluorés (gaz F).** Ils représentent 2,4% des émissions totales de GES, ce qui correspond à 425 Mt équivalent CO_2 par an [1, 5]. Les gaz fluorés sont émis principalement par des procédés industriels, comme la réfrigération et l'utilisation d'une variété de produits de consommation contenant des gaz fluorés, tels que les HFC (hydrofluorocarbures), PFC (hydrocarbures perfluorés) et SF_6 (hexafluorure de soufre).

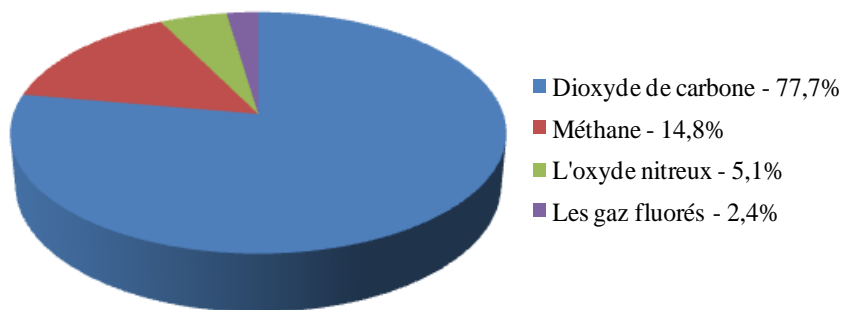


Figure 1.1. Contribution des principaux GES de la planète (émissions totales 17 690 Mt équivalent de CO_2) [1, 5].

Les sources anthropogéniques d'émissions de GES peuvent être classées par secteur économique [8, 9]. La contribution de chaque secteur en 2014 était la suivante [5, 8]:

- **L'énergie (61%):** Dans ce secteur, la production d'électricité représente la plus grande partie des émissions de GES (30,5%). La production d'énergie nécessaire à l'entretien et au fonctionnement des lieux publics ou privés, tels que: le chauffage, l'air climatisé, le refroidissement et la cuisson représente environ 12,5%. En particulier, la combustion

du charbon, du gaz naturel et du pétrole pour produire de l'électricité représentent 65% des émissions de GES de ce secteur.

- **L'industrie (7,5%)**: Les émissions de GES de l'industrie concernent principalement les combustibles fossiles brûlés sur place pour l'autoconsommation énergétique. Ce secteur comprend également les émissions des procédés de transformation des minéraux, des procédés chimiques et métallurgiques.
- **Transport (20,2%)**: Les émissions de GES de ce secteur concernent principalement les combustibles fossiles brûlés par le secteur routier, par voie ferrée, par avion et par route maritime. Presque toute l'énergie des transports (90%) dans le monde provient de combustibles à base de pétrole, principalement l'essence et le diesel.
- **L'agriculture (8,4%)**: Les émissions de GES de l'agriculture proviennent principalement de la gestion des sols agricoles, de l'élevage, de la fermentation entérique, de la production du riz et de la combustion de biomasses.
- **La gestion de déchets (3,0%)**: Les émissions de GES de ce secteur proviennent de la disposition finale des déchets organiques solides, la gestion des eaux usées et l'incinération des déchets.

Les émissions de GES par secteur économique et sous-secteur pour l'année 2014 sont présentées dans le tableau 1.2 [5]. L'utilisation des terres et des forêts peuvent aussi être liées aux émissions de GES. Cependant, elle n'est pas prise en compte dans la liste des sources anthropogéniques mentionnées ci-dessus. Ces émissions sont générées, par exemple, lors de la déforestation, le défrichement de la terre, la décomposition des sols ou par les feux de l'agriculture. Toutefois, elles représentent environ 10% du total des émissions énumérées antérieurement [5].

Tableau 1.2. Les émissions mondiales de gaz à effet de serre par secteur économique [5].

Secteur économique	%	Contribution de principales activités	%
Energie	60,9	Industries de l'énergie par combustion de carburant	30,5
		Industrie manufacturière et construction	11,7
		Commercial et résidentiel	12,5
		Autres secteurs	6,2
Industrie	7,5	La production minérale	1,9
		Industries chimiques	1,3
		Industries métallurgiques	1,8
		Solvants	0,2
		Produits manufacturés	2,3
Transport	20,2	Véhicules routiers	13,9
		Avions	2,4
		Navires, trains et autres transports	3,9
Agriculture	8,4	La fermentation entérique	3,2
		Gestion du fumier	1,1
		Les sols agricoles	4,0
		Brûlage des résidus agricoles et autres	0,1
Déchets	3,0	L'élimination des déchets solides	2,3
		Gestion des déchets	0,6
		L'incinération des déchets et autres	0,1

1.1.2. Émissions de gaz à effet de serre au Canada

En 2014, les émissions de GES du Canada ont été estimées à 732 Mt équivalent CO₂. Les émissions canadiennes de GES ont augmenté d'environ 1 Mt équivalent de CO₂ (0,14%) de 2013 à 2014. La figure 1.2 montre les émissions de GES au Canada provenant de sources anthropogéniques pour l'année 2014. Ces émissions sont constituées principalement de 78,38% de CO₂, 14,81% de CH₄, 5,38% de N₂O et 1,43% d'autres gaz [10]. Entre 1990 et 2014, les émissions totales ont crû d'environ 20% (120 Mt) (Tableau 1.3). Le secteur de

l'énergie produit la majeure partie des émissions totales de GES, étant 594 Mt équivalent de CO₂ (81,1% du total) en 2014 [10, 11]. Le transport représente un 27,7% du total des émissions canadiennes en 2014, avec une augmentation de 38% dans la période de 1990-2014 et un 5% entre 2005-2014 et notamment dans les provinces où la population a augmenté, comme l'Ontario, l'Alberta et la Colombie Britannique [11, 12].

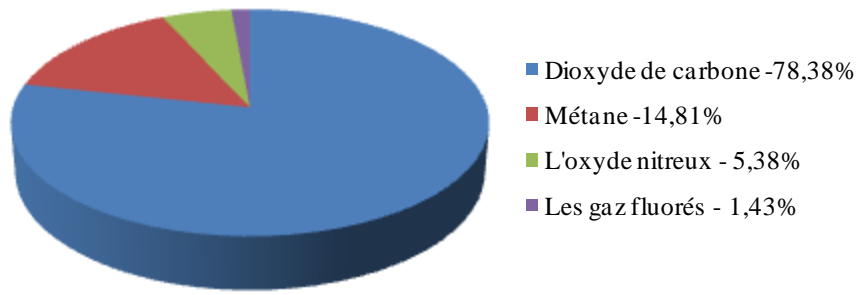


Figure 1.2. Répartition des émissions des principaux GES au Canada en 2014 (émissions totales 732 Mt équivalent CO₂) [10].

Les émissions de GES varient pour chaque province canadienne parce que leurs activités économiques, les sources d'énergie et la démographie sont différentes [11, 12]. En 2014, les émissions de l'Alberta ont représenté environ le 40% du total des émissions canadiennes, 274 Mt équivalent de CO₂. Les émissions d'Alberta ont augmenté d'un 17% par rapport à 2005 par la croissance de la production de pétrole et de gaz. Par contre, l'Ontario qui a été responsable de 24% du total des émissions de 2014 (170 Mt équivalent de CO₂) présente une tendance à la diminution de ses émissions grâce à la transformation économique, la modernisation de ses installations industrielles et la fermeture des industries de charbon, 19% moins depuis 2005. Le Québec et la Colombie Britannique ont baissé leurs émissions de GES, car leur production d'électricité est basée sur l'énergie hydroélectrique. En Saskatchewan, les émissions de GES ont augmenté de 8,6% de 2005 à 2014 en raison de la consommation du pétrole et du gaz par l'industrie, et de l'extraction minière et radioactive, comme les mines de potasse et d'uranium. Dans le secteur de l'agriculture, les émissions de GES ont augmenté de 21% entre 1990 et 2014 à cause de l'utilisation des engrais azotés inorganiques et à l'intensification des productions animales

(bovines et porcines). Les émissions du secteur des déchets ont augmenté de 10% entre 1990 et 2014, la source plus importante est l'enfouissement des déchets solides [11].

Tableau 1.3. Émissions de gaz à effet de serre au Canada [10].

Gaz à effet de serre	1990	2000	2005	2010	2011	2012	2013	2014
	Mt CO ₂ équivalent							
Émissions totales de GES	613	744	747	706	710	718	731	732
Pétrole et gaz	194	270	254	219	213	216	215	213
Électricité	65	69	69	78	83	89	95	97
Transport	148	181	194	199	198	198	204	203
Industries de fabrication ¹	75	83	80	74	79	74	77	81
Bâtiments de services et résidentiels	56	54	58	50	51	56	53	51
Agriculture	49	59	61	57	56	58	60	59
Déchets et Autres ²	26	29	31	29	29	28	29	29

¹ Représente les émissions résultant des activités minières, de la fonte et de l'affinage et de la production et de la transformation de produits industriels tels que le papier ou le ciment.

² "Autres" comprennent la production de charbon, l'industrie légère, la construction et les ressources forestières

Un plan d'action stratégique fédéral et provincial a été défini pour réduire les émissions de GES du Canada pour accomplir les défis fixés par l'Accord du Paris. Le plan d'action stratégique cherche réduire les émissions des provinces, agissant sur les secteurs d'activité les plus importantes pour chaque province (électricité, transport, pétrole et gaz, etc.) [13].

1.1.3. Émissions de gaz à effet de serre en Europe

Les émissions de GES de l'Union Européenne (UE) sont estimées à environ 4 286 Mt équivalent CO₂ en 2014. Les émissions anthropogéniques européennes en 2014 étaient constituées de 80,95% de CO₂, 10,59% de CH₄, 5,61% de N₂O et 2,86% d'autres GES [14]. Ces émissions ont diminué de 185 Mt équivalent CO₂ (4,1%) entre 2013 et 2014, et plus de 1 380 Mt équivalent CO₂ (24,4%) entre 1990 et 2014 (Tableau 1.4) [14-16].

Tableau 1.4. Émissions de gaz à effet dans l'Union Européenne par secteur économique [14].

	1990	2000	2005	2010	2011	2012	2013	2014
Gaz à effet de serre		Mt équivalent CO ₂ - EU27						
Émissions totales de GES	5663	5169	5218	4783	4628	4561	4471	4286
Pétrole et gaz	1858	1645	1710	1535	1509	1503	1427	1333
Électricité	864	687	642	545	531	511	502	492
Transport	786	920	973	939	927	891	886	891
Industries de fabrication ¹	823	756	780	770	674	691	697	604
Bâtiments de services et résidentiels	515	449	455	390	386	374	371	376
Agriculture	550	465	440	428	429	426	430	437
Déchets et Autres ²	267	247	217	177	171	166	158	153

¹ Représente les émissions résultant des activités minières, de la fonte et de l'affinage et de la production et de la transformation de produits industriels tels que le papier ou le ciment.

² "Autres" comprennent la production de charbon, l'industrie légère, la construction et les ressources forestières

Les émissions de GES en Europe ne sont pas homogènes, et elles dépendent de l'activité économique et des caractéristiques géographiques. Par exemple, les émissions de CO₂ les plus importantes proviennent des pays les plus industrialisés de l'Europe, tels que l'Allemagne, le Royaume-Uni, la France, l'Italie et la Pologne. Le 21% du total des émissions de l'UE correspondent aux émissions de l'Allemagne, suivi par le Royaume-Uni (12%) et la France (10%) [15]. Les émissions proviennent principalement de la combustion de combustibles fossiles dans des procédés de fabrication, des centrales électriques et des raffineries [17, 18].

Les émissions provenant du secteur de l'énergie ont diminué de 19,2% de 2005 à 2014. Les secteurs qui ont contribué le plus à cette diminution depuis 2005 sont la production et l'utilisation de pétrole (-22,0%), la production d'électricité (-23,3%), l'entretien et le fonctionnement des bâtiments (-22,6%). Cela est dû principalement à l'augmentation de l'efficacité des centrales électriques et thermiques en Allemagne, à la libéralisation des marchés de l'énergie et au changement de combustible pour la production d'électricité au Royaume-Uni et à la restructuration économique de l'Europe [14, 15, 19].

Les émissions de GES de l'UE ont diminué dans la plupart des secteurs à cause de la modernisation des installations industrielles, l'amélioration de l'efficacité énergétique, la transformation économique et la récession économique après 2008, la réduction en la combustion pétrole et charbon en faveur du gaz, biocombustibles ou des énergies renouvelables et la récupération du méthane des centres d'enfouissement des déchets [15, 20]. La production d'hydroélectricité a contribué à elle seule à diminuer de 16% les émissions de GES. Dans le secteur de l'agriculture, les émissions de GES ont diminué de 20% entre 1990 et 2014 grâce à la diminution de la production bovine et aux changements dans la gestion des engrais sur les sols agricoles. Les émissions du secteur des déchets ont diminué de 30% dû au nouveau règlement de gestion et disposition de déchets de l'Union Européenne [14, 15].

La figure 1.3 présente les émissions de GES pour l'UE par secteur économique en 2014. Les principales sources d'émissions de GES ont été le secteur de l'énergie qui contribuait à 63,3% des émissions totales. Les autres secteurs ont été l'agriculture (10,2%), l'industrie (8,8%), les bâtiments résidentiels et tertiaires (14,1%), et les déchets et autres secteurs (3,6%) [14, 15].

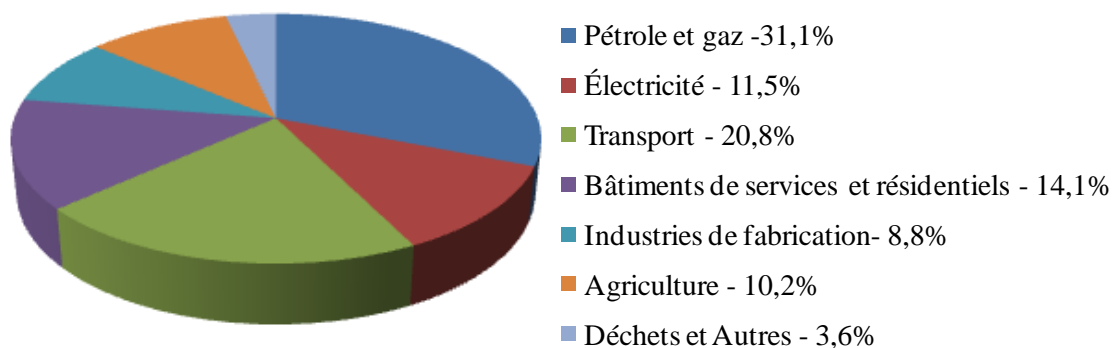


Figure 1.3. Les émissions de l'Union Européenne par secteur économique en 2014 (émissions totales 2 286 Mt de équivalent CO₂) [14].

L'UE a développé un plan d'action pour réduire ses émissions de GES, favorisant le développement économique de chaque pays de l'UE. Les plans d'action stratégique ont été élaborés à fin de stimuler le développement économique et réduire les émissions, agissant

sur les secteurs d'activité, par exemple : l'agriculture, l'énergie ou la gestion de déchets [21].

1.1.4. Émissions de gaz à effet de serre du secteur agricole

Les émissions GES provenant de l'agriculture ont été 1 475 Mt équivalent CO₂ en 2014, représentant le 8,4% des émissions totales comptabilisés par la Convention-cadre des Nations Unies. En 2014, les émissions de GES de l'agriculture proviennent de la fermentation entérique (40%), de la culture des sols (45%), de la gestion des fumiers (13%) et de la culture du riz (2%) [5].

L'organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture (FAO) indique que l'élevage intensif a des effets importants sur l'environnement [22]. Les principaux GES émis par le secteur de l'agriculture sont le CH₄ et le N₂O [22]. Le CH₄ contribue avec environ 30% des émissions agricoles totales et ses principales sources d'émission sont la fermentation anaérobie et la gestion du fumier. Le N₂O contribue à 21% des émissions agricoles totales, issues principalement de la culture du riz et la gestion des fumiers [9, 22, 23].

La production agricole canadienne peut être séparée en deux sous-secteurs : culture et élevage. La production végétale est principalement consacrée à la culture des céréales et des oléagineux. Le secteur de l'élevage est dominé par la production bovine, porcine et des volailles. Le bétail canadien, la gestion du fumier et des sols cultivés contribuent à hauteur de 42%, 14% et 38% aux émissions de GES d'origine agricole respectivement. En 2014, les émissions de GES au Canada par l'agriculture étaient de 59 Mt équivalent CO₂, correspondant à environ 8% des émissions totales du pays [10, 11]. Ce secteur a augmenté ses émissions de GES de 10 Mt d'équivalent CO₂ par rapport aux émissions de 1990 (21%) et a réduit 3 Mt d'équivalent CO₂ par rapport aux émissions de 2005 (3,7%). En 2014, l'agriculture était la responsable du 27% des émissions du CH₄ et 70% des émissions du N₂O du Canada [11, 13].

L'activité agricole est aussi diverse dans les pays de l'UE. Les régions du sud de l'UE ayant des exploitations moyennes ont tendance soit à se spécialiser dans la production de cultures

pérennes (vignes, arbres fruitiers et des oliviers) ou de cultures annuelles, ainsi que les exploitations hors-sols qui sont principalement productrices de granivores (porcs et volailles). Les plus grandes exploitations sont situées principalement dans le Royaume-Uni, la France, le Danemark, la partie orientale de l'Allemagne, la République Tchèque, la Slovaquie et l'Espagne. Ces pays deviennent de plus en plus spécialisés dans les cultures de champ et le pâturage du bétail [17, 24]. En Europe, les GES émis par le secteur de l'agriculture étaient de 437 Mt équivalent CO₂ en 2014, correspondant à environ 10% du total de l'UE. Ce secteur a réduit ses émissions de GES de 113 Mt d'équivalent CO₂ par rapport aux émissions de 1990 (-20,6%) et 3 Mt d'équivalent CO₂ par rapport aux émissions de 2005 (-0,8%). Le CH₄ provenant de la fermentation entérique des bovins a contribué à 2% des émissions totales de GES et 42% des émissions totales en agriculture. Les émissions de N₂O des sols agricoles ont contribué à 1,4% du total des émissions GES et à 30,7% des émissions totales en agriculture [14, 15].

Dans les bâtiments d'élevage, les émissions de GES proviennent de la production d'aliments, du stockage et de la transformation de fumier, du transport de la viande, de la fermentation entérique et de la consommation d'énergie directe et indirecte [25]. L'impact environnemental des bâtiments d'élevage lié aux émissions aériennes est la production de GES (CH₄, N₂O et CO₂), d'ammoniac (NH₃), de sulfure d'hydrogène (H₂S), de la poussière et des pathogènes [26, 27]. Les émissions de CH₄ proviennent de la fermentation entérique et de l'entreposage du fumier. Le N₂O est un produit intermédiaire de la nitrification/dénitrification du NH₃ émis par le fumier. Les émissions de CO₂ sont dérivées principalement de la respiration des animaux [25, 27]. Les émissions de GES dans les bâtiments d'élevage dépendent du système de production animale (système industriel, mixte ou de pâturage) [28], du stade de croissance des animaux (par exemple sevrage, la mise bas, l'engraissement ou la gestation), ainsi que du moment de la journée ou des saisons [29, 30]. Par exemple, dans la production porcine, les émissions des GES se trouvent dans les gammes de 0,4 à 132,5 ppm pour le CH₄, 0 à 2 ppm pour le N₂O, et 250 à 5500 ppm pour le CO₂; tandis que dans la production bovine, se trouvent dans les gammes de 15 à 500 ppm pour le CH₄, < 2 ppm pour le N₂O, 2000 à 8000 ppm pour le CO₂ [31-33].

1.1.5. Accord de Paris

La Conférence des Parties agissant comme réunion des Parties (COP) se réunit annuellement depuis 1995. La COP21 célébrée entre le 30 novembre et le 12 décembre 2015 à Paris est la vingt et unième session de la Convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques. Également, la Réunion des parties au protocole de Kyoto (CMP), pour prendre des décisions sur la mise en œuvre du protocole a célébrée la onzième réunion (depuis 2005) en parallèle de la COP21.

La COP21-CMP11 a conclu sur l'adoption de l'Accord de Paris [34], étant le premier accord international sur le climat par les 196 parties (195 pays + l'Union Européenne) et applicable à tous. L'accord de Paris est un texte composé d'un préambule et de 29 articles que reconnaît que les changements climatiques représentent une menace immédiate et potentiellement irréversible pour les sociétés humaines et la planète. Cet accord prévoit de limiter l'augmentation de la température en dessous de 2 °C et même de tendre vers 1,5 °C d'ici à 2100 (par rapport à la température de l'ère préindustrielle). L'accord de Paris est flexible et tient compte des besoins et capacités de chaque pays lors des engagements d'atténuation en termes d'émissions annuelles mondiales de gaz à effet de serre jusqu'à 2020.

L'accord de Paris reconnaît que les Parties décident de coopérer volontairement dans la mise en œuvre de leurs contributions déterminées pour relever le niveau de leurs mesures d'atténuation et d'adaptation ainsi que pour promouvoir le développement durable et l'intégrité environnementale pour atteindre l'objectif de limiter l'augmentation des températures (de 2 °C). Les efforts d'adaptation sont reconnus afin de protéger les populations, les moyens d'existence et les écosystèmes, en tenant compte des besoins urgents et immédiats des pays en développement. Un bilan des actions menées par chaque pays doit être effectué tous les 5 ans, afin que les pays révisent à la hausse leurs engagements [34].

Alors, la mesure, le contrôle et la détection de ces émissions est un grand défi pour l'action mondiale pour le climat. La capture de CH₄ et N₂O sous les conditions ambiantes favorisera

le développement de l'agriculture et des industries qui présentent des émissions des GES constantes à de faibles concentrations. La capture des GES peut permettre d'accomplir les engagements en matière de climat et d'atténuer les impacts du changement climatique des différentes activités économiques.

Pour entrer en vigueur, cet accord devait être ratifié, accepté ou approuvé par 55 Parties au minimum comptant pour au moins 55% des émissions mondiales de gaz à effet de serre. En date de décembre 2016, 118 Parties des 197 Parties à la Convention ont ratifié l'Accord de Paris, dont le Canada et l'Union européenne.

1.2. L'adsorption et désorption des gaz.

Dans cette thèse, le phénomène d'adsorption est considéré pour étudier la capture des GES en utilisant des adsorbants comme milieu collecteur, principalement du CH₄ et N₂O. Les adsorbants sont des matériaux solides avec une grande surface sur lesquels se produit l'adsorption des molécules de gaz ou de liquides. Le phénomène d'adsorption fait référence à la capture du gaz à la surface du solide par des interactions moléculaires entre la surface du solide et les molécules gazeuses [35]. Le processus d'adsorption est utilisé dans le piégeage, la séparation et la purification des gaz ou des liquides pour des applications environnementales, industrielles, biologiques et pharmaceutiques [36].

Selon la nature des interactions surface-gaz, l'adsorption sera physique ou chimique. Si les forces de liaison sont dues aux interactions physiques, elles ont alors des liaisons faibles (< 40kJ), telles les forces de Van der Waals, et le phénomène est appelé physisorption. Par contre, si l'adsorption conduit à la création d'une liaison chimique (> 40kJ) entre le gaz et le solide, ce phénomène est appelé chimisorption. Cela détermine la force d'interaction et les propriétés d'adsorption d'un solide poreux. L'énergie de la physisorption est toujours plus faible que celle de la chimisorption faisant que le phénomène de physisorption peut-être facilement réversible [37].

Une fois l'adsorbant saturé, il doit être régénéré. La désorption est le processus inverse à l'adsorption permettant la régénération de l'adsorbant. Le processus de désorption idéal est celui qui permet de rétablir l'adsorbant à son état initial. Les méthodes les plus

fréquemment utilisées pour réaliser le processus de désorption sont : a) l'utilisation d'un gaz porteur à haute pression permettant de désorber les molécules de gaz physisorbées; b) la diminution de la pression (technologie du vide) permettant aussi la désorption des gaz et la régénération de l'adsorbant [38]; c) la désorption thermique permettant la désorption des molécules adsorbées, par une augmentation de la température. Pour cela, des températures élevées combinées avec le passage d'un gaz porteur ou de la vapeur d'eau sont utilisées pour évacuer les molécules qui désorbent [39]. La possibilité de régénérer les adsorbants est un facteur important permettant d'utiliser l'adsorbant pour plusieurs cycles d'adsorption [40, 41].

1.2.1. Autres facteurs influençant l'adsorption.

La capacité d'adsorption des adsorbants est dépendante des caractéristiques des adsorbants, comme leur nature chimique, l'affinité aux gaz, la taille de pores et la capacité de régénération [40, 41]. Les conditions environnementales ont également une grande influence, car ces paramètres affectent les interactions entre les gaz et l'adsorbant. Les facteurs les plus importants sont la composition et la concentration des polluants dans l'air, l'humidité, la température, et la vitesse de l'air [42-46].

La composition et la structure des adsorbants affectent l'affinité des adsorbants vers une molécule de gaz. Par exemple, la taille de pores des adsorbants doit être suffisante pour que les molécules de gaz puissent entrer à l'intérieur de l'adsorbant. Ainsi une grande surface interne de l'adsorbant favorisera le contact entre le gaz et l'adsorbant. La composition et la concentration des gaz dans un écoulement ont également une influence sur la capacité d'adsorption des adsorbants. Lorsqu'un adsorbant est soumis à un mélange gazeux, cet adsorbant a des capacités d'adsorption spécifiques pour chaque gaz pur, lesquelles seront affectées par les interactions gaz-gaz et gaz-adsorbant dans un mélange. Cela occasionne une compétition pour l'adsorption des gaz [47, 48] et cela est d'autant plus vrai lorsqu'il y a présence d'humidité [40].

La température a une influence sur les coefficients de diffusion des gaz. Néanmoins à températures élevées, le taux de désorption est favorisé par rapport au taux d'adsorption. En

général, la température d'adsorption doit être préférablement faible (au-dessous de 30 °C) pour avoir de capacités d'adsorption élevées [40, 49]. Le débit d'air affecte la diffusion des gaz dans l'adsorbant et la capacité d'adsorption. Dans le cas d'un dispositif d'adsorption, le temps de résidence du gaz doit être suffisant pour atteindre l'équilibre [46, 50].

1.3. Objectifs et les hypothèses

L'objectif du présent projet est d'identifier et de caractériser les adsorbants performants pour capter le CH₄ et le N₂O sous des conditions ambiantes de pression et température. Pour les adsorbants testés, les cinétiques d'adsorption ont été réalisées afin d'obtenir les paramètres qui serviront à la modélisation de ces phénomènes. À partir de la revue de littérature, les hypothèses de recherche étaient les suivantes :

- Les principaux paramètres qui affectent la capacité d'adsorption des adsorbants sont la concentration des gaz, la pression, la température et le débit ;
 - La capacité d'adsorption augmente lorsque la concentration du gaz augmente ;
 - La capacité d'adsorption diminue lorsque la température augmente ;
- Des adsorbants synthétisés présentent des propriétés favorables pour l'adsorption des gaz, pour la capture du CH₄ et du N₂O ;
 - La composition et les propriétés texturales de l'adsorbant ont un effet sur la capacité d'adsorption du CH₄ ;
- Le CH₄ et le N₂O peuvent compétitionner pour occuper les sites d'adsorption et cela peut affecter la capacité d'adsorption du CH₄ et du N₂O ;
 - La présence de N₂O peut diminuer la capacité d'adsorption de CH₄ ;
- Les modèles mathématiques basées sur l'équilibre d'adsorption devraient représenter l'adsorption du CH₄ et du N₂O sous une grande plage des conditions (P, T) ;
 - Au moins un modèle devrait ajuster les données d'adsorption du CH₄ et de N₂O sous des conditions atmosphériques (P, T).

Le projet de recherche est divisé en trois étapes avec des objectifs spécifiques propres à chaque étape et qui permettent de vérifier ces hypothèses.

La première étape cherchera à établir la capacité d'adsorption des adsorbants commerciaux pour l'adsorption du CH₄. Les objectifs spécifiques de cette étape sont :

- Déterminer et analyser la capacité d'adsorption et les paramètres cinétiques d'adsorption du CH₄ utilisant une zéolite 5A commerciale et qui servira comme adsorbant de référence ;
- Déterminer la capacité d'adsorption des zéolithes commerciales pour capter le CH₄;
- Déterminer la capacité d'adsorption et les paramètres des isothermes d'adsorption du CH₄ pour des zéolithes.

La seconde étape cherchera à identifier des nouveaux adsorbants à synthétiser qui offrent une grande capacité d'adsorption pour adsorber le CH₄ et le N₂O. Les objectifs spécifiques sont de :

- Synthétiser et caractériser des adsorbants ayant une grande capacité d'adsorption ;
- Synthétiser des adsorbants solides avec différentes tailles de pores ;
- Conditionner un biocharbon obtenue par torréfaction du carton ciré ;
- Déterminer la capacité et la cinétique d'adsorption du CH₄ pour le biocharbon conditionné ;
- Synthétiser un Zeolitic Imiazolate Frameworks (ZIF), le ZIF-8;
- Déterminer la capacité et la cinétique d'adsorption du CH₄ et du N₂O pour le matériel synthétisé.

La dernière étape permettra de développer et valider un modèle basé sur l'algorithme de Marquardt pour décrire la cinétique d'adsorption du CH₄ et du N₂O purs et en mélange. Les objectifs de cette étape sont de :

- Déterminer les paramètres physiques et cinétiques des adsorbants et des gaz (adsorbates) pour valider le modèle mathématique ;
- Construire des courbes de percée pour l'adsorption du CH₄ et du N₂O en utilisant les données expérimentales d'adsorption obtenues préalablement ;

- Développer et valider un modèle mathématique qui à partir des données expérimentales obtenues sous différentes conditions, puisse prédire le comportement de l'adsorption.

Références

- [1] United Nations Framework Convention on Climate Change, National greenhouse gas inventory data for the period 1990-2014. Report on national greenhouse gas inventory data from Parties included in Annex I to the Convention for the period 1990–2014. Marrakech, (2016).
- [2] Forster, P., V. Ramaswamy, P. Artaxo, et al., Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing. in: S. Solomon, D. Qin, M. Manning, et al. (Eds.) *Climate Change 2007: The physical science basis. Contribution of Working Group I to the fourth assessment report*, Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, (2007).
- [3] World Meteorological Organization, Global Atmosphere Watch, WMO Greenhouse gas bulletin: the state of greenhouse gases in the atmosphere based on global observations through 2015. World Meteorological Organization and World Data Centre for Greenhouse Gases, Genova and Tokyo, (2016).
- [4] Intergovernmental Panel on Climate Change, Summary for policymakers (SPM) in: Edenhofer, O., R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, et al. (Eds.) *Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the fifth assessment report*, Intergovernmental Panel on Climate Change,, Cambridge, United Kingdom and New York, USA, (2014).
- [5] United Nations Framework Convention Climate Change, GHG data portal. GHG emission profiles for Annex I Parties. Greenhouse gas inventory data Guidelines for the preparation of national communications by Parties included in Annex I to the Convention, (2016).
- [6] Nisbet, E.G., E.J. Dlugokencky, P. Bousquet, Methane on the rise-again. *Science*, 343 (2014) 493-495.
- [7] Henckel, T., U. Jäckel, S. Schnell, R. Conrad, Molecular analyses of novel methanotrophic communities in forest soil that oxidize atmospheric methane. *Appl. Environ. Microbiol.*, 66 (2000) 1801-1808.
- [8] Intergovernmental Panel on Climate Change, Technical Summary. in: Edenhofer, O., R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, et al. (Eds.) *Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the fifth assessment report*, Intergovernmental Panel on Climate Change,, Cambridge, United Kingdom and New York, USA, (2014).
- [9] Rogner, H.H., D. Zhou, R. Bradley, et al., Introduction. In *Climate Change 2007*. in: B. Metz, O.R. Davidson, P.R. Bosch, et al. (Eds.) *Contribution of Working Group III to the fourth assessment report Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge and New York, (2007).

- [10] United Nations Framework Convention Climate Change, GHG data portal. Canada. Greenhouse gas inventory data. Guidelines for the preparation of national communications by Parties included in Annex I to the Convention, (2016).
- [11] Environment and Climate Change Canada, National inventory report 1990-2014: Greenhouse gas sources and sinks in Canada - Executive Summary. Gatineau, Québec, (2016).
- [12] Environment and Climate Change Canada, Facility Greenhouse Gas Emissions Reporting - Overview of Reported 2014 Emissions. Gatineau, Québec, (2016).
- [13] Environment and Climate Change Canada, Canada's second biennial report on Climate Change Gatineau, (2016).
- [14] United Nations Framework Convention Climate Change, GHG data portal. European Union. Greenhouse gas inventory data. Guidelines for the preparation of national communications by Parties included in Annex I to the Convention, (2016).
- [15] European Environment Agency, Annual European Union greenhouse gas inventory 1990–2014 and inventory report 2016. in: European Commission, DG Climate Action, European Environment Agency (Eds.), European Environment Agency, Copenhagen, (2016).
- [16] EEA greenhouse gas data viewer. www.eea.europa.eu, European Environment Agency, (2016).
- [17] Schulze, E.D., S. Luyssaert, P. Ciais, A. Freibauer, I.A. Janssens, Importance of methane and nitrous oxide for Europe's terrestrial greenhouse-gas balance. Nat Geosci, 2 (2009) 842-850.
- [18] Corselli-Nordblad, L., M. Goll, Early estimates of CO₂ emissions from energy use. in: European Environment Agency, E. (Ed.), Eurostat news (2014).
- [19] European Union, Report of the individual review of the annual submission of European Union submitted in 2013. United Nations Framework Convention Climate Change, Genova, (2014).
- [20] European Commission, Eurostat: Data Base. Environment and energy. in: Eurostat (Ed.), (2016).
- [21] European Environment Agency, Analysis of key trends and drivers in greenhouse gas emissions in the EU between 1990 and 2014. European Environment Agency, Copenhagen, (2016).
- [22] Food and Agriculture Organization of the United Nations, The state of food and agriculture 2016 (SOFA): Climate change, agriculture and food security. FAO, Rome, (2016).

[23] Smith, P., D. Martino, Z. Cai, et al., Agriculture. in: B. Metz, O.R. Davidson, P.R. Bosch, et al. (Eds.) Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the fourth assessment report, Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge, United Kingdom and New York, USA., (2007).

[24] European Commission, Rural development in the European Union. in: Agriculture and Rural Development (Ed.), <http://ec.europa.eu/agriculture/statistics/rural-development/>, (2016).

[25] MacLeod, M., P. Gerber, A. Mottet, et al., Greenhouse gas emissions from pig and chicken supply chains – A global life cycle assessment. in: Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) (Ed.) Rome, (2013).

[26] Ulens, T., S. Millet, N. Van Ransbeeck, S. Van Weyenberg, H. Van Langenhove, P. Demeyer, The effect of different pen cleaning techniques and housing systems on indoor concentrations of particulate matter, ammonia and greenhouse gases (CO₂, CH₄, N₂O). Livestock Science, 159 (2014) 123-132.

[27] Hamon, L., Y. Andrès, E. Dumont, Aerial pollutants in swine buildings: A review of their characterization and methods to reduce them. Environ. Sci. Technol., 46 (2012) 12287-12301.

[28] Food and Agriculture Organization of the United Nations, Animal production and health. FAO, (2016).

[29] Zhang, Q., X.J. Zhou, N. Cicek, M. Tenuta, Measurement of odour and greenhouse gas emissions in two swine farrowing operations. Canadian Biosystems Engineering, 49 (2007) 6.13 - 16.20.

[30] Costa, A., M. Guarino, Definition of yearly emission factor of dust and greenhouse gases through continuous measurements in swine husbandry. Atmos. Environ., 43 (2009) 1548-1556.

[31] Groenestein, C.M., Environmental aspects of improving sow welfare with group housing and straw bedding. Institute of Agricultural and Environmental Engineering, Institute of Agrotechnology & Food Innovations, Animal Sciences Group, Dissertation, Wageningen University, Netherlands., (2006).

[32] Philippe, F.X., M. Laitat, B. Nicks, J.F. Cabaraux, Ammonia and greenhouse gas emissions during the fattening of pigs kept on two types of straw floor. Agric Ecosyst Environ, 150 (2012) 45-53.

[33] Guimont, H., V. Dufour, F. Pelletier, et al., Évaluation technique et économique d'un système d'isolement des fèces avec grattes en « V » dans un engraissement commercial. Centre de développement du porc du Québec inc. (CDPQ), Institut de recherche et de développement en agroenvironnement (IRDA), La Coop fédérée, Agriculture et Agroalimentaire Canada (AAC), Québec, (2007).

- [34] United Nations Framework Convention on Climate Change, Paris Agreement. in: Conference of the Parties on its twenty-first session (Ed.)Paris, (2015).
- [35] Charrière, D., Caractérisation de la sorption de gaz sur les charbons. Application au stockage géologique du dioxyde de carbone dans les veines de charbons. Université de Toulouse, (2009).
- [36] Sircar, S., Publications on adsorption science and technology. *Adsorption*, 6 (2000) 359-365.
- [37] Ruthven, D.M., Principles of adsorption and adsorption processes. Wiley, New York, (1984).
- [38] Saha, D., Z. Bao, F. Jia, S. Deng, Adsorption of CO₂, CH₄, N₂O, and N₂ on MOF-5, MOF-177, and Zeolite 5A. *Environ. Sci. Technol.*, 44 (2010) 1820-1826.
- [39] Hinrichsen, O., T. Genger, M. Muhler, Chemisorption of N₂O and H₂ for the surface determination of copper catalysts. *Chem Eng Technol*, 23 (2000) 956-959.
- [40] Choi, S., J.H. Drese, C.W. Jones, Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. *Chem Sus Chem*, 2 (2009) 796-854.
- [41] Godbout, S., V.R. Phillips, R. W. Sneath, Passive flux samplers to measure nitrous oxide and methane emissions from agricultural sources, Part 1: adsorbent selection. *Biosyst Eng*, 94 (2006) 587-596.
- [42] Krupa, S.V., A.H. Legge, Passive sampling of ambient, gaseous air pollutants: an assessment from an ecological perspective. *Environ. Pollut.*, 107 (2000) 31-45.
- [43] Koutrakis, P., J.M. Wolfson, A. Bunyaviroch, S.E. Froehlich, K. Hirano, J.D. Mulik, Measurement of ambient ozone using a nitrite-coated filter. *Anal. Chem.*, 65 (1993) 209-214.
- [44] Giese, U., R. Hebisch, K-H. Pannwitz, M. Tschickardt, Passive sampling in essential air monitoring methods from the MAK-collection for occupational health and safety. Wiley-VCH (2006).
- [45] Górecki, T., J. Namieśnik, Passive sampling. *Trends Analyt Chem*, 21 (2002) 276-291.
- [46] Esteve-Turrillas, F.A., A. Pastor, M. de la Guardia, Passive sampling of atmospheric organic contaminants. in: Pawliszyn, J. (Ed.) *Comprehensive sampling and sample preparation*, Academic Press, Oxford, (2012), pp. 201-222.
- [47] Bao, Z., L. Yu, T. Dou, et al., Adsorption equilibria of CO₂, CH₄, N₂, O₂, and Ar on high silica zeolites. *J Chem Eng Data*, 56 (2011) 4017-4023.

- [48] Silva, J.A.C., A.F. Cunha, K. Schumann, A.E. Rodrigues, Binary adsorption of CO₂/CH₄ in binderless beads of 13X zeolite. *Microporous Mesoporous Mater.*, 187 (2014) 100-107.
- [49] Seethapathy, S., T. Górecki, X. Li, Passive sampling in environmental analysis. *J. Chromatogr. A*, 1184 (2008) 234-253.
- [50] Scholtens, R., J.M.G. Hol, M.J.M. Wagemans, V.R. Phillips, Improved passive flux samplers for measuring ammonia emissions from animal houses, Part 1: Basic principles. *Biosyst Eng*, 85 (2003) 95-100.

Chapitre 2. État de la question

2.1. Introduction

Les adsorbants sont des matériaux solides ayant une grande surface spécifique sur laquelle se produit l'adsorption des molécules de gaz ou de liquides. L'adsorption se traduit par la formation d'une liaison entre un composé et la surface du solide. Le processus d'adsorption comprend le piégeage, la séparation et la purification des gaz ou des liquides pour des applications environnementales, industrielles, biologiques et pharmaceutiques [1, 2].

Une étude bibliographique générale des adsorbants, ainsi que ceux spécialement utilisés dans l'adsorption du CH₄ a été réalisée. Les matériaux les plus utilisés pour la capture de GES sont des zéolithes, des matériaux carbonés, des composés organométalliques structurés (MOF) ou des matériaux organiques poreux (POP). La présente section décrit les caractéristiques, les propriétés et les capacités de chaque groupe d'adsorbant. La sélection des matériaux à utiliser dans des échantillonneurs à flux passif dépend des facteurs qui affectent la capacité d'adsorption des adsorbants, telle que la température, l'humidité et la sélectivité des gaz [3-5].

2.2. Classification des adsorbants

Les adsorbants peuvent être des composés inorganiques ou organiques. Ils peuvent être d'origine naturelle ou synthétique. Les adsorbants peuvent contenir des minéraux et/ou des groupes fonctionnels sur leur surface (carbonyle, carboxyle, hydroxyle). Les interactions entre les gaz et les groupes fonctionnels présents à la surface des adsorbants confèrent des propriétés spécifiques pour les utiliser dans l'adsorption [6].

2.2.1. Les zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates microporeux cristallins constitués par des chaînes d'aluminosilicates connectés par des atomes d'oxygène et aussi par des métaux alcalins (M, normalement Na, K et Ca). La composition chimique est montrée par l'équation (2.1.) [7, 8] :



où x et y sont des nombres entiers ayant un ratio y/x égal ou supérieur à 1, n est la valence du cation M, et z est le nombre de molécules d'eau dans chaque cellule élémentaire.

Les zéolithes sont composées de structures cristallines tridimensionnelles et de surfaces spécifiques élevées et elles agissent comme des tamis moléculaires. De plus, les zéolithes présentent des sites acides et/ou basiques dans leur structure et la capacité d'échanger des ions est principalement définie par leur teneur en alumine et silice.

Les zéolithes ont été largement utilisées dans l'adsorption, la catalyse et l'échange d'ions. Actuellement, les zéolithes sont utilisées dans des nouvelles applications comme la chimie verte, l'optique, les tissus multifonctionnels, la médecine et les nanotechnologies [9].

2.2.2. Les matériaux carbonés

Les adsorbants carbonés sont constitués principalement de carbone présentant de basses polarités. Ils peuvent contenir de l'oxygène et de l'hydrogène dans leur structure constituant des groupes fonctionnels organiques qui peuvent être présents sur leur surface, tels que le carbonyle, le carboxyle ou l'hydroxyle. D'autres groupes fonctionnels, comme des molécules inorganiques et des métaux peuvent être greffés [5, 10, 11]. Ces groupes fonctionnels deviennent des centres actifs. Il y a plusieurs matériaux carbonés qui ont différentes propriétés et applications. Les charbons actifs ont une structure poreuse avec une grande surface spécifique. Ils ont été utilisés pour le traitement de l'eau et l'adsorption des gaz (CO₂, CH₄, H₂, N₂). Il y a d'autres structures de carbone à échelle nanométrique, comme les nanofibres, les nanotubes, les fullerènes, le graphite ou le graphène. Ces matériaux présentent des propriétés électroniques et chimiques qui permettent une meilleure adsorption ou leur utilisation comme supports catalytiques dans les industries chimiques et pharmaceutiques [12, 13].

2.2.3. Les matériaux organométalliques structurés (MOF)

Les matériaux organométalliques structurés (MOF) sont des composés poreux hybrides. Leur structure présente des liaisons de coordination entre les molécules organiques et inorganiques (Mg, Cu, Ag, Zn, Cd, entre autres). Ils présentent une structure homogène, complexe et une distribution de pores homogène entre les micropores et les mésopores. Leur structure peut être modifiée pour obtenir des MOF avec une grande surface spécifique ou une autre géométrie de pores, ou pour greffer différents groupes fonctionnels (-NH₂, -NO₂, -OH, =O). La variété des groupes fonctionnels et la capacité de créer des liaisons entre molécules organiques et ions métalliques donnent aux MOF des propriétés physiques très appropriées pour les utiliser dans l'adsorption, la séparation en phase liquide ou gazeuse, la catalyse et les capteurs chimiques [13-15].

2.2.4. Les matériaux organiques poreux (POP)

Les matériaux organiques poreux (POP) structurés sont des composés assemblés par des liaisons covalentes entre les éléments légers (C, O, H, N, B) qui forment des réseaux polymériques. Les POP sont constitués par des unités appelées monomères organiques qui s'assemblent pour établir les éléments de construction secondaires (SBU) [16-18]. Les POP présentent de grandes surfaces spécifiques, un volume élevé des pores, une faible densité de structure et sont exempts de métaux dans leur structure [13, 19-21]. Les POP pourraient être classées comme des polymères amorphes avec de la microporosité intrinsèque (PIM) et aussi des matériaux organiques structurés (POF), lesquels génèrent de la porosité lors de ses liaisons (parmi les POF : COF (Covalent Organic Framework), PAF (Porous Aromatic Framework), SOM (Supramolecular Organic Zeolite)) [22].

2.3. L'adsorption du méthane

2.3.1. Les conditions d'adsorption

Le processus d'adsorption est utilisé pour le piégeage, la purification et la capture des gaz. Il existe certains procédés d'adsorption comme: le « *Pressure Swing Adsorption (PSA)* » et le « *Temperature Swing Adsorption (TSA)* » [2].

- Le PSA ou l'adsorption modulée en pression consiste à baisser la pression totale dans le lit d'adsorbant vers la pression atmosphérique (PSA) ou sous vide (VSA) à température ambiante. Il est utilisé pour la séparation de CO₂ et CH₄, CO et H₂, la purification de N₂ ou d'autres gaz.
- Le TSA ou l'adsorption modulée en température (TSA), l'adsorbant est régénéré en augmentant sa température. Ce procédé utilise un fluide chaud (air, gaz, vapeur d'eau) pour désorber les molécules adsorbées. Ils sont utilisés pour le traitement des COV.

La capture du CH₄ est l'objet d'étude depuis plusieurs années. L'adsorption du CH₄ par divers matériaux solides (zéolite, matériaux carbonés, MOF ou POP) a été étudiée lorsque la finalité est la récupération du CH₄, souvent en utilisant des systèmes de capture PSA à haute pression ($P > 3\ 400$ kPa) et à basses températures ($T < 25$ °C). La plupart des études sont faites pour des effluents avec une concentration élevée de gaz, utilisant du CH₄ pur ($\text{CH}_4 > 99\ \text{\% v/v}$). Par contre, à notre connaissance, l'étude de la capture de CH₄ sous les conditions ambiantes, c'est-à-dire à de basses pressions ($P_{\text{totale}} = 101,3$ kPa), à température ambiante ($T = 30$ °C) et à faible concentration (inférieur à 5 000 ppm_v) n'a pas été étudiée. Cela correspond aux conditions d'effluents ayant une faible concentration en CH₄, inférieur à 5 000 ppm_v (pression partielle égale à 0,5 kPa).

Dans ce travail, l'adsorption du CH₄ sous des conditions ambiantes de pression et température est proposée pour le traitement des émissions gazeuses avec des basses concentrations du gaz. De plus, l'influence du N₂O sur la capacité d'adsorption du CH₄ sera évaluée sous des conditions ambiantes.

2.3.2. Les zéolithes

Dans le cas des zéolithes, la capacité d'adsorption dépend du volume, de la taille et de la structure des pores et du ratio Si/Al (tableau 2.1). Selon la littérature, les zéolithes ayant un ratio Si/Al bas (soit inférieur à 5) comme les zéolithes 4A, 5A ou 13X, présentent des capacités d'adsorption variables. La zéolite 4A a une capacité d'adsorption de 0,7 mmol CH₄/g adsorbant à 28 °C et 101,30 kPa [23]. La capacité d'adsorption de CH₄ de la zéolite

5A est très variable, fluctuant entre $4 \cdot 10^{-4}$ mmol/g [24] et 0,81 mmol/g [25] pour les mêmes conditions de travail (25 °C, 101,30 kPa). Les différences de leurs capacités d'adsorption peuvent être dues aux conditions d'opération, par exemple, Godbout [24] a travaillé à des concentrations faibles (10 ppm), tandis que Eyer [26] a travaillé avec du CH₄ pur. Les propriétés intrinsèques des matériaux, et dépendant du fournisseur, telles que la surface spécifique, le volume et la taille de pores sont aussi des facteurs à souligner lors de l'adsorption, car ces caractéristiques affectent le contact gaz-adsorbant.

Bao et al. [27] ont étudié la capacité d'adsorption des zéolithes ayant un ratio Si/Al élevé (> 110). Ils ont observé que les zéolithes commerciales avec un ratio Si/Al élevé et différentes structures cristallines présentent des capacités d'adsorption différentes à 25 °C et 101,30 kPa, 0,39 mmol/g Bêta (Si/Al = 960), 0,20 mmol CH₄/g Y (Si/Al = 1 500) et 0,69 mmol CH₄/g ZSM5 (Si/Al = 4 240). Ils ont aussi testés des zéolithes avec la même structure ZSM5 (commerciaux et synthétisés) et différents ratio Si/Al et ils observent que la capacité d'adsorption de CH₄ augmente avec le ratio Si/Al. La zéolite ZSM5 (Si/Al = 4 240) a une capacité d'adsorption faiblement supérieure aux autres zéolithes ZSM5, 0,69 mmol/g, suivie de la zéolite ZSM5 synthétisée (Si/Al = 234) qui avait une capacité d'adsorption de 0,61 mmol CH₄/g adsorbant [27]. Bien que la zéolite Y qui aie la plus grande surface spécifique, volume et taille de pores, est celle qui présente la capacité d'adsorption la plus faible [27]. Cela est dû à la taille de pores de la zéolite Y (9,3 Å) qui ne favorise pas les interactions entre le gaz et la structure de la zéolite. Par contre, la zéolite ZSM5 (5,1 Å) et Bêta (6,8 Å) ont une taille de pores qui facilite les interactions gaz-zéolite [27].

À partir de ces études, il est possible de conclure que le ratio Si/Al a un effet sur la capacité d'adsorption. Cependant, la structure et les paramètres physiques comme la surface spécifique, le volume et la taille de pores sont des paramètres qui influencent aussi l'adsorption et doivent être pris en considération lors de la sélection d'un adsorbant [27, 28].

Tableau 2.1. Capacité d'adsorption du CH₄ et conditions opératoires des zéolithes.

Adsorbant	Si/Al	Capacité d'adsorption	Conditions d'opération			Taille de pore	Volume des pores	Surface spécifique	Réf.
			T	P _{totale}	CH ₄				
		mmol / g adsorbant	°C	kPa	% v/v	Å	cm ³ /g	m ² /g	
4A	<5	0,70	28	101,30	> 99,5	≈ 4			[23]
5A	<5	4·10 ⁻⁴	25	101,30	0,001	3 – 10		700	[24]
5A	<5	0,81	25	101,30	99,995				[25]
		3,40	-77						
5A	<5	1,00	0	101,30	99,995			540	
		0,50	23						[26]
		3,10	-77						
13X	<5	0,50	0	101,30	99,995			462	
		0,20	23						
		0,60	5						
13X	<5	0,38	25	101,30	99,999	7,5	0,19	330	[29]
		0,25	45						
		0,54	15						
DDR	230	0,448	25	101,30	99,95	3,8-4,3	0,12	340	
		0,359	40						
silicalite-1		0,793	15						
ZSM5 (MFI)	1350	0,654	25	101,30	99,95	4,6-5,4	0,19	439	[28]
		0,488	40						
		0,672	15						
Bêta	35	0,493	25	101,30	99,95	4,7-6,2	0,31	568	
		0,403	40						
Bêta (980HOA)	960	0,39				6,8	0,31	480	
ZSM5 (890HOA)	4 240	0,69				5,1	0,20	351	
Y (390HUA)	1 500	0,20	25	101,30	99,999	9,3	0,57	728	[27]
DT-100	234	0,61				6	0,22	311	
DT-200	370	0,60				6	0,20	292	
DT-300	304	0,59				6	0,21	302	
HiSiv-3000	92	0,5				5,9	0,17	295	

2.3.3. Les matériaux carbonés

Par rapport aux matériaux carbonés, la capacité d'adsorption dépend du volume, de l'activation des charbons et de la composition des matériaux (tableau 2.2). Les matériaux carbonés poreux ont aussi été utilisés pour l'adsorption de CH₄. Également, des charbons avec des surfaces spécifiques faibles (< 5 m²/g) sont testés dans l'adsorption de CH₄. Ainsi, Zhao et al. [30] ont testé plusieurs charbons et ont observé que la capacité d'adsorption du CH₄ varie entre 0,007 et 0,28 mmol CH₄/g d'adsorbant à 25 °C et 101,3 kPa. La capacité d'adsorption s'améliore avec l'augmentation de la surface spécifique et du volume des pores ainsi que de la taille de pores (entre 11,8 et 45,4 Å).

Pour augmenter leur surface spécifique, les charbons sont souvent activés. Ils peuvent être activés avec des solutions chimiques et/ou bien par microondes (MAC). Les charbons activés avec des solutions acides présentant une surface spécifique très similaire (entre 1,03 et 3,72 m²/g), et leur capacité d'adsorption est différente et varie entre 0,12 et 0,33 mmol CH₄/g adsorbant à 30 °C et 1 000 kPa [31]. Il existe des charbons MAC activés également avec K₂CO₃ qui présentent des surfaces spécifiques similaires, 671 et 643 m²/g respectivement et des capacités d'adsorption du 0,66 et 0,59 mmol CH₄/g [32]. Puisque la composition chimique de la surface affecte l'adsorption du CH₄, les charbons ayant une plus grande quantité de groupes d'oxygène sur la surface présentent une plus faible capacité d'adsorption du méthane [31, 32]. D'un autre côté, un MAC présentant une surface spécifique de 670 m²/g a une capacité d'adsorption de CH₄ de 0,98 mmol CH₄/g d'adsorbant à 25 °C et 101,3 kPa [33]. Des charbons actifs (AC) ont été utilisés par Godbout [24] à des concentrations faibles (10 ppm_v CH₄ <> 10⁻³ kPa CH₄). Les Carboxen 1018 et 1021 avec une surface spécifique de 675 et 625 m²/g présentent une capacité d'adsorption de 2,7·10⁻⁴ et 4·10⁻⁴ mmol/g respectivement à 101,3 kPa et 25 °C. Liu a étudié l'influence de la préadsorption d'eau sur le charbon actif (AC) lors de l'adsorption du CH₄ [34]. Ils ont observé qu'à haute pression (9 000 kPa) un ratio d'eau égal à 3,35 wt.% avait une influence positive lors de l'adsorption, tandis qu'à des ratios supérieurs, l'effet inverse se produit. Cependant, l'humidité à de basses pressions peut bloquer les pores de l'adsorbant. Ainsi, la capacité d'adsorption des AC à des pressions inférieures à 500 kPa

était inférieure à 3 mmol/g d'adsorbant, et à partir de 500 kPa commençait à augmenter (6,90 mmol/g à 500 kPa et 0 °C). La capacité d'adsorption de CH₄ des nanotubes de carbone à parois multiples (MWCNT) à 101,3 kPa et à des températures de -77, 0 et 23 °C était de 1,45, 0,20, et 0,10 mmol CH₄/g adsorbant respectivement [26].

Normalement, la capacité d'adsorption de CH₄ par les matériaux carbonés diminue avec l'augmentation de la température et la réduction de la surface spécifique et la composition superficielle des matériaux carbonés.

Tableau 2.2. Capacité d'adsorption du CH₄ et conditions opératoires des matériaux carbonés.

Adsorbant	Capacité d'adsorption	Conditions d'opération			Taille de pore	Volume des pores	Surface spécifique	Réf.
		T	P _{totale}	CH ₄				
	mmol/g adsorbant	°C	kPa	% v/v	Å	cm ³ /g	m ² /g	
MWCNT	1,45	-77	101,30	99,995			350-500	[26]
	0,20	0						
	0,10	23						
Charbon 1	0,19	25	101,30	> 99,5	12,3	1,90·10 ⁻³	1,16	[30]
Charbon 2	0,28				27,7	1,88·10 ⁻³	0,94	
Charbon 3	3,5·10 ⁻²				45,4	9,20·10 ⁻⁴	0,31	
Charbon 4	0,80				11,8	2,57·10 ⁻³	1,65	
Charbon 5	7,00·10 ⁻³				12,3	9,10·10 ⁻⁴	0,6	
Charbon bitumineux (CB)	0,33	30	1 000	99,99		3,90·10 ⁻³	3,72	[31]
CB+H ₂ O ₂	0,22					3,40·10 ⁻³	3,30	
CB+(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	0,25					3,10·10 ⁻³	3,11	
CB+HNO ₃	0,20					3,20·10 ⁻³	2,70	
CB+HNO ₃ (2)	0,12				1,18	1,03		
Carboxen 1018	2,70·10 ⁻⁴	25	101,30	0,001	6,0-8,0		675	[24]
Carboxen 1021	4,00·10 ⁻⁴				5,0-7,0	625		
MAC	0,66	25	50	> 99,9	19,8	0,33	671	[32]
K ₂ CO ₃ /MAC	0,59				20,0	0,32	643	
MAC	0,98	25	101,30	> 99,9	19,8	0,33	671	[33]

Tableau 2.3. Capacité d'adsorption du CH₄ et conditions opératoires des matériaux carbonés (continuation).

Adsorbant	Capacité d'adsorption	Conditions d'opération			Taille de pore	Volume des pores	Surface spécifique	Réf.
		T	P _{totale}	CH ₄				
	mmol/g adsorbant	°C	kPa	% v/v	Å	cm ³ /g	m ² /g	
AC	6,90	2	500	99,99	16-28	1,86	3 456	
AC	15,59				16-28	1,86	3 456	
AC + 1,5 wt% H ₂ O	45,15							
AC+ 1,84 wt% H ₂ O	51,00							
AC+ 2,15 wt% H ₂ O	64,89	2	9 000	99,99				[34]
AC+ 3,35 wt% H ₂ O	106,15							
AC+ 3,75 wt% H ₂ O	89,71							
AC1	5,13·10 ⁻³				20,4	0,16	1 060	
AC2	3,06·10 ⁻³	25	3 400	99,995	20,4	0,14	363	[35]
AC3	7,94·10 ⁻³				20,5	0,25	1 117	
AC4	5,19·10 ⁻³				22,0	0,16	1 050	
W-AC	0,80				5-8,5	0,54	1 650	
P-AC	0,20	25	101,30	> 99,5	4,3-9,1	0,68	1 922	[36]
K-AC	0,90				5,0-8,0	0,53	1 575	
AC pellets	6,25·10 ⁻³	25						
	4,38·10 ⁻³	50	3 400	99,95	6,0-20,0	0,85	1 342	[37]

2.3.4. Les matériaux organométalliques structurés (MOF)

Les MOF ont été testés pour le stockage de gaz naturel à des fins énergétiques, principalement pour les véhicules fonctionnant au gaz. En général, les MOF ont de grandes capacités d'adsorption de CH₄ à des pressions élevées [38]. Toutefois, leurs capacités d'adsorption à des conditions atmosphériques, pour des applications environnementales, sont remarquablement plus faibles [26, 38], tout en étant plus élevées que celles des matériaux carbonés et des zéolithes. Par exemple, MOF-Cu-14 adsorbe 4,50 mmol CH₄/g

à 25 °C et 2 000 kPa; cependant à 101,3 kPa et 25 °C, cette capacité est réduite à 1,10 mmol de CH₄/g [39].

La capacité d'adsorption de CH₄ de la plupart des MOF à 25 °C et 101,3 kPa est toujours inférieure à 1,8 mmol CH₄/g d'adsorbant (tableau 2.3). La capacité d'adsorption du CH₄ a été étudiée pour plusieurs MOF, avec des centres actifs métalliques comme Zr, Cu, Mg ou Zn (tableau 2.3). Mishara [40] a publié des isothermes d'adsorption de CH₄ sur MOF avec la même structure organique et différents centres métalliques actifs, M/DOBDC (M = Mg, Mn, Co et Ni). La capacité d'adsorption de CH₄ par le Mg/DOBDC à 101,3 kPa est de 1,2 mmol/g adsorbant à 42 °C. Pour des conditions similaires, la capacité d'adsorption est de 1 mmol CH₄/g du Mn/DOBDC ; de 1,4 mmol CH₄/g du Co/DOBDC ; et de 1,5 mmol CH₄/g du Ni/DOBDC à 42 °C. En accord avec ces résultats, le Ni/DOBDC présente la capacité d'adsorption la plus élevée et le Mn/DOBDC la plus faible. Les centres métalliques actifs ont un grand effet sur l'adsorption, modifiant la force de coordination entre les centres métalliques et les molécules de CH₄.

Afin d'améliorer la capacité d'adsorption et la sélectivité des MOF, plusieurs modifications de leur structure ont été testées. L'incorporation des groupes fonctionnels ou des métaux sélectifs à la structure des MOF peuvent faciliter leur interaction entre le gaz et la structure des MOF [41, 42]. Cependant, les MOF dont leur structure est modifiée ne sont pas toujours plus sélectifs au CH₄ que les MOF en eux-mêmes. Par exemple, Abid et al. [42] ont synthétisé un Zr-MOF, UiO-66, et l'ont modifié, avec ou sans hydroxyde d'ammonium, pour étudier l'adsorption de CH₄ et leur sélectivité. La capacité d'adsorption de CH₄ à 0 °C et 101,3 kPa pour Zr-MOF-NH₄ et Zr-MOF était de 0,6 et 1,1 mmol/g d'adsorbant, respectivement.

Tableau 2.4. Capacité d'adsorption du CH₄ et conditions opératoires des MOF.

Adsorbant	Capacité d'adsorption mmol/g adsorbant	Conditions opératoires			Taille de pores Å	Volume des pores cm ³ /g	Surface spécifique m ² /g	Réf.
		T °C	P _{totale} kPa	CH ₄ % v/v				
Zr-MOF	1,10	0			8,8	0,63	1 433	[42]
Zr-MOF-NH ₄	0,60	0	101,30	> 99,5	9,3	0,61	1 320	
Cu-MOF-14	4,50	25	2 000					[39]
	1,10	25	101,30	> 99,5	5,2	0,57	1 398	
	0,63	35	101,30		16,4			
Cu-MOF	0,43	5						[43]
	0,35	25	101,30	99,999	3,5 -5,1	1,7	-	
	0,28	45						
Cu-BTC pellet 3x3 mm	0,70	35						[44]
	0,40	70	101,30	99,95		0,43	1 300	
	0,25	100						
ZJU-61 (Cu ₂ (OFDI))	0,63	25	101,30	> 99,5	$\frac{4,4-8,6}{3,6-5,4}$	0,59	554	[45]
Cu-BTC (HKUST-1)	11,00	-77						[26]
	1,00	0	101,30	99,995			1 550	
	0,50	23						
ZIF-8 (Zn-MOF)	4,00	-77						[25]
	0,30	0	101,30	99,995			1 600	
	0,15	23						
Zn-MOF-5	0,12	25						[25]
Zn-MOF-177	0,59	25	101,30	99,995				
Mg-MOF-74	1,80	5						[29]
	1,05	25	101,30	99,995	10,2	0,65	1 174	
	0,75	45						
Mg/DOBDC	1,70	21						[40]
	1,20	42	101,30	> 99,5		0,82	1 579	
	0,80	79						
Mn/DOBDC	1,30	21						[40]
	1,00	42	101,30	> 99,5		0,69	1 304	
	0,50	79						
Co/DOBDC	1,80	21						[40]
	1,40	42	101,30	> 99,5		0,71	1 428	
	0,90	79						
Ni/DOBDC	2,00	21						[40]
	1,50	42	101,30	> 99,5		0,77	1 485	
	0,90	79						

2.3.5. Les matériaux organiques poreux (POP)

Récemment, les matériaux adsorbants organiques sont synthétisés et étudiés pour faire l'adsorption sélective de molécules de petite taille. Mais la majorité des études ont été des simulations. Les études expérimentales ont été réalisées à température ambiante et pressions élevées $> 1\ 500$ kPa, car le but des POP est le stockage énergétique, que ce soit pour le H_2 ou le CH_4 (tableau 2.4).

Makal [13] a fait une révision de la capacité d'adsorption du CH_4 par des POP à des pressions élevées $> 1\ 500$ kPa, observant une capacité d'adsorption du CH_4 entre 2,5 mmol/g et 17 mmol/g à 3 500 kPa et 25 °C. Furukawa et Yaghi ont aussi étudié le stockage du CH_4 par des COF ; ils ont observé que la capacité d'adsorption du CH_4 varie de 2,50 à 11,69 mmol CH_4 /g d'adsorbant à 3 500 kPa et 25 °C [46].

Mendoza-Cortés et al. [20] ont conclu que l'adsorption du CH_4 par les COF dépend principalement de leur structure. À partir des simulations pour COF 3D (COF-102, COF-103, COF-105, COF-108) et 2D COF (COF-1, COF-5, COF-6, COF- 8, COF-10), ces auteurs ont observé que la 3D COF présente une capacité d'adsorption plus élevée à des pressions plus élevées ($P = 10\ 000$ kPa et $T = 25$ °C) que 2D COF. Mendoza-Cortés [20] a aussi remarqué que la taille des pores du COF-1, de 7 Å, et la boroxine ($B_3O_3H_3$) dans leur surface constitue des anneaux de 12 Å environ et cela permet d'augmenter leur capacité d'adsorption du CH_4 à pression $< 2\ 000$ kPa et 25 °C. Cependant, les COF tridimensionnelles microporeuses [47, 48] (taille de pores < 7 Å) présentent des capacités d'adsorption plus faibles aux conditions de 25 °C et 101,3 kPa.

Tableau 2.5. Capacité d'adsorption du CH₄ et conditions opératoires des POP.

Adsorbant	Capacité d'adsorption mmol / g adsorbant	Conditions opératoires			Taille de pore Å	Volume des pores cm ³ /g	Surface spécifique m ² /g	Réf.
		T °C	P _{totale} kPa	CH ₄ % v/v				
COF-1 (C ₃ H ₂ BO)	2,50				9	0,3	750	
COF-5 (C ₉ H ₄ BO ₂)	5,56				27	1,07	1 670 - 2 050	
COF-6 (C ₈ H ₃ BO ₂)	4,06				9	0,32	750	
COF-8 (C ₁₄ H ₇ BO ₂)	5,44	25	3 500	99,999	16	0,69	1 350- 1 710	[46]
COF-10 (C ₁₂ H ₆ BO ₂)	5,00				32	1,44	1 760- 1 980	
COF-102 (C ₂₅ H ₂₄ B ₄ O ₈)	11,69				12	1,55	3 620	
COF-103 (C ₂₄ H ₂₄ B ₄ O ₈ Si)	10,94				12	1,54	3 530	
COF-1	7,65				7 ^b	0,38	1 230	
COF-5	8,28				27 ^b	1,17	1 520	
COF-6	7,80				11 ^b	0,55	1 050	
COF-8	7,49				16 ^b	0,87	1 320	
COF-10	8,68	25	10 000	99,999	35 ^b	1,65	1 830	[20]
COF-102	19,52				12 ^b	1,81	4 940	
COF-103	22,65				12 ^b	2,05	5 230	
COF-105	23,47				19	4,94	6 450	
COF-108	19,95				20 ^b	5,40	6 280	
COF-6	2,50	25	1 000		8,6 ^c			[49]
COF-102	3,75				8,9 ^c			
COF-102	16,21				12,0			
COF-102-Cl	18,39							
COF-102-Br	19,04	25	3 500	> 99,5				[50]
COF-102-I	19,15							
COF-102-NH ₂	15,78							
COF-102-OCH ₃	14,69							
SOM ^d	3,13	70	300	> 99,5	3,9-8,5		230	[51]
	0,31	25	101,30					
MCOF-1	0,53	0	101,30	99,99	6,4	0,31	874	[47]
	0,36	25						

Tableau 2.6. Capacité d'adsorption du CH₄ et conditions opératoires des POP (continuation).

Adsorbant	Capacité d'adsorption mmol / g adsorbant	Conditions opératoires			Taille de pore Å	Volume de pore cm ³ /g	Surface spécifique m ² /g	Réf.
		T (°C)	P _{totale} (kPa)	CH ₄ % v/v				
PECONF-1	0,53	25	101,30	> 99,5	5,5	0,29	499	[48]
PECONF-2	0,63				5,5	0,35	637	
PECONF-3	0,58				4,5-5,5	0,44	851	
PECONF-4	0,67				4,5-6,2	0,14	433	
HayeSepD	1,85	-77	101,30	99,995			850-900	[26]
	0,30	0						
	0,20	23						
PAF ^e -1	0,79						5 460	
PAF-3 (-Si)	1,19	0	101,30	99,99	12,7	1,54	2 932	[52]
PAF-4 (-Ge)	0,79				11,8	1,45	2 246	
PAF-52	0,69	0	101,30	> 99,5	12,0- 20,0	0,30	1 159	[53]
	0,44	25						

Des modifications dans la structure des POP peuvent améliorer les capacités d'adsorption de CH₄. Il y a des atomes ou des molécules qui favorisent les interactions avec le CH₄, comme les halogènes [50], le soufre [51] ou l'azote [48]. Cependant, il est important que la taille des atomes ou des molécules greffées aux structures des POP ne bloquent pas les pores [50, 52]. Par exemple, la structure du PAF-1 a été modifiée avec du Si et du Ge pour obtenir PAF-3 et PAF-4 [52]. La capacité d'adsorption observée du CH₄ à 0 °C et 101,3 kPa a été de 0,80 mmol/g PAF-1, de 1,20 mmol/g PAF-3 et 0,80 mmol/g sur PAF-4. Alors, le greffage du Si (PAF-3) favorise les interactions entre le CH₄ et la structure du PAF. Cependant, le PAF-4 (avec du Ge) pourrait bloquer les centres actifs des pores.

En se basant sur les données de la littérature, la capacité d'adsorption des POP est fortement influencée par leur composition, ainsi que par les propriétés de leur structure, volume et taille de pores. Il est aussi remarqué que les capacités d'adsorption des POP

obtenues par méthodes de simulations sont plus élevées que celles obtenues expérimentalement. La capacité d'adsorption est améliorée quand le volume spécifique augmente et qu'une taille de pores proche de 12 Å crée des conditions appropriées pour l'adsorption en multicouches. Quand la pression augmente, les interactions entre le CH₄ et la structure du POP sont favorisées.

2.4. Constats et conclusions de la revue de la littérature

Pour tous les adsorbants analysés, la température et la pression ont un rôle principal sur le processus d'adsorption. Ainsi, pour les zéolithes [28], les matériaux carbonés [26], les MOF [26, 38] et les POP [26, 51], la capacité d'adsorption de CH₄ diminue lorsque la température augmente et que la pression diminue. Cela s'explique par le fait que les interactions entre le gaz et le centre actif deviennent plus faibles.

La structure des adsorbants, par exemple leur composition et leurs propriétés physiques (surface spécifique, volume et taille de pores), a un grand effet sur l'adsorption de CH₄. Pour tous les adsorbants, le volume et la taille sont déterminants pour favoriser les interactions entre le gaz et l'adsorbant. La capacité d'adsorption est aussi influencée par la forme du matériau, soit extrudé [44] ou en poudre [26].

La capacité d'adsorption des matériaux est très variable. Les matériaux qui présentent la capacité d'adsorption de CH₄ la plus élevée sont les POP (11,69 mmol/g COF-102 à 3 500 kPa et 25 °C). Cependant, ils ne sont pas recommandés pour leur application sous des conditions ambiantes, car leur capacité d'adsorption a été obtenue à haute pression ($P > 1$ 500 kPa). Les MOF présentent une vaste plage des capacités d'adsorption (0,15 -1,5 mmol CH₄/g d'adsorbant à 101,3 kPa de pression et températures parmi 0 et 42 °C). Ils ont une forte dépendance aux métaux présents dans leur structure ainsi qu'aux conditions d'adsorption (pression et température). Les matériaux carbonés présentent une vaste plage des capacités d'adsorption ($7,00 \cdot 10^{-3}$ -0,98 mmol CH₄/g d'adsorbant à 101,3 kPa de pression et 25 °C de température). Ils ont une forte dépendance de leur structure (surface spécifique et volume de pores) ainsi qu'aux conditions d'adsorption (pression et température). Néanmoins, une vaste gamme de matériaux carbonés est commercialement

disponible, favorisant leur utilisation. Les zéolithes ont des capacités d'adsorption du CH₄ plus modérées (< 0,7 mmol CH₄/g à 101,3 kPa et 25 °C). Cependant, leur stabilité chimique et physique, et l'existence d'une vaste gamme de produits commerciaux facilitent leur utilisation.

Références

- [1] Sircar, S., Publications on adsorption science and technology. *Adsorption*, 6 (2000) 359-365.
- [2] Ruthven, D.M., Principles of adsorption and adsorption processes. Wiley, New York, (1984).
- [3] Billemont, P., B. Coasne, G. De Weireld, An experimental and molecular simulation study of the adsorption of carbon dioxide and methane in nanoporous carbons in the presence of water. *Langmuir*, 27 (2010) 1015-1024.
- [4] Billemont, P., B. Coasne, G. De Weireld, Adsorption of carbon dioxide, methane, and their mixtures in porous carbons: effect of surface chemistry, water content, and pore disorder. *Langmuir*, 29 (2013) 3328-3338.
- [5] Choi, S., J.H. Drese, C.W. Jones, Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. *Chem Sus Chem*, 2 (2009) 796-854.
- [6] San Miguel, G., S.D. Lambert, N.J.D. Graham, A practical review of the performance of organic and inorganic adsorbents for the treatment of contaminated waters. *J Chem Technol Biot*, 81 (2006) 1685-1696.
- [7] Yang, R.T., Zeolites and molecular sieves. *Adsorbents: fundamentals and applications*, John Wiley & Song, Inc., New Jersey, United States of America, (2003).
- [8] Wright, P.A., G.M. Pearce, Structural chemistry of zeolites. *Zeolites and Catalysis*, Wiley-VCH (2010), pp. 171-207.
- [9] Sebastián, V., C. Casado, J. Coronas, Special applications of zeolites. in: J. Čejka, A. Corma, S. Zones (Eds.) *Zeolites and catalysis*, Wiley-VCH (2010), pp. 389-410.
- [10] Goyal, M., Nonenvironmental industrial applications of activated carbon adsorption. in: Tascón, J.M.D. (Ed.) *Novel Carbon Adsorbents*, Elsevier, Oxford, (2012), pp. 605-638.
- [11] Gong, G.-Z., Q. Xie, Y-F. Zheng, S-F. Ye, Y-F. Chen, Regulation of pore size distribution in coal-based activated carbon. *New Carbon Mater*, 24 (2009) 141-146.
- [12] Gracia-Espino, E., F. López-Urías, H. Terrones, M. Terrones, Novel nanocarbons for adsorption. in: Tascón, J.M.D. (Ed.) *Novel Carbon Adsorbents*, Elsevier, Oxford, (2012), pp. 3-34.
- [13] Makal, T.A., J.-R. Li, W. Lu, H.-C. Zhou, Methane storage in advanced porous materials. *Chem. Soc. Rev.*, 41 (2012) 7761-7779.

- [14] Horike, S., S. Kitagawa, Design of porous coordination polymers / Metal organic frameworks: past, present and future. in: Farrusseng, D. (Ed.) Metal-organic frameworks: applications from catalysis to gas storage, Wiley-VCH (2011), pp. 1-21.
- [15] Horcajada, P., C. Serre, A.C. McKinlay, R.E. Morris, Biomedical applications of metal organic frameworks. in: Farrusseng, D. (Ed.) Metal-organic frameworks: applications from catalysis to gas storage, Wiley-VCH (2011), pp. 213-250.
- [16] Li, W., G. Gahungu, J. Zhang, L. Hao, Design of an organic zeolite toward the selective adsorption of small molecules at the dispersion corrected density functional theory level. *J Phys Chem B*, 113 (2009) 16472-16478.
- [17] Zhu, G., H. Ren, Porous organic frameworks: design, synthesis and their advanced applications. Springer Berlin Heidelberg(2014).
- [18] Ding, S.-Y., W. Wang, Covalent organic frameworks (COFs): from design to applications. *Chem. Soc. Rev.*, 42 (2013) 548-568.
- [19] Chang, Z., D.-S. Zhang, Q. Chen, X.-H. Bu, Microporous organic polymers for gas storage and separation applications. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 (2013) 5430-5442.
- [20] Mendoza-Cortés, J.L., S.S. Han, H. Furukawa, O.M. Yaghi, W.A. Goddard, Adsorption mechanism and uptake of methane in covalent organic frameworks: theory and experiment. *J Phys Chem A*, 114 (2010) 10824-10833.
- [21] Feng, X., X. Ding, D. Jiang, Covalent organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.*, 41 (2012) 6010-6022.
- [22] Pei, C., T. Ben, Y. Cui, S. Qiu, Storage of hydrogen, methane, carbon dioxide in electron-rich porous aromatic framework (JUC-Z2). *Adsorption*, 18 (2012) 375-380.
- [23] Ahmed, M.J., S.K. Theydan, Equilibrium isotherms studies for light hydrocarbons adsorption on 4A molecular sieve zeolite. *J. Pet. Sci. Eng.*, 108 (2013) 316-320.
- [24] Godbout, S., V.R. Phillips, R. W. Sneath, Passive flux samplers to measure nitrous oxide and methane emissions from agricultural sources, Part 1: adsorbent selection. *Biosyst Eng*, 94 (2006) 587-596.
- [25] Saha, D., Z. Bao, F. Jia, S. Deng, Adsorption of CO₂, CH₄, N₂O, and N₂ on MOF-5, MOF-177, and Zeolite 5A. *Environ. Sci. Technol.*, 44 (2010) 1820-1826.
- [26] Eyer, S., N.P. Stadie, A. Borgschulte, L. Emmenegger, J. Mohn, Methane preconcentration by adsorption: a methodology for materials and conditions selection. *Adsorption*, 20 (2014) 657-666.
- [27] Bao, Z., L. Yu, T. Dou, et al., Adsorption equilibria of CO₂, CH₄, N₂, O₂, and Ar on high silica zeolites. *J Chem Eng Data*, 56 (2011) 4017-4023.

- [28] Yang, J., J. Li, W. Wang, L. Li, J. Li, Adsorption of CO₂, CH₄, and N₂ on 8-, 10-, and 12-membered ring hydrophobic microporous high-silica zeolites: DDR, silicalite-1, and beta. *Ind Eng Chem Res*, 52 (2013) 17856-17864.
- [29] Bao, Z., L. Yu, Q. Ren, X. Lu, S. Deng, Adsorption of CO₂ and CH₄ on a magnesium-based metal organic framework. *J. Colloid Interface Sci.*, 353 (2011) 549-556.
- [30] Zhao, Y., C. Jiang, W. Chu, Methane adsorption behavior on coal having different pore structures. *International Journal of Mining Science and Technology*, 22 (2012) 757-761.
- [31] Hao, S., J. Wen, X. Yu, W. Chu, Effect of the surface oxygen groups on methane adsorption on coals. *Appl. Surf. Sci.*, 264 (2013) 433-442.
- [32] Ning, P., F. Li, H. Yi, et al., Adsorption equilibrium of methane and carbon dioxide on microwave-activated carbon. *Sep. Purif. Technol.*, 98 (2012) 321-326.
- [33] Yi, H., F. Li, P. Ning, et al., Adsorption separation of CO₂, CH₄, and N₂ on microwave activated carbon. *Chem. Eng. J.*, 215-216 (2013) 635-642.
- [34] Liu, J., Y. Zhou, Y. Sun, W. Su, L. Zhou, Methane storage in wet carbon of tailored pore sizes. *Carbon*, 49 (2011) 3731-3736.
- [35] Salehi, E., V. Taghikhani, C. Ghotbi, E. Nemati Lay, A. Shojaei, Theoretical and experimental study on the adsorption and desorption of methane by granular activated carbon at 25°C. *J Nat Gas Chem*, 16 (2007) 415-422.
- [36] Yang, H., M. Gong, Y. Chen, Preparation of activated carbons and their adsorption properties for greenhouse gases: CH₄ and CO₂. *J Nat Gas Chem*, 20 (2011) 460-464.
- [37] Esteves, I.A.A.C., M.S.S. Lopes, P.M.C. Nunes, J.P.B. Mota, Adsorption of natural gas and biogas components on activated carbon. *Sep. Purif. Technol.*, 62 (2008) 281-296.
- [38] Mason, J.A., M. Veenstra, J.R. Long, Evaluating metal-organic frameworks for natural gas storage. *Chem Sci*, 5 (2014) 32-51.
- [39] Karra, J.R., B.E. Grabicka, Y.-G. Huang, K.S. Walton, Adsorption study of CO₂, CH₄, N₂, and H₂O on an interwoven copper carboxylate metal-organic framework (MOF-14). *J. Colloid Interface Sci.*, 392 (2013) 331-336.
- [40] Mishra, P., S. Edubilli, B. Mandal, S. Gumma, Adsorption characteristics of metal-organic frameworks containing coordinatively unsaturated metal sites: effect of metal cations and adsorbate properties. *J Phys Chem C*, 118 (2014) 6847-6855.
- [41] Spanopoulos, I., P. Xydias, C.D. Malliakas, P.N. Trikalitis, A straight forward route for the development of metal-organic frameworks functionalized with aromatic -OH

groups: synthesis, characterization, and gas (N_2 , Ar, H_2 , CO_2 , CH_4 , NH_3) sorption properties. *Inorg. Chem.*, 52 (2013) 855-862.

[42] Abid, H.R., G.H. Pham, H.-M. Ang, M.O. Tade, S. Wang, Adsorption of CH_4 and CO_2 on Zr-metal organic frameworks. *J. Colloid Interface Sci.*, 366 (2012) 120-124.

[43] Bao, Z., S. Alnemrat, L. Yu, et al., Kinetic separation of carbon dioxide and methane on a copper metal-organic framework. *J. Colloid Interface Sci.*, 357 (2011) 504-509.

[44] Asadi, T., M. Ehsani, An experimental study of adsorption breakthrough curves for CO_2/CH_4 separation in a fixed bed of nanoporous shaped copper trimesate metal organic framework. *IJOGST*, 2 (2013) 54-66.

[45] Duan, X., Q. Zhang, J. Cai, et al., A new microporous metal-organic framework with potential for highly selective separation methane from acetylene, ethylene and ethane at room temperature. *Microporous Mesoporous Mater.*, 190 (2014) 32-37.

[46] Furukawa, H., O.M. Yaghi, Storage of hydrogen, methane, and carbon dioxide in highly porous covalent organic frameworks for clean energy applications. *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 8875-8883.

[47] Ma, H., H. Ren, S. Meng, et al., A 3D microporous covalent organic framework with exceedingly high C_3H_8/CH_4 and C_2 hydrocarbon/ CH_4 selectivity. *Chem. Commun.*, 49 (2013) 9773-9775.

[48] Mohanty, P., L.D. Kull, K. Landskron, Porous covalent electron-rich organonitridic frameworks as highly selective sorbents for methane and carbon dioxide. *Nat Commun*, 2 (2011) 401.

[49] Liu, Y., D. Liu, Q. Yang, C. Zhong, J. Mi, Comparative study of separation performance of COFs and MOFs for $CH_4/CO_2/H_2$ mixtures. *Ind Eng Chem Res*, 49 (2010) 2902-2906.

[50] Zhao, J., T. Yan, Effects of substituent groups on methane adsorption in covalent organic frameworks. *RSC Advances*, 4 (2014) 15542-15551.

[51] Tedesco, C., L. Erra, M. Brunelli, et al., Methane adsorption in a supramolecular organic zeolite. *Chem. Eur. J.*, 16 (2010) 2371-2374.

[52] Ben, T., C. Pei, D. Zhang, et al., Gas storage in porous aromatic frameworks (PAFs). *Energy Environ Sci*, 4 (2011) 3991-3999.

[53] Wang, W., Y. Yuan, F. Sun, M. Zhao, H. Ren, G. Zhu, Novel porous aromatic framework with excellent separation capability of CO_2 in N_2 or CH_4 . *Chem Res Chinese U*, 30 (2014) 1018-1021.

Chapitre 3. Matériaux et méthodes expérimentales

3.1. Introduction

Le chapitre 3 décrit les réactifs, les gaz et les matériaux utilisés lors de l'adsorption. Les matériaux adsorbants ont été des adsorbants commerciaux et d'autres synthétisés. Leur synthèse est décrite. Le montage expérimental ainsi que le protocole suivi pour déterminer la capacité de l'adsorption de gaz et l'installation expérimentale sont aussi présentés dans ce chapitre. Également, les techniques utilisées pour identifier et caractériser les matériaux sont aussi citées. Les techniques de caractérisation permettent de mieux comprendre la relation entre la structure et les propriétés des matériaux utilisés ainsi que leur performance pour l'adsorption du CH_4 et N_2O .

3.2. Gaz et réactifs

3.2.1. Réactifs

Voici la liste des réactifs utilisés :

- Hydroxyde de tétraéthylammonium (TEAOH), $\approx 40\%$ dans l'eau de Sigma Aldrich.
- Hydroxyde de tetrapropylammonium (TPAOH), $\approx 20\%$ dans l'eau (~ 1.0 M) de Sigma Aldrich.
- Hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$), $50-57\%$ Al_2O_3 Sigma Aldrich
- Hydroxyde de potassium (KOH), $> 90\%$ de Sigma Aldrich
- Hydroxyde de sodium (NaOH), $> 98\%$ de Sigma Aldrich
- Aluminate de sodium ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$), $50-56\%$ Al_2O_3 et $40-45\%$ Na_2O de Riedel-de Haën
- Silice fumée hydrophile (SiO_2), Aerosil® 380 Evonik
- Acide hydrochlorique (HCl), $36.5-38.0\%$ de ACS reagent
- Nitrate d'argent (AgNO_3), $>99,9\%$ de Sigma Aldrich
- Nitrate de zinc hexahydraté ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 98% Alfa Aesar.
- 2-méthylimidazole (2-mIm), 97% Alfa Aesar.

- Méthanol (MeOH), 99% Alfa Aesar.
- Eau distillée et déminéralisée produite dans le laboratoire

3.2.2. Gaz

Les gaz utilisés sont :

- Méthane : CH₄/He (0.8 % v/v CH₄), Air Liquide.
- Oxyde nitreux: N₂O/He (0.8 % v/v N₂O), Air Liquide.
- Hélium : He (99.5 % v/v), Air Liquide.

3.3. Matériaux adsorbants

Les matériaux identifiés pour l'adsorption du CH₄ sous des conditions ambiantes sont des adsorbants avec différentes compositions chimiques et différentes propriétés texturales. Ces matériaux ont été : des zéolithes commerciales qui sont des matériaux structurés de composition inorganique; un biocharbon obtenue par torréfaction du carton ciré et conditionné, constitué principalement de matière organique, permettant la valorisation d'un résidu; un MOF avec structure zéolithique, le ZIF-8 synthétisé. Il est un matériau hybride avec une partie inorganique constituée pour un centre métallique (Zn) et un ligand organique, le 2-méthylimidazole. Cela permet d'évaluer l'effet de la composition chimique des adsorbants.

3.3.1. Zéolithes commerciaux

Les matériaux commerciaux utilisés sont des zéolithes sous forme de billes ou d'extrudés, et sous forme de poudre. Les zéolithes sous forme de bille ou d'extrudés causent une faible perte de charge lors de leur utilisation pour le traitement des gaz et qu'elles facilitent leur manipulation. Les principales raisons de ce choix sont les propriétés physiques intrinsèques à ces matériaux. Ils présentent de grandes surfaces spécifiques (>200 m²/g) et de grands volumes de pores (>0,10 cm³/g), et ils sont amplement utilisés comme adsorbants dans la purification des gaz et présentent une stabilité thermique et atmosphérique. En plus, ils sont disponibles commercialement, ce qui facilite leur approvisionnement pour une application

immédiate. Les adsorbants commerciaux testés, les fournisseurs et leurs caractéristiques commerciales sont répertoriés dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1. Dénomination et caractéristiques des adsorbants commerciaux.

Dénomination	Nom commercial	Taille	Forme	Fournisseur	Topologie
A	5A	2 mm	Billes	DelSorb	LTA
B	940 HOD1A	2 mm	Extrudés	TOSOH	Bêta
F	SYLOBEAD® MS 544 10 A	2 mm	Billes	Grace Davison	Faujasite (X)
Z1	840 HOD1A	2 mm	Extrudés	TOSOH	MFI (ZSM5)
Z2	Zeocat-400	1,2-2 mm	Billes	ZEOCHEM	MFI (ZSM5)
Z3	KM662	200 µm	Poudre	Degussa	MFI (ZSM5)
Z4	KM746	200 µm	Poudre	Degussa	MFI (ZSM5)
Z5	KM660	200 µm	Poudre	Degussa	MFI (ZSM5)

3.3.2. Biocharbon conditionné

Un support carboné a été produit à partir de la torréfaction de carton ciré. La torréfaction a été effectuée dans un réacteur, avec un volume de 2 l, en utilisant le logiciel de LoggerNet (Campbell Scientific Software) et connecté à une unité de commande automatique (Campbell Scientific inc. CR10, Logan, États-Unis). 150 g de carton ciré sont placés dans le réacteur, lequel était chauffée avec une vitesse de 10 °C/min et sous un débit d'azote de 2 l/min. La température de torréfaction était 250 ou 300 °C pendant 60, 90 ou 120 min.

Ensuite, les échantillons de carton torréfié ont été traités chimiquement. Tout d'abord, les échantillons ont été traités avec du KOH 7M pendant 1 h et séchés à 110 °C pendant la nuit. Deuxièmement, afin d'éliminer l'excès de base, les échantillons ont été rincés avec du HCl (0,1 M) suivi d'eau déminéralisée jusqu'à un pH neutre. Finalement, les échantillons ont été séchés pendant une nuit à 110 °C. Les échantillons utilisés et leur code d'identification sont résumés dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2. Dénomination, température, temps de résidence et traitement chimique du biocharbon.

Dénomination	Température (°C)	Temps de résidence (min)	Traitement chimique (KOH)
C250T90	250	90	Non
C250T120	250	120	Non
C300T60	300	60	Non
C300T90	300	90	Non
C300T120	300	120	Non
C250T120K	250	120	Oui
C300T60K	300	60	Oui
C300T90K	300	90	Oui
C120T300K	300	120	Oui

3.3.3. Synthèse du ZIF-8

Les ZIFs (Zeolitic Imiazolate Frameworks) sont une sous-classe des MOF. La structure des MOF est basée sur le centre métallique comme connecteurs et ligands organiques. Les ZIFs sont constitués d'un métal de transition tétraédrique ($M = \text{Zn}, \text{Co}$ ou Cu) coordonné par l'atome de N de l'imidazole (ImI). La coordination entre $M\text{-ImI-M}$ des ZIFs forme un angle de 145° , le même que l'angle Si-O-Si dans les zéolithes. Cette similarité avec les structures zéolitiques confère la stabilité chimique et thermique des ZIF, qui peuvent être plus élevée que les autres MOF [1-4]. Également, les ZIFs présentent des similarités avec les MOF : une grande surface spécifique, une structure flexible, une porosité multimodale (micro- et mésopores) et une structure régulière.

Le ZIF-8 a été synthétisé par voie solvothermale (comme les zéolithes), où le méthanol était le solvant utilisé. Le ZIF-8 est constitué par Zn comme métal et 2-méthylimidazole comme ligand organique. Pour la synthèse de ZIF-8, 0,66 g de nitrate de zinc hexahydraté ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98% Alfa Aesar) ont été dissous par agitation dans 28 ml de méthanol (MeOH, 99% Alfa Aesar), et 1,20 g de 2-méthylimidazole (2-mIm, 97% Alfa Aesar) a été dissous dans 28 ml de méthanol pendant 5 min. Ensuite, les deux solutions ont été

mélangées et agitées pendant 1 h (à une vitesse d'agitation de 640 tr/min) et vieilles sans agitation pendant 1 h à température ambiante (25 ± 5 °C). Pour la synthèse solvothermique, la solution a été transférée dans un autoclave téfloné et chauffée à 150 °C pendant 5 h. Le solide obtenu par précipitation est lavé avec du méthanol à plusieurs reprises et est récupéré par centrifugation (4500 tr/min pendant 20 min). Les cristaux de ZIF-8 sont séchés à 80 °C pendant la nuit.

3.4. Propriétés d'adsorption

3.4.1. Montage expérimental

Le montage expérimental pour effectuer les cycles d'adsorption et de désorption est constitué de trois parties: le système d'alimentation, le réacteur thermostaté contenant l'échantillon d'adsorbant et le système d'analyse. Le montage expérimental proposé est présenté en figure 3.1 et il a été développé sur le site de l'Université Claude Bernard de Lyon.

Le système d'alimentation est constitué de trois lignes pour alimenter en réactifs gazeux (CH_4 , N_2O et He). Les flux sont régulés par des débitmètres massiques (Brooks instrument 5878) qui permettent de fixer les débits et les concentrations des différents gaz.

Le système de réaction constitué d'un réacteur en verre pyrex® en forme de U est placé dans un four tubulaire. Le réacteur a un diamètre interne de 15 mm et les entrées et sorties sont raccordées aux lignes de gaz par des raccords permettant la liaison inox-verre. Un thermocouple connecté à un régulateur de température (Eurotherm) est situé au niveau du lit d'adsorbant pour mesurer et contrôler la température. Un lit d'adsorbant (5 mm d'épaisseur) est placé dans le réacteur pour être traité sous un flux de gaz à la température souhaitée.

Le système d'analyse est constituée d'une cellule à gaz couplée à un spectromètre FT-IR (Nicolet iS50; Thermo Scientific, États-Unis). L'analyse de la concentration du gaz à la sortie du système de réaction permet d'évaluer la concentration par rapport au temps et d'obtenir les courbes de percée des gaz.

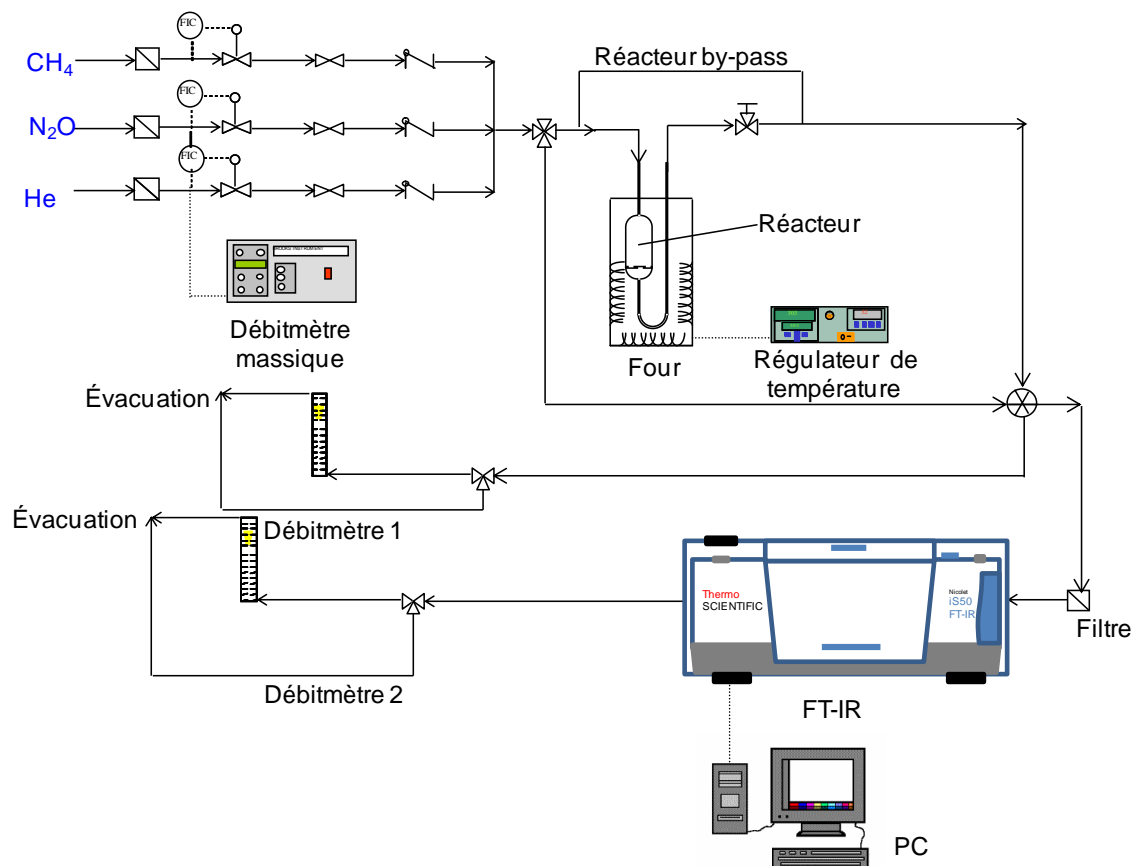


Figure 3.1. Schéma du montage utilisé pour les tests d'adsorption-désorption.

3.4.2. L'équipement d'analyse : spectroscopie infrarouge (FT-IR)

La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier ou spectroscopie FT-IR a été utilisée pour la mesure des concentrations. Ainsi, le traitement des interférogrammes a été fait en utilisant la transformé de Fourier. Cette méthode numérique permet d'obtenir un spectre IR-TF qui présente l'absorbance ou le % de transmittance moléculaire de l'échantillon en fonction de la longueur d'onde [5, 6].

La spectroscopie IR est un outil pour l'analyse quantitative [7] et il permet :

- D'identifier les espèces présentes sur la surface. Le spectre IR représente une empreinte digitale d'un échantillon. Les pics d'absorption correspondent aux fréquences des vibrations des liaisons entre les atomes qui composent le matériau.

- De déterminer la quantité de composants dans un mélange. La taille des pics dans le spectre est directement proportionnelle à la quantité de matière présente.

Pour l'analyse des gaz de réaction, une cellule de gaz (2 m de longueur et chauffée à 120 °C) était couplé un spectromètre FT-IR (Nicolet iS50, Thermo Scientific, États Unis) équipé d'un détecteur DTGS et d'un diviseur de faisceau KBr en utilisant une résolution de 2 cm⁻¹ et 15 scans. La méthode de quantification (TQ Analyst du logiciel OMNIC) permet de connaître la concentration de gaz à partir de l'intensité des spectres mesurés.

3.4.3. Protocole expérimental

Les échantillons (masse ≈ 200 mg) ont été placés dans un réacteur à lit fixe (Ø = 15 mm). L'épaisseur du lit d'adsorbant a été maintenue à 5 mm dans tous les tests afin d'éviter la formation de chemins préférentiels et de ne pas générer de pertes de charge. Le réacteur a été placé dans un four tubulaire. Pour évaluer les courbes de percée, la procédure d'analyse était la suivante :

3.4.3.1. Prétraitement

Le prétraitement permet de nettoyer la surface du solide adsorbant avant d'introduire le gaz à adsorber, et puis, procéder à l'adsorption. Le prétraitement a consisté en un traitement thermique de l'échantillon sous He (99,99 %, 100 mL/min, Air Liquide). Le programme de température a consisté en une rampe de température de 30 à 500 °C avec une vitesse de chauffage de 2 °C/min, au maintien du plateau à 500 °C pendant 3h, et au refroidissement à 30 °C.

3.4.3.2. Adsorption

Le suivi de l'évolution de la composition du gaz en sortie du lit adsorbant lors de l'adsorption permet de construire la courbe de percée et de calculer la capacité d'adsorption du matériau adsorbant. Les conditions d'opération sont les suivantes : la température d'adsorption a été fixée à 30 °C; la pression atmosphérique à 101,3 kPa ; le débit de gaz a été fixé à 150 ml/min (9 l/h). Un gaz porteur inerte (Hélium) ne perturbant pas les mesures

d'adsorption a été utilisé pour obtenir ce débit. Le temps d'adsorption a été fonction de la concentration initiale des gaz, du débit des gaz, de la température et de la nature de l'adsorbant. La méthode de quantification (TQ Analyst du logiciel OMNIC) permet de connaître la concentration de gaz à partir de l'intensité des spectres IR mesurés. Les différentes compositions des gaz testés (en duplicata) pour l'obtention des courbes de percée sont :

- Pour les concentrations de CH₄ testées ont été : 500, 1 000, 1 500, 2 000, 2 500, 3 000, 3 500 et 4 000 ppm de CH₄ (ou pression partielle de 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, et 400 Pa respectivement).
- Pour les concentrations de N₂O testées ont été : 200, 300, 500 1000 ppm de N₂O (ou pression partielle de 20, 30, 50 et 100 Pa respectivement).

3.4.3.3. Désorption

La désorption est le processus inverse de l'adsorption et permet la régénération de l'adsorbant. Le processus de désorption idéal est celui qui permet de régénérer l'adsorbant à son état initial. Cela permet l'utilisation des adsorbants sur le long terme en conditions réelles. Les méthodes les plus fréquemment utilisées pour réaliser le processus de désorption sont : l'utilisation d'un gaz porteur à haute pression qui permet de désorber les molécules de gaz physisorbées; la diminution de la pression (technologie du vide) qui permet aussi la désorption des gaz et la régénération de l'adsorbant [8]; la désorption thermique qui permet la désorption des molécules adsorbées, par une augmentation de la température [9].

Le protocole retenu adopte une approche de type thermique en utilisant un débit de gaz porteur (He) de 100 ml/min (6 l/h) à pression atmosphérique (environ 101,30 kPa). Les gaz à l'intérieur de l'installation expérimentale sont été évacués après l'adsorption, et ensuite on procède à la désorption. La quantité de gaz libérée pendant la désorption correspond ainsi au gaz retenu par l'adsorbant. La température du lit d'adsorbant a été de 30 °C (température de l'étape d'adsorption). Ensuite, le milieu est chauffé de façon contrôlée (2 °C /min) pour identifier les températures de désorption des espèces. En fonction des

températures de désorption, les espèces physisorbées et les espèces chimisorbées sont identifiées.

3.4.4. Capacité d'adsorption

3.4.4.1. Adsorption

À partir des courbes de percée, il est possible de calculer la capacité d'adsorption d'un adsorbant. La capacité d'adsorption de l'adsorbant permet de connaître la quantité d'adsorbant nécessaire pour adsorber une quantité déterminée de gaz sous des conditions connues de débit, de pression, et de température. Les capacités d'adsorption des adsorbants commerciaux (mmol CH₄/gramme d'adsorbant) ont été calculées par intégration de l'aire au-dessus des courbes de percée. Il est possible de calculer la capacité d'adsorption en utilisant l'équation (3.1) [10].

$$Q_{\text{sat}} = \frac{\left(\frac{F}{M_w}\right) \cdot 10^{-6} \int_{t_0}^{t_r} [[C_{(t=0)}] - [C_{(t)}]] dt}{m_{\text{adsorbant}}} \quad (3.1)$$

avec Q_{sat} : capacité d'adsorption de l'adsorbant (mmol gaz adsorbé/g d'adsorbant) ; F : débit de gaz (ml/min) ; $[C_{(t=0)}]$: concentration d'équilibre du gaz (mg/m³) ; $[C_{(t)}]$: concentration du gaz lors de l'adsorption (mg/m³) ; t : temps jusqu'à saturation de l'adsorbant (min) ; M_w : masse molaire du gaz (mg/mmol) ; $m_{\text{adsorbant}}$: masse de l'adsorbant (g).

Pour l'unification des unités, l'équation (3.2.) a été utilisée [11].

$$C = \frac{C_{(\text{ppm}_v)} \cdot M_w}{R \cdot T} \quad (3.2.)$$

avec C : concentration du gaz en mg/m³ ; C (ppm_v) : concentration du gaz en partie par million ; M_w : masse molaire du gaz (g/mol) ; T : température en degré K ; R : constante universelle des gaz parfaits (0,08206 atm·l/(mol·K)).

La concentration du gaz a été calculée en mg/m^3 en utilisant l'équation (3.2.) et elle est introduite dans l'équation (3.1.) pour obtenir la capacité d'adsorption de chaque adsorbant. Pour chaque concentration, un test en blanc a été réalisé à fin de considérer le volume mort du système d'adsorption.

3.4.4.2. Désorption

La désorption à température programmée (TPD) consiste à mesurer la quantité de gaz désorbé. Dans cette technique, un solide poreux et saturé en gaz est soumis à une augmentation de température progressive et lente ($2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). Cela permet de déterminer la température de désorption du gaz qui a été retenue chimiquement (l'énergie de liaison $> 500\text{ KJ/mol}$). La température de désorption maximale (T_{max}) est un paramètre spécifique qui dépend de la nature de l'échantillon solide et des conditions expérimentales, ainsi que de la décomposition ou des autres réactions possibles [12, 13]. Ce paramètre est la température maximale à laquelle tout le gaz est désorbé et par conséquent, la température à laquelle la surface de l'adsorbant peut être régénérée. C'est un paramètre important quand il existe un phénomène de chimisorption entre l'adsorbat (gaz) et l'adsorbant (solide).

La capacité de gaz retenu a été calculée avec l'équation (3.3.) [10] :

$$Q_{TPD} = \frac{F \cdot 10^{-6} \int_{t_0}^{t_f} [C_{(t)}] dt}{m} \quad (3.3.)$$

avec Q_{TPD} : quantité de gaz désorbé (mmol gaz adsorbé/g d'adsorbant) ; F : débit de gaz porteur pour la désorption (ml/min) ; $[C_{(t)}]$: concentration de gaz desorbé (mg/m^3) ; t : temps pour atteindre $500\text{ }^\circ\text{C}$ (min) ; m : masse de l'adsorbant (g).

La désorption a été effectuée à pression atmosphérique, pour un débit de gaz porteur (Hélium) de 6 l/h (100 ml/min) et avec une augmentation de la température de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à $500\text{ }^\circ\text{C}$.

3.5. Isothermes d'adsorption

Pour obtenir les isothermes d'adsorption d'un gaz, il faut obtenir la capacité d'adsorption à plusieurs concentrations de gaz (ou pressions partielles). Pour cela, les conditions d'opération telle que la pression totale, la température et le débit total sont fixées tandis que la pression partielle ou la concentration de gaz est modifiée. Pour chaque courbe de percée à une concentration de gaz fixée, une valeur de capacité d'adsorption est obtenue. En testant plusieurs valeurs de concentration de gaz, il est possible d'obtenir différentes capacités d'adsorption. Ces capacités d'adsorption constituent les points des isothermes d'adsorption [14].

La capacité d'adsorption des gaz par les adsorbants testés a été ajustée aux isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich et Langmuir-Freundlich. L'isotherme de Freundlich est celui qui ajuste le mieux les données expérimentales [10, 15]. L'isotherme de Freundlich est une isotherme expérimentale qui peut décrire l'adsorption non idéale et réversible, l'équilibre sur des surfaces hétérogènes, ainsi que l'adsorption en multicouche [15]. L'expression de l'isotherme de Freundlich est présentée dans l'équation (3.4.) [16].

$$Q = K_F \cdot P^{1/n} \quad (3.4.)$$

avec Q : la capacité d'adsorption du gaz dans l'adsorbant à l'équilibre (mmol / g); P : pression partial du gaz (kPa); K_F est la constante de Freundlich ((mmol / g) · kPa^{1/n}) et n représente l'intensité d'adsorption (sans dimension).

La modélisation des données expérimentales des capacités d'adsorption permet d'obtenir les paramètres de l'isotherme de Freundlich pour chacun des adsorbants qui sont utilisés pour l'étude de la cinétique du processus d'adsorption. Des applications Excel-VBA sont construites sur les isothermes d'équilibre et en utilisant l'algorithme de Marquardt pour résoudre les équations [17]. Cet algorithme de régression non linéaire permet de déterminer les paramètres de l'équilibre d'adsorption et de prédire les courbes de percée. La validation du modèle est faite en respectant des exigences des méthodes statistiques F et t-tests [18].

3.6. Courbe de percée

Pour l'étude des courbes de percée en phase gazeuse sous des conditions d'opération, des modèles mathématiques ont été utilisés, pour déterminer les paramètres cinétiques d'adsorption du gaz par les adsorbants. Plusieurs modèles mathématiques théoriques et expérimentaux ont été évalués.

3.6.1. Modèle basé sur la diffusion du gaz

Ce modèle considère le bilan de matière (équation (3.5)) et la concentration de chaque gaz ainsi que le phénomène de diffusion de masse exprimé par la loi de Fick (équation (3.6)) [19]. Il a été supposé que la phase gazeuse se comporte comme un gaz idéal et que la concentration radiale et les gradients de température sont négligeables. Le coefficient de transfert de masse global (K_L) considère toutes les résistances au transfert de masse, résistances externes, en macro et en micropores (équation (3.7)) [20]. Les coefficients sont estimés en utilisant l'expression proposée par Farooq et Ruthven [19].

$$\varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} + u \frac{\partial C_i}{\partial z} = \varepsilon \cdot D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - (1 - \varepsilon) \rho_p \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = K_{Li} \cdot (q_i^* - \bar{q}_i) \quad (3.6)$$

$$\frac{1}{K_{Li}} = \frac{r_p q_i^* \rho_p}{3k_f C_i} + \frac{r_p^2 q_i^* \rho_p}{15\varepsilon_p D_{pi} C_i} + \frac{r_c^2}{15D_{ci}} \quad (3.7)$$

Où ε est la fraction de vide du lit, C_i est la concentration en phase gazeuse du composant i (mol/m^3), t est le temps (s), D_L est le coefficient de dispersion axiale (m^2/s), u est la vitesse superficielle (m/s) et ρ_p est la densité des particules (kg/m^3), \bar{q}_i est la quantité moyenne du composant i qui a été adsorbé (mmol/g), K_L est le coefficient de transfert de masse global du composant i (s^{-1}), q_i^* est la quantité du gaz adsorbé à l'équilibre (mmol/g), r_p est le rayon de la particule d'adsorbant (m), k_f est le coefficient de transfert de matière par diffusion dans le film (m/s), D_{pi} est le coefficient de diffusion interne de la molécule du gaz i dans les macropores (m^2/s), ε_p est la porosité du lit adsorbant, r_c est le rayon des micropores (m), et $D_{c,i}$ est le coefficient de diffusion interne de la molécule du gaz i à travers les micropores

(m²/s). Ces paramètres sont calculés à partir des paramètres physiques des adsorbants et des gaz, et des conditions d'opération (débit, température, pression) [20, 21].

Le modèle mathématique a été résolu en utilisant des applications Excel-VBA. Les équations du modèle ont été discrétisées par la méthode des différences finies. L'ensemble des équations différentielles ordinaires a été calculé par la méthode de Bader-Deufhard [22]. Il s'agit d'une procédure semi-implicite qui est capable de résoudre des systèmes de rigidité tels que ceux considérés dans ce travail.

3.6.2. Modèle de Clark

Le modèle de Clark considère le bilan de matière ainsi que l'isotherme d'adsorption de Freundlich [23-25]. Le modèle de Clark est exprimé par les équations suivantes :

$$C = \left(\frac{C_0^{n-1}}{1+B \cdot e^{-r' \cdot t}} \right)^{1/(n-1)} \quad (3.8.)$$

$$B = \left(\frac{C_0^{n-1}}{C_b^{n-1}} - 1 \right) \cdot e^{-r' \cdot t} \quad (3.9.)$$

$$r' = (n - 1) \frac{K_T}{Q_a} \frac{dz}{dt} \quad (3.10.)$$

Où C_0 : la valeur constante de l'affluent sur le lit d'adsorbant (mmol / m³) ; C_b : concentration de percée (mmol / m³) ; t_b : le temps de percée (s), les paramètres de Clark sont : B (adimensionnelle) et r' (s⁻¹) ; K_L : le coefficient de transfert de masse global du composant i (s⁻¹) Q_a : débit volumétrique par section transversal (m³ / s) ; n : paramètres de l'isotherme de Freundlich (adimensionnelle).

Le modèle mathématique a été résolu par régression non linéaire en utilisant des applications Excel-VBA.

3.6.3. Modèle de Bohart et Adams

Le modèle de Bohart et Adams (BA) considère que la courbe de percée est dépendante de la concentration d'adsorbant et du processus d'adsorption. Ce modèle considère la diffusion du gaz comme négligeable. Le modèle BA est décrit par l'équation (3.11.) [23, 24, 26] :

$$\left(\frac{C}{C_0}\right) = \exp\left(k_{BA} \cdot C_0 \cdot t - k_{BA} \cdot q_{BA} \cdot H/v\right) \quad (3.11.)$$

Où C_0 : la valeur constante de l'affluent sur le lit d'adsorbant (mmol / m^3) ; C : la concentration de percée (mmol / m^3), k_{BA} : la constante de la vitesse d'adsorption ($\text{m}^3 / \text{mmol} \cdot \text{s}$), q_{BA} : la capacité d'adsorption (mmol / m^3), H : la hauteur du lit adsorbant (m), v : la vitesse superficielle de gaz (m / s) ; t : le temps d'adsorption (s).

Le modèle mathématique a été résolu par régression non linéaire en utilisant des applications Excel-VBA.

3.6.4. Modèle de Yoon-Nelson

Le modèle de Yoon-Nelson (YN) considère que la diminution de la probabilité d'un adsorbant d'être adsorbé est proportionnelle à sa probabilité de diffuser à travers l'adsorbant [24, 27]. Le paramètre K_{YN} indique que la diminution de la probabilité de l'adsorption est proportionnelle à la concentration du gaz (mmol / m^3), au débit (m^3 / s) et inversement proportionnelle à la masse d'adsorbant (g) [27]. Le modèle YN est décrit par l'équation (3.12.) :

$$\left(\frac{C}{C_0}\right) = C_0 \cdot \exp(k_{YN} \cdot (t - \tau)) / (1 + C_0 \cdot \exp(k_{YN} \cdot (t - \tau))) \quad (3.12.)$$

Où K_{YN} est la constante de vitesse de Yoon-Nelson (s^{-1}). t est le temps d'adsorption (s) et τ (s) est le temps quand $C/C_0 \approx 0,5$.

Le modèle mathématique a été résolu par régression non linéaire en utilisant des applications Excel-VBA.

3.7. Techniques de caractérisation

3.7.1. La diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) de l'échantillon a été réalisée dans un Pro diffractomètre à rayons X en utilisant le *Panalytical X'Pert (Pays-Bas) (Cu K α ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$))*. Les conditions d'analyse utilisent un angle de balayage 2θ variant de 4° à 80° . Les diffractogrammes obtenus sont comparés avec la banque de données « Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) » et « Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) » utilisant le logiciel DiffracEVA [28]. La DRX permet de connaître les types de structures cristallines et zéolitiques qui correspondent aux adsorbants testés.

À partir des paramètres et principes des DRX, la taille des cristaux et la distance entre les plans cristallins (d_{hkl}) peuvent être calculés avec l'équation de Debye-Scherrer, équation (3.13.) et la loi de Bragg, équation (3.14.), respectivement.

$$L_c (\text{\AA}) = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (3.13.)$$

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin(\theta)} \quad (3.14.)$$

avec L_c : longueur caractéristique de la taille du cristal (\AA) ; k : constante de proportionnalité (valeur égale à 0,9) ; λ : longueur d'onde du rayonnement incident ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$) ; β : élargissement à la moitié de l'intensité maximale (FWHM) ; θ : angle de Bragg correspondant au pic caractéristique.

3.7.2. Texture des adsorbants

Les mesures de surface et porosité ont été effectuées avec un *Micromeritics ASAP 2010 (Allemagne)* appareils de sorption avec N_2 comme molécule modèle de référence à -196°C (77 K). Cette technique permet de connaître la surface spécifique, le volume et la taille des pores des adsorbants utilisés. Les surfaces spécifiques totales ont été déterminées par la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller) [29]. La méthode BET est basée sur l'adsorption physique des gaz sur les surfaces externes et internes d'un matériau poreux. Le volume des

pores par la méthode t-plot et la microporosité ont été évalués par la méthode de *Horvath-Kawazoe (HK)* [30, 31]. Tous les échantillons ont été dégazés sous vide ($5 \cdot 10^{-3}$ Torr) avant l'analyse au moins pendant 16 heures : les zéolithes à 300 °C, le carton ciré torréfié à 80 °C, et le ZIF-8 à 150 °C.

3.7.3. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée avec un *FEI ESEM-XL30 (États Unis)* qui permet d'observer des matériaux sous un environnement expérimental donné en terme de pression (10^{-5} torr à 10 torr), de température (de - 20°C à 1500°C) et de composition de gaz (par exemple : H₂, O₂, N₂, H₂O). La MEB permet d'évaluer la morphologie et la taille des particules des matériaux à partir de l'observation et de la caractérisation superficielle des matériaux. La formation de l'image est produite par la dispersion d'un faisceau d'électrons balayant la surface d'échantillon. La dispersion est dépendante des structures atomiques et est analysée par des détecteurs qui permettent de reconstruire une image de la surface.

3.7.4. La spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP-OES)

La composition des adsorbants solides a été déterminée par des analyses effectuées à l'aide d'un appareil *ACTIVA-optique spectromètre d'émission en plasma (ICP-OES ; HORIBA ; Japon)*. La spectrométrie à plasma à couplage inductif consiste à ioniser l'échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon. Les atomes des échantillons à analyser sont transformés en ions par une flamme de jusqu'à 9 800 °C, assurant l'atomisation de la totalité de l'échantillon. Une fois que l'excitation est arrêtée, le métal émet de la radiation quand il retourne à son état fondamental. L'intensité de cette émission permet de quantifier la concentration de chaque élément. Avant l'ICP-OES, les échantillons sont minéralisés par voie humide, avec une solution acide d'acide nitrique, d'acide sulfurique et d'acide fluorhydrique.

3.7.5. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire est basée sur la détermination de la quantité de carbone (C), d'hydrogène (H), d'azote (N), d'oxygène (O) et de soufre (S). Un analyseur élémentaire modèle 2400 CHNS/O Series II System (PerkinElmer; USA) capable de déterminer les quantités de C, H, N et S est utilisé. La quantité d'oxygène contenue dans l'échantillon est calculée par différence. La séparation des éléments de l'échantillon est produite par la combustion à haute température (950 °C) par l'injection d'une forte dose d'oxygène pur. Avant cette analyse, les échantillons doivent être séchés pour éliminer l'humidité de l'échantillon et ainsi obtenir le résultat sur une base sèche.

3.7.6. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermique (AT) des matériaux a été réalisée à l'aide d'un analyseur thermique *DCS/ATG METTLER TOLEDO (France)* et en utilisant le logiciel STAR^e. Cet équipement enregistre la variation de la masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température sous atmosphère contrôlée. L'échantillon est placé dans des creusets d'alumine, résistant aux hautes températures de l'essai. L'AT détermine la stabilité thermique des adsorbants et ainsi que les cinétiques de décomposition [32, 33]. Les conditions des analyses sont définies pour chaque matériau.

Références

- [1] Huang, X.-C., Y.-Y. Lin, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, Ligand-directed strategy for zeolite-type metal organic frameworks: Zinc(II) imidazolates with unusual zeolitic topologies. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45 (2006) 1557-1559.
- [2] Chen, B., Z. Yang, Y. Zhu, Y. Xia, Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications. *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 16811-16831.
- [3] Zhang, H., D. Liu, Y. Yao, B. Zhang, Y.S. Lin, Stability of ZIF-8 membranes and crystalline powders in water at room temperature. *J. Mater. Sci.*, 485 (2015) 103-111.
- [4] Park, K.S., Z. Ni, A.P. Côté, et al., Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 103 (2006) 10186-10191.
- [5] Griffiths, P.R., J.A. de Haseth, Fourier transforms. *Fourier transform infrared spectrometry*, John Wiley & Sons, Inc.(2006), pp. 75-95.
- [6] Griffiths, P.R., J.A. de Haseth, Two-beam interferometers. *Fourier transform infrared spectrometry*, John Wiley & Sons, Inc.(2006), pp. 97-142.
- [7] Thermo Nicolet Corporation, Introduction Fourier transform infrared spectrometry. www.thermonicolet.com, (2001).
- [8] Saha, D., Z. Bao, F. Jia, S. Deng, Adsorption of CO₂, CH₄, N₂O, and N₂ on MOF-5, MOF-177, and Zeolite 5A. *Environ. Sci. Technol.*, 44 (2010) 1820-1826.
- [9] Hinrichsen, O., T. Genger, M. Muhler, Chemisorption of N₂O and H₂ for the surface determination of copper catalysts. *Chem Eng Technol*, 23 (2000) 956-959.
- [10] Ruthven, D.M., Principles of adsorption and adsorption processes. Wiley, New York, (1984).
- [11] Seinfeld, J.H., S.N. Pandis, Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. Wiley. (2012).
- [12] Kouva, S., J. Kanervo, F. Schüßler, R. Olindo, J.A. Lercher, O. Krause, Sorption and diffusion parameters from vacuum-TPD of ammonia on H-ZSM-5. *Chem. Eng. Sci.*, 89 (2013) 40-48.
- [13] Stanculescu, M., P. Bultink, G. Caravaggio, L. Nossova, R. Burich, NH₃-TPD-MS study of Ce effect on the surface of Mn- or Fe-exchanged zeolites for selective catalytic reduction of NO_x by ammonia. *Appl. Surf. Sci.*, (2014).
- [14] Ruthven, D.M., Principles of adsorption and adsorption processes. Wiley-Interscience Publication, (1984).

- [15] Foo, K.Y., B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.*, 156 (2010) 2-10.
- [16] Freundlich, H., Of the adsorption of gases. Section II. Kinetics and energetics of gas adsorption. Introductory paper to section II. *Trans Faraday Soc*, 28 (1932) 195-201.
- [17] Marquardt, D.W., An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, 11 (1963) 431-441.
- [18] de la Osa, A.R., A. De Lucas, A. Romero, J.L. Valverde, P. Sánchez, Kinetic models discrimination for the high pressure WGS reaction over a commercial CoMo catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (2011) 9673-9684.
- [19] Farooq, S., D.M. Ruthven, Heat effects in adsorption column dynamics, Chapter 1. Comparison of one- and two-dimensional models. *Ind Eng Chem Res*, 29 (1990) 1076-1084.
- [20] Dantas, T.L.P., F.M.T. Luna, I.J. Silva Jr, et al., Carbon dioxide–nitrogen separation through adsorption on activated carbon in a fixed bed. *Chem. Eng. J.*, 169 (2011) 11-19.
- [21] Pushnov, A.S., Calculation of average bed porosity. *CPE*, 42 (2006) 14-17.
- [22] Press, W.H., S. A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.O. Flannery, Numerical recipes in Fortran. Cambridge University Press, 2 (1992) 963.
- [23] Sahel, M., O. Ferrandon-Dusart, D. Ballay, Adsorption dynamique en phase liquide sur charbon actif : comparaison et simplification de différents modèles. *Revue des sciences de l'eau*, 6 (1993) 63-80.
- [24] Xu, Z., J.-G. Cai, B.-C. Pan, Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *Journal of Zhejiang University Science A*, 14 (2013) 155-176.
- [25] Medvidović, N.V., J. Perić, M. Trgo, Testing of breakthrough curves for removal of lead ions from aqueous solutions by natural zeolite-clinoptilolite according to the Clark kinetic equation. *Sep. Sci. Technol.*, 43 (2008) 944-959.
- [26] Chu, K.H., Fixed bed sorption: setting the record straight on the Bohart–Adams and Thomas models. *J. Hazard. Mater.*, 177 (2010) 1006-1012.
- [27] Yoon, Y.H., J.H. Nelson, Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 45 (1984) 509-516.
- [28] Patterson, A.L., The Scherrer formula for X-Ray particule size determination. *Physical Review*, 56 (1939) 978-982.

- [29] Sing, K.S.W., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 603.
- [30] Kowalczyk, P., A.P. Terzyk, P.A. Gauden, L. Solarz, Numerical analysis of Horvath–Kawazoe equation. *Comput. Chem.*, 26 (2002) 125-130.
- [31] Coasne, B., A. Grosman, N. Dupont-Pavlovsky, C. Ortega, M. Simon, Adsorption in an ordered and non-interconnected mesoporous material: single crystal porous silicon. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 1196-1200.
- [32] Vyazovkin, S., A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochim. Acta*, 520 (2011) 1-19.
- [33] Carrasco, F., The evaluation of kinetic parameters from thermogravimetric data: comparison between established methods and the general analytical equation. *Thermochim. Acta*, 213 (1993) 115-134.

Chapitre 4. Analysis of the CH₄ adsorption under atmospheric conditions by zeolite-based commercial adsorbents

Résumé

La capture du méthane (CH₄) est importante pour contrôler ses émissions lors des activités humaines telles que l'agriculture. Par contre, peu d'informations sont disponibles concernant l'adsorption du CH₄ dans ces conditions atmosphériques. Le but de la présente étude est d'analyser la performance de différentes zéolithes commerciales comme adsorbants du CH₄ à basse pression. A cet effet, des zéolithes commerciales ont été caractérisées physiquement et chimiquement. Leurs propriétés ont été corrélées avec leurs capacités d'adsorption du CH₄. Des zéolithes sous forme de billes ou d'extrudés ont été testées pour comprendre comment la structure de l'adsorbant affecte l'adsorption du CH₄. Enfin, l'effet de la composition chimique des zéolithes (ratio Si/Al) sur la capacité d'adsorption du CH₄ a été analysé avec des zéolithes commerciales sous forme de poudre.

Abstract

Methane (CH₄) is one of the most greenhouse gases emitted by human activities. CH₄ capture is a key to control its emissions issued from human activities such as agriculture. However, there is a lack of information about CH₄ adsorption under these conditions. The purpose of the present study was to analyze the performance of different commercial adsorbents, zeolite, for the CH₄ adsorption at low pressures and atmospheric conditions. For this purpose, some commercial zeolites were physically and chemically characterized and their properties were correlated with their respective CH₄ adsorption capacities. Zeolites in pellet forms were evaluated to understand how the adsorbant structure affects the CH₄ adsorption. Finally, the effect of chemical composition (Si/Al ratio) of the zeolites in powder form on CH₄ adsorption capacity was analyzed.

Keywords

CH₄ adsorption, equilibria, modeling, commercial adsorbents, atmospheric conditions

4.1. Introduction

As it is well known, the emissions of greenhouse gases (GHG) associated with human activities contribute to the global warming. Methane (CH_4) has an atmospheric time life of 12.4 years and a global warming potential (GWP) 28 higher than the GWP of CO_2 [1]. It is a non-polar molecule, very stable at room temperature and highly insoluble in water. CH_4 is one of the most emitted gases in agriculture, especially from livestock buildings, as mentioned in “Chapitre 1” [2, 3]. When CH_4 is obtained as the main product, the adsorption under high pressures (until 300 bar) and at room temperature is commonly used to be concentrated and stored in the pure form. Another way to increase the volumetric density of CH_4 is by its liquefaction at low temperature [4-6]. Meanwhile, CH_4 adsorption at atmospheric conditions continues to be a challenge because of its low concentration and the weak interactions among CH_4 and adsorbents.

In the last decades, several devices and methodologies have been developed in order to determine gas emissions based on the passive sampling method. The principle of this technique is the molecular diffusion of gases through a surface onto an adsorbent based on Fick's Law. This technique allows the determination of continuous emissions of small amounts of pollutants without needing of pumping devices and power supplies. This makes the passive sampling a simple technology to determine emissions of gaseous pollutants, which can be inorganic gases (i.e.: NH_3 , CO_2 , N_2O , O_3) and organic compounds (i.e.: VOC, PAHs, pesticides...) [7]. Recently, a passive flux sampler has been developed to measure N_2O and CH_4 emissions issued from agricultural sources using zeolites and carbon as adsorbent materials [8].

The adsorption capacity of the adsorbent depends on its characteristics, such as chemical nature, textural properties (surface area, pore size, pore volume), gas affinity and regeneration capacity, as well as the composition and concentration of gases [9, 10]. According to their properties, zeolites, carbon materials, metal organic frameworks (MOF) and porous organic polymers (POP) can be used to capture GHG [4, 5, 10].

Zeolites are widely used because they are inorganic and microporous materials with crystalline and regular pore structure. Their pores are interconnected by means of cavities or channels, forming molecular sieves. Zeolites are also thermal resistant materials (around 700 °C) [9, 11, 12]. These properties together with their acidity and basicity properties make zeolites to be suitable for being used in adsorption, catalysis and ion exchange processes [9, 10]. Currently, they also find other uses in green chemistry, optics, multifunctional fabrics, medicine and nanotechnology [10, 13]. Furthermore, they are commercially available as powder and pellets. Specifically, the latter geometry is typically used in passive flux samplers because it causes low pressure drop and facilitates their handling.

In adsorption processes, an adsorbate adheres to the surface of adsorbent material. Adsorption can be based on weak interactions (Van der Waals) between adsorbate and adsorbent, known as physisorption; or strong interactions (chemical bonds), known as chemisorption [9, 10]. In most cases, the adsorption of CH₄ by porous materials corresponds to physisorption [14-16]. However, at the best of our knowledge, the adsorption of CH₄ in low concentrated streams at atmospheric conditions has been scarcely studied.

The aim of this study was to analyze the CH₄ uptake at atmospheric conditions of pressure and temperature using zeolite-based commercial adsorbents in pellet and powder forms. In this study, the isothermal methane adsorption capacity for each adsorbent was evaluated and modeled. Consequently, the influence of the structure and composition of the zeolite on the methane adsorption capacity of the different adsorbents was analyzed.

4.2. Experimental

4.2.1. Adsorbents

The following commercial zeolites in pellet form were considered: 5A (DelSorb, USA), 840 Hod1a and 940 Hod1a (Tosoh, Japan), Ms544 (Grace, France), Zeocat-400 (Zeochem, Switzerland), Km662, Km746 and Km660 (Degussa, Germany). These commercial materials were constituted by the corresponding zeolite and percentage of an inorganic

binder (alumina or clay) ranging from 20 to 40 wt%. Initially, the effect of zeolite structure on the CH₄ adsorption was analyzed by using 5A (A), 940 Hod1a (B), Ms544 (X), 840 Hod1a (Z1) and Zeocat-400 (Z2). Hence, the zeolite structure MFI-ZSM5 was selected and taken as the reference in the study of the influence of the chemical composition of the zeolite (in terms of Si/Al ratio) on the CH₄ adsorption. These way, zeolites in powder form, such as Km662 (Z3), Km746 (Z4) and Km660 (Z3), were considered. Table 4.1 lists the commercial samples used likewise their structure and identification codes.

4.2.2. Characterization

The following physical-chemical properties of the different zeolites were determined: specific surface area, pore volume, crystallinity, chemical composition and thermal stability. The surface area and pore volume were determined by N₂ adsorption at -196 °C using a Tristar apparatus (Micromeritics, Germany). All the samples were outgassed at 300 °C under vacuum ($5 \cdot 10^{-3}$ Torr) overnight prior to analysis. The total specific surface area was determined by *the multipoint BET* method [17] and the pore volume was determined by the *Horvath- Kawazoe (HK)* method [18, 19].

The crystallinity of samples was determined with a X-ray Diffractometer (Panalytical X'Pert Pro, Netherlands) using a Cu K α radiation ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) for 2θ values ranged between 4° and 80°. The crystalline phases formed were identified by referring them to the standard diffraction file (PDF) of the International Center of Diffraction Data (ICDD) database using the DiffracEVA software. All the samples were milled and sieved (200 μm) prior to their analysis. The average crystal size was determined with the Scherrer equation [20].

The chemical composition of the zeolite samples was determined using an Optical Emission Spectrometer Plasma (ACTIVA-Horiba; Japan), following the standard wet chemical analysis procedure. For this purpose, samples were previously digested in an acid mixture of HClO₄, HNO₃ and HF during 24 h.

The thermal stability of zeolites was evaluated in a thermo-gravimetric balance (TGA) (TGA-DSC Mettler Toledo; France). The samples were placed in an opened alumina

crucible and heated from room temperature to 1000 °C under a synthetic air atmosphere (20 % v/v O₂ and 80 % v/v N₂).

4.2.3. Methane adsorption

CH₄ breakthrough curves were performed at 120 °C using a gas cell (2 m length) coupled to a FT-IR spectrometer (Nicolet iS50; Thermo Scientific; USA) equipped with a DTGS detector and a KBr beam splitter using a resolution of 2 cm⁻¹ and 15 scans. CH₄ diluted in He (0.8 % v/v, Air Liquid) was used to determine the adsorption capacity of zeolites according to the next procedure. 400 mg sample was placed into a fixed-bed reactor located into a tubular furnace equipped with an Eurotherm controller. Pretreatment, adsorption and Temperature Programmed Desorption (TPD) were performed in a single run for each material. The pretreatment consisted of heating the sample using He (99.99%, Air Liquide) as the carrier gas at a flow rate of 100 mL·min⁻¹ and a heating rate of 2 K·min⁻¹ from 25 to 500 °C (3 h dwell). Afterwards, the sample was cooled under He atmosphere to 30 °C. The CH₄ breakthrough curve experiments were performed at 303 ± 1 K under a total flow rate of 150 mL·min⁻¹ (mass flow controllers “Brooks 5850S”). To probe the temperature effect onto the adsorption capacity, CH₄ breakthrough curves were carry out at 100 Pa and at 30, 100 and 200 °C.

The gas concentration in the effluent from the bed was quantified measuring the intensity of IR spectra using TQ Analyst method (OMNIC software; USA). The adsorption capacity of zeolites (mmol CH₄/g of adsorbent) was calculated by integrating the area above the breakthrough curves and considering the flow rate and the mass of sorbent. Blank runs were performed under identical test conditions, using quartz pellets as a blank material. These experiments also allowed to evaluate the dead volume of the system.

4.2.4. Modeling of adsorption isotherms

The CH₄ adsorption was modeled using the classical Freundlich adsorption isotherm (equation (4.1.)) [9, 21, 22].

$$Q_e = K_F \cdot P^{1/n} \quad (4.1.)$$

where Q_e is the gas adsorption capacity at equilibrium (mmol/g); K_F is Freundlich isotherm constant, which refers to the ratio of adsorbed gas with respect to the gas present in the total flow rate ((mmol/g)·kPa^{1/n}); P is the gas equilibrium pressure (kPa); and n represented the adsorption intensity (dimensionless).

The experimental data were fitted to the above mentioned isotherms by non-linear regression based on the Marquardt-Levenberg algorithm [23], which minimizes the sum of the squared differences between the observed (exp) and the calculated (th) adsorption capacities (equation (4.2.)) as follows:

$$SSQ = \sum_{j=1}^m (q_{th} - q_{exp})_j^2 \quad (4.2.)$$

where j is the specific experimental data; m is the total number of experiments; and q_{th} and q_{exp} denote the theoretical and experimental CH₄ adsorption capacity.

A VBA-Excel application was developed to solve this model and perform a statistical analysis of model and its parameters [24]. F-test is a statistical test in which the test statistic has an F-distribution under the null hypothesis in order to identify if the model fits the experimental data. The procedure was based on the comparison between the tabulated F value (F-test) and F_c which is defined by the following equation [24-26]:

$$F_c = \frac{\sum_{i=1}^m \left\{ \frac{q_{th}^2}{p} \right\}_i}{\sum_{i=1}^m \left\{ \frac{(q_{exp} - q_{th})^2}{m-p} \right\}_i} \quad (4.3.)$$

where p is the number of parameters in the model. If F_c is larger than $F(p, m-p, 1-\alpha)$ (assuming a value of $\alpha=0.05$, 95% confidence level), the regression, and the model, is considered to be meaningful. To evaluate the meaningfulness of each parameter in the model, a complementary test, named t-test, was used. The t-test is a statistical hypothesis test in which the test statistic follows a Student's distribution and allows verifying if the estimate of the parameter β_i (bfi) differs from a reference value (generally zero). Thus, a parameter is meaningful each time that the following inequality occurs:

$$t_{ci} = \frac{|b_{fi}|}{\sqrt{[V(b_f)]_{ii}}} > t\left(m - p, 1 - \left(\frac{\alpha}{2}\right)\right) \quad (4.4.)$$

where $[V(b_f)]_{ii}$ represents the diagonal i^{th} term of the covariance matrix. Finally, the confidence interval of the parameter β_i is defined by:

$$b_{fi} - t\left(m - p, 1 - \left(\frac{\alpha}{2}\right)\right)\sqrt{[V(b_f)]_{ii}} \leq \beta_i \leq b_{fi} + t\left(m - p, 1 - \left(\frac{\alpha}{2}\right)\right)\sqrt{[V(b_f)]_{ii}} \quad (4.5.)$$

4.3. Results and discussions

4.3.1. Characterization

4.3.1.1. Textural properties

The surface properties of the different adsorbents are summarized in Table 4.1. According to the objectives of this study, different forms were considered as follows.

Pellet zeolites. The surface area of adsorbents ranged from 316 to 564 m²/g, while the pore volume did from 0.15 to 0.40 cm³/g. Among pellets, sample X presented the largest specific surface area (564 m²/g), meanwhile sample Z2 the smallest one (316 m²/g). Regarding the total pore volume, samples B and X presented the highest value (0.40 cm³/g) whereas sample Z1 presented the smallest one (0.15 cm³/g). For comparative purposes, the surface area of a similar zeolites in structure (LTA and Beta) were 540 m²/g [27] and 568 m²/g, respectively, being the reported values of pore volume for the latter equal 0.31 cm³/g [15]. The surface area and pore volume of MFI-ZSM5 zeolites ranged from 351 to 439 m²/g and 0.19 and 0.20 cm³/g [15, 28], respectively. For Faujasite zeolites, the surface area and pore volume observed ranged from 462 to 544 m²/g and 0.38 cm³/g [27, 29] respectively. The pore size of these materials was in the range from 4.4 to 6.5 Å, presenting sample X larger pore sizes (5.0 - 6.5 Å) than the other zeolites (4.4 - 6.1 Å). The pore size values were in line to that listed for similar structures by the International Zeolite Association (IZA) [11].

Powder zeolites. All of them owned a similar structure (ZSM-5) as that of samples Z1 and Z2. The surface area for these materials ranged from 409 to 364 m²/g whereas pore volume did from 0.20 to 0.19 cm³/g (Table 4.1). These values are similar as those reported in literature [15, 28].

Table 4.1. Code identification and textural parameters of commercial adsorbents.

Sample Code	Commercial sample	Structure	SA (m ² /g)	V _T (cm ³ /g)	V _{μpores} (cm ³ /g)	Pore Size (Å)	2θ (°)	Lc (nm)
Pellet								
A	5A (DelSorb)	LTA	539	0.27	0.19	5.0	7.15	227
B	940 Hid1A (Tosoh)	BÊTA	535	0.40	0.18	5.0 - 6.1	22.46	36
X	Sylobead® Ms 544 (Grace)	FAU	564	0.40	0.27	5.0 – 6.5	6.09	240
Z1	840 Hid1A (Tosoh)	ZSM5	360	0.15	0.11	5.0 - 6.0	7.89	371
Z2	Zeocat-400 (Zeochem)	ZSM5	316	0.31	0.13	4.4 - 6.0	7.91	228
Powder								
Z3	Km662 (Degussa)	ZSM5	364	0.20	0.16	4.4 – 6.7	7.89	147
Z4	Km746 (Degussa)	ZSM5	405	0.19	0.17	4.4 – 6.4	7.89	221
Z5	Km660 (Degussa)	ZSM5	409	0.20	0.16	4.2 – 6.5	7.87	190

SA (m²/g): Surface area; V_T (cm³/g): Total volume pores; V_{μpores} (cm³/g): Micro pores volume; Lc (nm): Cristallite size.

4.3.1.2. X-ray diffraction

Figure 4.1 and Figure 4.2 plot the X-Ray diffractograms for all the materials tested in this study. The comparison of diffractograms with data base (ICDD and PDF) allowed to verify their structure [11]. Table 4.1 lists the type of structure of each zeolite and

summarizes the crystal size estimated by the Scherrer equation. Regarding the zeolites in the pellet form: Sample A corresponded with LTA structure (pattern PDF structure 04-009-4861), sample B with Bêta structure (PDF 04-017-1321) and sample X with Faujasite structure (PDF 04-009-5210). Samples Z1 and Z2 corresponded with MFI structure (PDF 00-061-0763 and PDF 04-008-8144, respectively). These zeolites presented crystal size ranged from 36 to 371 nm. B had the smallest crystal size, while Z1 had the highest one.

Regarding the zeolites in the powder form, all of them presented MFI framework topology (Figure 4.2). The crystal size of these zeolites ranged from 147 to 228 nm. The size of crystals in both kind of zeolites form (pellets or powder form for MFI topology) agrees well to those reported for similar materials [30, 31].

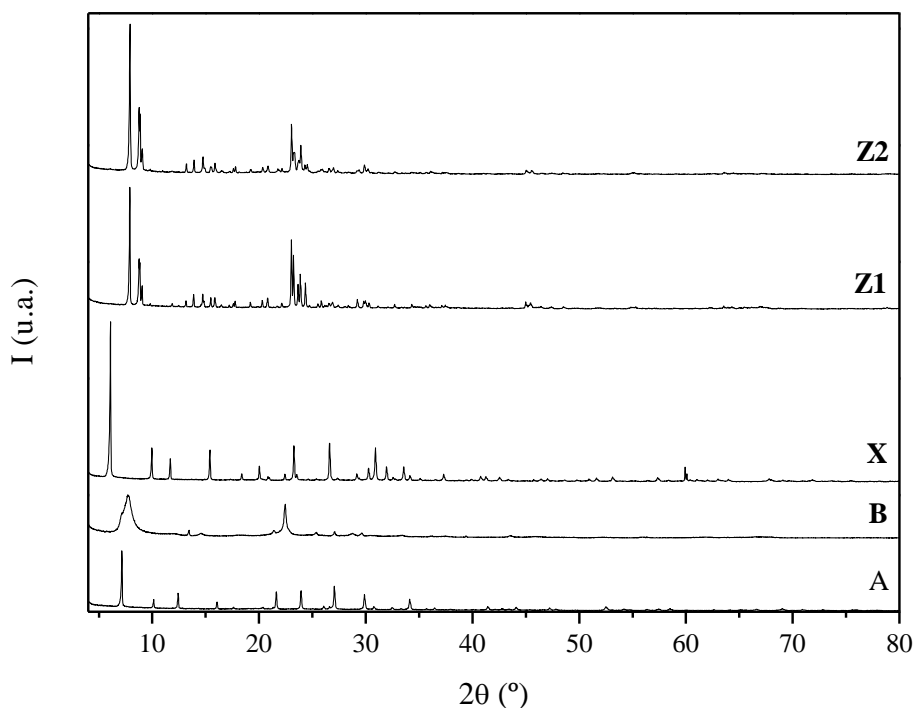


Figure 4.1. X-ray diffraction patterns of commercial zeolites in pellet form.

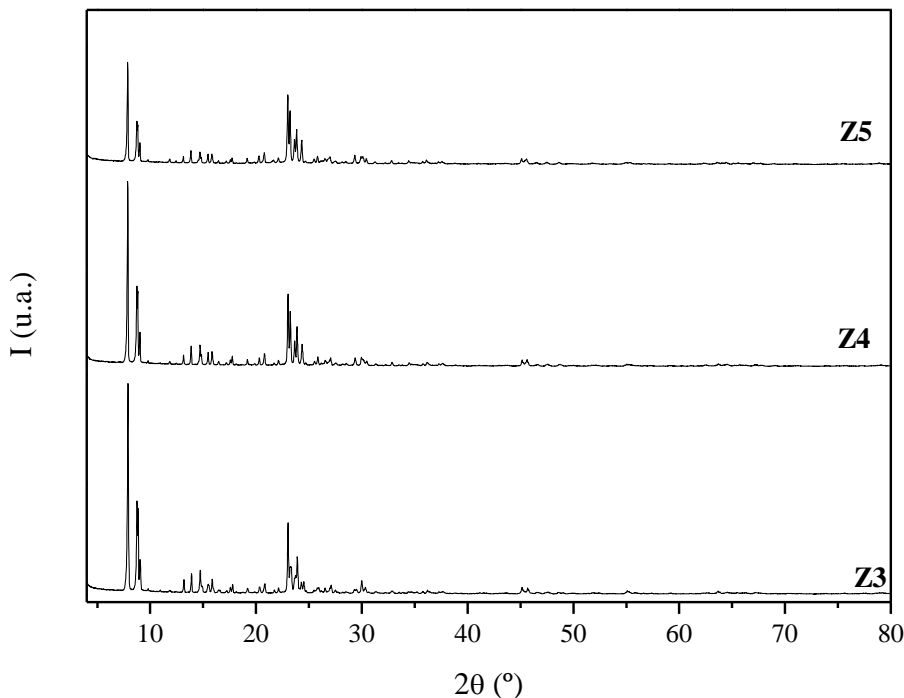


Figure 4.2. X-ray diffraction patterns of ZSM5 commercial zeolites in powder.

4.3.1.3. Chemical analysis

Zeolites are aluminosilicates connected by oxygen atoms that contain metal cations to balance the charges on zeolites structures generated by their different Si/Al ratio. The lower the Si/Al ratio, the higher the metal content was. Thus, the adsorption capacity is affected by its composition because metals affect the attraction or repulsion of molecules. Alkali (mainly Li, Na and K), and alkaline earths metals (mainly Mg and Ca) are the most common metals acting as charge compensating cations [9, 32]. The metal content of zeolites could have an influence over the physical properties [9, 12] and CH₄ adsorption capacity [29, 33]. The analysis of the metal composition of zeolites in both pellet and powder form is listed in Table 4.2. One should take into account that the percentage of binder present in the former was not reported by the supplier, being included in the chemical analysis.

Table 4.2. Metal content (wt.%) of commercial adsorbents and weight loss.

	Si/Al supplier	Ca	Fe	K	Mg	Na	Weight loss* (wt.%)
Pellet							
A	1.2	8.04	0.65	0.44	1.35	2.10	18.8
B	33.2	0.02	0.02	0.02	0.02	0.04	3.5
X	1.4	1.18	0.38	0.13	1.22	11.54	7.5
Z1	31.5	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	4.5
Z2	38.8	0.49	0.31	0.08	0.78	0.87	2.2
Powder							
Z3	447.0	0.10	0.03	0.02	0.03	0.40	2.1
Z4	69.3	0.07	0.03	0.01	0.01	0.01	3.6
Z5	17.1	0.08	0.03	0.02	0.02	0.05	8.9

* Weight loss at 1000°C

Regarding pellet zeolites, sample Z2 presented the highest Si/Al ratio (38.8) whereas sample A did the lowest one (1.20). Specifically, zeolite A contained 8.04 wt% of Ca and 2.10 wt% of Na; sample X contained 1.18 wt% of Ca, 11.54 wt% of Na and 1.22 wt% of Mg; and samples B and Z1 presented less than 0.2 wt.% of these metals.

Powder zeolites had similar structure and different Si/Al ratio (447 for sample Z3, 69.3 for sample Z4 and 17.1 for sample Z5). Charge compensating cations Ca, Na, Mg, Fe and K at a concentration lower than 1.00 wt% were present in all samples, being the amount of Ca and Na among these cations the largest one with 0.10 wt% and 0.40 wt% respectively.

4.3.2. Methane adsorption

4.3.2.1. Effect of zeolite structure

Adsorption isotherms of CH₄ at atmospheric conditions for the different commercial adsorbents in pellet form are shown in Table 4.3. Freundlich isotherm model was fitted to

the experimental data and the prediction reached with this model for all these samples is presented in the Figure 4.3. As expected, the adsorption capacity increased when increasing values of CH₄ partial pressure. Among all the commercial adsorbents, samples B (Si/Al = 33.2) and X (Si/Al = 1.4) presented the highest CH₄ adsorption capacity at 30 °C and CH₄ pressures lower than 400 Pa. The latter had the highest micropore volume (0.27 cm³/g). Zeolite B with a surface area of 535 m²/g and pore volume equal to 0.18 cm³/g presented the second highest CH₄ adsorption capacity. However, although zeolite A presented similar surface area and pore volume (539 m²/g and 0.19 cm³/g, respectively) than zeolite B, its CH₄ adsorption capacity was the lowest one observed. Consequently, the pore size and the structure of the zeolite had an important influence on CH₄ adsorption capacity [15, 28, 34]. Sample X (Faujasite structure) presents supercages and a pore distribution ranged from 5.0 to 6.5 Å, whereas sample B (Beta structure) presents interconnected channels with a pore distribution ranged from 5.0 to 6.1 Å. Bear in mind that these zeolites presented the highest methane adsorption capacity. Finally, zeolite A (LTA structure), which presented the lowest methane adsorption capacity, is constituted by cages and the smaller pore size (5 Å). The tridimensional structures based on cages and channels favored the contact between gas and adsorbent and reduce the possibility of blocked pores, improved the gas adsorption capacity of the adsorbent. However the pore size is decisive parameter to favored or hinder the interaction between adsorbent and methane [15, 28, 34].

It is well known that extra-framework cations have an effect on the zeolite properties and its reactivity, having an impact on the adsorption process [12, 16, 34, 35]. At low pressures, adsorption process is based on the interactions between adsorbate and adsorbent, thus cations play an important role. Cations can induce the dipole interactions with CH₄ because of its high polarizability, in spite of CH₄ is an apolar molecule (no dipoles or quadrupole moments) [16, 34, 36]. For example, CH₄ adsorption was favored by earth cations and alkaline earths cations on faujasite zeolites (Na [29] or Ca [16] respectively), while Na favored the CH₄ adsorption capacity in Beta [14] zeolites. Thus, when cation size decrease its polarizing power increase, without blocking the pore of the adsorbents [16, 34].

The equilibrium adsorption data (Figure 4.3) were fitted to the Freundlich model (equation (4.1)). Table 4.3 lists the parameters of this model obtained by non-linear regression. K_F values ranged from 0.080 to 0.108 mmol CH₄/g adsorbent · kPa^{1/n}. The lower value of K_F corresponded with sample A and higher with sample X, which presented the lowest and highest adsorption capacity respectively. 1/n values were higher than unity for whole of samples, 1.008 for sample A and 1.052 for Z1 and Z2, the lower and higher values respectively. In addition, a statistical procedure was used to validate the model and parameter significances by applying the *F-test* and the *t-test* at 95% confidence level. It was observed that the value of F_c (defined by equation (4.3)) was higher than the corresponding tabulated *F* value, which means that this model is valid to represent the equilibrium adsorption data. Similarly, a *t-test* for evaluating the statistical meaningful of the corresponding parameters was done, confirming a complete statistical meaningful of model and parameters.

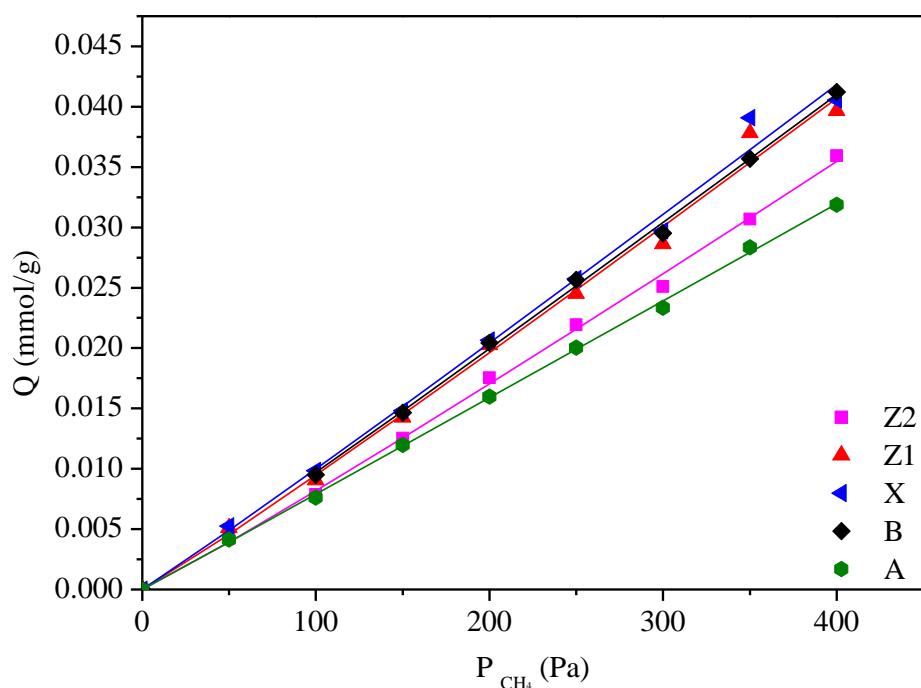


Figure 4.3. CH₄ Adsorption isotherms at 30 °C and total pressure of 101 300 Pa in zeolites in pellet form (A, B, X, Z1, Z2). The icons represents the experimental data and the solid lines corresponded to the Freundlich isotherm model.

In Figure 4.3 the experimental and predicted (Freundlich model) adsorption capacities are compared showing the good agreement between them. This way, Freundlich isotherm was suitable for describing the CH₄ adsorption on zeolites at low pressures (Table 4.3 and Figure 4.3). Freundlich isotherm is used to predict adsorption at low pressures and the heterogeneous adsorption and multilayer adsorption [21, 22]. A behaviour close to Henry's law regime was observed for CH₄ adsorption process in zeolites [33, 37] (Freundlich isotherm can be reduced to Henry's Law if $1/n = 1$). However, in our case, Freundlich isotherm, with $1/n > 1$ fitted better the CH₄ adsorption on commercial zeolites.

Table 4.3. Estimated parameters of the Freundlich isotherm for CH₄ adsorption at 30 °C.

Adsorbent			T _{calculated}	t-test	F _{calculated}	F-test
	Freundlich					
A	K_F	0.080	48.71	2.37	16744	4.74
	$1/n$	1.008	60.61	2.37		
B	K_F	0.106	37.21	2.45	11317	5.14
	$1/n$	1.040	46.95	2.45		
X	K_F	0.108	15.77	2.37	1794	4.74
	$1/n$	1.033	20.01	2.37		
Z1	K_F	0.107	15.48	2.37	1755	4.74
	$1/n$	1.052	19.91	2.37		
Z2	K_F	0.107	30.85	2.37	7019	4.74
	$1/n$	1.052	39.91	2.37		

K_F : Freundlich isotherm constant ((mmol/g)·kPa^{1/n}); $1/n$ represented the adsorption intensity (dimensionless)

4.3.2.2. Effect of Si/Al ratio

CH₄ adsorption capacity of zeolites was influenced by the chemical composition of the commercial zeolites used in this research. Regarding the zeolites in pellet form, samples B, X and Z1 showed the highest adsorption capacity (Table 4.2 and Figure 4.3), and presented a Si/Al ratio of 33.2, 1.4 and 31.5 respectively. Sample A, with the smallest Si/Al ratio

(Si/Al = 1.2), presented the lowest adsorption capacity because of steric hindrance related to the size of its pores which are the smallest ones among the different zeolites in pellet form. Thus, Si/Al ratio has lower influence than structure and textural parameters, specifically pore size [15, 28].

Afterwards, the effect of Si/Al ratio was evaluated on samples with ZSM5 structure. The CH₄ adsorption capacity obtained with samples Z3, Z4 and Z5 at 100 Pa of CH₄ is shown in Figure 4.4. The results confirmed that CH₄ adsorption capacity increased with decreasing Si/Al ratio [36, 37]. The charge compensating cations in samples Z3, Z4 and Z5 represented less than 0.6 wt.% of the total mass of the material, as consequence, CH₄ molecules are not highly polarized. Hence, the combined effect of the Si/Al ratio, presence of cations, surface area, pore volume and pore size distribution are decisive factors for CH₄ adsorption [15, 16, 33, 36].

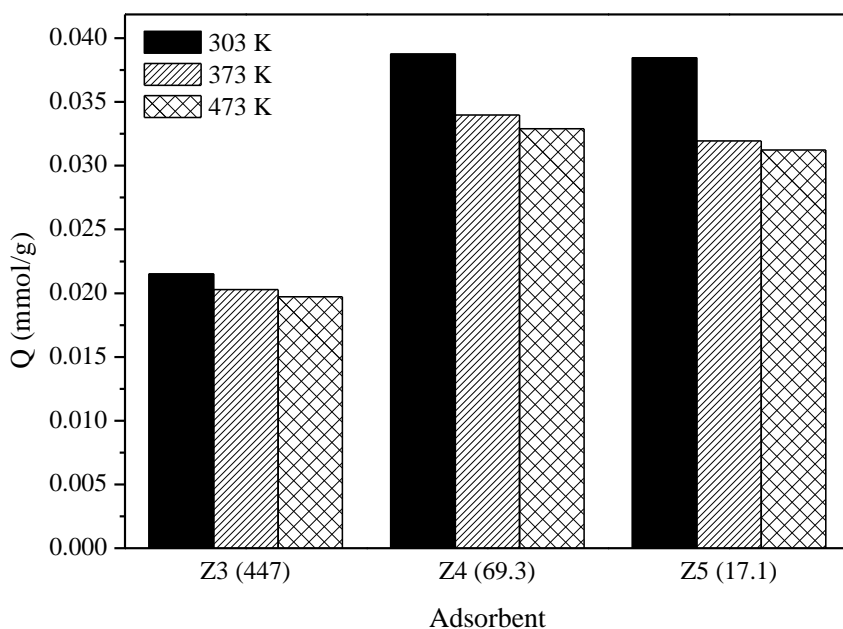


Figure 4.4. CH₄ Adsorption capacity (Q mmol/g) of zeolites with ZSM5 structure at 100Pa of CH₄.

As mentioned above, more cations, which affecting the CH₄ polarization and CH₄ selectivity, are required to balance the charge distribution on framework at progressively low Si/Al ratio [14, 16, 29, 33]. Furthermore, the higher the Si/Al ratio, the higher the selectivity of CH₄ over N₂ increases [36] and the lower is the selectivity of CH₄ over CO₂ [37]. This fact would indicate that CH₄ molecules would only interact with oxygen framework by nonspecific interactions [14, 36].

4.3.2.3. Effect of temperature and physical form

The CH₄ adsorption capacity of samples Z3, Z4 and Z5 obtained at a partial pressure of CH₄ of 100 Pa and temperatures of 30 °C, 100 °C and 200 °C is shown in Figure 4.4. The adsorption capacity decreased with increasing temperature because the adsorption is an exothermic process [15, 29]. The energy involved on physisorption is similar than the energy responsible for the gas condensation, therefore an increase of temperature is disadvantageous by Le Chatelier's principle [21, 38].

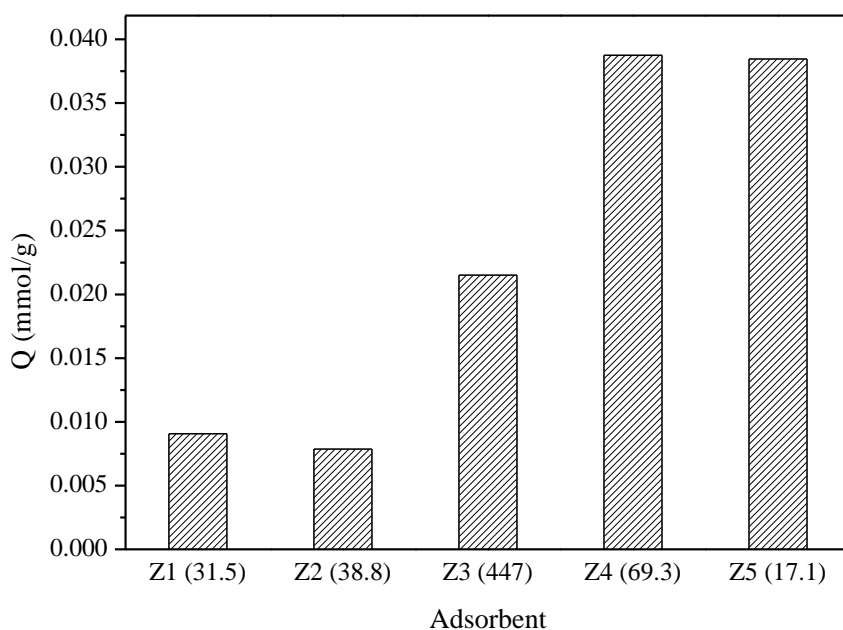


Figure 4.5. CH₄ Adsorption capacity (Q (mmol/g)) of zeolites with ZSM5 structure at 100 Pa of CH₄ at 30°C (Z1 and Z2 in pellet form; Z3, Z4 and Z5 in powder).

It can be observed that at similar adsorption conditions (30 °C and 100 Pa of CH₄), CH₄ adsorption capacity of zeolites in powder (Z3, Z4, Z5), which do not include an inorganic binder in their formulation, was higher than that of zeolites in pellets (Z1 and Z2) (Figure 4.5). The surface area and pore volume values listed in Table 4.1 confirm that the presence of the binder would hinder the access of the molecules to be adsorbed into the channel network of the zeolite, negatively affecting the capacity of CH₄ adsorption [39, 40].

4.4. Conclusion

The purpose of the present study was to analyze the performance of different commercial adsorbents, zeolites, for the CH₄ adsorption at low partial pressures. Experimental data were satisfactorily described by the Freundlich isotherm. Zeolites in pellet forms were evaluated to understand how the adsorbent structure affects the CH₄ adsorption. The effect of chemical composition (Si/Al ratio) of the zeolites in powder form on CH₄ adsorption capacity was analyzed. CH₄ adsorption capacity of zeolites was influenced by the chemical composition of the commercial zeolites used in this research. The effect of Si/Al ratio was evaluated on samples with ZSM5 structure, and the results confirmed that CH₄ adsorption capacity increased with decreasing Si/Al ratio. The combined effect of the Si/Al ratio, presence of cations, surface area, pore volume and pore size distribution are decisive factors for adsorbing CH₄. As expected, the adsorption capacity decreased with increasing temperature. Finally, the presence of the binder in commercial adsorbents would hinder the access of the molecules to be adsorbed into the channel network of the zeolite, negatively affecting the capacity of CH₄ adsorption.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the grant awarded by the Agricultural Greenhouse Gases Program (AGGP) to perform the research project in the “Institut de Recherche et de Développement en Agroenvironnement (IRDA)”, as well as that awarded by the Rhône-Alpes Region and Campus France for complementary funding for this research. The “Centre National en Électrochimie et en Technologies Environnementales (CNETE)” and the “Universidad de Castilla-La Mancha” are also acknowledged for their support.

References

- [1] Myhre, G., D. Shindell, F.-M. Bréon, et al., Anthropogenic and natural radiative forcing. in: Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, et al. (Eds.) *Climate Change 2013: The physical science basis. Contribution of Working Group I to the fifth assessment report*, Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, (2013), pp. 659–740.
- [2] Groenestein, C.M., Environmental aspects of improving sow welfare with group housing and straw bedding. Institute of Agricultural and Environmental Engineering, Institute of Agrotechnology & Food Innovations, Animal Sciences Group, Dissertation, Wageningen University, Netherlands., (2006).
- [3] Philippe, F.X., M. Laitat, B. Nicks, J.F. Cabaraux, Ammonia and greenhouse gas emissions during the fattening of pigs kept on two types of straw floor. *Agric Ecosyst Environ*, 150 (2012) 45-53.
- [4] Makal, T.A., J.-R. Li, W. Lu, H.-C. Zhou, Methane storage in advanced porous materials. *Chem. Soc. Rev.*, 41 (2012) 7761-7779.
- [5] Mason, J.A., M. Veenstra, J.R. Long, Evaluating metal-organic frameworks for natural gas storage. *Chem Sci*, 5 (2014) 32-51.
- [6] Antoniou, M.K., E.K. Diamanti, A. Enotiadis, et al., Methane storage in zeolite-like carbon materials. *Microporous Mesoporous Mater.*, 188 (2014) 16-22.
- [7] Esteve-Turrillas, F.A., A. Pastor, M. de la Guardia, Passive sampling of atmospheric organic contaminants. in: Pawliszyn, J. (Ed.) *Comprehensive sampling and sample preparation*, Academic Press, Oxford, (2012), pp. 201-222.
- [8] Godbout, S., V.R. Phillips, R. W. Sneath, Passive flux samplers to measure nitrous oxide and methane emissions from agricultural sources, Part 1: adsorbent selection. *Biosyst Eng*, 94 (2006) 587-596.
- [9] Ruthven, D.M., *Principles of adsorption and adsorption processes*. Wiley, New York, (1984).
- [10] Rouquerol, F., J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin, Adsorption by powders, porous solids: principles, methodology, applications. in: Maurin, G., F. Rouquerol, J. Rouquerol, et al. (Eds.) *Adsorption by powders and porous solids (Second Edition)*, Academic Press, Oxford, (2014).
- [11] International Zeolite Association, Database of zeolite structures. <http://www.iza-structure.org/databases/>, (2016).
- [12] Cruciani, G., Zeolites upon heating: factors governing their thermal stability and structural changes. *J. Phys. Chem. Solids*, 67 (2006) 1973-1994.

- [13] Sebastián, V., C. Casado, J. Coronas, Special applications of zeolites. in: J. Čejka, A. Corma, S. Zones (Eds.) Zeolites and catalysis, Wiley-VCH (2010), pp. 389-410.
- [14] Xu, X., X. Zhao, L. Sun, X. Liu, Adsorption separation of carbon dioxide, methane, and nitrogen on H β and Na-exchanged β -zeolite. *J Nat Gas Chem*, 17 (2008) 391-396.
- [15] Yang, J., J. Li, W. Wang, L. Li, J. Li, Adsorption of CO₂, CH₄, and N₂ on 8-, 10-, and 12-membered ring hydrophobic microporous high-silica zeolites: DDR, silicalite-1, and beta. *Ind Eng Chem Res*, 52 (2013) 17856-17864.
- [16] Sethia, G., R.S. Somani, H. Chand Bajaj, Adsorption of carbon monoxide, methane and nitrogen on alkaline earth metal ion exchanged zeolite-X: structure, cation position and adsorption relationship. *RSC Advances*, 5 (2015) 12773-12781.
- [17] Sing, K.S.W., D.H. Everett, R.A.W. Haul, et al., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Appl. Chem.*, 57 (1985) 603-619.
- [18] Kowalczyk, P., A.P. Terzyk, P.A. Gauden, L. Solarz, Numerical analysis of Horvath–Kawazoe equation. *Comput. Chem.*, 26 (2002) 125-130.
- [19] Coasne, B., A. Grosman, N. Dupont-Pavlovsky, C. Ortega, M. Simon, Adsorption in an ordered and non-interconnected mesoporous material: single crystal porous silicon. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 1196-1200.
- [20] Schoeman, B.J., J. Sterte, J.E. Otterstedt, Colloidal zeolite suspensions. *Zeolites*, 14 (1994) 110-116.
- [21] Freundlich, H., Of the adsorption of gases. Section II. Kinetics and energetics of gas adsorption. Introductory paper to section II. *Trans Faraday Soc*, 28 (1932) 195-201.
- [22] Sips, R., On the structure of catalyst surface. *J. Chem. Phys.*, 16 (1948) 490-495.
- [23] Marquardt, D.W., An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, 11 (1963) 431-441.
- [24] de la Osa, A.R., A. De Lucas, A. Romero, J.L. Valverde, P. Sánchez, Kinetic models discrimination for the high pressure WGS reaction over a commercial CoMo catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (2011) 9673-9684.
- [25] Valverde, J.L., L. Zumalacárregui, A. De lucas, G. Suris, An improved method for determining rheological parameters of suspension: statistical approach. *Chem. Eng. Res. Des.*, 75 (1997) 784-791.
- [26] Froment, G.F., K.B. Bischoff, *Chemical reactor analysis and design*. Wiley, New York, (1990).

- [27] Eyer, S., N.P. Stadie, A. Borgschulte, L. Emmenegger, J. Mohn, Methane preconcentration by adsorption: a methodology for materials and conditions selection. *Adsorption*, 20 (2014) 657-666.
- [28] Bao, Z., L. Yu, T. Dou, et al., Adsorption equilibria of CO₂, CH₄, N₂, O₂, and Ar on high silica zeolites. *J Chem Eng Data*, 56 (2011) 4017-4023.
- [29] Moura, P.A.S., D.P. Bezerra, E. Vilarrasa-Garcia, M. Bastos-Neto, D.C.S. Azevedo, Adsorption equilibria of CO₂ and CH₄ in cation-exchanged zeolites 13X. *Adsorption*, 22 (2016) 71-80.
- [30] Gueudré, L., E. Jolimaîte, N. Bats, W. Dong, Diffusion in zeolites: is surface resistance a critical parameter? *Adsorption*, 16 (2010) 17-27.
- [31] Xue, T., Y.M. Wang, M.-Y. He, Synthesis of ultra-high-silica ZSM-5 zeolites with tunable crystal sizes. *Solid State Sci*, 14 (2012) 409-418.
- [32] Strohmaier, K.G., Synthesis approaches. in: J. Čejka, A. Corma, S. Zones (Eds.) *Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications*, Wiley-VCH (2010), pp. 57-86.
- [33] Talu, O., S.Y. Zhang, D.T. Hayhurst, Effect of cations on methane adsorption by NaY, MgY, CaY, SrY, and BaY zeolites. *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 12894-12898.
- [34] Kamarudin, K.S.N., Structural and gas adsorption characteristics of zeolite adsorbents. Faculty of Chemical and Natural Resources Engineering, Dissertation, Universiti Teknologi Malaysia, Kuala Lumpur., (2007).
- [35] Wu, W., E. Weitz, Modification of acid sites in ZSM-5 by ion-exchange: an in-situ FTIR study. *Appl. Surf. Sci.*, 316 (2014) 405-415.
- [36] Sethia, G., R.S. Pillai, G.P. Dangi, R.S. Somani, H.C. Bajaj, R.V. Jasra, Sorption of methane, nitrogen, oxygen, and argon in ZSM-5 with different SiO₂/Al₂O₃ Ratios: Grand Canonical Monte Carlo simulation and volumetric measurements. *Ind Eng Chem Res*, 49 (2010) 2353-2362.
- [37] Palomino, M., A. Corma, F. Rey, S. Valencia, New insights on CO₂-CH₄ separation using LTA zeolites with different Si/Al ratios and a first comparison with MOFs. *Langmuir*, 26 (2010) 1910-1917.
- [38] Rouquerol, F., J. Rouquerol, K.S.W. Sing, G. Maurin, P. Llewellyn, Chapter 1 - Introduction. in: Maurin, G., F. Rouquerol, J. Rouquerol, et al. (Eds.) *Adsorption by powders and porous solids (Second Edition)*, Academic Press, Oxford, (2014), pp. 1-24.
- [39] Asadi, T., M.R. Ehsani, A.M. Ribeiro, J.M. Loureiro, A.E. Rodrigues, CO₂/CH₄ separation by adsorption using nanoporous metal organic framework copper-benzene-1,3,5-tricarboxylate tablet. *Chem Eng Technol*, 36 (2013) 1231-1239.

[40] Prajwal, B.P., K.G. Ayappa, Evaluating methane storage targets: from powder samples to onboard storage systems. *Adsorption*, 20 (2014) 769-776.

Chapitre 5. A study of torrefied cardboard characterization and applications: composition, oxidation kinetics and methane adsorption

Résumé

La torréfaction est proposée comme un processus de valorisation pour le carton qui n'est pas recyclé. La caractérisation physique et chimique du carton ciré torréfié a été réalisée, ainsi que l'évaluation de la décomposition thermique et son utilisation pour l'adsorption du méthane. Le carton torréfié à différentes températures (250-300 °C) et pour différents temps de résidence (60 - 120 min) présente une surface spécifique et un volume des pores entre 3,01 à 6,00 m²/g et 5,7·10⁻³ et 2,26·10⁻² cm³/g, respectivement. La teneur en carbone augmente avec la température de torréfaction et le temps de résidence. Ensuite, la décomposition thermique des échantillons a été étudiée. Le carton ciré torréfié a été traité chimiquement avec le KOH et son effet a été évalué. Il a été observé que les biocharbons obtenus sont plus stables lorsque les températures et les temps de résidence de torréfaction sont plus élevés. En outre, les paramètres cinétiques de la décomposition du carton ciré torréfié ont été obtenus par les méthodes iso-conversionnel et Coats-Redfern. Selon la méthode d'iso-conversionnel, l' E_a diminue quand la température et le temps de torréfaction augmentent. Cependant, les échantillons qui ont été traités chimiquement avec le KOH présentent des énergies d'activation (E_a) plus élevées que le carton torréfié. En ce qui concerne la méthode de Coats et Redfern, le modèle de décomposition n'a pas été fortement modifié par la température et le temps de résidence lors de la torréfaction. Cependant, pour les échantillons traités chimiquement, le modèle de décomposition a été modifié par la présence du potassium (K). Enfin, la capacité d'adsorption du CH₄ par le carton ciré torréfié a été étudiée à 30°C et à pression atmosphérique (les pressions partielles du CH₄ étaient inférieures à 0,45 kPa). Il a été observé que la capacité d'adsorption du CH₄ augmentait avec le temps de torréfaction et diminuait avec le traitement chimique. Ainsi, pour les échantillons testés, la capacité d'adsorption observée la plus élevée était de 5,70 mg de CH₄/g d'échantillon.

Abstract

Torrefaction is proposed as a valorization process for non recycled cardboard. Torrefied cardboard was physically and chemically characterized and it was proposed for energy production and methane adsorption. The surface area and pore volume obtained were among 3.01-6.00 m²/g and 5.7·10⁻³-2.26·10⁻² cm³/g, respectively. The carbon content increased with temperature and residence time of torrefaction. Oxidation kinetics of torrefied cardboard at different temperatures (250 - 300 °C) and at different plateaus (60 - 120 min) were tested. Torrefied cardboard was chemically treated with KOH in order to study the effect of potassium (K) on thermal oxidation kinetics. It was observed that high torrefaction temperatures and residence times lead to a more stable char. Furthermore, kinetic parameters were obtained by iso-conversional methods and Coats and Redfern method. Attending to iso-conversional method, a decrease of E_a was observed with both, temperature and residence time of torrefaction. Whereas chemically treated presented highest E_a values than torrefied cardboard. In addition, regarding Coats and Redfern method, the oxidation model was not highly modified by torrefaction temperature and residence time. However, for chemically treated samples the oxidation model was modified by K presence. Finally, CH₄ adsorption capacity of torrefied cardboard was studied at 30°C and atmospheric pressure. CH₄ partial pressures tested were lower than 0.45 kPa. It was observed that CH₄ adsorption capacity increased with torrefaction time and decreased with chemical treatment. Thus, for the tested samples, the highest adsorption capacity observed was 5.70 mg CH₄ / g of sample.

Keywords

Torrefaction, biochar, modeling, CH₄ adsorption, agriculture greenhouse gases, waste valorization.

5.1. Introduction

Nowadays, the management of organic residual biomasses (ORB) from municipal and industrial origin is a subject of debate in several countries. In this regard, their disposal in landfills contributes, among other issues, to the emission of greenhouse gases (GHGs) paper and cardboard cover a large part of them. The municipal solid wastes (MSW) in European Union (EU-27) were 78 million tons in 2012. Around 66 million tons were recovered and about 64.6% belonged to packing wastes from which 40% were paper and board [1]. In United States (USA), the total MSW generation in 2012 was 251 million tons, being around 87 million tons recovered (paper and paperboard accounted for over 51%) [2]. In Canada, 25 million tons of MSW were generated in 2012, which 8.8 million tons were recyclable. Among recyclable materials, paper, cardboard, and packaging cover the 41% of the total [3]. However, non-recyclable and non-recovery paper and cardboard finished in the landfills. In EU-27, about 20% of the total ORB (12 million tons) corresponded with paper and cardboard packaging [1]. In USA, 164 million tons of ORB were discharged after recovery, where paper and cardboard represented about 15% [2]. In Canada, cardboard and boxboard represented about 17% of the total ORB discharged [3]. Since stricter legislations that will ban the ORB disposal are coming up, the valorization of paper and cardboard are getting more interest of research for the years to come [4, 5].

One of the most feasible solutions would be to treat or transform the ORB (especially packaging and paper materials) into value added compounds or energy. In this regard, the valorization of biomass by biochemical or thermochemical processes is one of the most promising fields of research. Among them, it is of special interest the thermochemical valorization of ORB, such as gasification, oxidation, pyrolysis or torrefaction due to the fact that these processes are easy to scale-up and they are already mature technologies [6, 7]. For instance, cardboard, which is mainly constituted by hemicellulose, lignin and cellulose, could be revalorized for its energetic application. In this sense, Phan et al., [8] almost doubled the calorific value of cardboard from 15.17 MJ/kg to 24.6 MJ/kg by pyrolysis at 350 °C.

In this work, the cardboard torrefaction has been proposed as a valorization process in order to be used as CH₄ adsorbent. Torrefaction is a thermal pretreatment at temperatures ranged from 200 to 300 °C and residence time lower than two hours is suitable, under an inert atmosphere or under a low oxygen concentration [9, 10]. Torrefaction can be considered as a mild or incomplete pyrolysis. The main product from torrefaction would be a high-energy density solid product called biochar, which is similar to the pyrolytic product. Torrefaction, is mainly divided into 4 steps depending on the temperature: (1) Regime A, among 50 and 120°C, it is associated to moisture loss; (2) Regime B, between 120 and 150 °C, the structural modifications such porosity reduction takes place due to moisture loss; (3) Regime C or reactive drying happens at temperatures between 150 and 200°C. In this regime, irreversible structural modifications on biomass begin with the breakage of hydrogen and carbon bonds (depolymerization of hemicelluloses). Finally, (4) the regime D takes place between 200 and 300°C, this regime is also called destructive drying, and it consists in the carbonization and devolatilization of the biomass sample. At these temperatures, the breach of inter- and intramolecular hydrogen bonds, a C–C and C–O bonds take place. As result, biomass structure is completely destroyed as well as the total devolatilization and carbonization of hemicellulose (from 125 to 300 °C). Furthermore, lignin (from 250 to 750 °C) and cellulose (from 280 to 625 °C) are partially devolatilized and carbonized [7, 10, 11]. Torrefaction allows to overcome the challenges associated with thermochemical biomass valorization, such as high moisture content, low energy density, high bulk density, and irregular shape and size of biochar. Torrefaction objectives are to maximize energy and mass yields by increasing the fixing carbon density, changing their structural properties.

In literature, biochar can be used as a combustible, in the agricultural sector as a soil amendment (organic and inorganic pollutants), catalyst support or adsorbent in chemical and environmental sectors [12-15]. The benefits of the use of biochar as soil amendment are the high C and mineral content, their capability to adsorb organic and inorganic pollutants, reduce the soils acidity and retain nutrients [16]. We proposed to use the torrefied cardboard as adsorbent of gaseous pollutants, which are retained by adsorption on biochar surface. In this regard, biochars have been used as adsorbents for different types of

compounds in aqueous solutions (Pb, atrazine [12], and NH_3 [17]), and in gaseous effluents (NO_2 [13], CO_2 , N_2O [18], and CH_4 [19]). In all cases, biochars were prepared via torrefaction (300 °C) or pyrolysis (400 to 800 °C) varying the residence time (1 to 6 hours). A chemical treatment of biochar can modify its structure and properties. The chemical treatment (i.e. KOH) can increase the surface area and microporosity acting as pre-activation agent [20, 21]. In addition, it can also modify the chemical composition of the biochar surface by hydrolysis of biomass compounds [22]. These factors affect the thermal stability and morphological properties of the biochar material determining its sorption properties.

The aim of this work was to study the properties of torrefied cardboard in order to be valorized and used as fuel and CH_4 adsorbent. Torrefied cardboard could be used as soil amendment in agriculture or in landfill stabilizing CH_4 concentration, which favors the methanotrophic activity and as a consequence may reduce the CH_4 emissions from landfills and increase the CH_4 sink capacity of soils [23, 24]. Therefore, the effect of the torrefaction temperature (250-300 °C) and the residence time (60, 90, 120 min) on the physico-chemical properties and thermal stability were analyzed. Firstly, the samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), N_2 adsorption-desorption isotherms, scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and also their chemical composition in order to correlate their physical and chemical properties with their reactivity in an oxidative environment and its potential to be used as adsorbent. Secondly, the thermal stability under oxidative atmosphere of torrefied cardboard samples was evaluated by thermogravimetric analysis (TGA). Furthermore, the kinetic parameters were calculated by two methods: Starink and Coats-Redfern. Similarly, the effect of KOH as a promoter over torrefied cardboard was also evaluated. Finally, the CH_4 adsorption at 30°C and atmospheric pressure was evaluated over selected torrefied cardboards. Their adsorption capacities were compared with those of a chemical treated sample.

5.2. Experimental

5.2.1. Torrefied cardboard

Compressed cardboard in form of densified particles was torrefied in a screw reactor controlled by LoggerNet software (Campbell Scientific Software). It was connected to an automatic control unit (Campbell scientific inc. CR10, Logan, USA). The reactor working volume was 2000 ml, and its temperature was increased using a heating rate of 10 °C/min under a N₂ flow rate of 2000 ml/min. 150 g of cardboard was heated electrically to different operating temperatures (250 and 300 °C) and residence times (60, 90 and 120 min).

Afterwards, the torrefied cardboard samples were chemically treated, with KOH [20, 21]. Firstly, the samples were treated with KOH 7M for 1 h and dried at 110 °C overnight. Secondly, the pH was adjusted near to neutral adding HCl (0.1 M). After that, they were dried overnight at 110 °C [20, 25]. Samples used and their identification code are summarized in Table 5.1.

Table 5.1. Sample codes for temperature and time of torrefaction.

Sample code	Temperature (°C)	Residence time (min)	Chemical treatment (KOH)
C250T90	250	90	No
C250T120	250	120	No
C300T60	300	60	No
C300T90	300	90	No
C300T120	300	120	No
C250T120K	250	120	Yes
C300T60K	300	60	Yes
C300T90K	300	90	Yes
C120T300K	300	120	Yes

5.2.2. Characterization of torrefied cardboard

Torrefied cardboard samples were characterized by physical and chemical techniques. The crystallinity, specific surface and pore volume, the chemical composition and thermal stability of torrefied cardboard were evaluated.

The crystallinity of samples was determined using X-ray (XRD) in a Panalytical X'Pert Pro X-ray Diffractometer (Netherlands) using Cu K α radiation ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). Sweep angles (2θ) were ranged between 4° and 80° . The phases formed were identified by referring to the standard diffraction file (PDF) of International Center of Diffraction Data (ICDD) database. Surface area and pore volume of torrefied cardboards were determined by application of multi-point BET (Brunauer-Emmett-Teller) and t-plot analysis software available using a Tristar apparatus from Micromeritics (Germany) using N $_2$ as the sorbate at 77 K [26]. All the samples were outgased prior to analysis at 363 K under vacuum ($5 \cdot 10^{-3}$ Torr) overnight.

Scanning electron microscope (SEM) analysis was carried out on a Phenom Pro X desktop (Netherlands), using a resolution of 100 μm at 15KV. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) was used to identify the chemical groups present on the sample surface. The IR transmittance measurements were carried out on Spectrum two (Perkin Elmer Spectrometer, USA). FT-IR spectrums were obtained using a diamond protected attenuated total reflectance crystal unit (UATR) with a resolution of 4 cm^{-1} after 100 scans. The ultimate analysis (C, H, N, S) was determined using an analyzer model 2400 CHNS/O Series II System (PerkinElmer; USA). The oxygen content was calculated by difference. The amount of mineral content presented in the torrefied cardboard was measured using an ACTIVA-Optical Emission Spectrometer Plasma (ICP-OES; Horiba; Japon). The standard wet chemical analysis procedure was used. For this purpose, samples were previously digested in an acid mixture of HClO $_4$, HNO $_3$ and HF during 24 h.

The thermal stability of torrefied cardboard samples was evaluated in a thermo-gravimetric analyzer (TGA) (Mettler Toledo-TGA-DSC; France). Samples were placed in an open alumina crucible with a volume of 70 μl . Samples were heated from room temperature to 1000 $^\circ\text{C}$ under synthetic air atmosphere (20% v/v O $_2$ and 80% v/v N $_2$) at different heating

rates (1, 2 and 4 °C/min). The total flow used was of 50 Nml/min. Prior to the beginning of the experiments, the temperature was hold at 25 °C for 5 min in order to stabilize the system. TGA allows to evaluate the thermal stability and composition of torrefied cardboard samples considering the main mechanisms involved in solid-gas reactions (decomposition, reduction or oxidation). The initial mass sample was kept around 4 mg for all tests. All the experiments were performed in duplicate in order to ensure the reproducibility of the oxidation tests.

5.2.3. Oxidation kinetics

Oxidation kinetics data of torrefied cardboard samples were obtained using thermogravimetric analysis. These types of samples are usually constituted by simpler or primary compounds which are decomposed at different temperature ranges [27].

Generally, the kinetics process can be parameterized by two factors: temperature (T) and a conversion function $f(\alpha)$. The kinetics equation can be expressed by equation (1) [28]. The kinetics equation can be expressed by equation (5.1.) [28].

$$d\alpha/dt = K(T) \cdot f(\alpha) = A \cdot \exp\left(-E_a/R \cdot T\right) \cdot f(\alpha) \quad (5.1.)$$

where $K(T)$ is the rate constant (min^{-1}) which includes the temperature effect and $f(\alpha)$ describes the oxidation mechanism by a reaction model. The rate constant can be determined by Arrhenius, where A is the pre-exponential factor (min^{-1}), E_a the activation energy (J/mol), R is the universal gas constant (J/mol·K) and T is the temperature (K). The conversion was determined experimentally by equation (5.2.):

$$\alpha = (m_o - m_t) / (m_o - m_f) \quad (5.2.)$$

where m_o is the mass at $t = 0$, m_t is the mass at $t = t$ and m_f is the final mass of the sample. The kinetics analysis of this kind of processes are a function of three factors: the pre-exponential factor (A), the activation energy (E_a) and the reaction model ($f(\alpha)$). They are

also known as the kinetic triplets. Integral or differential methods are used to determine kinetic triplets by the resolution of equation (5.1). The present equation provides a basis for differential kinetic methods [28]. Considering the linear heating rate β (K/min) ($\beta=dT/dt$) and substituting it in equation (5.1). By integration of equation (5.1), the equation (5.3) is obtained [28]:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha d\alpha / f(\alpha) = (A/\beta) \cdot \int_{T_0}^T \exp\left(-E_a/R \cdot T\right) \cdot dT \quad (5.3.)$$

Integral iso-conversional methods take their origin in the iso-conversional principle that states that the reaction rate at constant extent of conversion is only a function of temperature [28]. The integral of equation (5.3) does not have any analytical solution for any temperature programmed program. So, the following linear approximation is taking into account (equation (5.4)) [28]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\alpha,i}^B}\right) = \text{const} - C \left(E_a/R \cdot T_{\alpha,i}\right) \quad (5.4.)$$

where B and C are the parameters determined by the type of the temperature integral approximation. In this work, the integral iso-conversional methods of Kissinger-Alkahlira-Sunose and Starink were used and their main parameters are presented in Table 5.2 [28]. Iso-conversional methods involve carrying out a series of experimental runs at different heating rates. Then, for a constant α , the plot of $\ln(\beta/T_{\alpha,i}^B)$ versus $1/T_{\alpha,i}$ at each value of α yields a straight line whose slope allows the evaluation of the apparent E_a [29].

Table 5.2. Integral isoconversional parameters [28].

Integral isoconversional equation	B	C
Kissinger-Alkahlira-Sunose	2	1
Starink	1.92	1.0008

Once the apparent E_a has been calculated, the pre-exponential factor (A) and the $f(\alpha)$ can be estimated by the integration of equation (5.5) by the “*Coats-Redfern method*” [30], which yields:

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\left(\frac{A \cdot R}{\beta \cdot E_a}\right)\left(1 - \left(\frac{2 \cdot R \cdot T}{E_a}\right)\right)\right) - \left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (5.5.)$$

Generally, the term $2 \cdot R \cdot T / E_a$ can be neglected as it is lower than unity [31]. $\ln[A \cdot R / \beta \cdot E_a]$ expression in equation (5.5) is essentially constant at oxidation temperatures range and most values of E_a [32]. Thus, if the correct expression of $g(\alpha)$ is used, the plot of $\ln[g(\alpha)/T^2]$ against $1/T$ should give a straight line with a high correlation coefficient. E_a and A values can be calculated, respectively, from the slope of the line and the intercept term in equation (5.5). If the obtained E_a values matched the apparent E_a calculated previously, then, the full kinetic triplet can be obtained. The functions $f(\alpha)$ and $g(\alpha)$ refer to the different reaction models are presented in Table 5.3 [33].

Table 5.3. Algebraic expressions of functions representing the most common reaction mechanisms in solid state reactions [33].

Reaction model	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Reaction order		
O ₀	$(1-\alpha)^n$	A
O ₁		$-\ln(1-\alpha)$
O ₂		$-(1-\alpha)^{-1}$
O ₃		$1/2 (1-\alpha)^{-2}$
Phase boundary controlled reaction		
R ₂	$(1-\alpha)^{(1-1/n)}$	$1-(1-\alpha)^{(1/2)}$
R ₃		$1-(1-\alpha)^{(1/3)}$
Power Law		
P ₁	$n (\alpha)^{(1-1/n)}$	$\alpha^{1/4}$
P ₂		$\alpha^{1/3}$
P ₃		$\alpha^{1/2}$
P ₄		$\alpha^{3/2}$
Nucleation and growth (Avrami-Erofeev equation)		
N ₁	$n(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{(1-1/n)}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{(1/1.5)}$
N ₂		$[- \ln(1-\alpha)]^{(1/2)}$
N ₃		$[- \ln(1-\alpha)]^{(1/3)}$
N ₄		$[- \ln(1-\alpha)]^{(1/4)}$
Diffusion		
D ₁	$1/2\alpha$	α^2
D ₂	$[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
D ₃	$3/2(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
D ₄	$3/2[(1-\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$	$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$

5.2.4. Methane adsorption experiments

CH₄ breakthrough curves were monitored by a gas cell (2 m in length and heated at 120°C) coupled to a FT-IR spectrometer (Nicolet iS50; Thermo Scientific; USA) equipped with a DTGS detector and a KBr beam splitter using a resolution of 2 cm⁻¹ and 15 scans. The

evaluation of CH₄ (Air Liquid 0.8% v/v CH₄/He) adsorption capacity was carried out according the next procedure. The samples (200 mg) were placed into a fixed-bed reactor located into a tubular furnace with Eurotherm controller. Pretreatment, adsorption and Temperature Programmed Desorption (TPD) experiments were performed in a single run for each sample. The pretreatment consisted in heating the sample under He (Air Liquide, 99.99%, 100 mL·min⁻¹ with a heating rate of 2 °C·min⁻¹ from 25 to 110 °C (3 h dwell). Afterwards, the temperature was cooled down under He to 30 °C. The CH₄ breakthrough curve experiments were performed under total flow rate of 150 mL·min⁻¹ (mass flow controllers “Brooks 5850S”), and at 30 °C ± 1 °C.

The quantification method (TQ Analyst/OMNIC software; USA) allows knowing the gas concentration from the intensity of the measured spectra. The adsorption capacities of torrefied cardboard (mg CH₄/gram of adsorbent) were calculated by integration of the area above the breakthrough curves. CH₄ concentration in the inlet gas, flow rate, breakthrough time and mass of sorbent were used to obtain the adsorption capacity. Blank run was performed under identical test conditions. It considers instrument influences to ensure correct adsorption capacity values.

Experimental adsorption capacity data were adjusted to linear form of Langmuir (equation (5.6)) and Freundlich adsorption isotherms (equation (5.7)) [34].

$$Q_e = q_o \left(\frac{b \cdot P}{1 + b \cdot P} \right) \quad (5.6.)$$

$$Q_e = K_F \cdot P^{1/n} \quad (5.7.)$$

where Q_e is gas adsorption capacity in the adsorbent at equilibrium (mg/g), q_o is the maximum adsorption capacity in a monolayer (mg/g), b is a equilibrium constant, related to binding sites affinity (kPa⁻¹), P is the gas equilibrium pressure (kPa); K_F is Freundlich isotherm constant, refers to the ratio of adsorbed gas that present in the total flow gas ((mg/g)·kPa^{1/n}) and n represented the adsorption intensity (dimensionless).

5.3. Results and discussion

5.3.1. X-ray diffraction

Figure 5.1 shows the diffraction peaks of torrefied cardboard with and without chemical treatment. The strongest peak for all samples was at 21.3° , which correspond to cellulose. The peaks at 16° and 23.6° also corresponded to cellulose and the peaks at 29.3° and 35.9° indicated the presence of calcite [35]. Cellulose presents crystalline and amorphous phases, while hemicellulose and lignin are amorphous organic compounds. Thus, cellulose crystallinity is affected by presence of hemicellulose and lignin, which produces the displacement of the baseline wing; therefore, the crystallinity of the cellulose is reduced [36]. When torrefaction temperature (from 250°C to 300°C) and residence time (from 60 to 120 min) increases, the organic compounds (hemicellulose, cellulose and lignin) are thermally degraded and the torrefied cardboard became more and more amorphous, as described elsewhere [35, 37]. When samples were chemically treated, the organic compounds were partially degraded and most of the peaks disappeared or were less pronounced than for only torrefied ones ($2\theta = 16^\circ$, 21.3° and 23.6°), contributing to the samples amorphization [36]. Therefore, it is expected that the structural changes caused by the different treatments (temperature, residence time and chemical treatment) will modify the sorption properties of the different samples under study.

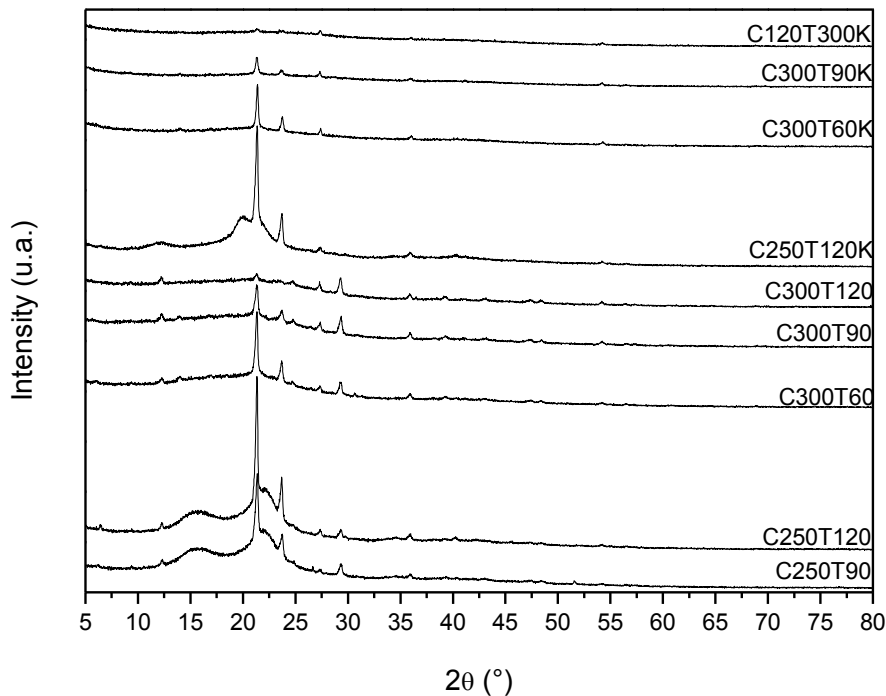


Figure 5.1. X-ray diffraction patterns of torrefied cardboard samples.

5.3.2. Surface properties

The surface properties of torrefied samples are summarized in Table 5.4. surface area and pore volume of tested torrefied cardboards were found to be in a range between 3.0-6.0 m^2/g and $5.7 \cdot 10^{-3}$ – $2.3 \cdot 10^{-2}$ cm^3/g , respectively. It can be seen that the residence time has a more noticeable influence than the torrefaction temperature which can be attributed to the relatively narrow torrefaction temperature range. Hence, C300T120 torrefied cardboard, presented the lower surface area and pore volume. The low surface area values found can be explained by the low torrefaction temperatures used. At temperatures below 500 °C, high content of organics remained in the biochar, which avoid a highly porous structure [15, 37]. Many researchers [37, 38] reported that when the temperature increases, the biomass structure is modified. In addition, they observed similar values of surface area (1.6 – 3.0 m^2/g) for pine woods and (1.8 – 4.5 m^2/g) for fescue grass at pyrolysis temperatures until 300°C [37]. Similar values of surface area (3.7 – 7.4 m^2/g) and pore volume ($8.5 \cdot 10^{-3}$ and $8 \cdot 10^{-2}$ cm^3/g) were also observed by Meng et al. [38] for composted swine manure pyrolysed at temperatures of 400 °C. After the chemical treatment with KOH and HCl, it

can be observed that it did not have a strong influence on the surface properties (Table 5.4). The results are of the same order of magnitude, although slightly lower surface area (between 2.2 and 5.3 m²/g) and pore volume (between 8.0·10⁻⁴ and 2.0·10⁻³ cm³/g) were observed. According to SEM images (Figure 5.2), the torrefied operating parameters used and the chemical treatment did not have an effect on superficial porosity and structure. All torrefied cardboard samples (with and without chemical treatment) presented low roughness surfaces without evident porous on the surface, this is confirmed by the low BET surface area (Table 5.4).

Table 5.4. Torrefaction conditions and surface properties.

Torrefied sample	Surface Area (m ² /g)	Pore Volume (cm ³ /g)
C250T90	4.0	9.0·10 ⁻³
C250T120	3.7	8.5·10 ⁻³
C300T60	6.0	2.3·10 ⁻²
C300T90	4.1	1.4·10 ⁻²
C300T120	3.0	5.7·10 ⁻³
C250T120K	3.2	4·10 ⁻³
C300T60K	5.3	2·10 ⁻³
C300T90K	3.0	1·10 ⁻³
C300T120K	2.2	8·10 ⁻⁴

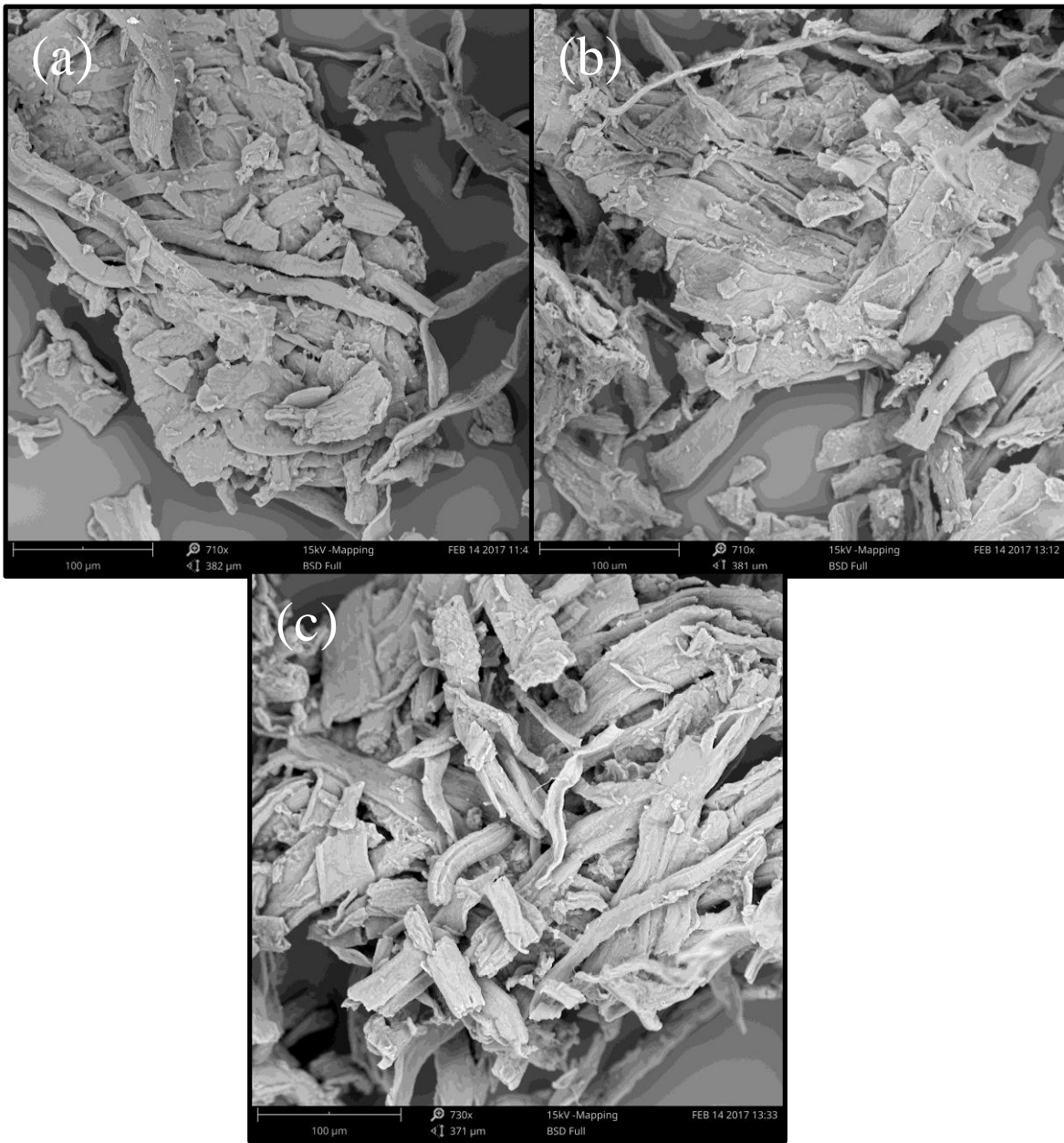


Figure 5.2. Scanning electron micrographs of torrefied cardboard: (a) C250T90; (b) C300T90; (c) C250T90K.

5.3.3. Characterization of surface chemistry

The presence of surface functional groups of the torrefied cardboard was determined by FT-IR technique. Figure 5.3(a) and (b) shows the FT-IR spectra of torrefied cardboard with and without chemical treatment. Figure 5.3 shows that the char surface evolved (the presence of functional groups changed) depending on the torrefaction temperature (250 °C and 300 °C) and time (i.e. 60, 90, 120 min at 300 °C). The bands between 3600-3200 cm^{-1} (Figure 5.3 (a)) correspond to hydrogen bonds in hydroxyl group (O-H), 2850-3000 cm^{-1} aliphatic C-H stretching vibrations, 1670-1820 cm^{-1} to carbonyl groups C=O, 1400-1600 cm^{-1} and 1480-1430 cm^{-1} to C=C stretching vibration of aromatic ring, and 1300-1000 cm^{-1} to C-O stretching vibrations. The presence of these bands in the IR spectra suggests that the surface of torrefied cardboard contains aromatic and aliphatic alcohols, ethers and aldehydes groups [37, 39]. The torrefied cardboard presented similar bands that those observed for cellulose and lignin [22, 40, 41]. In fact, cardboard is mainly constituted by hemicellulose, lignin and cellulose, and the torrefaction at 250-300 °C does not completely decompose these molecules, which are identified in torrefied samples [37, 39]. The intensity of these bands decreased with torrefaction temperature, mainly due to the dehydration and partial decomposition of hemicellulose, cellulose and lignin molecules. In the case of chemically treated samples (Figure 5.3 (b)), it was observed that characteristics bands were similar than for non treated torrefied cardboard. However, the intensity of the bands corresponding to O-H and C-O increased while the C=O ones decreased because KOH may hydrolyze some of the torrefied cardboard compounds [22, 42], for example the bond linkages between lignin and cellulose/hemicellulose, as well as intra-lignin linkages which turns out into the partial dissolution of hemicellulose and lignin.

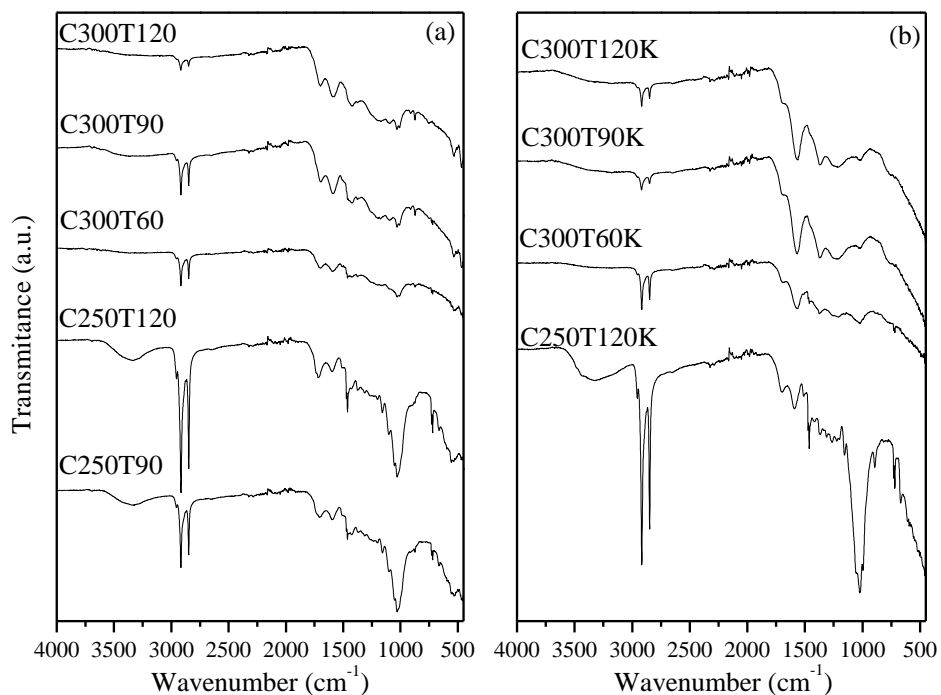


Figure 5.3. FTIR spectra of a) torrefied cardboard and b) torrefied cardboard chemically treated.

5.3.4. Chemical analysis

The ultimate analysis and mineral composition of torrefied cardboard samples are shown in Table 5.5 the elemental analysis agrees with those reported for the raw materials, processed cardboard [27] and cardboard paper roll [43]. For torrefied cardboard, the amount of carbon increases with both temperature and residence time. In this regard, the carbon content changes from 54.2 wt% to 61.8 wt% for a residence time of 90 and 120 min at 250 °C, samples C250T90 and C250T120 respectively. When the torrefied cardboard was obtained at 300 °C, there is an increase on the elemental carbon from 56.7 wt% to 61.8 wt% for a residence time of 90 and 120 min, respectively. This can be attributed to the carbonization of the sample, specifically by the decomposition of hemicellulose and cellulose during the cardboard torrefaction. The amount of carbon increased because most of hemicellulose is already decomposed at 300 °C, releasing H₂, CO and CO₂ [6, 33]. Thus, the decrease of hydrogen and oxygen can be explained by the dehydration of the samples as well as by

thermal cracking of polysaccharides [7, 11, 44]. The change in nitrogen and sulfur content was quite marginal. The nitrogen content increased while sulfur content decreased when temperature and time of torrefaction increased.

Regarding the torrefied cardboard chemically treated (Table 5.5), the carbon content decreased with respect to torrefied samples (between 1 and 13 wt%), depending on the temperature and the residence time of torrefaction). The nitrogen was removed with the chemical treatment, whereas sulfur decreased. Thus, K increased considerably and Na was aborted. Since most of minerals are not volatile in this range of temperatures their concentration increased in samples. The decrease on the carbon content with the torrefaction temperature and time could be explained by the high presence of K in the samples, that is a well-known catalyst for biomass decomposition [20, 21] and remained after the chemical treatment of the samples. The hydrogen content decreased and oxygen content was maintained, as result of the hydrolysis of the organic compounds by KOH [21].

The mineral content on samples is also shown in Table 5.5. Alkaline compounds, silica, aluminum or others are contained in torrefied cardboard samples; they come from raw material and chemical additives used in cardboard production (pulping, bleached, coating, adhesives...). The minerals which presented higher concentration in the torrefied cardboard were Na, Al, Ca and Mg, which is in agreement with the composition of corrugated cardboard reported by [13]. The content of Cd, Cu, Cr, Ni, Li, Mg, Pb and Zn was also analyzed and their concentration turns out to be negligible (below the instrument detection limit). The mineral concentration in the remaining torrefied cardboard increased with temperature and time of torrefaction [15, 38]. In this way C300T60 presented the lower mineral concentration while C300T120 presented the higher one (Table 5.5). Concerning the chemically treated torrefied cardboard samples, it can be observed that the K content increased between 20 and 270 times, regarding to torrefied samples. When torrefaction time increased the K content increased. In this way, C300T90K and C300T120K presented the highest K amount, which could explain the lower carbon content as abovementioned. On the other hand the Si, Al and Fe compounds were also increased for all samples chemically treated, while Ca compounds only increased for C300T60K and C300T90K. The mineral

enriching after chemical treatment with KOH was related to alkaline hydrolysis of organic compounds and posterior extraction with diluted acid or water [21, 45]. Furthermore, it can explain that crystallinity of chemically treated samples decreased as observed in Figure 5.1 [36]. As consequence, the volatile matter on chemically treated samples also decreased when torrefaction temperature and residence time increased, already observed by [46]. Thus, the metal concentrations increase, which could modify the thermal decomposition of the samples [15, 21]. In addition, these metals become more available [14], that could modify the CH₄ adsorption capacity of torrefied cardboard.

Table 5.5. Ultimated analysis (wt.% wet basis) and mineral content (mg/kg) of torrefied cardboard samples.

Torrefied Sample	Ultimate analysis (wt.%) ^a					Mineral content (mg/kg)						
	C	N	H	S	O ^b	Si	Al	Ca	Fe	K	Mn	Na
C250T90	54.2	0.5	6.4	0.9	31.6	245	880	8350	220	190	^c	2590
C250T120	61.8	0.8	5.8	0.8	25.4	160	1260	10700	430	260	17	3290
C300T60	55.4	0.7	7.4	1.0	27.9	155	830	6330	360	150	^c	1870
C300T90	56.7	0.8	4.7	0.7	26.4	190	1470	12900	560	320	36	4110
C300T120	60.4	0.9	3.8	0.6	25.5	185	1850	14960	440	330	50	4360
C250T120K	55.5	^c	7.0	0.7	30.9	1500	1200	5100	430	5200	^c	170
C300T60K	54.7	^c	5.5	0.4	29.0	1400	2000	10600	520	39900	^c	400
C300T90K	42.8	^c	5.6	0.5	43.7	3100	2700	14000	720	64000	^c	490
C300T120K	47.1	^c	3.5	0.3	33.6	2300	2400	13400	620	56600	^c	480

^a ash content was considered; ^b Calculated by difference; ^c Not detected

5.3.5. Thermo-gravimetric analysis

Figure 5.4 depicts the weight loss (TG) and derivative weight loss rate (DTG) profiles for the samples studied under synthetic air atmosphere and a heating rate of 1 °C/min. All the torrefied samples (Figure 5.4) presented four decomposition stages which are related to the different peaks observed in the DTG profile (Figure 5.4.b and Table 5.6). The first stage corresponded to moisture release (< 160°C) and attributed to moisture evaporation and

dehydration reactions of organic molecules on torrefied cardboard. Then, this stage below 160 °C was not shown because the torrefied cardboard composition is hardly affected. On the other hand, modifications on the torrefied cardboard structure, such as depolymerization and recondensation of organic molecules, take place at higher temperatures. In this regard, it is considered that each decomposition stage corresponded to the oxidation of each one of the main organic compounds of biomass (hemicellulose, cellulose and lignin). The hemicellulose decomposition takes place when heating the biomass between 150 and 250 °C, the cellulose is degraded from 250 to 400 °C and the lignin degradation takes place between 280 and 450°C [7, 9, 43]. Thus, the main peaks observed matched pretty well with these temperature ranges. Finally, the residue left after biomass oxidation is mainly ash formed by different metal oxides as shown in Table 5.5.

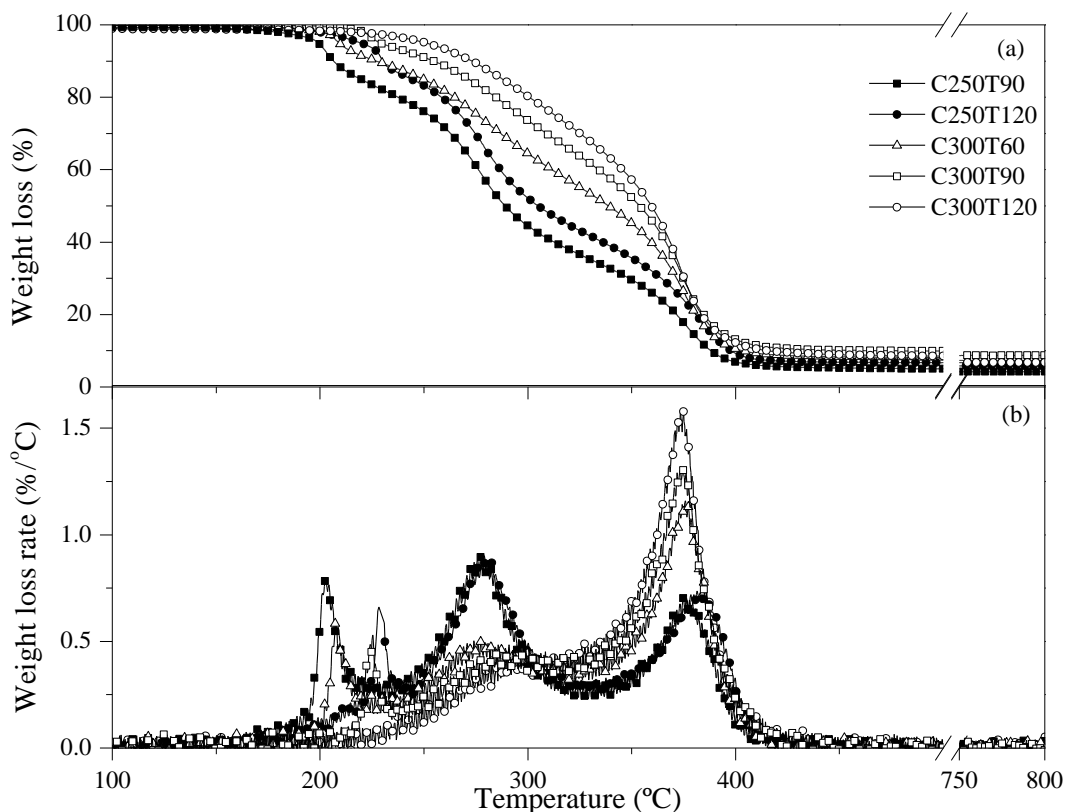


Figure 5.4. Thermogravimetric curves of torrefied cardboard under synthetic air atmosphere (20% v/v O₂ and 80% v/v N₂) and heating rate 1°C/min (a) total mass and (b) mass loss rate.

Table 5.6 lists the main characteristic parameters of the oxidation process. This way, the initial peak temperature (T_{Po}), the peak temperature (T_p), the final peak temperature (T_{Pf}), the ignition temperature (T_i) and the maximum weight loss rate ($(dw/dT)_{max}$) were considered as explained by López-Gonzalez et al. [32, 44]. The moisture content of all samples was similar and a weight loss lower than 1.2 wt% was found between 30 and 160 °C. Several differences were observed among torrefied cardboard at temperatures higher than 160 °C. In the temperature range between 160 and 230 °C (hemicellulose decomposition range) the T_p is shifted towards higher temperatures when increasing the torrefaction temperature and the residence time, whereas the $(dw/dT)_{max}$ decreases. This fact is due to the progressive decomposition of hemicellulose when using more severe torrefaction conditions. In fact, it can be observed that at the highest temperature and residence time tested (sample C300T120), the peak has disappeared and only a shoulder can be observed. On the other hand, it seems that at 250 °C, the torrefaction temperature is not high enough to decompose the cellulose (230 - 340 °C) and the peaks remain almost the same, being at 300 °C where it can be observed a clear decrease in the $(dw/dT)_{max}$. The decomposition of cellulose is more affected by the increase of the torrefaction temperature than the residence time. Concerning the lignin decomposition (340 - 420 °C), it can be observed that it is the main component of the cardboard treated at 300 °C (higher $(dw/dT)_{max}$). The T_p remained practically the same, which points out that the lignin fraction was not being decomposed during the torrefaction process. Therefore, there is a clear change in the composition of the generated biochar when varying the torrefaction temperature and the residence time as observed in XRD diffractograms (Figure 5.1). On one hand, the hemicellulose and cellulose are completely or partially degraded depending on the conditions used [47]. On the other hand, the lignin component remains unchanged which makes it the main component of the formed torrefied cardboard, which can be deduced from the change in the $(dw/dT)_{max}$ (0.8%/°C at C250T120 and 1.6%/°C at C300T120). This also explains the increase of the carbon fraction observed in the elemental analysis.

Table 5.6. TGA-DTG characteristics for thermal oxidation of torrefied cardboard

Torrefied sample		T _{po} (°C)	T _p (°C)	T _{pf} (°C)	T _i (°C)	(dw/dT) _{max} (wt.%/°C)	Moisture (wt. %)	Ash (wt. %)
C250T90	1st peak	184	203	247	227	0.8	0.9	6.5
	2nd peak	247	279	332		0.9		
	3rd peak	332	375	440		0.7		
C250T120	1st peak	186	228	247	224	0.7	0.1	5.4
	2nd peak	247	279	332		1.0		
	3rd peak	332	381	440		0.8		
C300T60	1st peak	150	207	225	304	0.6	1.1	7.6
	2nd peak	225	277	325		0.5		
	3rd peak	325	375	450		1.2		
C300T90	1st peak	150	225	243	325	0.5	0.3	10.2
	2nd peak	243	291	332		0.5		
	3rd peak	332	375	450		1.3		
C300T120	1st Sh.	200	325	330	333	0.5	0.1	8.75
	2nd peak	330	375	450		1.6		

T_{po}: Initial peak temperature; T_p: the peak temperature; T_{pf}: Final peak temperature; T_i: Ignition temperature; (dw/dT)_{max}: Maximum weight loss rate; Sh: Shoulder

Figure 5.5 shows the TG and DTG curves for non-treated and chemically treated samples at 250 and 300 °C and 120 min at heating rate of 1 °C/min. Similar profiles were obtained for both types of samples treated at 250 °C (Figure 5.5 (a)). In this regard, the three main stages corresponding to the decomposition of hemicellulose, cellulose and lignin were found and the moisture content increased to 3 wt% for the chemically treated sample. There is a clear shift of the peaks corresponding to hemicellulose (from 228 °C to 246 °C for non-treated and chemically treated samples, respectively) and lignin (from 381 °C to 347 °C and 366 °C for non-treated and chemically treated samples, respectively). For the samples treated at 300 °C (Figure 5.4.b) the moisture content increased to 6 wt%. For C300T120K

decomposition was in two well-defined steps at 265 °C and 429 °C while for C300T120 was mainly in one at 375 °C.

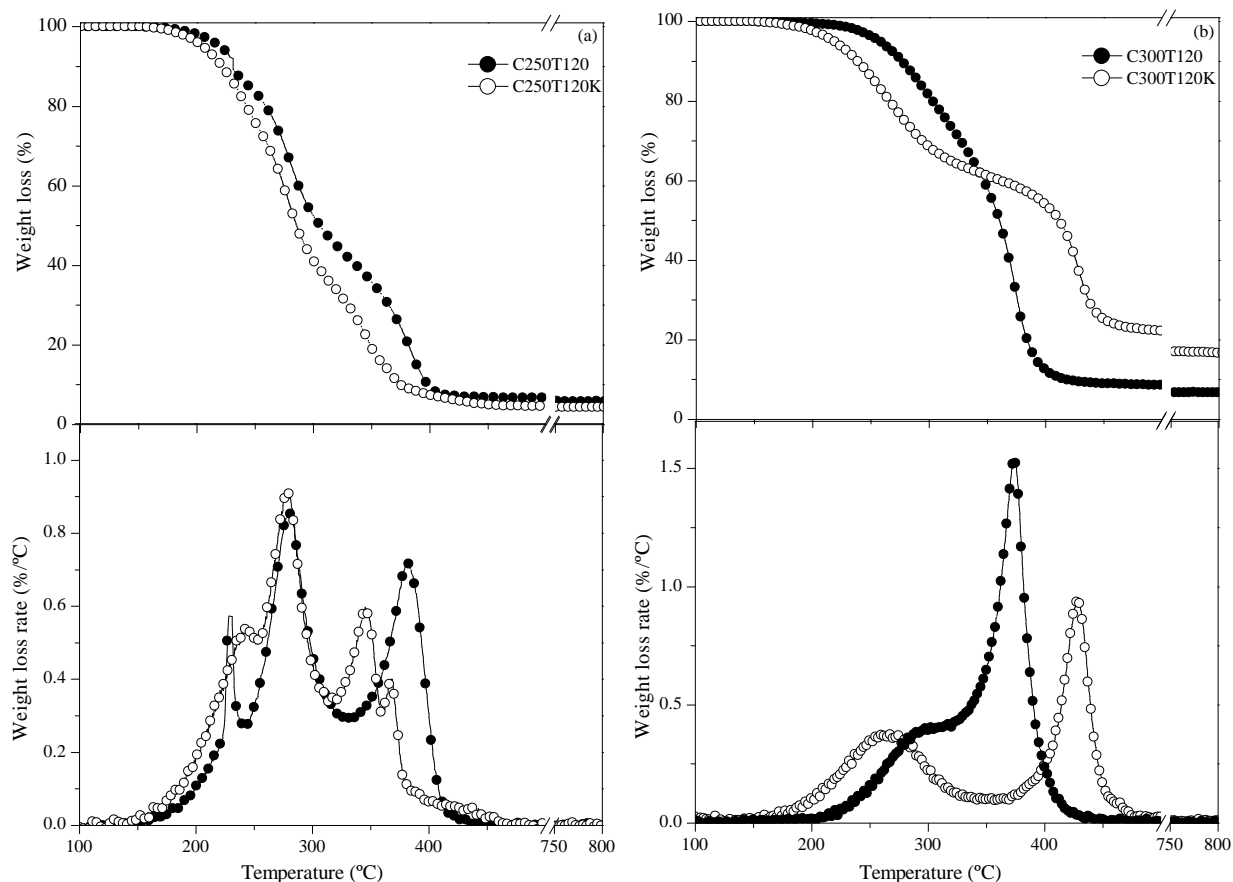


Figure 5.5. Thermogravimetric curves of torrefied cardboard before and after chemical treatment under synthetic air atmosphere (20% v/v O₂ and 80% v/v N₂) and at heating rate of 1 °C/min and a) 250 °C and 120 min and b) 300 °C and 120 min

Table 5.7. summarizes the main parameters of the oxidation process. It was observed that for C250T120K, the $(dw/dT)_{max}$ was kept practically the same for all three stages than for C250T120. For samples chemically treated after torrefaction at 300 °C, the $(dw/dT)_{max}$ was kept practically the same for first decomposition stage while for lignin was reduced between 0.5 and 1%/°C with respect to torrefied cardboard samples. Hence, it can be observed that chemical treatment had an important effect on the sample decomposition, being also dependent on the torrefaction conditions. These facts might be ascribed to the

different content in organic compounds depending on the applied thermal treatment. In this sense, the higher the volatile content of the samples (low torrefaction temperature), the easier the chemical degradation of the samples was since they provide additional reactivity. This fact can be explained as follows, the hemicellulose and cellulose are easily oxidized and the exothermicity of the reaction triggers the lignin decomposition. On the contrary, when increasing the torrefaction temperature and residence time, the hemicellulose and cellulose are practically decomposed, this leads the process to higher temperatures since there is not the abovementioned triggering effect. Furthermore, in this case (i.e. 300 °C), the biochar generated is more stable than that formed at lower temperatures (i.e. 250 °C). These results were consistent with those observed in the literature where the use of high torrefaction temperatures and residence times leads to the formation of stable char [9, 33]. Furthermore, the presence of catalytic effects due to the higher proportion of K does not have to be ruled out since the biochar degradation is a catalyzed process by alkali and alkali-earth metals [6, 44, 45]. In this regard the degradation of paper was promoted for a pretreatment with NaOH [48].

Regarding the ash content, the torrefied cardboard obtained at higher temperature (i.e. 300°C) presented greater ash amount. Ash contents increased with increased temperature due to the loss of organic compounds during the torrefaction process which makes the amount of inorganic matter bigger. The torrefied samples chemically treated presented higher ash content respected to torrefied cardboard ones. Hence, C300T90K presented the highest amount of K, which proved the lower carbon content and higher ash amount. A large proportion of alkali and alkaline earth metals (especially Na, Mg, K and Ca) often catalyze the thermochemical decomposition of biomass.

Table 5.7. TGA-DTG characteristics for the thermal oxidation of torrefied cardboard chemically treated.

Torrefied		T _{po}	T _p	T _{pf}	T _i	(dw/dT) _{max}	Moisture	Ash
Simple		(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(wt.%/°C)	(wt. %)	(wt. %)
C250T120K	1st Sh.	173	246	255	230	0.6	2.9	6
	2nd peak	255	280	322		0.9		
	3rd peak	322	347	362		0.6		
	2nd Sh.	362	366	410		0.4		
C300T60K	1st Sh.	155	220	230	339	0.5	4.6	10.2
	2nd peak	230	251	342		0.6		
	3rd peak	342	433	447		0.7		
C300T90K	1st peak	150	251	360	205	0.5	7.4	17.1
	2nd peak	360	427	460		0.4		
	3rd peak	460	550	600		0.3		
C300T120K	1st peak	160	265	350	364	0.5	6.0	15.9
	2nd peak	350	429	480		1.1		

T_{po}: Initial peak temperature; T_p: the peak temperature; T_{pf}: Final peak temperature; T_i: Ignition temperature; (dw/dT)_{max}: Maximum weight loss rate; Sh: Shoulder

5.3.6. Oxidation kinetics

Kinetic data from solid-state oxidation used in this work were obtained using thermogravimetric analysis. The approach used was based on the *Pseudo Multi-component Separate Stage Models* [32]. For torrefied cardboard, different stages were clearly defined (different weight loss observed) and attributed to the thermal decomposition of hemicellulose, cellulose and/or lignin. In this regard, the torrefied cardboard oxidation mechanism assumed sequential reactions. In order to have a fully kinetic model, the kinetic triplet (E_a , A and $f(\alpha)$) for each separate stage was determined. The strategy followed to determine the kinetic triplet was to calculate firstly the apparent activation energy by iso-conversional methods (Equation 5.4). These methods are described as more reliable since

they are not heating-rate dependent. Once the apparent E_a value was obtained by the Starink method, this value was used as a reference in the Coats and Redfern method (Equation 5.5) in order to determine the pre-exponential factor (A) and the oxidation model ($f(\alpha)$).

Table 5.8 summarizes the apparent E_a and mathematical fit obtained by “*Starink method*” and the kinetic triplet (E_a , A) and $f(\alpha)$) and mathematical fit obtained by “*Coats-Redfern method*” for each sample and each decomposition stage. Regarding the apparent E_a value calculated by the Starink method, it was observed that E_a decreased with both, temperature and residence time. Hence, C250T90 presented the higher values of apparent E_a . The apparent E_a values of C250T90, C250T120 and C300T60 were reduced on the second decomposition stage from the first decomposition stage and increased again on the third stage. Whereas the apparent E_a increased in each decomposition stage for C300T90 and C300T120. As aforementioned, the torrefied samples at lower temperature and time had higher volatiles compounds which were dehydrated initially and partially decomposed making easier the chemical degradation of torrefied samples. However the torrefied samples at higher temperature and residence time formed more stable chars instead [28]. Furthermore, the highest apparent E_a of each torrefied sample corresponded to that calculated for the third decomposition stage, so the most stable char corresponded with lignin decomposition. It can be observed that apparent E_a generally increased for chemically treated torrefied cardboard samples. The higher increase of apparent E_a was for C300T90K, which presented a higher amount of K (Table 5.5). Furthermore, the iso-conversional method based on Starink method presented a linear regression coefficient (R^2) higher than 0.9655 for most of the samples.

The evaluation of the full kinetic triplet (E_a , A and $f(\alpha)$) by the Coats-Redfern method presented a good model fit ($R^2 > 0.9214$ for all samples). It can be seen that the activation energies fitted well for both methods. The pre-exponential factor and the oxidation mechanism obtained for each decomposition stage are listed in Table 5.8.

Table 5.8. Estimated kinetics parameters obtained by *Starink method* and *Coats-Redfern method* for torrefied cardboard at 250 and 300 °C and chemically treated.

Sample		Temperature		Starink Method		Coats and Redfern Method			
		Range (°C)		E_a kJ/mol	R^2	E_a kJ/mol	A min ⁻¹	$f(\alpha)$	R^2
C250T90	1st peak	184	247	172.4	0.9938	177.8	$8.41 \cdot 10^{17}$	O ₀	0.9537
	2nd peak	247	332	149.7	0.9956	150.7	$8.66 \cdot 10^{12}$	O ₁	0.9615
	3rd peak	332	440	158.6	0.9967	157.8	$2.44 \cdot 10^9$	N ₁	0.9637
C250T120	1st peak	186	247	134.7	0.9999	129.7	$1.48 \cdot 10^{12}$	O ₀	0.9593
	2nd peak	247	332	119.8	0.9960	119.1	$7.33 \cdot 10^9$	O ₁	0.9771
	3rd peak	332	440	154.8	0.9996	153.7	$1.84 \cdot 10^9$	N ₁	0.9630
C300T60	1st peak	150	225	124.9	0.9970	124.1	$6.30 \cdot 10^{11}$	O ₀	0.9664
	2nd peak	225	325	120.3	0.9989	121.0	$7.95 \cdot 10^9$	O ₁	0.9474
	3rd peak	325	450	153.8	0.9994	153.9	$1.77 \cdot 10^9$	N ₁	0.9640
C300T90	1st peak	150	243	95.7	0.9162	95.4	$6.31 \cdot 10^8$	N ₁	0.9584
	2nd peak	243	332	110.4	0.9447	110.3	$5.72 \cdot 10^8$	O ₁	0.9648
	3rd peak	332	450	157.6	0.9869	157.7	$2.00 \cdot 10^{11}$	N ₁	0.9657
C300T120	1st Sh.	200	330	112.4	0.9999	113.9	$1.61 \cdot 10^9$	O ₁	0.9735
	2nd peak	330	450	145.9	0.9999	145.1	$1.74 \cdot 10^{10}$	N ₁	0.9653
C250T120K	1st Sh.	173	256	136.7	0.9997	137.8	$2.20 \cdot 10^{13}$	O ₁	0.9683
	2nd peak	255	322	132.3	0.9999	143.9	$1.41 \cdot 10^{12}$	O ₁	0.9460
	3rd peak	322	362	136.3	0.9974	137.3	$1.40 \cdot 10^8$	N ₁	0.9398
	2nd Sh.	362	410	228.0	0.9884	230.2	$1.91 \cdot 10^{16}$	N ₁	0.9348
C300T60K	1st Sh.	155	230	132.2	0.9943	133.6	$1.12 \cdot 10^{13}$	O ₁	0.9733
	2nd peak	230	342	127.0	0.9655	131.1	$2.18 \cdot 10^{11}$	O ₁	0.9214
	3rd peak	342	447	151.7	0.9871	152.7	$6.63 \cdot 10^{12}$	O ₁	0.9684
C300T90K	1st peak	150	360	80.1	0.9982	73.6	$3.71 \cdot 10^5$	O ₁	0.9798
	2nd peak	360	460	152.0	0.9733	156.5	$1.26 \cdot 10^{10}$	O ₁	0.9655
	3rd peak	460	600	242.3	0.9763	241.6	$4.69 \cdot 10^{13}$	O ₁	0.9389
C300T120K	1st peak	160	350	88.1	0.9926	86.5	$1.61 \cdot 10^7$	O ₁	0.9740
	2nd peak	350	480	188.7	0.9999	184.8	$4.11 \cdot 10^{12}$	O ₁	0.9757

Regarding the torrefied cardboard samples, the oxidation mechanisms do not change much with torrefaction temperature and retention time, also observed elsewhere [47]. The main mechanism observed were of Reaction order (O_0 and O_1) and Nucleation and Growth (N_1) which is in agreement with those found by other authors for different types of lignocellulosic biomass [11, 33, 43]. O_0 and O_1 indicated that thermal decomposition was controlled by reaction; it means that initial mass has not impact on the mass loss rate. On the other hand, N_1 indicated that random nucleation and growth controlled this thermal decomposition step. Moreover the values obtained for E_a and A were consistent with those found in the literature, as listed in Table 5.9.

Concerning the chemically treated torrefied cardboard, the kinetic parameter (E_a) was generally increased respected to torrefied cardboard. Thus, it was evident that samples reactivity was modified by the presence of K. However, the oxidation mechanism was not affected by torrefaction temperature and retention time. In this way, the chemical treatment could decomposed partially the volatile compounds making easy its thermal degradation, whereas the char obtained was more stable and their thermal degradation requires higher energies for devolatilization [32, 44, 48].

The calculation of the kinetic triplet is essential in order to predict the behavior and durability of the samples under an oxidative environment. This fact is crucial for the application of cardboard as adsorbent since the most used way to regenerate them once they are saturated is by a thermal treatment. This way, the maximum temperatures and maximum time of exposure of the sample to a certain temperature can be easily calculated [28].

Table 5.9. Review of kinetic parameters for cardboard pyrolysis.

	Kinetic parameter	Stage 1	Stage2	Stage 3	Stage 4	Operation conditions	Ref./ Kinetic method
Processed cardboard	T range (°C)		203-309	309-436			[27]
	E _a (kJ/mol)		112.5	201.1		Ar	Coats and
	A (min ⁻¹)		1.65·10 ¹⁰	7.72·10 ¹⁶		10°C/min	Redfem
	R ²		0.98	0.96			Order1 (O ₁)
Cardboard	T range (°C)	100-300	300-420	400-550			[29]
	E _a (kJ/mol)	130.4	146.5	156.6		N ₂	Iso-
	A (s ⁻¹)	-	-	-		5, 10, 20, 50 °C/min	conversional
	R ²	0.99	0.99	1.00			
Cardboard	T range (°C)	40-200	200-375	375-500			[43]
	E _a (kJ/mol)		101.11			N ₂	Coats and
	A (s ⁻¹)		1.34·10 ⁶			10°C/min	Redfem
	R ²		0.99				Order1 (O ₁)
Cardboard	T range (°C)	230-405	405-577				
	E _a (kJ/mol)	117.6	72.1			N ₂	[49]
	A (min ⁻¹)	2.47·10 ⁵				3, 10, 50 °C/min	Nelder Mead
	R ²	-	-				
Corrugated cardboard	T range (°C)	50-115		227-377			[50]
	E _a (kJ/mol)	23.5	130	160	17	N ₂	ThermaKin
	A (s ⁻¹)	6.1	8.0·10 ⁹	8.0·10 ¹¹	2.6·10 ⁻²	10°C/min	Order1 (O ₁)
	R ²	-	-	-	-		

5.3.7. Methane adsorption properties

Samples with higher specific surface area and pore volume (C300T60 and C300T90) were chosen for CH₄ adsorption essays. Furthermore, torrefied samples at 300°C presented higher carbon content and thermal stability as summarized Table 5.5 and Table 5.6,

respectively. CH₄ adsorption was also tested for the chemically treated sample (C300T60K) in order to check the effect of the added K in the adsorption process.

Figure 5.6 shows the CH₄ adsorption isotherms for torrefied cardboard samples and for the chemically treated one. It was observed that CH₄ adsorption increased with torrefaction time. C300T90 presented the higher adsorption capacity for whole range of pressures tested. The higher adsorption capacity observed was 5.70 mg/g C300T90, 5.17 mg/g C300T60 and 3.53 mg/g C300T60K at 30 °C and 0.4 kPa of CH₄. In general, it was evident that the CH₄ uptake onto samples at equilibrium pressure increased accordingly to the increase of CH₄ partial pressure. This fact can be easily explained by enhanced adsorption kinetics due to the higher availability of methane molecules in the environment.

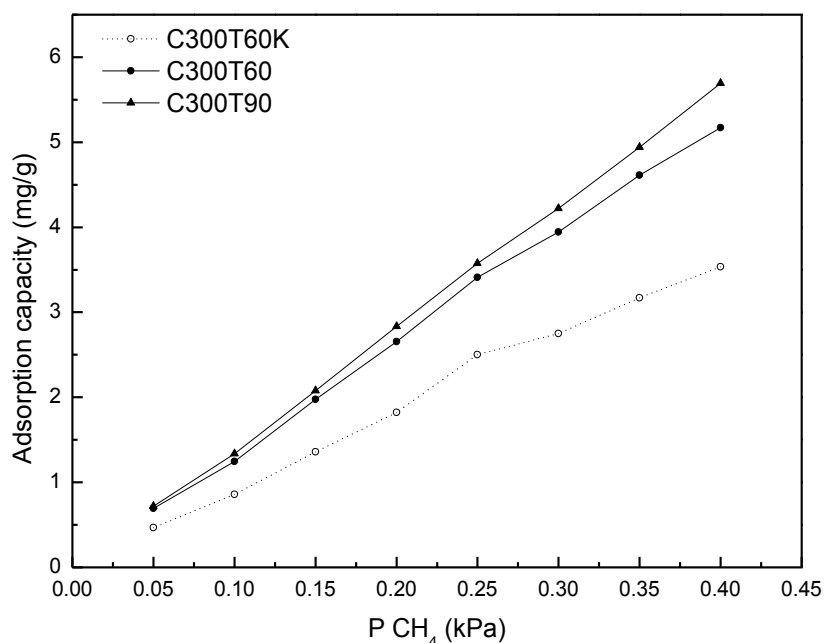


Figure 5.6. CH₄ Adsorption isotherm (30 °C) of the studied samples.

Generally, gas adsorption capacity was favored by higher surface area and micropore volume [14, 51]. Although for tested samples, surface area was lower than 6 m²/g. Otherwise, adsorption capacities were improved with the increase of elemental carbon content, as cited elsewhere [51, 52]. In this regard, C300T90 (56.7 wt% C) presented higher elemental carbon content than C300T60 and C300T60K (55.4 and 54.7 wt% of C

respectively). Furthermore, the moisture has an important effect over adsorption capacity at 101.3 kPa and 30 °C. In this regard, the C300T60K moisture content was 4.6 wt%, higher than 1.1 wt% and 0.3 wt% of C300T60 and C300T90, respectively. Thus, when moisture content increased, the CH₄ adsorption capacity decreased [19, 53]. The CH₄ adsorption is influenced by the presence of functional groups on the surface of the adsorbent (Figure 5.2), being favored by C=C bonds [54] and disfavored by oxygen content hydroxyl (OH) and carbonyl (C=O) groups which can block the pores. Furthermore, the oxygenated groups increased the hydrophilic character of the biochar and reduced its interactions with non-polar molecules such as CH₄ [51, 55].

CH₄ adsorption capacity of torrefied cardboard and chemically treated torrefied cardboard were adjusted by Langmuir and Freundlich adsorption isotherms. However, it was Freundlich isotherm which presented the best fit ($R^2 > 0.9968$), for that Table 10 just listed the parameters of Freundlich isotherm (equation (5.11)). The calculated K_F for CH₄ adsorption was 9.18 mg/g·kPa for torrefied cardboard C300T60K, 12.96 mg/g·kPa for torrefied cardboard C300T60 and 14.20 mg/g·kPa for torrefied cardboard C300T90. Thus, the K_F value increased with torrefaction time and decreased with chemical treatment. The Freundlich n parameter, nearly or higher than 1, suggests linear and cooperative adsorption [34, 56]. Freundlich isotherm is widely applied in heterogeneous adsorption and was not limited to monolayer formation. Meanwhile, Langmuir isotherm could not explain the adsorption observed by experimental data [34, 56, 57].

The maximum adsorption capacity of CH₄ by torrefied cardboard and chemically treated torrefied cardboard were comparable to the observed by Sadasivam and Reddy on the biochars [19]. Furthermore, they observed that Freundlich isotherm fitted the experimental CH₄ adsorption capacity. Sadasivam et al. obtained that the maximum CH₄ adsorption capacities obtained by Freundlich isotherm ranged from 0.96 to 13.95 mg CH₄/g of biochar, at 35 °C and CH₄ partial pressures ranged from 0.15 to 1 kPa [19].

Table 5.10. Freundlich isotherm parameters.

Torrefied sample	K_F mg/ g·kPa ⁿ	n	R^2	Error %
C300T60	12.96	1.01	0.9985	2.13
C300T90	14.20	0.994	0.9999	4.60
C300T60K	9.19	0.997	0.9968	4.79

CH₄ adsorption capacity of torrefied cardboard with and without chemical treatment was ranged from 3.53 mg CH₄/g to 5.70 mg CH₄/g, at 0.4 kPa of CH₄, 30 °C and 150 ml/min. This adsorption capacity is in the top of the range data reported in other studies using char or activated carbon under nearly similar adsorption conditions: Sadasivam and Reddy [19] observed that the CH₄ adsorption capacity for five different biochars was in the range from 0.04 to 0.114 mg CH₄/g biochar at 5 kPa of CH₄, 25 °C and total flow rate of 7.3 ml/min; Yaghoubi and Reddy [58] observed an adsorption capacity of 0.41 mg CH₄/g biochar for higher partial pressure of CH₄ of 25 kPa and 25 °C, whereas studies for activated carbons reported CH₄ adsorption capacity from 5.94 and 7.54 mg CH₄/g (30°C and flow rate of 200 ml/min and 100 kPa CH₄) [59] and from 4.0·10⁻³ and 6.4·10⁻³ mg CH₄/g activated carbon (25°C, flow rate of 30 ml/min and 10⁻³ kPa CH₄) [60]. According to our knowledge, there are not any more studies of CH₄ adsorption capacity under environment operation conditions using carbonaceous compounds.

In fact, torrefied cardboard could be valorized as adsorbent having great application as soil amendment. Biochar can increase the CH₄ sink effect of soils, capturing CH₄ which can diffuse through the methanotrophic microorganisms. According to its elemental and mineral content, torrefied cardboard would also contribute with nutrient requirements for cultures, especially for soils requiring mineral enrichment. In the case of the soils or landfills cover, the torrefied cardboard could play a role of regulator of CH₄ concentration capturing CH₄ molecules and can support and facilitate the methanotrophs activity, optimizing their performance [24, 61]. In CH₄ emissions from agriculture, such as animal houses, torrefied cardboard may also contribute to homogenize emissions, which is

preferable if air is treated. Furthermore, torrefied cardboard with and without chemically treatment presents high cation exchange capacity (CEC). It is able to exchange or adsorb metals and heavy metal cations, negative ions as nitrates or phosphates and even organic compounds [62, 63]. This characteristic can be also an advantage for soil amendment, or it can be used in wastewater treatment for polishing units [64].

5.4. Conclusion

The effect of torrefaction temperature and residence time over the physical, chemical and thermal properties of torrefied cardboard were evaluated. The influence of chemical treatment over torrefied cardboard was studied. The elemental composition changed with temperature and residence time of torrefaction. The organic matter and moisture decreased with torrefaction temperature and residence time, whereas the ash content increased. The results showed that variation of operating conditions could be used to obtain specific characteristics of biochar according to its end use. Regarding the oxidation kinetics analysis, the apparent E_a decreased with torrefaction temperature and residence time, increasing in the third decomposition stage therefore the formed char was stable. Furthermore, after chemical treatment, the apparent E_a increased. The thermal oxidation kinetics allows predict the behavior and durability of the torrefied cardboard and chemically treated samples. Furthermore, the valorization of torrefied cardboard as CH₄ adsorbent under atmospheric conditions was studied. The adsorption capacity of torrefied cardboard is a function of CH₄ pressure, physical and chemical properties, such as pore volume, elemental and fixed carbon content and initial moisture content. It was observed that adsorption capacity increased for torrefied cardboard with residence time, whereas decreased for chemically treated samples. Freundlich isotherm adjusted properly the experimental CH₄ adsorption capacity of the samples under study. Results show that torrefied cardboard adsorb CH₄ by physisorption. This means that CH₄ can desorb easily from biochar particles without needing of regenerating treatments. For agriculture and environmental applications this is an advantage, because biochar can act as regulator of CH₄ emissions.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the Agricultural Greenhouse Gases Program (AGGP) to perform the research project in the “Institut de Recherche et de Développement en Agroenvironnement (IRDA)”, as well as Campus France for “Eiffel scholarships (812591L)” and Rhône-Alpes Region (CMIRA 2014- Accueil Doc 1400856201) for complementary funding for this research. The first author would like to give special thanks to “Centre National en Électrochimie et en Technologies Environnementales, as well as L. Sanchez Silva and J.L. Valverde from “Universidad de Castilla-La Mancha” for their technological support.

References

- [1] Eurostat Statistics Explained, Municipal waste statistics. (2015).
- [2] United States Environmental Protection Agency, Municipal solid waste generation, recycling, and disposal in the United States. (2014).
- [3] Statistics Canada, Human activity and the environment: waste management in Canada. Minister responsible for Statistics Canada, (2012).
- [4] ISD-318, Internal Services Directive (ISD) 318-7 – Environmental management of waste. Government of Canada, (2014).
- [5] Directive 2008/98/EC, Directive of the European Parliament and of the Council amending Directive 2008/98/EC on waste. COM (2015) 595 final - 2015/0275 (COD), (2015).
- [6] López-González, D., M. Fernandez-Lopez, J.L. Valverde, L. Sanchez-Silva, Gasification of lignocellulosic biomass char obtained from pyrolysis: kinetic and evolved gas analyses. *Energy*, 71 (2014) 456-467.
- [7] Tumuluru, J.S., S. Sokhansanj, J.R. Hess, C.T. Wright, R.D. Boardman, A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications. *Ind Biotechnol*, 7 (2011) 384-401.
- [8] Phan, A.N., C. Ryu, V.N. Sharifi, J. Swithenbank, Characterisation of slow pyrolysis products from segregated wastes for energy production. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 81 (2008) 65-71.
- [9] Acharya, B., I. Sule, A. Dutta, A review on advances of torrefaction technologies for biomass processing. *Biomass Convers. Biorefin.*, 2 (2012) 349-369.
- [10] Basu, P., Chapter 4 - Torrefaction. in: Basu, P. (Ed.) *Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction (Second Edition)*, Academic Press, Boston, (2013), pp. 87-145.
- [11] López-González, D., M. Fernandez-Lopez, J.L. Valverde, L. Sanchez-Silva, Thermogravimetric-mass spectrometric analysis on combustion of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.*, 143 (2013) 562-574.
- [12] Cao, X., W. Harris, Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresour. Technol.*, 101 (2010) 5222-5228.
- [13] Nowicki, P., M. Supłat, J. Przepiórski, R. Pietrzak, NO₂ removal on adsorbents obtained by pyrolysis and physical activation of corrugated cardboard. *Chem. Eng. J.*, 195–196 (2012) 7-14.

- [14] Qian, K., A. Kumar, H. Zhang, D. Bellmer, R. Huhnke, Recent advances in utilization of biochar. *Renew. Sustainable Energy Rev.*, 42 (2015) 1055-1064.
- [15] Nanda, S., A.K. Dalai, F. Berruti, J.A. Kozinski, Biochar as an exceptional bioresource for energy, agronomy, carbon sequestration, activated carbon and specialty materials. *Waste Biomass Valorization*, 7 (2015) 201-235.
- [16] Beesley, L., E. Moreno-Jiménez, J.L. Gomez-Eyles, E. Harris, B. Robinson, T. Sizmur, A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environ. Pollut.*, 159 (2011) 3269-3282.
- [17] Gai, X., H. Wang, J. Liu, et al., Effects of feedstock and pyrolysis temperature on biochar adsorption of ammonium and nitrate. *PloS one*, 9 (2014) e113888.
- [18] Cornelissen, G., D.W. Rutherford, H.P.H. Arp, P. Dörsch, C.N. Kelly, C.E. Rostad, Sorption of pure N₂O to biochars and other organic and inorganic materials under anhydrous conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 47 (2013) 7704-7712.
- [19] Sadasivam, B.Y., K.R. Reddy, Adsorption and transport of methane in biochars derived from waste wood. *Waste Manage. (Oxford)*, 43 (2015) 218-229.
- [20] Azargohar, R., A.K. Dalai, Biochar as a precursor of activated carbon. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 131 (2006) 762-773.
- [21] Unur, E., Functional nanoporous carbons from hydrothermally treated biomass for environmental purification. *Microporous Mesoporous Mater.*, 168 (2013) 92-101.
- [22] Feng, P., B. Jing, P. Pai, G. Ying, X. Feng, S. Run-Cang, Fractional separation and structural features of hemicelluloses from sweet sorghum leaves. *BioResources*, 7 (2012) 4744-4759.
- [23] Syed, R., S. Saggar, K. Tate, B.H.A. Rehm, Assessment of farm soil, biochar, compost and weathered pine mulch to mitigate methane emissions. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 100 (2016) 9365-9379.
- [24] Reddy, K.R., E.N. Yargicoglu, D. Yue, P. Yaghoubi, Enhanced microbial methane oxidation in landfill cover soil amended with biochar. *J Geotech Geoenviron*, 140 (2014) 04014047.
- [25] Sethia, G., A. Sayari, Comprehensive study of ultra-microporous nitrogen-doped activated carbon for CO₂ capture. *Carbon*, 93 (2015) 68-80.
- [26] Sing, K.S.W., D.H. Everett, R.A.W. Haul, et al., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Appl. Chem.*, 57 (1985) 603-619.

- [27] Ghorbel, L., T. Rouissi, S.K. Brar, D. López-González, A.A. Ramirez, S. Godbout, Value-added performance of processed cardboard and farm breeding compost by pyrolysis. *Waste Manage. (Oxford)*, 38 (2015) 164-173.
- [28] Vyazovkin, S., A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochim. Acta*, 520 (2011) 1-19.
- [29] Alvarenga, L.M., T.P. Xavier, M.A.S. Barrozo, M.S. Bachelos, T.S. Lira, Analysis of reaction kinetics of carton packaging pyrolysis. *Procedia Eng.*, 42 (2012) 113-122.
- [30] Coats, A.W., J.P. Redfern, Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*, 201 (1964) 68-69.
- [31] Carrasco, F., The evaluation of kinetic parameters from thermogravimetric data: comparison between established methods and the general analytical equation. *Thermochim. Acta*, 213 (1993) 115-134.
- [32] López-González, D., M. Fernandez-Lopez, J.L. Valverde, L. Sanchez-Silva, Kinetic analysis and thermal characterization of the microalgae combustion process by thermal analysis coupled to mass spectrometry. *Applied Energy*, 114 (2014) 227-237.
- [33] White, J.E., W.J. Catallo, B.L. Legendre, Biomass pyrolysis kinetics: a comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 91 (2011) 1-33.
- [34] Foo, K.Y., B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.*, 156 (2010) 2-10.
- [35] Méndez, A., J.M. Fidalgo, F. Guerrero, G. Gascó, Characterization and pyrolysis behaviour of different paper mill waste materials. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 86 (2009) 66-73.
- [36] Yoshida, M., Y. Liu, S. Uchida, et al., Effects of cellulose crystallinity, hemicellulose, and lignin on the enzymatic hydrolysis of miscanthus sinensis to monosaccharides. *Biosci Biotechnol Biochem*, 72 (2008) 805-810.
- [37] Keiluweit, M., P.S. Nico, M.G. Johnson, M. Kleber, Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environ. Sci. Technol.*, 44 (2010) 1247-1253.
- [38] Meng, J., L. Wang, X. Liu, J. Wu, P.C. Brookes, J. Xu, Physicochemical properties of biochar produced from aerobically composted swine manure and its potential use as an environmental amendment. *Bioresour. Technol.*, 142 (2013) 641-646.
- [39] Ang, L., L. Hui-Li, W. Hua, et al., Effects of temperature and heating rate on the characteristics of molded bio-char. *BioResources*, 11 (2016) 3259-3274.

- [40] Gordobil, O., R. Moriana, L. Zhang, J. Labidi, O. Sevastyanova, Assessment of technical lignins for uses in biofuels and biomaterials: Structure-related properties, proximate analysis and chemical modification. *Industrial Crops and Products*, 83 (2016) 155-165.
- [41] Silva Filho, E.C., L.S. Santos Júnior, M.M.F. Silva, M.G. Fonseca, S.A.A. Santana, C. Airoidi, Surface cellulose modification with 2-aminomethylpyridine for copper, cobalt, nickel and zinc removal from aqueous solution. *Materials Research*, 16 (2013) 79-84.
- [42] Oh, S.Y., D.I. Yoo, Y. Shin, G. Seo, FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide. *Carbohydr. Res.*, 340 (2005) 417-428.
- [43] Zhou, C., W. Yang, W. Blasiak, Characteristics of waste printing paper and cardboard in a reactor pyrolyzed by preheated agents. *Fuel Process. Technol.*, 116 (2013) 63-71.
- [44] López-González, D., M. Fernandez-Lopez, J.L. Valverde, L. Sanchez-Silva, Pyrolysis of three different types of microalgae: kinetic and evolved gas analysis. *Energy*, 73 (2014) 33-43.
- [45] Huang, Y., X. Yin, C. Wu, et al., Effects of metal catalysts on CO₂ gasification reactivity of biomass char. *Biotechnol. Adv.*, 27 (2009) 568-572.
- [46] Jin, H., S. Capareda, Z. Chang, J. Gao, Y. Xu, J. Zhang, Biochar pyrolytically produced from municipal solid wastes for aqueous As(V) removal: Adsorption property and its improvement with KOH activation. *Bioresour. Technol.*, 169 (2014) 622-629.
- [47] Broström, M., A. Nordin, L. Pommer, C. Branca, C. Di Blasi, Influence of torrefaction on the devolatilization and oxidation kinetics of wood. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 96 (2012) 100-109.
- [48] Teghammar, A., J. Yngvesson, M. Lundin, M.J. Taherzadeh, I.S. Horváth, Pretreatment of paper tube residuals for improved biogas production. *Bioresour. Technol.*, 101 (2010) 1206-1212.
- [49] David, C., S. Salvador, J.L. Dirion, M. Quintard, Determination of a reaction scheme for cardboard thermal degradation using thermal gravimetric analysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 67 (2003) 307-323.
- [50] McKinnon, M.B., S.I. Stoliarov, A. Witkowski, Development of a pyrolysis model for corrugated cardboard. *Combust. Flame*, 160 (2013) 2595-2607.
- [51] Bastos-Neto, M., D.V. Canabrava, A.E.B. Torres, et al., Effects of textural and surface characteristics of microporous activated carbons on the methane adsorption capacity at high pressures. *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007) 5721-5725.
- [52] Sadasivam, B.Y., K.R. Reddy, Adsorption and transport of methane in landfill cover soil amended with waste-wood biochars. *J. Environ. Manage.*, 158 (2015) 11-23.

- [53] Zhou, L., Y. Sun, Y. Zhou, Enhancement of the methane storage on activated carbon by preadsorbed water. *AIChE J.*, 48 (2002) 2412-2416.
- [54] Yu, S., Z. Yan-ming, L. Wu, Macromolecule simulation and CH₄ adsorption mechanism of coal vitrinite. *Appl. Surf. Sci.*, 396 (2017) 291-302.
- [55] Hao, S., J. Wen, X. Yu, W. Chu, Effect of the surface oxygen groups on methane adsorption on coals. *Appl. Surf. Sci.*, 264 (2013) 433-442.
- [56] Halsey, G., Physical adsorption on non-uniform surfaces. *J. Chem. Phys.*, 16 (1948) 931-937.
- [57] Liu, S., Cooperative adsorption on solid surfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, 450 (2015) 224-238.
- [58] Yaghoubi, P., K.R. Reddy, Characteristics of biochar-amended soil cover for landfill gas mitigation. *Pan-Am CGS, Geotechnical Conference*, (2011).
- [59] Álvarez-Gutiérrez, N., S. García, M.V. Gil, F. Rubiera, C. Pevida, Dynamic performance of biomass-based carbons for CO₂/CH₄ separation. Approximation to a pressure swing adsorption process for biogas upgrading. *Energy Fuels*, 30 (2016) 5005-5015.
- [60] Godbout, S., V.R. Phillips, R. W. Sneath, Passive flux samplers to measure nitrous oxide and methane emissions from agricultural sources, Part 1: adsorbent selection. *Biosyst Eng*, 94 (2006) 587-596.
- [61] Houweling, S., T. Kaminski, F. Dentener, J. Lelieveld, M. Heimann, Inverse modeling of methane sources and sinks using the adjoint of a global transport model. *J Geophys Res Atmos D*, 104 (1999) 26137-26160.
- [62] Mitchell, P.J., T.S.L. Dalley, R.J. Helleur, Preliminary laboratory production and characterization of biochars from lignocellulosic municipal waste. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 99 (2013) 71-78.
- [63] Pariatamby, A., W.Y. Cheah, R. Shrizal, N. Thamlarson, B.T. Lim, J. Barasarathi, Enhancement of landfill methane oxidation using different types of organic wastes. *Environ Earth Sci*, 73 (2015) 2489-2496.
- [64] Mohan, D., A. Sarswat, Y.S. Ok, C.U. Pittman Jr, Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – A critical review. *Bioresour. Technol.*, 160 (2014) 191-202.

Chapitre 6. Adsorption of CH₄ and N₂O using ZIF-8 at atmospheric conditions

Résumé

Le ZIF-8 a été proposé comme adsorbant du méthane (CH₄) et de l'oxyde nitreux (N₂O) sous conditions atmosphériques. Le CH₄ et le N₂O sont deux de principaux gaz à effet de serre (GES) émis par des activités humaines. Par exemple, le secteur agricole est une source important de ces GES à cause de l'utilisation d'engrais synthétiques et de l'élevage intensif. Actuellement, il n'existe pas des procédés économiques pour capturer les GES émis dans le secteur agricole. Il est donc nécessaire de développer de nouveaux procédés pour enlever le CH₄ et le N₂O de l'air pollué sous conditions ambiantes, tels que les méthodes de sorption. Cependant, il y a un manque d'information sur l'adsorption de CH₄ et de N₂O à ces conditions. Le but de la présente étude a été d'analyser l'adsorption de CH₄ et de N₂O à des faibles pressions en utilisant un « *Zeolitic imidazolate framework* » (ZIF-8) comme adsorbant. Le ZIF-8 a été préparé par synthèse solvothermale et caractérisé physiquement et chimiquement. Ses propriétés ont été corrélées avec sa capacité d'adsorption de CH₄ et N₂O sous conditions atmosphériques. Sous les conditions de faibles pressions partielles, l'isotherme d'adsorption de Freundlich s'ajuste correctement aux données expérimentales.

Abstract

ZIF-8 is proposed as adsorbent of methane (CH_4) and nitrous oxide (N_2O) under atmospheric conditions. CH_4 and N_2O are two of the main greenhouse gases (GHG) emitted by human activities. For example, the agriculture sector is an important source of these GHG because of the use of synthetic fertilizers and the intensive animal production. Additionally, it is not economically feasible to apply processes based on gas pressurization to capture these gases in the agriculture sector. It is necessary to develop new processes to remove CH_4 and N_2O from polluted air under atmospheric conditions, such as sorption methods. However, there is a lack of information about CH_4 and N_2O adsorption under these conditions. The purpose of the present study was to analyse the adsorption of CH_4 and N_2O at low pressures using a metal organic framework (ZIF-8) as adsorbent. ZIF-8 was prepared by solvothermal synthesis and it was physically and chemically characterized to correlate its properties with CH_4 and N_2O adsorption capacity. Adsorption capacity of CH_4 and N_2O under atmospheric conditions was calculated. At low gas pressure, Freundlich isotherm model fitted the experimental data.

Keywords

CH_4 adsorption, N_2O adsorption, isotherm, adsorption modeling, MOF, atmospheric conditions.

6.1. Introduction

The emissions of greenhouse gases (GHG) associated with human activities contribute to global warming. As mentioned in “Chapitre 1”, methane (CH₄) and nitrous oxide (N₂O) are two of the most emitted gases in agriculture under ambient conditions of pressure and temperature [1-4]. CH₄ has an atmospheric time life of 12.4 years and a global warming potential (GWP) 28 higher than CO₂ (GHG of reference), while N₂O has an atmospheric time life of 121 years and GWP 265 higher than CO₂ [5]. The capture of CH₄ and N₂O at low concentrations is a challenge. CH₄ is a non-polar gas and low water soluble making difficult their capture to control and measure their emissions. N₂O is a slightly polar molecule, and the low concentration of agriculture sources makes difficult its capture.

Several technologies have been developed to purify and remove gases, such as cryogenic liquefaction, absorption, membrane separation and adsorption [6]. Adsorption has been thoroughly used because of its high selectivity, high energy efficiency, ease control and low capital investment costs [7]. Adsorption is the adhesion of an adsorbate (gas: CH₄ or N₂O) onto the surface of adsorbent material (solid: ZIF-8). Adsorption can be based on weak interactions (Van der Waals) between adsorbate and adsorbent, known as physisorption; or strong interactions (chemical bonds), known as chemisorption [8, 9]. Adsorption depends on textural properties (surface area, pore size and pore volume) and chemical nature, gas affinity and regeneration capacity of the adsorbents. The composition and concentration of gases influence the adsorption capacity [8, 9]. According to the properties of adsorbents the most common materials used to capture GHG are zeolites, carbon materials, metal organic frameworks (MOF) and porous organic polymers (POP) [9-11].

MOFs have been recently proposed for gas storage because they can stock high amounts of gas thanks to their high surface area, flexible structure, wide pore distribution (micro- and mesopores), and regular structure. MOFs structure is based on metallic center as connectors and organic ligands. Its functionality can be modified easily by modification of organic ligands [10, 12]. Zeolitic Imiazolate Frameworks (ZIFs) are a subclass of MOFs consisting of a tetrahedral transition metal (M = Zn, Co or Cu) which are coordinated by N of imidazole (ImI). On ZIFs, the coordination between M-ImI-M formed an angle of 145°, the

same than Si-O-Si angle in zeolites. This similarity to zeolitic structures confers to ZIFs chemical and thermal stability higher than other MOFs [13-16]. ZIFs have characteristics of both MOFs and zeolites, and they can be used as adsorbents, heterogeneous catalyst or supports, sensors, electronic devices and drug deliveries [10, 14].

In this work, ZIF-8 is proposed as adsorbent of methane (CH_4) and nitrous oxide (N_2O) under atmospheric conditions. It is constituted by Zn as metal and 2-methylimidazole as the organic ligands. ZIF-8 presents high surface area and micropore volume, and is chemically and thermally stable [16-18]. ZIF-8 has been tested in gas separation of CH_4 , CO_2 , CO , N_2 or H_2 [14, 19] and gas adsorption of pure gases (CH_4 , CO_2 , N_2 or CO) at 100 kPa and 273-348 K [20, 21]. To our knowledge, there is not any report about the adsorption of N_2O on ZIF-8. The finality of this work is study the potential of ZIF-8 as adsorbent under atmospheric conditions in order to be used as adsorbents of emissions issued from human activities.

The aim of this study was to analyze the CH_4 and N_2O uptake under atmospheric conditions of pressure and temperature. CH_4 and N_2O partial pressure were lower than 400 Pa and 100 Pa, respectively. The adsorption capacity of ZIF-8 to adsorb CH_4 and N_2O was experimentally obtained and isothermally modeled, in order to determine the potential of ZIF-8 to be used in processes of CH_4 and N_2O adsorption under typical emission conditions of both gases, e.g. in agriculture (low gas partial pressure and atmospheric conditions).

6.2. Experimental

6.2.1. Synthesis of ZIF-8

For ZIF-8 synthesis, zinc nitrate hexahydrate (0.66 g of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98% Alfa Aesar) was dissolved by stirring in 28 ml of methanol (MeOH, 99% Alfa Aesar). 2-methylimidazole (1.20 g of 2-mIm, 97% Alfa Aesar) was dissolved by stirring in 28 ml of methanol. After 5 min, both solutions were mixed and stirred for 1h (at stirring rate of 640 rpm) and aging without stirring for 1 h at room temperature ($25 \pm 5^\circ\text{C}$). For solvothermal synthesis, the precursor solution was transferred in an autoclave and heated at 150°C for 5

h. ZIF-8 crystals were washed with MeOH and collected by centrifugation (4500 rpm for 20 min). The crystals were dried at 80 °C over-night.

6.2.2. Characterization

ZIF-8 was physical and chemical characterized determining its crystallinity, specific surface area, pore volume, chemical composition and thermal stability. The crystallinity was determined using X-ray Diffractometer (Panalytical X'Pert Pro, Netherlands) with Cu K α radiation ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) for 2θ values ranged between 4° and 80°. The surface area and pore volume were determined by N₂ adsorption at -196 °C using a Tristar apparatus (Micromeritics, Germany). ZIF-8 sample (63.2 mg) was outgassed at 120 °C under vacuum ($5 \cdot 10^{-3}$ Torr) overnight prior to analysis. The micropore volume was determined using *t*-plot method and the total specific surface area was determined by *the multipoint BET* method [22], taking the data in the $0.01 < P/P_0 < 0.15$ range.

The composition of ZIF-8 was quantified by ICP-OES Activa (Horiba Jobin-Yvon, Palaiseau, France) and CHN (2400 CHNS/O Series II System, PerkinElmer, USA). The thermal stability of ZIF-8 was evaluated in a thermo-gravimetric balance (TGA) (Mettler Toledo-TGA-DSC; France). The sample was placed in an opened alumina crucible and heated from room temperature to 800 °C at a heating rate of 10 °C/min. The total flow rate was 30 Nml/min for inert atmosphere (99,9% v/v N₂) and synthetic air atmosphere (20% v/v O₂ and 80% v/v N₂). To stabilize the system, prior the experiments the temperature was hold at 25 °C for 5 min.

6.2.3. Gas adsorption

CH₄ and N₂O breakthrough curves were performed using a gas cell (2 m length and heated at 120 °C) coupled to a FT-IR spectrometer (Nicolet iS50; Thermo Scientific; USA) equipped with a DTGS detector and a KBr beam splitter using a resolution of 2 cm⁻¹ and 15 scans. To determine the adsorption capacity of CH₄ (CH₄/He 0.8% v/v, Air Liquid) and N₂O (N₂O /He 0.8% v/v, Air Liquid), the next procedure was followed. 200 mg of ZIF-8 were placed into a fixed-bed reactor located into a tubular furnace equipped with Eurotherm controller. Pretreatment, adsorption and Temperature Programmed Desorption

(TPD) were performed in a single run for each material. The pretreatment consisted in heating the sample using He (99.99%, Air Liquide) as carrier gas at a flow rate of 100 mL·min⁻¹ and a heating rate of 2 °C·min⁻¹ from room temperature to 300 °C (3 h dwell). Afterwards, the sample was cooled under He to 30 °C.

The outlet gas concentration was quantified using TQ Analyst method (OMNIC software; USA). The breakthrough curves of CH₄, N₂O and a mixture of both were performed to evaluate the ZIF-8 adsorption capacity and the gas interactions. The adsorption capacity of sample (mmol of gas/g of adsorbent) was calculated integrating the area above the breakthrough curves and considering the flow rate and mass of sorbent. Blank run was performed under identical test conditions with an empty reactor in order to consider the dead volume and correct the adsorption capacity values of ZIF-8. The breakthrough curve experiments were performed under total flow rate of 150 mL·min⁻¹ (mass flow controllers “Brooks 5850S”), and at 30 ± 1 °C.

6.2.4. Modeling of adsorption isotherms

The CH₄ adsorption was modeled using the classical adsorption isotherm of Freundlich (equation (6.1.)) [8, 23].

$$Q_e = K_F \cdot P^{1/n} \quad (6.1.)$$

where Q_e is gas adsorption capacity in the adsorbent at equilibrium (mmol/g); P is the gas equilibrium pressure (kPa); K_F is Freundlich isotherm constant, which refers to the ratio of adsorbed gas with respect to the gas present in the total flow rate ((mmol/g)·kPa^{1/n}); and n represented the adsorption intensity (dimensionless).

The experimental data were fitted to the above mentioned isotherms by non-linear regression based on the Marquardt-Levenberg algorithm [24], which minimizes the sum of the squared differences between the observed (exp) and the calculated (th) adsorption capacities (equation (6.3.)) as follows:

$$SSQ = \sum_{j=1}^m (q_{th} - q_{exp})_j^2 \quad (6.2.)$$

where j is the specific experimental data; m is the total number of experiments; and q_{th} and q_{exp} denote the theoretical and experimental CH₄ adsorption capacity.

A VBA-Excel application was developed to solve this model and perform a statistical analysis of model and its parameters [25]. The F-test was used to determine the statistical meaningful of the model comparing the fit to the data set. The procedure was based on the comparison between the tabulated F value (F-test) and F_c which is defined by the following equation [25-27]:

$$F_c = \frac{\sum_{i=1}^m \left\{ \frac{q_{th}^2}{p} \right\}_i}{\sum_{i=1}^m \left\{ \frac{(q_{exp} - q_{th})^2}{m-p} \right\}_i} \quad (6.3.)$$

where p is the number of parameters in the model. If F_c is larger than $F(p, m-p, 1-\alpha)$ (assuming a value of $\alpha = 0.05$, 95% confidence level), the regression is considered to be meaningful. However, a complementary test, named t-test, was used to determine the meaningful of model parameters. The t-test is a statistical hypothesis test in which the test statistic follows a Student's distribution and allows verifying if the estimate of the parameter β_i (b_{fi}) differs from a reference value (generally zero). Thus, a parameter is meaningful each time that the following inequality occurs:

$$t_{ci} = \frac{|b_{fi}|}{\sqrt{[V(b_f)]_{ii}}} > t\left(m-p, 1 - \left(\frac{\alpha}{2}\right)\right) \quad (6.4.)$$

where $[V(b_f)]_{ii}$ represents the diagonal i_{th} term of the covariance matrix. Finally, the confidence interval of the parameter β_i is defined by:

$$b_{fi} - t\left(m-p, 1 - \left(\frac{\alpha}{2}\right)\right) \sqrt{[V(b_f)]_{ii}} \leq \beta_i \leq b_{fi} + t\left(m-p, 1 - \left(\frac{\alpha}{2}\right)\right) \sqrt{[V(b_f)]_{ii}} \quad (6.5)$$

6.3. Results and discussions

6.3.1. Characterization

Figure 6.1 (a) shows the X-Ray diffractogram of synthesized ZIF-8 and the characteristic peaks of ZIF-8 pattern reported in literature [15, 16, 18]. The textural properties of ZIF-8 were calculated from N₂ adsorption isotherm at -196 °C (Figure 6.1). Figure 6.1 (b) corresponded with Type I isotherm, which is typical of microporous solids. ZIF-8 presented a surface area of 1450 m²/g, a total pore volume of 0.70 cm³/g and a micropore volume of 0.63 cm³/g, similar to those observed by Shi et al. [17]. The morphology of ZIF-8 crystallites was observed by SEM images (Fig. 2). The ZIF-8 crystals presented hexagonal shape and their size was 200 ± 30 nm, as observed by Venna et al. [18].

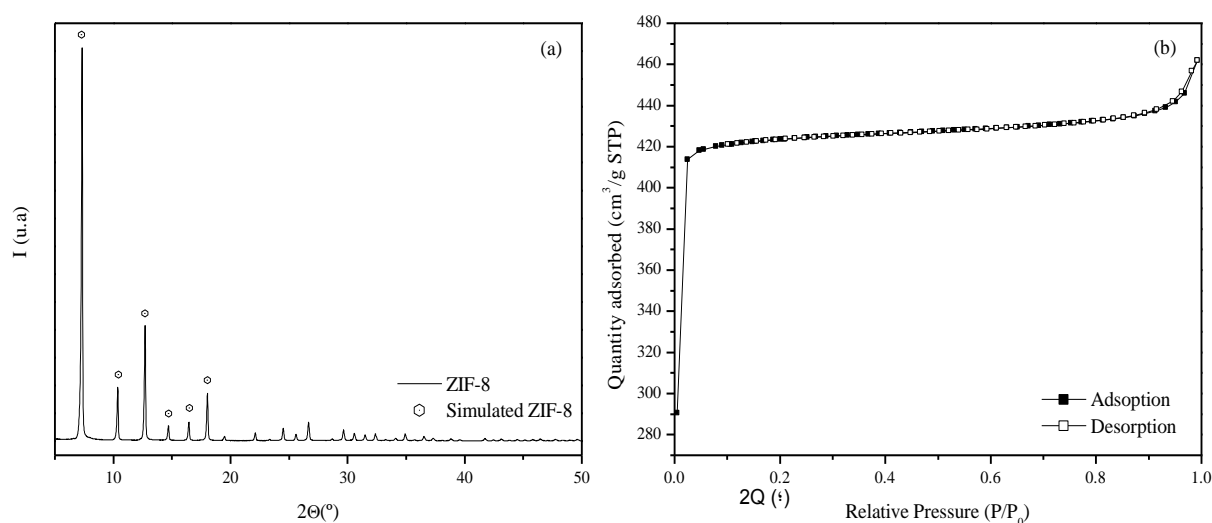


Figure 6.1. (a) XRD pattern of ZIF-8. (b) Adsorption isotherm of N₂ at -196 °C.

The Zn content was 14.20 wt%. The CHN analysis shows that ZIF-8 crystals had 42.1 wt% of C, 4.4 wt% of H and 24.6 wt% of N, which was close to the theoretical CHN content (C 42.2 wt%, H 4.4 wt%, N 29.9 wt%). Thermogravimetric analysis of ZIF-8 was used to determine thermal stability and weight loss at 800 °C (Figure 6.3). Under N₂ atmosphere, the total weight loss was 50% at 800 °C. The weight loss at 520 °C was 5 wt%, indicating high thermal stability of ZIF-8. The total weight loss under air atmosphere was 82 wt% at

800 °C. A gradual weight loss (17 wt%) was observed between 25 and 400 °C. The maximum weight loss of ZIF-8 took place between 400 and 500 °C, which corresponded with the framework collapse. TGA residue under air atmosphere was 18 wt%, ascribing to ZnO formation [13, 15, 28]. It was in concordance with Zn content measured by ICP-OES (Zn = 14.1 wt%). The results showed that ZIF-8 presented lower stability in air atmosphere than in N₂ atmosphere because of the organic framework structure was sensitive to oxygen [17, 28, 29].

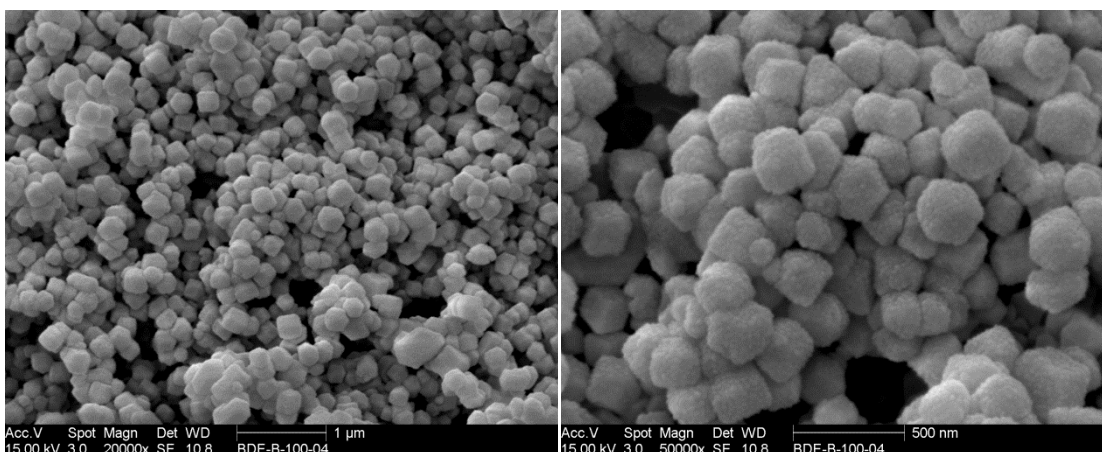


Figure 6.2. SEM images of ZIF-8.

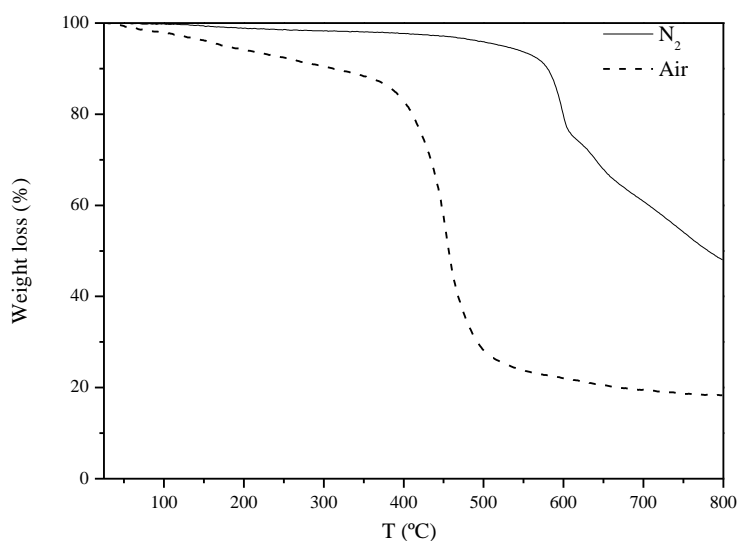


Figure 6.3. Weight loss of ZIF-8 under N₂ and air atmosphere.

6.3.2. Gas adsorption

CH₄ and N₂O adsorption isotherms on ZIF-8 are presented in Figure 6.4 (a) and (b) respectively. The gas adsorption capacity was obtained from breakthrough curves at 30 °C and atmospheric pressure, while the evaluated partial pressure was lower than 400 Pa for CH₄ and lower than 100 Pa for N₂O. CH₄ and N₂O adsorption capacity increase with gas partial pressure. The highest adsorption capacities observed were 0.110 mmol of CH₄/g ZIF-8 at 400 Pa of CH₄ and 0.031 mmol of N₂O /g ZIF-8 at 100 Pa of N₂O.

The equilibrium data of CH₄ and N₂O adsorption for ZIF-8 were fitted to the Freundlich isotherm model (equation (6.1)), represented by the solid line in Figure 6.4. Freundlich parameters (K_F and $1/n$) obtained by non-linear regression, for CH₄ and N₂O are presented in Table 6.1. The Freundlich constant, K_F , was higher for CH₄ (0.285 mmol/g kPa^{1/n}) than for N₂O (0.198 mmol/g kPa^{1/n}). This indicates that the mass of CH₄ adsorbed from the total flow rate ((mmol/g)·kPa^{1/n}) was higher than N₂O. Otherwise, $1/n$ was higher than 1 for CH₄ adsorption, indicating that it occurred cooperative adsorption [30]. For N₂O, $1/n$ ($0 < 1/n < 1$) indicates that for this gas occurred an heterogenic adsorption [23]. Freundlich isotherm is an empirical model thoroughly used to predict the heterogeneous adsorption and multilayer adsorption. However, for very low pressures and for gases which are adsorbed weakly, $1/n = 1$ was attending, which corresponds with homogeneous adsorption predicted by Henry's Law [31]. The heterogeneity of the surface, the pore size distribution and the influence of molecular interactions can explain the success of the empirical Freundlich isotherm [32].

Furthermore, a statistical procedure was used to validate the model and parameter significances by applying the *F-test* and the *t-test* at 95% confidence level. It was observed that F_c value (defined by equation (6.3)) was higher than corresponding tabulated F value, thus the model is valid to represent the adsorption equilibrium data. Similarly, the *t-test* for evaluating the statistical meaningful of the corresponding parameters was performed confirming that both model and parameters present complete statistical meaningful. This indicates that Freundlich isotherm was suitable for describing the CH₄ and N₂O adsorption on ZIF-8 at low pressures (Figure 6.4 and Table 6.1).

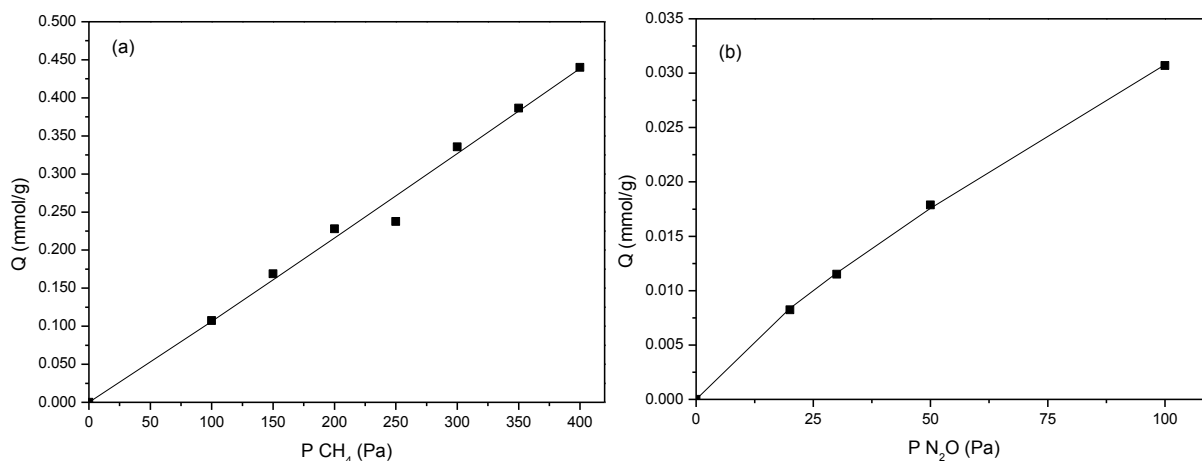


Figure 6.4. Adsorption isotherm at 30 °C and total pressure of 101.3 kPa on ZIF-8 (a) CH₄; (b) N₂O. The icon represents the experimental data and the solid line corresponded to the Freundlich isotherm model.

Table 6.1. Estimated parameters of the Freundlich isotherm at 30 °C for CH₄ and N₂O adsorption.

		T _c	t-test	F _c	F-test
CH ₄					
K_F	(mmol/g)·kPa ^{1/n}	0.285	17.70	2.45	2602.88
$1/n$	-	1.066	22.79	2.45	
N ₂ O					
K_F	(mmol/g)·kPa ^{1/n}	0.198	33.39	3.18	16206.81
$1/n$	-	0.808	72.43	3.18	

6.3.3. Breakthrough curves

The experimental breakthrough curves were performed for CH₄ and N₂O in order to evaluate the adsorption capacity of ZIF-8 (Figure 6.5). The breakthrough curves of a mixture of both CH₄ (100 Pa) and N₂O (60 Pa) was also evaluated in order to determine the influence of each gas over their adsorption capacity (Figure 6.5 (a)). In Figure 6.5 (a)), it was observed that N₂O curve breaks before than CH₄, indicating that N₂O was weakly

adsorbed. A non competitive adsorption between CH₄ and N₂O is predicted because the “roll-up effect” was not observed [33]. N₂O get the saturation at 350s and methane at 450s, although both gases were not completely separated by ZIF-8 at the experimental conditions and selectivity could not be evaluated. The breakthrough curve for each single gas (CH₄ and N₂O) was compared with those obtained for the mixture (Figure 6.5(b) and (c)). CH₄ in mixture breaks before than in single gas adsorption (Figure 5 (b)), in a mixture of gases, CH₄ breakthrough curve was influenced by N₂O. However, N₂O was not affected too much by methane presence in the mixture (Figure 6.5 (c)). According Bux and Hertäg et al. [21, 34], in a mixture of gases the diffusion coefficient of the faster gas compound is slowdown, while the gas with the lower diffusion coefficient is speedup.

Otherwise, adsorption capacity at low pressure is dominated by electrostatics interactions between guest and host. ZIF-8 has molecular sieve properties and presents two pore sizes (3.4 and 11.6 Å) [18]. The molecular size of N₂O (2.32 Å) is smaller than CH₄ (3.99 Å). Thus, N₂O could go through the small pores, while CH₄ could be trapped and go through in the small pores of ZIF-8 because its flexible structure [34]. In ZIFs the preferential adsorption sites are located near the organic linker [35]. However, in the mixture of both gases, CH₄ could be attracted by N₂O, reducing the interactions between gas molecules and adsorbent and making CH₄ through quickly by the pores of ZIF-8. This effect was also observed for CH₄ in presence of H₂ [34].

The theoretical and experimental models presented in “Chapitre 3” for the breakthrough curves were used to simulate the dynamic adsorption of CH₄ and N₂O by ZIF-8 in a fixed-bed column. Mathematical models that describe the CH₄ and N₂O diffusion based on Fick’s Law developed for experimental conditions were used to fit to our experimental data. The Clark model has been used to describe column adsorption obeying the Freundlich isotherm while Yoon-Nelson model or Bohart-Adams model could be applicable without isotherm information [36]. For our study, the tested models did not fitted to experimental data. The reason could be that these models have been developed to predict dynamic adsorption under operating conditions very different of those tested by this experiment (specially high operating pressure and high concentration of gases). It is recommended to develop new

mathematical models adapted to operating conditions similar to ambient pressure and temperature.

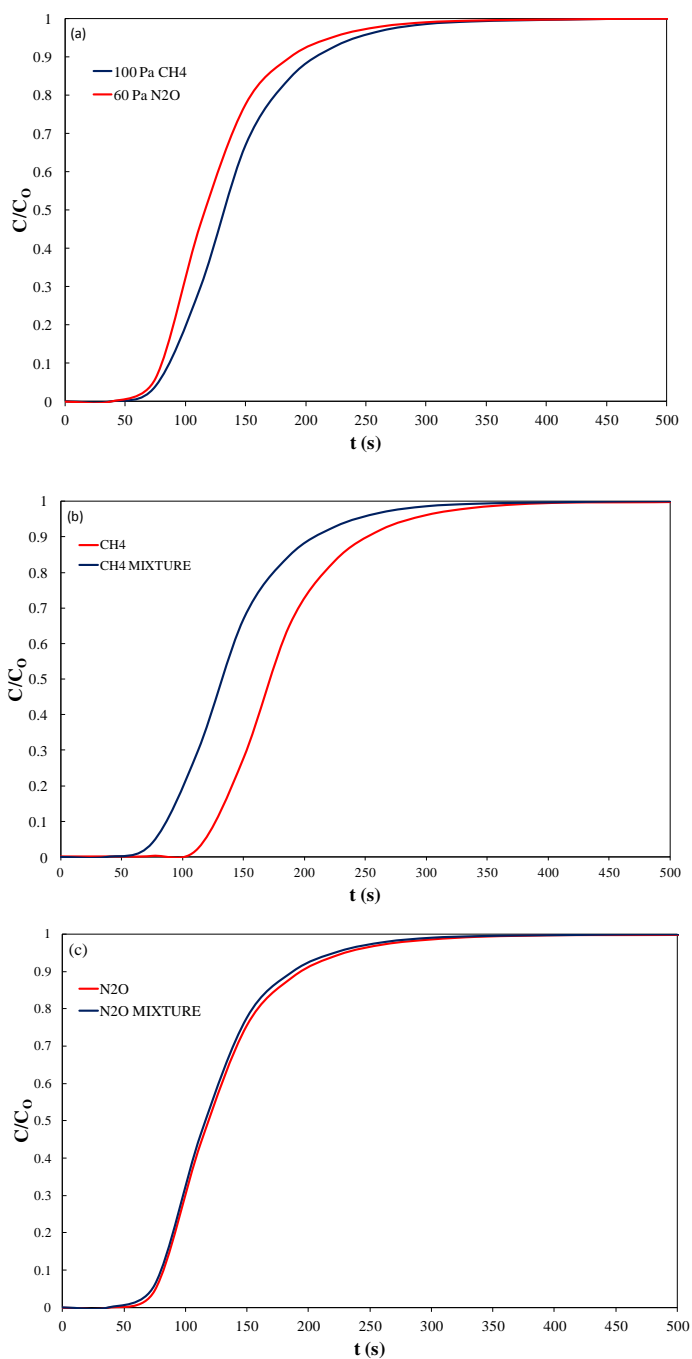


Figure 6.5. Breakthrough curves at 30 °C and total pressure of 101.3 kPa on ZIF-8. (a) mixture of 100 Pa CH_4 and 60 Pa N_2O ; (b) comparison 100 Pa CH_4 and 100 Pa CH_4 in mixture (CH_4 - N_2O); (c) comparison 60 Pa N_2O and 60 Pa N_2O in mixture.

6.4. Conclusion

ZIF-8 synthesized was physical, chemical and thermally characterized showing high surface area, chemical and thermal stability. CH₄ and N₂O adsorption capacity of ZIF-8 was evaluated. Freundlich isotherm fits the adsorption capacity of CH₄ and N₂O obtained experimentally on ZIF-8 at low partial pressures values, lower than 400 Pa for CH₄ and 100 Pa for N₂O. The adsorption of a mixture of both CH₄ and N₂O was evaluated and it was determined that CH₄ breakthrough curve was influenced by N₂O presence in the mixture.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the grant awarded by the Agricultural Greenhouse Gases Program (AGGP) to perform the research project in the “Institut de Recherche et de Développement en Agroenvironnement (IRDA)”, as well as that awarded by the Rhône-Alpes Region (CMIRA 2013 and 2014 – Accueil Doc 1400856201) and Campus France (Eiffel scholarships - 812591L) for complementary funding for this research. The “Centre National en Électrochimie et en Technologies Environnementales (CNETE)” and the “Universidad de Castilla-La Mancha” are also acknowledged for their support.

References

- [1] Philippe, F.X., B. Nicks, Review on greenhouse gas emissions from pig houses: production of carbon dioxide, methane and nitrous oxide by animals and manure. *Agric Ecosyst Environ*, 199 (2015) 10-25.
- [2] Smith, P., M. Bustamante, H. Ahammad, et al., Agriculture, Forestry and Other Land Use (AFOLU). in: Edenhofer, O., R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, et al. (Eds.) *Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the fifth assessment report*, Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge, United Kingdom and New York, USA., (2014).
- [3] Groenestein, C.M., Environmental aspects of improving sow welfare with group housing and straw bedding. Institute of Agricultural and Environmental Engineering, Institute of Agrotechnology & Food Innovations, Animal Sciences Group, Dissertation, Wageningen University, Netherlands., (2006).
- [4] Philippe, F.X., M. Laitat, B. Nicks, J.F. Cabaraux, Ammonia and greenhouse gas emissions during the fattening of pigs kept on two types of straw floor. *Agric Ecosyst Environ*, 150 (2012) 45-53.
- [5] Myhre, G., D. Shindell, F.-M. Bréon, et al., Anthropogenic and natural radiative forcing. in: Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, et al. (Eds.) *Climate Change 2013: The physical science basis. Contribution of Working Group I to the fifth assessment report*, Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, (2013), pp. 659–740.
- [6] Kerry, F.G., Noncryogenic separations. *Industrial gas handbook*, CRC Press(2007).
- [7] Kerry, F.G., Front-end purification systems. *Industrial gas handbook*, CRC Press(2007).
- [8] Ruthven, D.M., Principles of adsorption and adsorption processes. Wiley, New York, (1984).
- [9] Rouquerol, F., J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin, Adsorption by powders, porous solids: principles, methodology, applications. in: Maurin, G., F. Rouquerol, J. Rouquerol, et al. (Eds.) *Adsorption by powders and porous solids (Second Edition)*, Academic Press, Oxford, (2014).
- [10] Makal, T.A., J.-R. Li, W. Lu, H.-C. Zhou, Methane storage in advanced porous materials. *Chem. Soc. Rev.*, 41 (2012) 7761-7779.
- [11] Mason, J.A., M. Veenstra, J.R. Long, Evaluating metal-organic frameworks for natural gas storage. *Chem Sci*, 5 (2014) 32-51.

- [12] Horike, S., S. Kitagawa, Design of porous coordination polymers / Metal organic frameworks: past, present and future. in: Farrusseng, D. (Ed.) Metal-organic frameworks: applications from catalysis to gas storage, Wiley-VCH (2011), pp. 1-21.
- [13] Huang, X.-C., Y.-Y. Lin, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, Ligand-directed strategy for zeolite-type metal organic frameworks: Zinc(II) imidazolates with unusual zeolitic topologies. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45 (2006) 1557-1559.
- [14] Chen, B., Z. Yang, Y. Zhu, Y. Xia, Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications. *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 16811-16831.
- [15] Zhang, H., D. Liu, Y. Yao, B. Zhang, Y.S. Lin, Stability of ZIF-8 membranes and crystalline powders in water at room temperature. *J. Mater. Sci.*, 485 (2015) 103-111.
- [16] Park, K.S., Z. Ni, A.P. Côté, et al., Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 103 (2006) 10186-10191.
- [17] Shi, Q., Z. Chen, Z. Song, J. Li, J. Dong, Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 by steam-assisted conversion and an investigation of their tribological behaviors. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50 (2011) 672-675.
- [18] Venna, S.R., J.B. Jasinski, M.A. Carreon, Structural evolution of zeolitic imidazolate framework-8. *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (2010) 18030-18033.
- [19] Aceituno Melgar, V.M., J. Kim, M.R. Othman, Zeolitic imidazolate framework membranes for gas separation: A review of synthesis methods and gas separation performance. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28 (2015) 1-15.
- [20] Huang, H., W. Zhang, D. Liu, B. Liu, G. Chen, C. Zhong, Effect of temperature on gas adsorption and separation in ZIF-8: A combined experimental and molecular simulation study. *Chem. Eng. Sci.*, 66 (2011) 6297-6305.
- [21] Bux, H., C. Chmelik, J.M.v. Baten, R. Krishna, J. Caro, Novel MOF-membrane for molecular sieving predicted by IR-diffusion studies and molecular modeling. *Adv. Mater.*, 22 (2010) 4741-4743.
- [22] Sing, K.S.W., D.H. Everett, R.A.W. Haul, et al., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Appl. Chem.*, 57 (1985) 603-619.
- [23] Brouers, F., O. Sotolongo, F. Marquez, J.P. Pirard, Microporous and heterogeneous surface adsorption isotherms arising from Levy distributions. *Physica A*, 349 (2005) 271-282.
- [24] Marquardt, D.W., An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, 11 (1963) 431-441.

- [25] de la Osa, A.R., A. De Lucas, A. Romero, J.L. Valverde, P. Sánchez, Kinetic models discrimination for the high pressure WGS reaction over a commercial CoMo catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (2011) 9673-9684.
- [26] Valverde, J.L., L. Zumalacárregui, A. De lucas, G. Suris, An improved method for determining rheological parameters of suspension: statistical approach. *Chem. Eng. Res. Des.*, 75 (1997) 784-791.
- [27] Froment, G.F., K.B. Bischoff, *Chemical reactor analysis and design*. Wiley, New York, (1990).
- [28] Yin, H., H. Kim, J. Choi, A.C.K. Yip, Thermal stability of ZIF-8 under oxidative and inert environments: a practical perspective on using ZIF-8 as a catalyst support. *Chem. Eng. J.*, 278 (2015) 293-300.
- [29] Cho, H.-Y., J. Kim, S.-N. Kim, W.-S. Ahn, High yield 1-L scale synthesis of ZIF-8 via a sonochemical route. *Microporous Mesoporous Mater.*, 169 (2013) 180-184.
- [30] Liu, S., Cooperative adsorption on solid surfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, 450 (2015) 224-238.
- [31] Freundlich, H., Of the adsorption of gases. Section II. Kinetics and energetics of gas adsorption. Introductory paper to section II. *Trans Faraday Soc*, 28 (1932) 195-201.
- [32] Yang, C.-H., Statistical mechanical study on the Freundlich isotherm equation. *J. Colloid Interface Sci.*, 208 (1998) 379-387.
- [33] Peralta, D., G. Chaplais, A. Simon-Masseron, K. Barthelet, G.D. Pirngruber, Separation of C6 paraffins using zeolitic imidazolate frameworks: comparison with zeolite 5A. *Ind Eng Chem Res*, 51 (2012) 4692-4702.
- [34] Hertäg, L., H. Bux, J. Caro, et al., Diffusion of CH₄ and H₂ in ZIF-8. *J. Mater. Sci.*, 377 (2011) 36-41.
- [35] Pérez-Pellitero, J., H. Amrouche, F.R. Siperstein, et al., Adsorption of CO₂, CH₄, and N₂ on Zeolitic Imidazolate Frameworks: experiments and simulations. *Chem. Eur. J.*, 16 (2010) 1560-1571.
- [36] Xu, Z., J.-G. Cai, B.-C. Pan, Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *Journal of Zhejiang University Science A*, 14 (2013) 155-176.

Chapitre 7. Conclusion générale

Ce chapitre présente les principales conclusions de l'étude, une brève comparaison avec la littérature et des suggestions pour des études futures.

7.1. Conclusions

L'adsorption du CH_4 a été étudiée sous conditions ambiantes pour trois sortes de matériaux adsorbants (des zéolithes commerciales, du biocharbon et un ZIF qui a été synthétisé). Également, l'adsorption du N_2O sous conditions ambiantes a été étudié, mais seulement avec le ZIF-8. La capacité d'adsorption du CH_4 et du N_2O a été évaluée par des tests dynamiques d'adsorption des gaz sous des conditions ambiantes établies.

Les principales conclusions obtenues de l'étude d'adsorption du CH_4 à des basses pressions de CH_4 par des zéolithes commerciales sont les suivantes :

- La capacité d'adsorption du CH_4 augmente avec la surface spécifique et le volume des micropores. Une taille des pores entre 5,0 et 6,5 Å favorise l'adsorption du CH_4 ;
- La capacité d'adsorption du CH_4 diminue avec le rapport Si/Al, pour une même structure zéolitique (ZSM5) ;
- La capacité d'adsorption du CH_4 par des zéolithes sous forme de billes ou d'extrudés est inférieure à celle des adsorbants sous forme de poudre. La présence du liant dans les adsorbants en billes entraverait l'accès des molécules à adsorber dans le réseau de canaux de la zéolithe ;
- La capacité d'adsorption du CH_4 par les zéolithes commerciales sous des conditions ambiantes est plus faible que celles rapportées dans la littérature pour des hautes pressions du CH_4 , parce que l'adsorption est affectée par la pression et la température ;
- La capacité d'adsorption du CH_4 augmente avec l'augmentation de la pression partielle du CH_4 ;
- La capacité d'adsorption du CH_4 diminue avec l'augmentation de la température ;

- L'isotherme de Freundlich décrit convenablement la capacité d'adsorption à l'équilibre pour les zéolithes testées ;
- Les valeurs des paramètres de l'isotherme de Freundlich obtenues dans cette étude sont comprises dans la gamme des valeurs trouvées dans la littérature.

L'étude du conditionnement et de la caractérisation du biocharbon pour l'utiliser dans l'adsorption du CH_4 à des basses pressions de CH_4 a permis de conclure que :

- La température de torréfaction et le temps de résidence affectent les propriétés physiques, chimiques et thermiques du biocharbon ;
- La matière organique et l'humidité diminuent avec la température de torréfaction et le temps de résidence tandis que la teneur en cendres augmente ;
- La stabilité thermique du biocharbon augmente avec la température de torréfaction et le temps de résidence ;
- Des biocharbons plus stables sont obtenus après le traitement chimique avec KOH tandis que la capacité d'adsorption diminue ;
- La capacité d'adsorption du CH_4 augmente avec l'augmentation de la pression partiel du CH_4 ;
- La capacité d'adsorption du CH_4 augmente avec le temps de résidence lors de la production du biocharbon ;
- La capacité d'adsorption du CH_4 augmente avec la teneur en carbone ;
- Le carton torréfié pourrait être utilisé comme régulateur des émissions de CH_4 ;
- L'isotherme de Freundlich s'ajuste correctement à la capacité d'adsorption du CH_4 ;
- La capacité d'adsorption du CH_4 par les biocharbons étudiés ainsi que les paramètres des isothermes de Freundlich sont similaires (le même ordre de grandeur) à ceux de la littérature pour des conditions similaires.

L'étude de l'adsorption du CH₄ à des basses pressions de CH₄ par le ZIF-8 permet de conclure que :

- La capacité d'adsorption du CH₄ par le ZIF-8 sous des conditions ambiantes est plus faible que celles rapportées dans la littérature pour des hautes pressions du CH₄, parce que l'adsorption est affectée par la pression et la température ;
- L'adsorption du CH₄ dans un mélange de gaz (CH₄ et N₂O) a été affectée par la présence du N₂O, bien que l'adsorption du CH₄ et du N₂O ne soit pas compétitive ;
- L'isotherme de Freundlich s'ajuste correctement à la capacité d'adsorption du CH₄ et du N₂O par le ZIF-8.

Les conclusions générales de cette étude sont :

- Parmi les différents matériaux utilisés lors de l'adsorption du CH₄ à 30 °C et à 400 Pa de pression partielle du CH₄ (4000 ppm CH₄), les biocharbons présentent la capacité d'adsorption la plus élevée (0,354 mmol CH₄/g C300T90), suivis par le ZIF-8 (0,109 mmol CH₄/g ZIF-8) et les zéolithes commerciales (0,041 mmol CH₄/g B (Bêta) et 0,040 mmol CH₄/g X (Faujasite)) ;
- La capacité d'adsorption du CH₄ par les matériaux est fortement influencée par la composition chimique de la surface des adsorbants sous des conditions ambiantes de pression et température à faibles pressions partielles de CH₄ ;
- Les propriétés texturales n'ont pas eu un effet marqué sur la capacité d'adsorption du CH₄ sous des conditions ambiantes ;
- L'isotherme de Freundlich ajuste correctement la capacité d'adsorption du CH₄ et du N₂O pour les adsorbants utilisés dans les conditions d'opération testées.

7.2. Faits saillants

Les faits saillants du projet de recherche sont :

- On a réalisé une de premières études d'adsorption du CH₄ et N₂O sous de conditions atmosphériques:
- On a montré que:
 - Les matériaux commercialement disponibles présentent une pauvre performance pour adsorber le CH₄ ;
 - L'adsorption du CH₄ sous des conditions atmosphériques serait prometteuse si des matériaux synthétisés étaient utilisés ;
 - Les modèles d'adsorption existants prédisent difficilement l'adsorption des gaz sous des conditions atmosphériques.

7.3. Comparaison avec la littérature

La capacité d'adsorption du CH₄ par des adsorbants testés dans cette thèse a été comparée avec les données de la littérature et a permis de conclure que :

- La capacité d'adsorption du CH₄ par les zéolites commerciales sous des conditions ambiantes est plus faible que celles rapportées dans la littérature pour des hautes pressions du CH₄, parce que l'adsorption est affectée par la pression et la température (Chapitre 2, Tableau 2.1.).
- Les isothermes d'équilibre pour l'adsorption du CH₄ utilisées dans la littérature sont principalement l'isotherme de Langmuir, Freundlich et Langmuir-Freundlich.
- Les valeurs des paramètres de l'isotherme de Freundlich obtenues dans cette étude sont comprises dans la gamme des valeurs trouvées dans la littérature (Tableau 7.1).
- La capacité d'adsorption du CH₄ par les biocharbons étudiés ainsi que les paramètres des isothermes de Freundlich sont similaires (le même ordre de grandeur) à ceux de la littérature pour des conditions similaires. Le tableau 7.2

présente les valeurs de la capacité d'adsorption CH₄ et les paramètres de Freundlich pour plusieurs biocharbons.

Table 7.1. Paramètres de l'isotherme de Freundlich pour des zéolithes.

	Température (°C)	K _F (mmol/ g·kPa ⁿ)	1/n	Réf
Zéolithes				
	30			
A		0,080	1,008	Cette thèse
B		0,106	1,040	
X		0,108	1,033	
Z1		0,107	1,052	
Z2		0,107	1,052	
Zéolithes littérature				
4A	30	0,098	0,500	[1]
4A	30	0,164	0,356	[2]
	40	0,123	0,384	
Silicalite I	31	0,053	0,589	[3]
ZSM5	25	0,148	0,920	[4]
Ferrierite		0,194	0,810	
NaY		0,086	1,030	
NaX		0,072	0,990	
NaSZ18		0,075	1,000	

- La capacité d'adsorption du CH₄ par le ZIF-8 sous des conditions ambiantes est plus faible que celles rapportées dans la littérature pour les hautes pressions du CH₄, parce que l'adsorption est affectée par la pression et la température (Chapitre 2, tableau 2.3.).
- Pour des MOF, les isothermes d'équilibre du CH₄ citées dans la littérature, ont été obtenues en utilisant la méthode Grand Canonical Monte Carlo [5, 6] pour les simulations et quelque fois l'isotherme de Toth [7].

- À notre connaissance, l'isotherme de Freundlich n'est pas utilisée pour modéliser l'adsorption du CH₄ par le ZIF-8 ; la raison possible est que l'isotherme de Freundlich n'est appropriée qu'à basses pressions de CH₄.

Table 7.2. Capacité d'adsorption et paramètres de l'isotherme de Freundlich pour les biocharbons.

	Capacité d'adsorption (mmol/g)	K _F (mmol/ g·kPa ⁿ)	1/n	Réf.
Biocharbon torréfié	30 °C, 0,15kPa			Cette thèse
C300T60	0,120	0,810	0,990	
C300T90	0,130	0,750	1,020	
C300T60K	0,080	0,570	0,970	
Biocharbon littérature	25 °C, 0,15kPa			[8]
BS	0,140	0,220	0,830	
CK	0,180	0,870	1,320	
AW	0,050	0,060	0,380	
CE-WP1	0,080	0,170	0,920	
CE-WP2	0,070	0,140	1,090	
CE-AWP	0,040	0,090	0,800	
CE-WC	0,050	0,090	0,750	
GAC	0,190	–	–	

7.4. Suggestions des travaux futurs

Avec l'augmentation des émissions de GES (principalement le CH₄ et le N₂O) par l'agriculture et le secteur industriel, et les compromis acquis avec la Convention-cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques en 2015 lors de l'Accord de Paris, la mesure, le contrôle et la détection de ces émissions constituent un grand défi pour une action mondiale pour le climat. Depuis plusieurs années, la capture du CO₂, principalement, et du CH₄ est objet d'étude. La finalité de ces études est la récupération du CH₄ par des

systèmes qui utilisent la capture à haute pression ($P > 3\ 400\ \text{kPa}$) et à basses températures ($T < 25\ ^\circ\text{C}$) pour une utilisation du CH_4 comme combustible. Par contre, il existe une lacune dans le contrôle des émissions de GES sous de conditions ambiantes qui utilisent des technologies peu énergivores. La capture de CH_4 et du N_2O sous conditions ambiantes favorisera le développement de l'agriculture et d'autres industries qui présentent des émissions de GES à de faibles concentrations. Ceci permettrait de contribuer à réaliser les engagements en matière de climat et d'atténuer les impacts des changements climatiques des différentes activités économiques.

Par rapport à l'utilisation d'adsorbants de GES dans des échantillonneurs passifs, il serait recommandé d'approfondir certains aspects observés dans cette étude :

- Valider les courbes de percée à de plus faibles concentrations des gaz ;
- Réaliser des tests d'adsorption pour des mélanges de gaz $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}$ afin d'étudier les interactions entre les deux gaz et les adsorbants lors de l'adsorption ;
- Étudier l'adsorption du CH_4 et du N_2O sous une plus vaste gamme de concentrations et à différentes températures. Cela permettrait d'étudier l'effet de la concentration et de la température sur les cinétiques d'adsorption ;
- Étudier l'adsorption des mélanges des gaz à effet serre sous des conditions ambiantes (CO_2 , CH_4 , N_2O) ;
- Étudier l'effet d'autres gaz (H_2O , NH_3) sur l'adsorption de gaz à effet de serre.
- Tester d'autres matériaux adsorbants, par exemple de type ZIF avec d'autres métaux dans leur structure pour déterminer l'effet des métaux sur l'adsorption du CH_4 et du N_2O ;
- Tester d'autres matériaux adsorbants avec différentes propriétés physico-chimiques, comme les POP ;
- Étudier la faisabilité technico-économique de l'adsorption des GES sous de conditions atmosphériques (mesure, contrôle).

Références

- [1] Ahmed, M.J., S.K. Theydan, Equilibrium isotherms and adsorption heats analysis for ternary mixture of methane, ethane, and propane on 4A zeolite. *J. Porous Mater.*, 21 (2014) 747-755.
- [2] Ahmed, M.J., S.K. Theydan, Isotherms and thermodynamics studies for binary adsorption of methane and ethane on 4A molecular sieve zeolite. *J. Porous Mater.*, 21 (2014) 303-310.
- [3] Choudhary, V.R., S. Mayadevi, Adsorption of methane, ethane, ethylene, and carbon dioxide on silicalite-I. *Zeolites*, 17 (1996) 501-507.
- [4] Kamarudin, K.S.N., Structural and gas adsorption characteristics of zeolite adsorbents. Faculty of Chemical and Natural Resources Engineering, Dissertation, Universiti Teknologi Malaysia, Kuala Lumpur., (2007).
- [5] Li, Q., M. Ruan, B. Lin, M. Zhao, Y. Zheng, K. Wang, Molecular simulation study of metal organic frameworks for methane capture from low-concentration coal mine methane gas. *J. Porous Mater.*, 23 (2016) 107-122.
- [6] Huang, H., W. Zhang, D. Liu, B. Liu, G. Chen, C. Zhong, Effect of temperature on gas adsorption and separation in ZIF-8: A combined experimental and molecular simulation study. *Chem. Eng. Sci.*, 66 (2011) 6297-6305.
- [7] Mu, B., K.S. Walton, Adsorption equilibrium of methane and carbon dioxide on porous metal-organic framework Zn-BTB. *Adsorption*, 17 (2011) 777-782.
- [8] Sadasivam, B.Y., K.R. Reddy, Adsorption and transport of methane in biochars derived from waste wood. *Waste Manage. (Oxford)*, 43 (2015) 218-229.

ANNEXE

Annexe I : Production scientifique

I.1. Publications dans des journaux internationaux à comité de lecture

Articles publiés

1. **B. Delgado**, D. López González, S. Godbout, R. Lagacé, A. Giroir-Fendler, A. Avalos Ramirez. *A study of torrefied cardboard characterization and applications: composition, kinetic combustion and methane adsorption*. Science of the Total Environment, 593-594 (2017) 406-417.

Articles soumis

1. **B. Delgado**, A. Avalos Ramírez, S. Godbout, R. Lagacé, J. L. Valverde, A. Giroir-Fendler. *Analysis of the CH₄ adsorption under atmospheric conditions by zeolite-based commercial adsorbents*. Nanotechnology for Environmental Engineering, (2017). (soumis avril 2017).

I.2. Actes de colloque

1. **B. Delgado**, A. Avalos Ramírez, L. Ghorbel, A. Giroir-Fendler, J.L. Valverde, S. Godbout, R. Lagacé, S.K. Brar. *Characterization of biochar produced by biomass pyrolysis to be used in the remediation of greenhouse gas emissions*. (Paper number 141913001). American Society of Agricultural and biological Engineers (ASABE). Montreal (Quebec). Juin, 2014.

I.3. Communications dans des congrès nationaux et internationaux

Communications orales

1. **B. Delgado**, A. Avalos Ramirez, R. Lagacé, A. Giroir-Fendler, S. Godbout. *Chemical and adsorptive characterization of solids to capture greenhouse gases under standard conditions of temperature and pressure*. 253rd ACS National Meeting. San Francisco (USA), Avril, 2017.
2. **B. Delgado**, A. Avalos Ramírez, R. Lagacé, S. Godbout, A. Giroir-Fendler. *Adsorption of CH₄ and N₂O from livestock using ZIF-8*. 66th Canadian Chemical Engineering Conference (CSCHE 2016), Québec (Canada), Octobre, 2016

3. **B. Delgado**, A. Avalos Ramírez, S. Gil, R. Lagacé, S. Godbout, A. Giroir-Fendler. *Adsorption of CH₄ and N₂O using Beta zeolite hydrothermally synthesized*. 64th Canadian Chemical Engineering Conference (CSCHE 2014), Niagara Falls (Canada) Octobre, 2014.

Communications par affiche

1. **B. Delgado**, D. Lopez-Gonzalez, S. Godbout, R. Lagace, A. Avalos Ramirez, A. Giroir-Fendler. *Propriétés du carton torréfié et leurs applications*. Journée de la SCF en Rhône-Alpes, Villeurbanne (France) Juin, 2015
2. **B. Delgado**, L. Retailleau, S. Godbout, R. Lagace A. Avalos Ramirez, A. Giroir-Fendler. *New process for reduction of polluting emissions in livestock buildings*. 8th International Conference on Environmental Catalysis (ICEC 2014), Asheville (USA) Août, 2014.
3. **B. Delgado**, A. Avalos Ramírez, L. Ghorbel, A. Giroir-Fendler, J.L. Valverde, S. Godbout, R. Lagacé, S. K. Brar. *Characterization of biochar produced by biomass pyrolysis to be used in the remediation of greenhouse gas emissions*. American Society of Agricultural and biological Engineers (ASABE) and Canadian Society for Bioengineering (CSBE/SCGAB) Annual International Meeting. Montreal (Canada), Juillet, 2014.
4. **B. Delgado**, A. Avalos Ramírez, S. Godbout, R. Lagacé, A. Giroir-Fendler, J.L. Valverde. *Modeling of adsorption kinetics of GHG emissions issued from animal houses*. XIth European Congress on Catalysis (EuropaCat-XI), Lyon (France). Septembre, 2013.

I.4. Rapports de recherche

2016 **Chapitre 2 : Adsorption de méthane sur des adsorbants commerciaux**

Project: *Développement d'une technologie économique et simplifiée pour mesurer des émissions réelles de l'oxyde nitreux (N₂O) et du méthane (CH₄) à la ferme*. Institut de Recherche et de Développement en Agroenvironnement (IRDA, Canada).

Agricultural Greenhouse Gases Program from agriculture (PLGESA)
Agriculture and Agri-Food Canada

2013-2016 **Rapport annuelle et presentation oral**

Project: *"Modélisation des cinétiques d'adsorption pour la mesure du méthane et de l'oxyde nitreux présent dans un flux d'air issu d'un bâtiment d'élevage"*.
Université Laval (Canada) et Université Claude Bernard Lyon 1 (France).

I.5. Bourses et prix

2014-2015 **Bourses d'Excellence Eiffel** (MAEDI, France)

Le Ministère des Affaires Étrangères et du Développement International (MAEDI) de France prime la mobilité des meilleurs étudiants étrangers dans des établissements français d'enseignement supérieur (cotutelle). 6 mois

2014-2015 **Coopération et Mobilité Internationale Rhône-Alpes** (CMIRA, France)

Le programme COOPERA encourage les collaborations structurantes académiques et scientifiques par le financement de projets de coopération. 6 mois

2014 **DivCat-SCF 2014 for "8th International Conference on Environmental Catalysis"**

Prix de la société chimique de France. Frais d'inscription au congrès.

2013-2014 **Coopération et Mobilité Internationale Rhône-Alpes** (CMIRA, France)

Le programme COOPERA encourage les collaborations structurantes académiques et scientifiques par le financement de projets de coopération. 6 mois

2013 **EFCATS 2013 for "XIth European Congress on Catalysis"**

Prix de la Fédération Européenne des Sociétés de Catalyse (EFCATS). Frais d'inscription au congrès.