

Etude de l'Adsorption du CO₂ par le sol Tunisien: Adaptation à la Séquestration du CO₂ Dans les Aquifères Salins Profondes

S. Bouzgarrou¹, H. Jadli², K. SLIMI³, M. Bagana⁴

1 Research unity of Energetic and Environment, National Engineering School, of Tunis, Tunisia.

2 Department of energetic, National Engineering School, University of Monastir, Tunisia.

3 Higher Institute for Transport and Logistics of Sousse, Tunisia.

4 Materials Research Laboratory Department of chemical, National Engineering School of Gabes, Tunisia.

¹s_bouzgarrou2002@yahoo.fr

²jedli.hedi@yahoo.com

³khalifa_slimi@yahoo.fr

⁴drmbag1420@yahoo.fr

Résumé— Cette article traite l'interaction entre l'argile, le Grès Triasique et l'évaporite Jurassique et le CO₂, ces matériaux ont été utilisés comme adsorbants afin d'identifier et sélectionner le meilleur matériau approprié pour le stockage de CO₂. L'étude caractérise les formes structurales et texturales de ces matériaux et les adsorbants ont été étudiés par diffraction des rayons X, La microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse de la surface par la chromatographie d'éluion. L'éluion en phase gazeuse a été utilisée pour déterminer les isothermes d'adsorption pour chaque adsorbant. Ensuite, nous avons comparé chaque couple CO₂ / adsorbant. Les isothermes d'adsorption ont été modélisées en utilisant les modèles Langmuir et Freundlich. Une comparaison thermodynamique entre les différents adsorbants a été réalisée. Les résultats expérimentaux montrent que l'argile et le grès du Trias ont le taux d'adsorption le plus élevé. Il a été également constaté que le modèle de Langmuir est le plus approprié pour décrire le phénomène de l'adsorption du CO₂ sur l'argile. Tandis que, pour les autres adsorbants (c.-à-d le grès triasique et l'évaporite Jurassique), les deux modèles sont adéquates.

Mots clés — Adsorption ; Carbon dioxide; adsorbants géologiques, Chromatograph d'éluion ; models de Langmuir et de Freundlich.

I. INTRODUCTION

L'émission de CO₂ dans l'atmosphère est devenue un événement grave depuis la déclaration que le climat change et la température moyenne de la planète est de plus en plus élevée suite à l'activité humaine moderne [1].

Divers matériaux solides, tels que l'oxyde de calcium ou l'oxyde de lithium [2; 3], le gel de silice, adsorbe facilement le dioxyde de carbone [4].

La capture et la séquestration de CO₂ sont bien citées dans le cadre de la problématique générale de l'effet de serre et le réchauffement climatique, en particulier, à travers les activités du groupe IPCC (Groupe international d'experts sur l'évolution du climat), créé en 1988 sous les auspices des Nations Unies. [3]

La capture et la séquestration du CO₂ dans des aquifères salins profonds est apparue comme une solution efficace pour réduire les émissions de gaz à effet de serre. L'efficacité dépend principalement de la séquestration avec faible taux de transfert dans les aquifères, la séquestration est possible par la méthode résiduelle, par adsorption ou par la minéralisation du CO₂ avec la roche pour aboutir à la forme carbonaté de la structure [4].

L'adsorption du CO₂ sur des adsorbants secs a fasciné de nombreux chercheurs et la capacité d'adsorption de CO₂ est nécessaire pour des applications pratiques [5].

L'argile, le grès du Trias, et les évaporites Jurassique sont des échantillons du sol tunisien choisi pour mesurer la quantité d'adsorption de CO₂. Ces matériaux proviennent de vrai site choisi pour la séquestration du CO₂ dans le sud de la Tunisie.

L'adsorption du CO₂ par des matériaux poreux provenant des aquifères salins profonds est très importante, cette étude nous permet de réduire les risques de fuite du réservoir de stockage et à évaluer le meilleur adsorbant pour la capture du CO₂. En effet, une grande quantité de CO₂ injecté dans l'aquifère peut migrer vers la partie supérieure de la nappe par les forces de flottabilité due à la différence de densité [5]. En conséquence, cette quantité de CO₂ peut être adsorbée par la couche de recouvrement du réservoir ou par les autres couches. Cette opération dépend fortement du temps et des propriétés physiques de la matière, dont se composé cette couche de couverture (porosité, surface spécifique, composition minéralogique ...) et les propriétés chimiques, ainsi que la nature des molécules adsorbées.

Le présent travail a pour but de sélectionner un adsorbant efficace bien adapté à la capture du CO₂ et donc de son stockage pendant une longue période de temps. Pour cela on a étudié les principales caractéristiques intrinsèques des différents adsorbants. Cette étude a permis d'évaluer le meilleur matériau capable d'absorber le maximum de CO₂ et donc d'optimiser le choix de l'emplacement de stockage.

II. MATERIELS ET METHODES

Trois échantillons choisis proviennent des sites réels précisément dans le champ d'El Borma situé dans la région sud de la Tunisie (argiles, grès Triasique et les évaporites Jurassiques):

L'argile collectée de la couche de recouvrement ayant une couleur verte,

Les évaporites Jurassiques sont des matériaux naturels de couleur grise provenant de la couche supérieure de recouvrement du réservoir. Elle est de 1332 m de profondeur. Les assises inférieures des évaporites Jurassiques sont appuyées, en stratification légèrement discordante, sur les Grès Triasique.

Le Grès Triasique composé de grès grossières ou conglomérats composés de gros cailloux siliceux. C'est un adsorbant naturel de couleur grise provenant des gisements de pétrole au sud tunisien à une profondeur de 3245 m et est essentiellement utilisé pour le stockage.

La méthode initiale utilisée est basé sur le principe de la chromatographie en phase gazeuse. Le travail préliminaire consiste à caractériser les différents adsorbants sélectionnés (argile, grès Triasique et évaporites liasiques).

Nous sommes intéressés à déterminer les conditions d'équilibre dans la colonne. Par conséquent, les études d'adsorption ont été réalisées en faisant varier de deux facteurs: la vitesse et la pression de CO₂ injecté, par injection de la même quantité de CO₂ pour tous les adsorbants. La variation de ces deux facteurs permet d'estimer le débit et la pression de CO₂ injecté tenus d'atteindre l'équilibre thermodynamique à l'intérieur de la colonne.

Après remplissage par une masse d'adsorbat, la colonne d'adsorption est conditionnée sous courant d'écoulement du CO₂ et chauffée pendant 24 heures à une température d'environ 120°C pour éliminer toute humidité résiduelle. Ensuite, le système étant refroidi jusqu'à la température ambiante. Le CO₂ est directement introduit dans le chromatographe par l'intermédiaire d'une vanne d'injection manuelle.

À chaque injection, on vérifie l'égalité des débits du gaz vecteur dans la colonne de référence et celle d'adsorption afin de mettre le catharomètre en équilibre. Puis, on injecte une quantité bien déterminée de CO₂ qui sera ensuite adsorbée selon des niveaux de pression, débit et température donnés.

Un signal électrique sous forme d'un pic chromatographique est obtenu sur le papier de l'enregistreur.

A cette étape on peut détecter les coordonnées des points de chaque chromatogramme obtenu à l'aide d'un programme Matlab d'intégration basé sur la méthode des trapèzes.

Nous sommes intéressés à déterminer les conditions d'équilibre dans la colonne. Par conséquent, les études d'adsorption ont été réalisées en faisant varier de deux facteurs:

la vitesse et la pression de CO₂ injecté, par injection de la même quantité de CO₂ pour tous les adsorbants. La variation de ces deux facteurs permet d'estimer le débit et la pression de CO₂ injecté tenus d'atteindre l'équilibre thermodynamique à l'intérieur de la colonne.

La figure 1 présente les diagrammes de diffraction des rayons X des trois échantillons.

Ces diagrammes sont reconnues des poudre des échantillons en utilisant un appareil X'Pert Pro de marque Panalytical à score élevé, plus diffractomètre dans la gamme 3-70 ° 2θ, à un taux de balayage de min⁻¹ et employant le rayonnement de raies Cu Kα.

Comme le montre, l'échantillon de l'argile (figure 1(a), (b), (c)) comprend essentiellement l'illite (10, Å) et la kaolinite au (7,16Å); les minéraux associés sont la dolomite et le quartz. L'analyse aux rayons X des évaporites montre la présence d'halite à (2,82 Å, 1,99 Å). Les échantillons en grès Triasique sont composés d'illite et de kaolinite associée au quartz.

A. Caractérisation des adsorbants

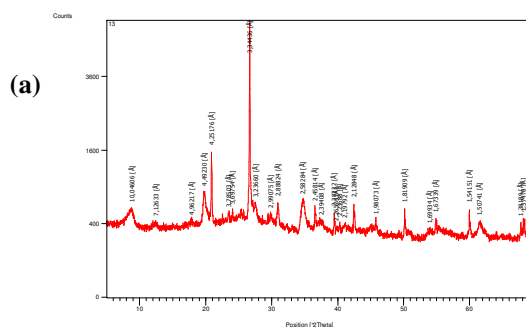
Le tableau 1 présente la composition chimique (wt.%) de trois échantillons. Ces données indiquent que le pourcentage de SiO₂ en argile et de grès du Trias était relativement élevé. Ceci est cohérent avec la présence de quartz comme indiqué par diffraction des rayons X (figure 1). La concentration plus élevée d'ions de Na dans l'échantillon d'évaporite a confirmé la présence de l'halite. Le pourcentage de la K₂O dans l'argile et de grès du Trias montrent que l'illite est le principal composé dans les deux échantillons.

La différence la plus importante entre ces échantillons est la taille des particules et la différence de la surface externe.

Tableau 1.
Composition chimique de différents adsorbants

adsorbants	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O
Argile	52,18	11,96	8,91	5,09	0,20
Grès Triasique	49,19	18,33	1,62	9,26	0,72
Evaporites Jurassique	3,50	0,93	3,73	0,67	19,42

adsorbants	K ₂ O	MgO	TiO ₂	I. Lo
Argile	2,82	6,89	0,03	9,4
Grès Triasique	3,66	2,98	0,04	15,5
Evaporites Jurassique	0,15	0,62	0,03	67



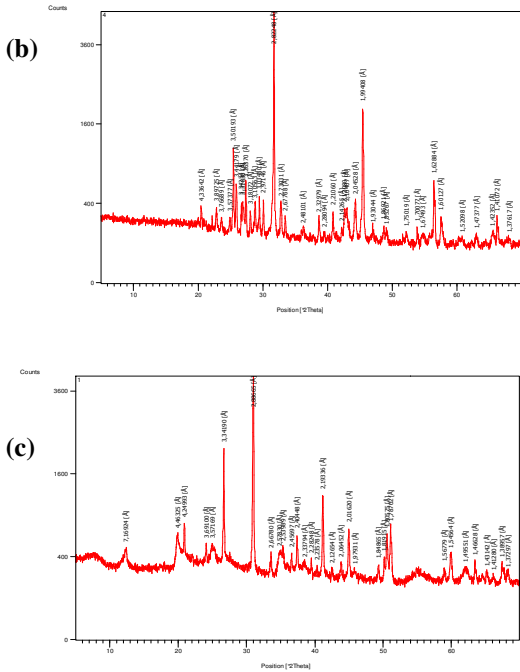


Fig. 1 Diagrammes de diffraction de rayon X des adsorbants (a) Argile, (b) Evaporites Jurassiques et(c) Grès Triassique

L'analyse par le MEB a montré sur les figure 2(a), (b) et (c) la morphologie de la surface et la profondeur des trois adsorbants. L'image MEB (Fig. 2a et c) montre que cette morphologie composée des particules stratifiée, cela est dû à la fraction argileuse dans l'échantillon représenté sous forme des couches. Dans le cas d'évaporites, les particules ont une forme sphérique avec une taille très petite comparée aux autres échantillons.

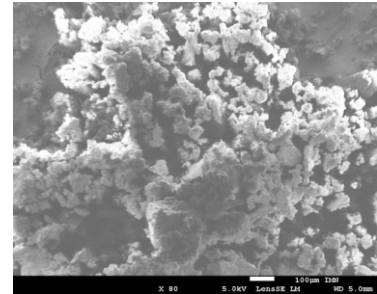


Fig. 2 Images du MEB pour (a) Argile, (b) Evaporites Jurassiques et(c) Grès Triassique

Tableau 2.
 Caractéristiques texturales des différents adsorbants.

Adsorbants	Surface spécifique BET (m ² /g)	Volume total des pores (cm ³ /g)
Argile	10,97	0,041
Grès Triassique	6,09	0,047
Evaporites Jurassiques	4,04	0,036

Dans le tableau 2, on prévoit, les caractéristiques texturales des différents matériaux obtenus par la technique d'adsorption de l'azote. La surface spécifique et le volume total des pores sont les caractéristiques les plus importants pour l'adsorption. Pour tous les échantillons, la S_{BET} est relativement bas et l'argile a la plus grande surface spécifique. Le volume total des pores des trois échantillons sont comparables.

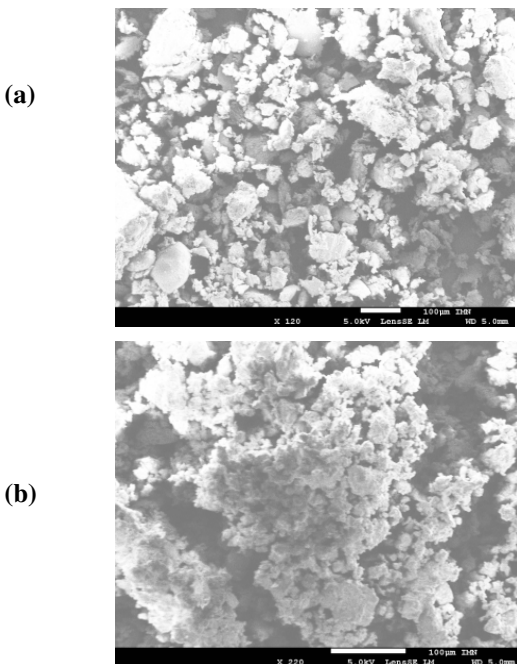
B. Mode opératoire

Dans cette étude un chromatographe série IGC 10 M est utilisé pour étudier l'adsorption du dioxyde de carbone sur les adsorbants suivants : l'argile, le grès triassique et les évaporites Jurassique, la différence la plus importante entre ces échantillons est la taille des particules et la différence de surface externe.

Après remplissage par une masse d'adsorbat, la colonne d'adsorption est soumise à un débit d'écoulement du gaz vecteur et chauffée pendant une nuit à une température d'environ 120°C pour éliminer toute l'humidité résiduelle.

Le lendemain, le système étant refroidi jusqu'à la température ambiante, le CO₂ est directement introduit dans le chromatographe par l'intermédiaire d'une vanne d'injection manuelle.

Le dioxyde de carbone est ensuite adsorbé selon des différentes pressions, des différents débits et des différentes températures.



Un signal électrique sous forme d'un pic chromatographique est obtenu sur le papier de l'enregistreur.

A cette étape on peut détecter les coordonnées des points de chaque chromatogramme obtenu et à l'aide d'un programme Matlab d'intégration basé sur la méthode des trapèzes. Pour le calcul des surfaces on trace les isothermes d'adsorption. Généralement, la capacité d'adsorption de gaz dans un solide est obtenue à partir d'expériences isothermes qui consistent à mesurer la quantité de gaz adsorbée sur la phase solide en fonction de la pression partielle en gaz libre dans le système à l'équilibre et à la température constant.

III. Résultats et discussion

A. Choix des conditions d'équilibre

Des études d'adsorption ont été menées pour estimer le débit de gaz vecteur et la pression du dioxyde de carbone injecté à l'entrée afin d'aboutir à l'équilibre thermodynamique à l'intérieur de la colonne. Pour cela, dans une colonne remplie par une masse, m_b , d'adsorbant, on injecte une quantité fixée de dioxyde de carbone, à la vitesse V_{inj} , à une température donnée T_{inj} .

Puis, on fait varier le débit de gaz vecteur, D , en fixant la pression de dioxyde de carbone injecté à l'entrée et vis-versa. (Tableau 3) résume les conditions d'équilibre à l'intérieur de la colonne pour chaque adsorbant.

Tableau 3.

Conditions d'équilibre à l'intérieur de la colonne.

Adsorbants	D (m ³ /h)	P _{CO2} (bar)
Argile	0.00296	10
Grès Triassique	0.00311	10
Evaporites Jurassiques	0.00302	10

En outre et dans tous les cas, la plus grande capacité d'adsorption se produit à la température la moins élevée (température ambiante), puis la capacité diminue lorsque la température augmente. Ce qui suggère qu'on est en présence d'un phénomène d'adsorption exothermique.

Tableau 5.

Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour l'argile.

Température (°C)	Langmuir			Freundlich		
	q _m .10 ³ (g/g)	K _L .10 ³	R ²	K.10 ⁵	n	R ²
29	9,3458	4,5379	0,9994	5,2275	1,1533	0,9995
46	12,0482	2,7741	0,9996	3,9166	1,1102	0,9997
57	6,3694	5,6810	0,9994	4,0198	1,1207	0,9998
69	4,6083	10,1539	0,9971	5,8155	1,2142	0,9997
83,5	6,0976	5,4758	0,9995	3,7484	1,1206	0,9998

B. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les formalismes de Langmuir [6-7] et de Freundlich, ont été largement employés pour la modélisation des isothermes d'adsorption [1], et pour décrire l'adsorption du CO₂ sur les différents adsorbants utilisés.

Le modèle de Langmuir permet de calculer la quantité maximale adsorbée q_m pour former la monocouche et la constante d'adsorption K_L [10,11]. Ces paramètres ont été déterminés à l'aide de la linéarisation du modèle [équation (1)], en traçant $1/q$ en fonction de $1/P$.

La forme linéaire de l'équation du modèle de Langmuir nous permet de déterminer les paramètres de ce modèle. Elle est donnée par la relation suivante [10,11]:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m K_L P} + \frac{1}{q_m} \quad (1)$$

En portant $1/q$ en fonction de $1/P$, on obtient une droite de pente $1/q_m K_L$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation, en l'occurrence, q_m et K_L .

Le modèle de Langmuir représente bien les isothermes d'adsorption de type I, (Figures 2-7).

Les paramètres du modèle de Freundlich n et K ont été déterminés aussi grâce à la linéarisation du modèle empirique (équation (2), en traçant $\log(q)$ en fonction de $\log(P)$).

Le modèle de Freundlich est représenté par la relation suivante:

$$\log q = \log K + \frac{1}{n} \log P \quad (2)$$

Où K est la constante de Freundlich, liée essentiellement à la capacité maximale d'adsorption, n est une constante caractéristique des interactions entre adsorbant et adsorbé.

En traçant $\log(q)$ en fonction de $\log(P)$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log(K)$.

Ce modèle est valable pour une adsorption monomoléculaire sur des surfaces généralement hétérogènes où les sites d'adsorption sont de natures différentes [11-12].

L'analyse du tableau 5 montre que le modèle de Freundlich décrit bien les isothermes d'adsorption du CO₂ sur l'argile pour toutes les températures étudiées avec coefficient de corrélation entre 0,9995-0,9998, l'analyse montre aussi que le modèle de Freundlich décrit à son tour convenablement les isothermes d'adsorption de CO₂ sur l'argile pour les différentes températures étudiées.

Il est important de remarquer qu'au-delà de 46°C, la capacité maximale q_m prévue par le modèle de Langmuir est systématiquement plus faible que les quantités adsorbées [12,0482 10⁻³ (g / g)]. Cependant, la capacité q_m doit être supérieure ou égale à la quantité adsorbée calculées à partir des courbes isothermes. Les valeurs de q_m sont sensibles à la

température. Bien que les coefficients de corrélation sont satisfaisants et varie entre 0,9971 et 0,9996.

On présente aussi les paramètres du modèle de Freundlich n et K , il est bien connu que, plus faible valeur de n implique une plus grande hétérogénéité des sites [13]. Dans notre cas, n est supérieur à 1, ce qui implique que l'hétérogénéité des sites est plus faible. D'autre part, les valeurs de K varie légèrement avec la température.

D'après le tableau 6, le modèle de Langmuir décrit de façon adéquate les données expérimentales d'adsorption de CO_2 sur le Grès Triasique pour toutes les températures testées avec un coefficient de corrélation R^2 entre 0,9992 et 0,9998. Par conséquent, les isothermes d'adsorption obtenues expérimentalement peuvent être acceptables selon le modèle de Langmuir.

Les isothermes d'adsorption de CO_2 des grès du Trias peuvent être correctement décrites par le modèle de Freundlich. Les coefficients obtenus de corrélation implique une hétérogénéité de surface élevée. La valeur de n est supérieur à 1 ce qui signifie que l'hétérogénéité des sites est faible. En outre, la valeur de K est largement subordonnée avec la température, et tous les sites d'adsorption ne sont pas énergiquement homogènes.

Tableau 6.
Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour le grès Triasique.

Temperature (°C)	Langmuir			Freundlich		
	$q_m \cdot 10^2$ (g/g)	$K_L \cdot 10^3$	R^2	$K \cdot 10^5$	n	R^2
27	2,17	1,4157	0,9998	4,1884	1,1292	0,9989
34.5	0,99	3,4877	0,9992	4,6308	1,1656	0,9994
44	1,08	3,1912	0,9998	4,6642	1,1675	0,9978
55.5	1,61	1,5538	0,9998	3,2845	1,1213	0,9994
65.5	2,78	0,7611	0,9998	2,7674	1,0971	0,9951

Tableau 7.
Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour les évaporites Jurassiques.

Temperature (°C)	Langmuir			Freundlich		
	$q_m \cdot 10^3$ (g/g)	$K_L \cdot 10^3$	R^2	$K \cdot 10^5$	n	R^2
23	4,7847	5,8064	0,9994	3,3368	1,1566	0,9992
41	5,1282	4,4562	0,9997	2,7794	1,1464	0,9990
52	4,9751	4,3223	0,9996	2,6512	1,1525	0,9988
73	3,4130	6,2768	0,9992	2,5773	1,1663	0,9995
84	3,3003	7,1403	0,9993	3,1605	1,2214	0,9985

Selon le tableau 7 si la température est supérieure à 27 ° C, la capacité maximale q_m prévue par le modèle de Langmuir est presque inférieure à la capacité maximale q_m pour la même température obtenue à partir des isothermes d'adsorption. Ainsi,

les valeurs de q_m semblent être cohérentes et acceptable. Le modèle de Langmuir décrit bien les données expérimentales. Il reflète une adsorption localisée sur les sites distribués de façon homogène. Le modèle de Freundlich décrit les isothermes d'adsorption pour le couple CO_2 / (évaporite Jurassique) pour différentes valeurs de températures.

Il est important de noter que, pour toutes les températures, les quantités d'adsorption maximale q_m prédites par le modèle de Langmuir sont systématiquement plus faibles que les quantités adsorbées correspondant à une quantité injectée de dioxyde de carbone égalent à 0,42 cm^3 . Cependant, les valeurs de q_m devraient logiquement être supérieure ou égale à la quantité absorbée lors du tracé des isothermes [7,10 à 3 (g / g)]. Ainsi, les valeurs obtenues sont de q_m sens, même si les courbes de Langmuir sont satisfaisantes. Le modèle de Langmuir ne nous permet pas de décrire correctement les isothermes d'adsorption de dioxyde de carbone sur l'évaporite Jurassique.

C. Etude Comparative des adsorbants

Dans ce paragraphe, on va réaliser une étude comparative entre les adsorbants étudiés afin de choisir l'adsorbant le plus performant pour l'adsorption de dioxyde de carbone.

D'après ce qui précède, l'adsorption du CO_2 sur les différents matériaux est exothermique. En effet, la température joue un rôle important car elle influe sur la capacité d'adsorption en affectant la quantité des molécules adsorbées. Le nombre de molécules dans la colonne à l'équilibre diminue avec la température. Par conséquent, la meilleure capacité d'adsorption de dioxyde de carbone est obtenue à une faible température, c'est-à-dire au voisinage de la température ambiante.

Les quantités adsorbées de CO_2 sur les différents adsorbants aux faibles températures sont regroupées sur le tableau 9.

La capacité d'adsorption croissante des différents adsorbants suit l'ordre suivant : $q_{\text{argile}} > q_{\text{grès triasique}} > q_{\text{évaporites Jurassique}}$. On remarque que la plus grande capacité d'adsorption a été trouvée avec l'argile qui revient à sa plus grande surface spécifique (10,97 m^2/g) suivi de celui du trias (6,09 m^2/g). Les pourcentages en groupement SiO_2 plus élevés pour ces deux adsorbants favorisent bien l'adsorption de CO_2 .

Donc le choix d'un adsorbant dépend de plusieurs critères tels que :

La composition chimique de la surface de l'adsorbant, Les caractéristiques texturales de l'adsorbant (surface spécifique, distribution des pores...).

Les conditions opératoires d'adsorption.

Tableau 9.

Quantité de CO_2 adsorbé par les différents adsorbants.

Adsorbants	Temperature (°C)	$q \cdot 10^3$ (g/g)
Argile	29	15
Grès Triasique	27	14
Evaporites Jurassiques	23	7

Donc le choix d'un adsorbant dépend de plusieurs critères tels que :

- La composition chimique de la surface de l'adsorbant,
- Les caractéristiques texturales de l'adsorbant (surface spécifique, distribution des pores...),
- Les conditions opératoires d'adsorption.

IV. CONCLUSION

Cette étude a été consacrée à la sélection d'un adsorbant performant adapté au stockage du dioxyde de carbone. Pour cela, une étude thermodynamique d'adsorption du CO₂ sur différents adsorbants (argile, grès triasique, évaporites Jurassiques) a été réalisée. La chromatographie d'élution en phase gazeuse a été utilisée pour la détermination des isothermes d'adsorption. Une modélisation des données expérimentales et une comparaison entre les couples CO₂/adsorbant ont été étudiées.

Nous avons commencé par définir les conditions d'équilibre thermodynamique pour chaque adsorbant utilisé.

Les isothermes d'adsorption sont obtenues par la suite en utilisant un programme Matlab basé sur le calcul de surface par la méthode de trapèze.

L'analyse des isothermes d'adsorption a montré que les isothermes sont de type I selon la classification de BDDT donnant lieu à une adsorption en monocouche. De plus, les isothermes ne sont pas présentées sous forme de plateaux, ce qui indique que les sites d'adsorption ne sont pas saturés par la quantité de dioxyde de carbone introduite.

Cette modélisation a permis de démontrer que le modèle de Langmuir et Freundlich sont le plus adéquat pour la description du phénomène d'adsorption pour ces matériaux.

D'autre part, l'adsorption de dioxyde de carbone sur les différents matériaux est exothermique. En effet, la température influe sur la capacité d'adsorption. Le nombre de molécules dans la colonne à l'équilibre diminue à mesure que la température augmente. Par conséquent, la meilleure capacité d'adsorption de dioxyde de carbone est obtenue aux basses températures, c'est-à-dire au voisinage de la température ambiante.

V. REFERENCES

1. Houghton, J.T., Meira, L.G., Callender, B.A., Harris, N., Kattenberg, A., Maskell, K., Climate Change the Science of Climate Change. IPCC(Intergovernmental Panel on Climate Change), Cambridge University Press, United Kingdom. 1996.
2. Roesch, A., Reddy, E.P., Smirniotis, P.G., Parametric study of Cs/CaO sorbents with respect to simulated flue gas at high temperatures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, vol.44, pp. 6485–6490.
3. Mosqueda, H.A., Vaquez, C., Bosch, P., Pfeiffer, H., Chemical sorption of carbon dioxide (CO₂) on lithium oxide (Li₂O). *Chem. Mater.*, 2006, vol. 18, pp.2307–2310.
4. Wang, Y., Levan, M.D., Adsorption equilibrium of carbon dioxide and water vapor on zeolites 5A and 13X and silica gel: pure components, *J. Chem. Eng. Data.*, 2009, vol. 54, pp.2839–2844.
5. Farajzadeh, R., Farshbaf Zinati, P Zitha, J., Bruining .: Density-driven Natural Convection in Dual

Layered and Anisotropic Porous Media with Application for CO₂ Injection Projects In, 11th European Conference on the Mathematics of Oil, (2008).

6. Hengpeng, Y., Fanzhong, C., Yanqing, S., Guoying, S., Jiamo, F., Adsorption of phosphate from aqueous solution onto modified palygorskites, *Separation and Purification Technology.*, 2006, vol. 50, pp. 283–290.
7. Echeverría, J. C., Morera, M. T., Mazkiarán, C., Garrido, J., *Environ. Pollut.*, 1998, vol.101, pp 275–284.
8. Viraraghavan, T., Kapoor, A., Adsorption of mercury from wastewater by bentonite. *Applied Clay Science.*, 1994, Vol, pp.31–49.
9. Roehl, K.E., Czurda K., Diffusion and solid speciation of Cd and Pb in clay liners. *Applied Clay Science.*, 1998, vol.12. pp 387–402.
10. SUN, L. M., Meunier, F., Adsorption. Aspects théoriques, *J 2 730 Techniques de l'Ingénieur.*, 2003, pp1–20.
11. De Boer, J. H., Dynamical character of adsorption, Oxford at the Clarendon press, (1968).
12. Julcour-Lebigue., Carine and Krou, Nguessan Joachim and Andriant siferana, Caroline and Wilhelm, Anne-Marie and Delmas., Henri Assessment and Modeling of a Sequential Process for Water Treatment—Adsorption and Batch CWAO Regeneration of Activated Carbon, *Industrial & Engineering Chemistry Research.*, 2012, vol. 51, pp. 8867–8874,
13. Zou, Yong., Vera, Mata., Alirio, E., Rodrigues. Adsorption of carbon dioxide on basic alumina at high temperatures, *Chem. Eng. J.*, 2000, vol. 45, pp.1093–1095.
14. Sang, Suplee., Jeong, Seokyou., Gil-Ho, Moon.: CO₂ adsorption with attrition of dry sorbents in a fluidized bed». *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, 2004, vol.49, pp. 609–735.