



LOCIE

Etude de l'adsorption compétitive micropolluant - vapeur d'eau

M. Ondarts

LOCIE, UMR 5271, Polytech Annecy Chambéry, Université Savoie Mont Blanc

Journée CODEGEPR – 24/11/2022



LabOratoire proCédés énergle bâtimEnt (LOCIE)

Thème STEP

SysTèmes Énergétiques et Procédés

Concevoir et optimiser des procédés pour les besoins du bâtiment

✓ Systèmes pour une énergie propre

- Valorisation des énergies renouvelables
- Valorisation des énergies fatales
- Optimisation de l'efficacité énergétique des systèmes

✓ Procédés pour l'amélioration de la QAI

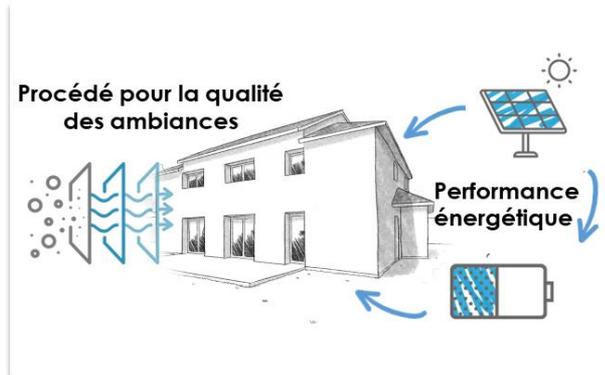
- Traitement des pollutions de l'air intérieur
- Etude de l'innocuité des procédés

Adsorption

- ✓ Stockage d'énergie inter-saisonnier
- ✓ Epuration de l'air

Verrous actuels

- ✓ Sélectivité - Compétition
- ✓ Régénération
- ✓ Régime transitoire (alimentation)



Procédé d'adsorption

Méthodologie de l'étude des performances des procédés et des phénomènes de compétition

Courbes de percée

- Mise en œuvre de l'adsorbant sous forme de lit fixe
- Alimentation à concentration constante
- Mesure de la concentration en sortie en continue

Caractérisations adsorbants et équilibres adsorbant - adsorbat

- Propriétés morphologiques des adsorbants (macro, microporosité, etc.)
- Equilibre adsorbant-adsorbat
- Energie de sorption

Procédé d'adsorption

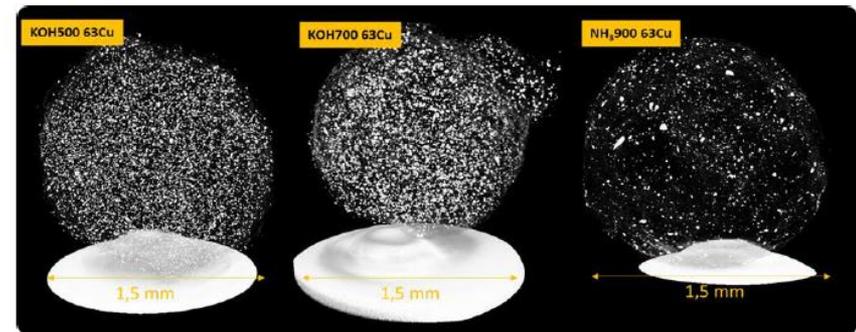
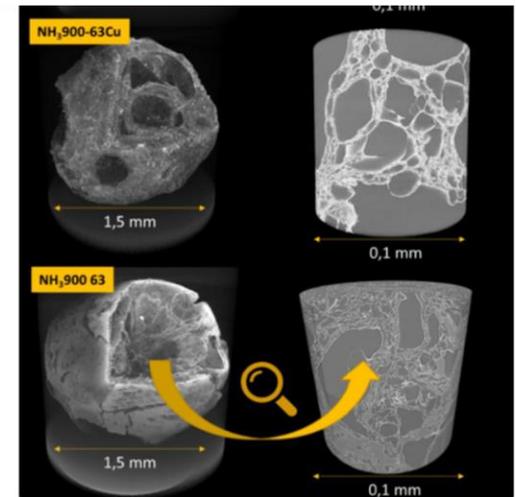
Méthodologie de l'étude des performances des procédés et des phénomènes de compétition

Courbes de percée

- Mise en œuvre de l'adsorbant sous forme de lit fixe
- Alimentation à concentration constante
- Mesure de la concentration en sortie en continue

Caractérisations adsorbants et équilibres adsorbant - adsorbat

- Propriétés morphologiques des adsorbants (macro, microporosité, etc.)
- Equilibre adsorbant-adsorbat
- Energie de sorption



Etudes de la morphologie d'un adsorbant et de la distribution en nanoparticules de cuivre par tomographie X (Guy, 2021)

Stockage inter-saisonnier

(Inter Carnot Energie du futur - Carnot MICA)

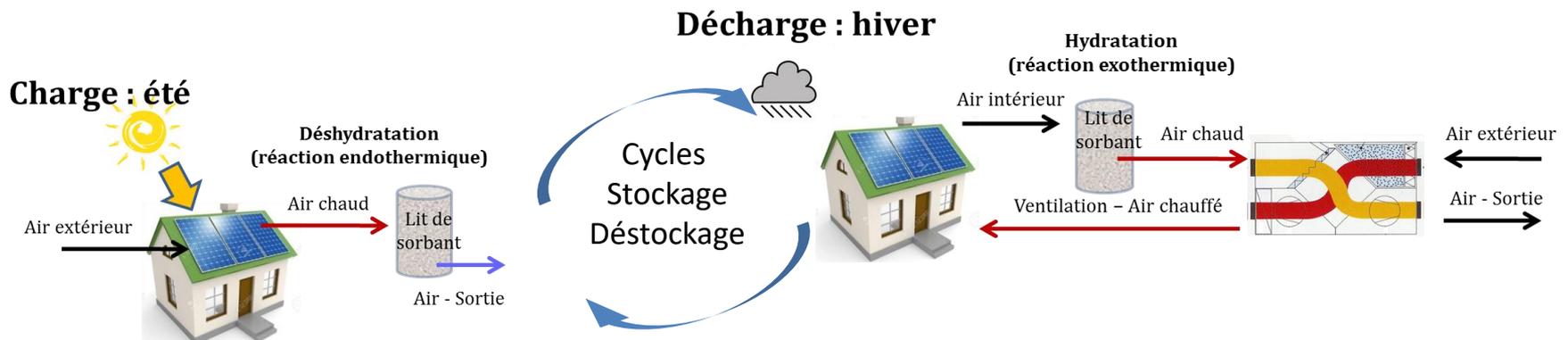
Présentation de l'étude

Contexte énergétique

- Déphasage été-hiver apport solaire - besoins énergétiques
- Stockage : nécessite l'augmentation des densités énergétiques

Stockage d'énergie par adsorption

- Principe
 - Hydratation vapeur d'eau : exothermique
 - Déshydratation énergie solaire : endothermique
- Impact des polluants de l'air sur le fonctionnement long terme : étude du vieillissement



Stockage inter-saisonnier

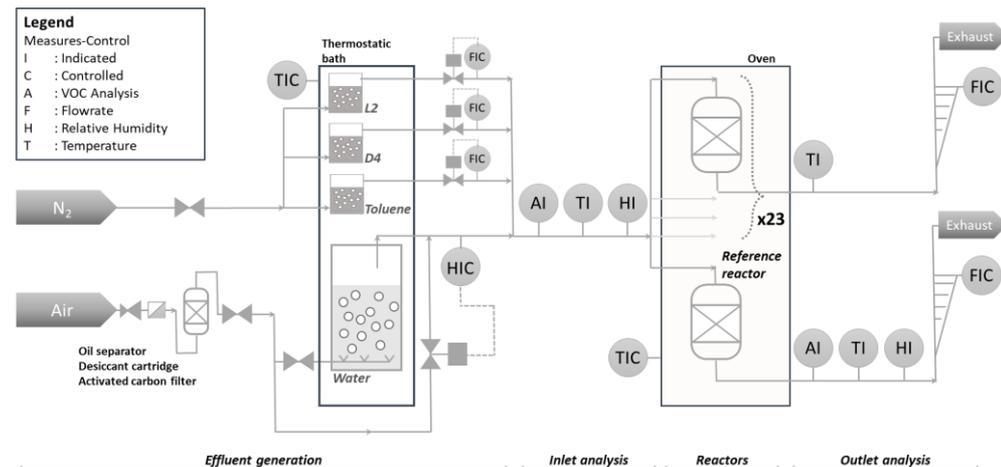
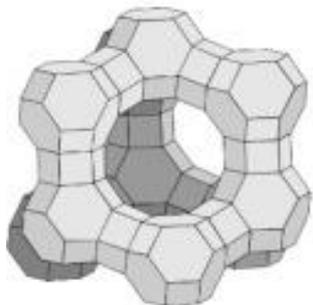
(Inter Carnot Energie du futur - Carnot MICA)

Description de l'étude

Adsorption eau – COVs – zéolithes 13X

- Cycles adsorption-désorption vapeur d'eau - zéolithes (13X)
- Etude de l'impact de la présence de COVs sur le vieillissement du matériau
- Cycles
 - Adsorption : HR = 50% à 30°C + COVs (hexanal, toluène, styrène, concentration $\sim 100 \text{ mg.m}^{-3}$)
 - Désorption : 165°C + eau + COVs

Zeolite 13X



Banc expérimental (Polimann, 2018)

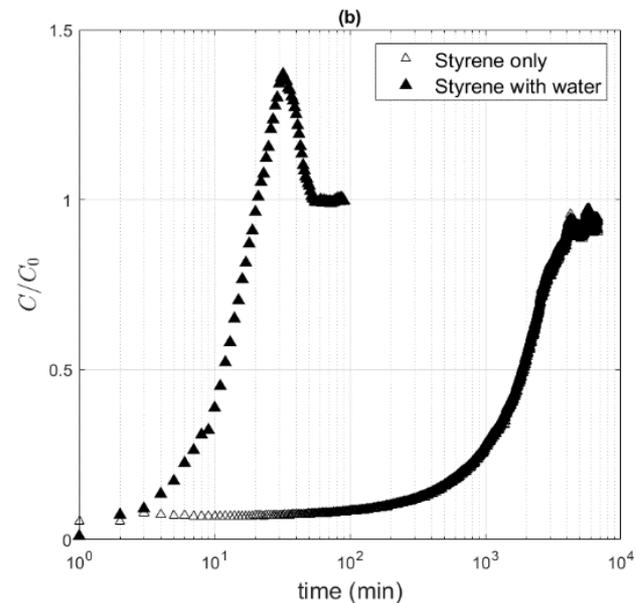
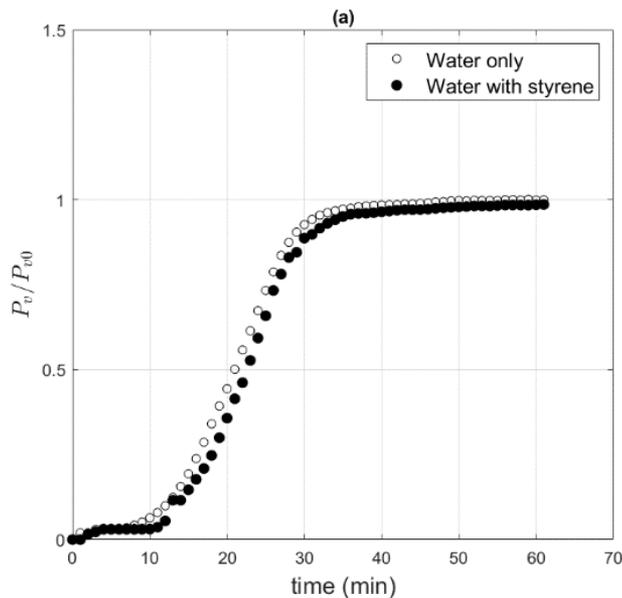
Stockage inter-saisonnier

(Inter Carnot Energie du futur - Carnot MICA)

Adsorption eau – COVs – zéolithes 13X

Résultats expérimentaux : comportements qualitatifs

- Adsorption de l'eau : pas d'impact de la présence de COV sur la cinétique et les capacités d'adsorption
- Déplacement d'équilibre pour le COV : phénomène de roll-over (désorption du COV)



Comparaison des courbes de percée mono et multi constituants eau styrene (Polimann, 2018)

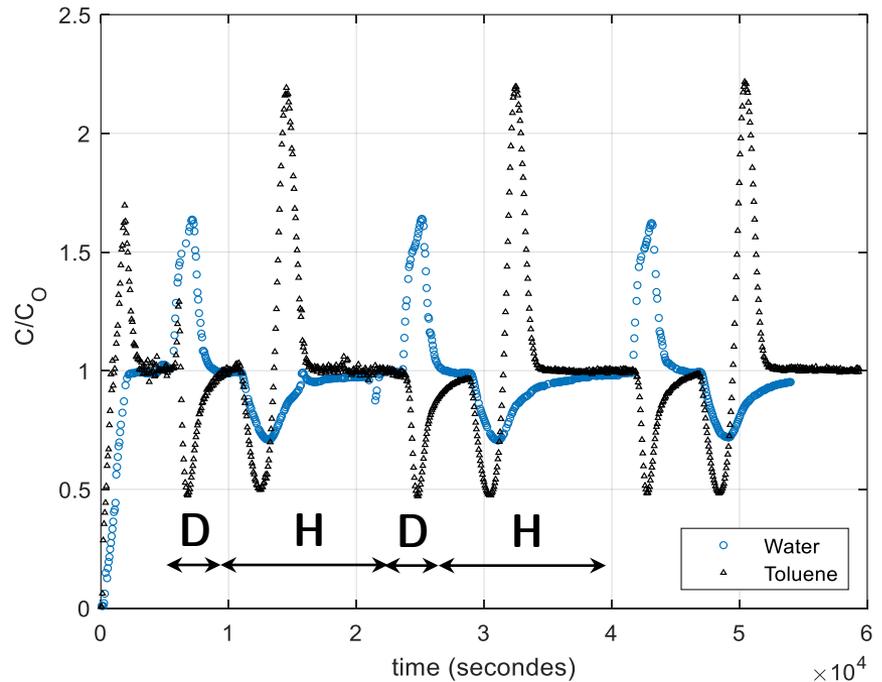
Stockage inter-saisonnier

(Inter Carnot Energie du futur - Carnot MICA)

Adsorption eau – COVs – zéolithes 13X

Résultats expérimentaux : comportements qualitatifs durant les cycles

- Adsorption de l'eau
 - Adsorption : hydratation
 - Désorption : déshydratation
- Adsorption du COV
 - Phénomène de roll-over durant la phase d'hydratation
 - Adsorption durant la phase de déshydratation
 - Deux déplacements d'équilibre



Cycles hydratation (H) –déshydratation (D)
eau-toluène-zéolithe

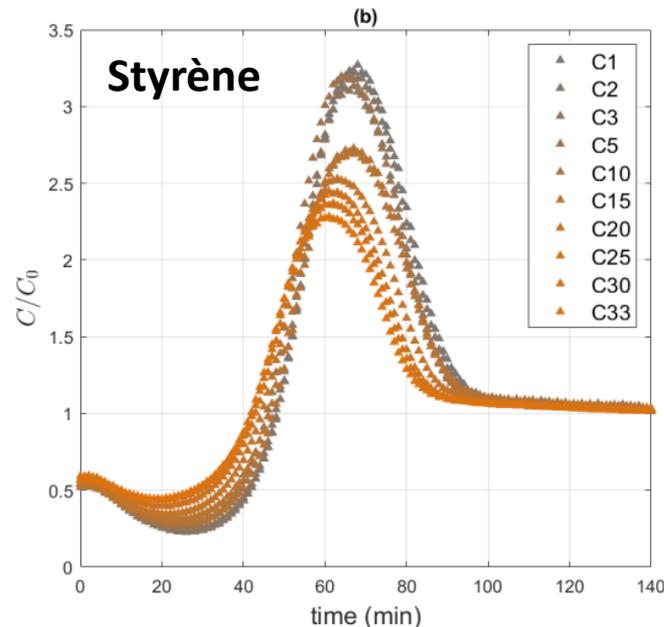
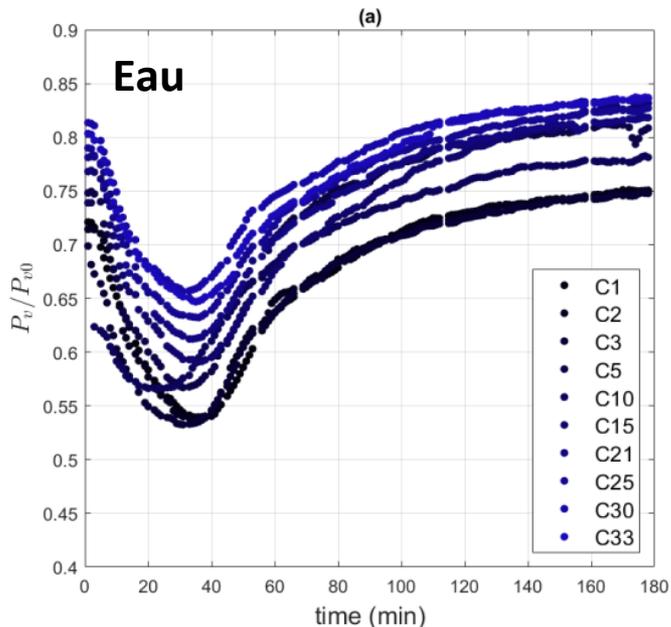
Stockage inter-saisonnier

(Inter Carnot Energie du futur - Carnot MICA)

Adsorption eau – COVs – zéolithes 13X

Résultats expérimentaux : vieillissement du matériau

- Diminution des quantités adsorbées en présence de COV : 10 à 20 %
- Désactivation du matériau
 - Désalumination de la zéolithe
 - Polymérisation pour le styrène (uniquement)



Profils de concentrations en sortie de l'adsorbant pour les différents cycles étudiés
Eau - Styrène - Zéolithes

Stockage inter-saisonnier

(Inter Carnot Energie du futur - Carnot MICA)

Modèle

Couplage bilans matière et énergie

- Bilan matière + source - puits (Linear Driving Force)
- Etude de la prise en compte des différents niveaux de porosité

Forme générale

Bilans matière (eau et COV)

$$\varepsilon_b \rho_a \frac{\partial x_i}{\partial t} + u \rho_a \frac{\partial x_i}{\partial z} - \rho_a D_{ax} \frac{\partial^2 x_i}{\partial z^2} = -(1 - \varepsilon_b) \rho_s \frac{d\bar{w}_i}{dt}$$

Bilan d'énergie phase gaz

$$\varepsilon_b \rho_a C_{v,a} \frac{\partial T}{\partial t} + u \rho_a C_{p,a} \frac{\partial T}{\partial z} = h(1 - \varepsilon_b) a_z (\theta - T)$$

Bilan d'énergie phase solide

$$\rho_z (1 - \varepsilon_t) \bar{C}_{v,z} \frac{\partial \theta}{\partial t} = -h(1 - \varepsilon_b) a_g (\theta - T) + \rho_z (1 - \varepsilon_t) \frac{d\bar{W}_w}{dt} \Delta H_R$$

Terme puits

$$\frac{d\bar{w}_i}{dt} = k_\ell (w_i^* - \bar{w}_i)$$

Equilibre : Langmuir généralisé

$$w_i = \frac{W_{m,i} k_{l,i} P_i}{1 + \sum_j k_{l,j} P_j}$$

Stockage inter-saisonnier

(Inter Carnot Energie du futur - Carnot MICA)

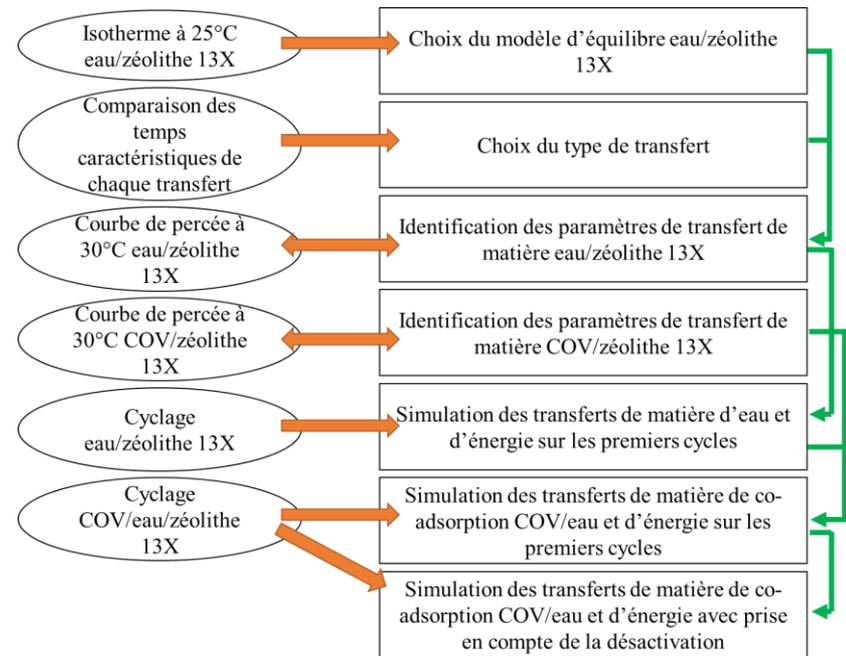
Méthodologie

Verrous

- Nombreux paramètres
 - Coefficients de diffusion : Knudsen, surface
 - Équilibres (mono et multi composé)
 - Propriétés thermiques
- Nombreuses dépendances
 - Température
 - Taux d'hydratation du matériau

Identification des paramètres

- Caractérisations du matériau
- Essais mono constituant
- Essais multi constituant
- Essais cyclage



Démarche mise en œuvre pour l'identification des paramètres du modèle de stockage.

Stockage inter-saisonnier

(Inter Carnot Energie du futur - Carnot MICA)

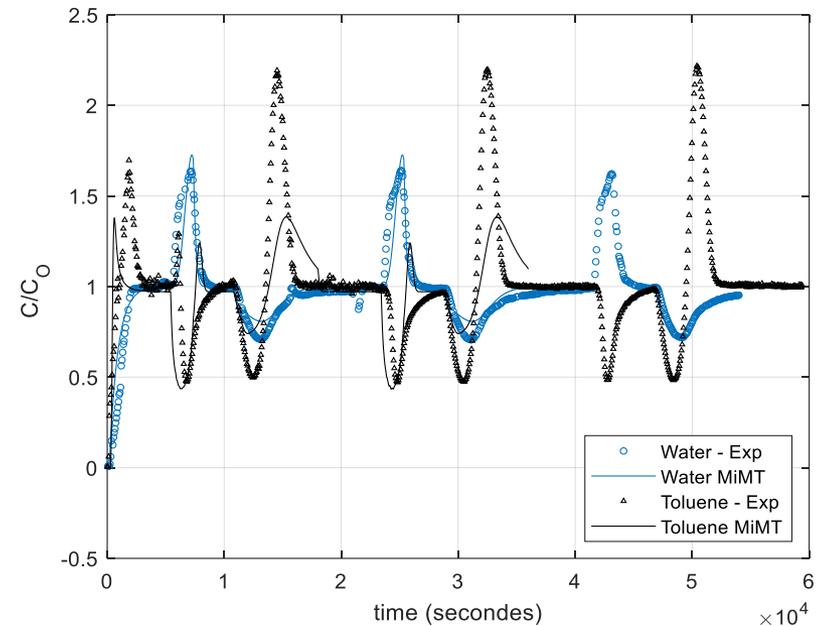
Résultats des modélisations

Modélisation des cycles

- L'ensemble des comportements peuvent être décrits
- Eau : corrélation satisfaisante mais inférieure à celle obtenue avec d'autres modèles d'équilibre (BET)
- COVs : pertinence de description de l'équilibre insuffisante

Etude des phénomènes de compétition

- Adsorption du COV : uniquement dans les zones non atteintes par le front d'eau
- Désorption du COV : consécutive à l'adsorption d'eau (arrivée du front d'eau)



**Cycles hydratation –déshydratation
expérimentaux et modélisés eau-toluène-zéolithe**

Stockage inter-saisonnier

(Inter Carnot Energie du futur - Carnot MICA)

Résultats des modélisations

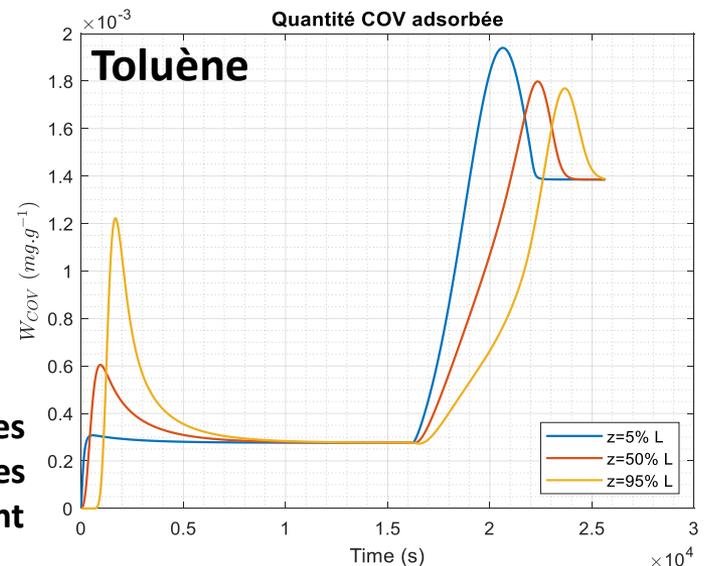
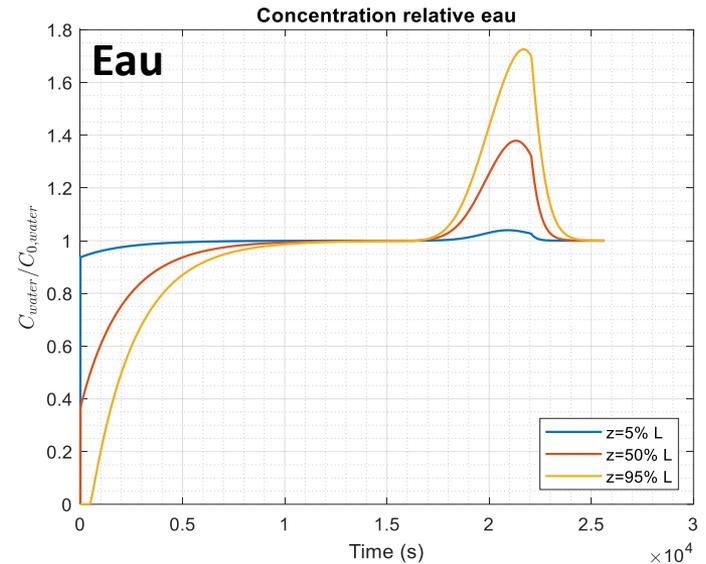
Modélisation des cycles

- L'ensemble des comportements peuvent être décrits
- Eau : corrélation satisfaisante mais inférieure à celle obtenue avec d'autres modèles d'équilibre (BET)
- COVs : pertinence de description de l'équilibre insuffisante

Etude des phénomènes de compétition

- Adsorption du COV : uniquement dans les zones non atteintes par le front d'eau
- Désorption du COV : consécutive à l'adsorption d'eau (arrivée du front d'eau)

Evolutions des concentrations en eau et des quantités de COV adsorbées pour différentes hauteurs d'adsorbant



Epuration des composés gazeux

Contexte

Qualité de l'air intérieur

- Nombreux polluants gazeux : COVs, NOx, ozone, etc.
- Principales sources d'exposition aux polluants gazeux

Description de l'étude

Objectifs

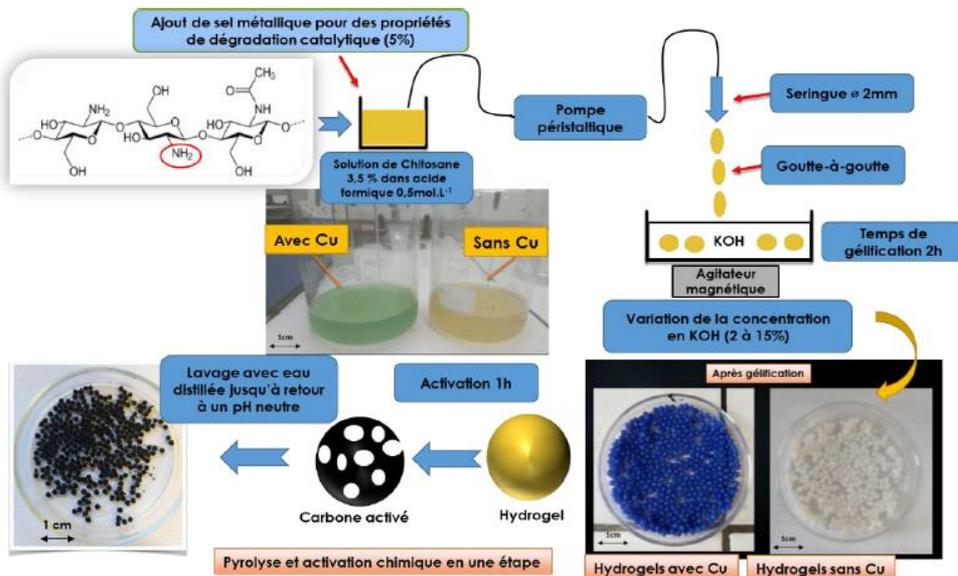
- Adsorption du formaldéhyde
- N : groupement de surface d'intérêt

Synthèse carbone activé (CA)

- Précurseur : chitosane
- Préparation bille de gel
- Pyrolyse et activation en une étape

Carbones activés synthétisés

- Activation : KOH ou NH₃
- Avec ou sans cuivre (agent structurant et possible effet catalytique)



Méthode de synthèse des CA

Epuration des composés gazeux

Description de l'étude

Adsorption eau – formaldéhyde – carbone activé

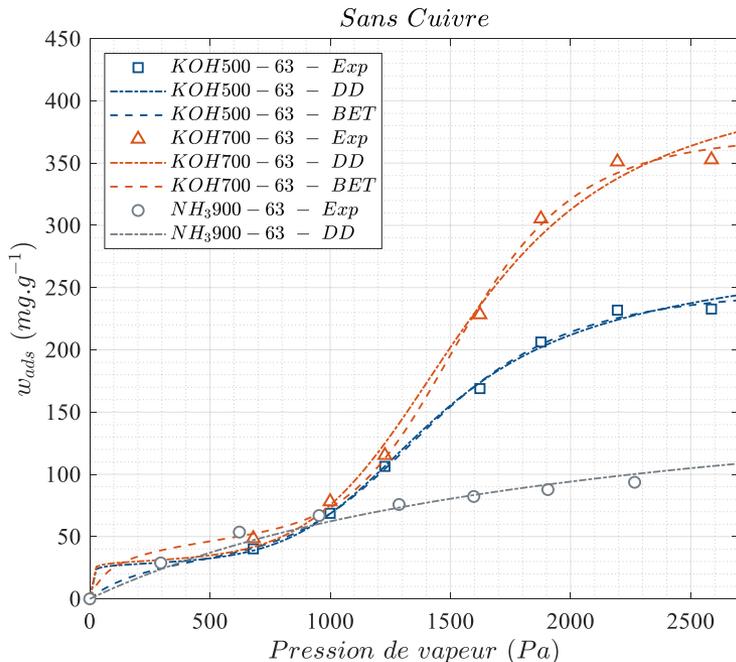
- Eau – carbone activé : isothermes (ATG) et courbes de percée
- Formaldéhyde – carbones activés : courbes de percée
- Courbes de percée : mono et multi constituants

Epuration des composés gazeux

Résultats

Adsorption eau – formaldéhyde – carbone activé

- Eau – carbone activé : isothermes (ATG) et courbes de percée
- Formaldéhyde – carbones activés : courbes de percée
- Courbes de percée : mono et multi constituants



Affinités eau – CA hétérogènes
**Corrélations les plus fortes
 avec les propriétés de surface**

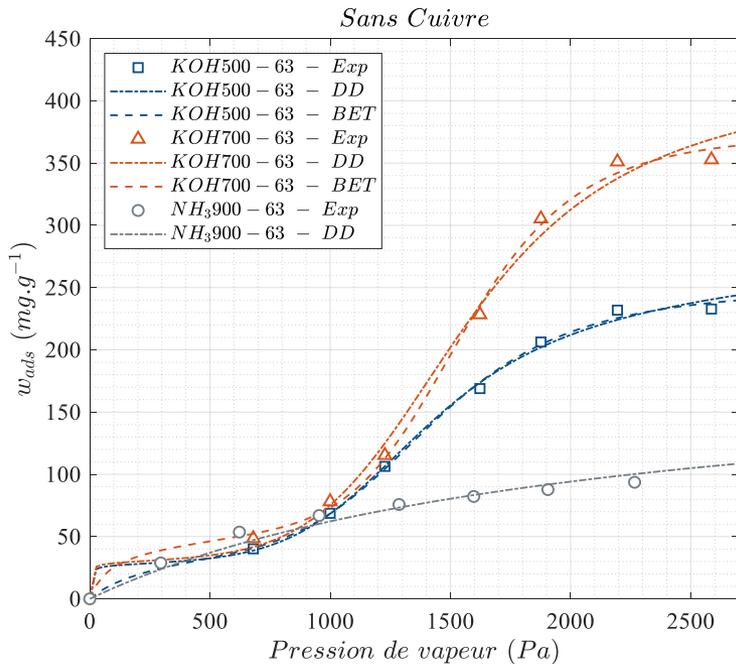
AC	Structural properties				Surface properties			
	SBET (m ² .g ⁻¹)	Vol μ (cm ³ .g ⁻¹)	Vol ultra (cm ³ .g ⁻¹)	Vol mes (cm ³ .g ⁻¹)	% C=O	% C-OR	% Pyridine	% Other N
KOH500	640	0.25	0.23	0.00	34.4	4.4	1.6	3.8
KOH700	1081	0.52	0.44	0.02	21.4	11.7	0.3	2.3
NH ₃ 900	1340	0.64	0.46	0.03	2.3	12.1	5.7	3.7

Epuration des composés gazeux

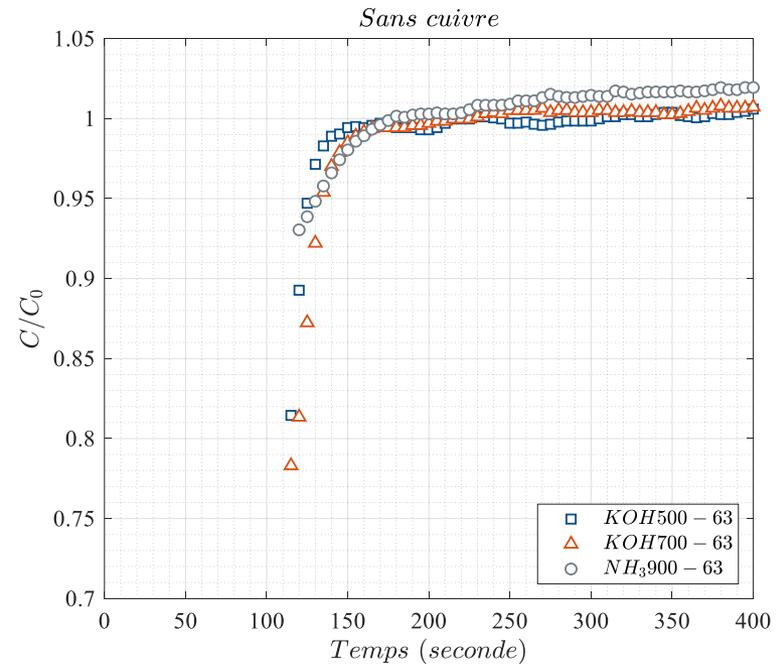
Résultats

Adsorption eau – formaldéhyde – carbone activé

- Eau – carbone activé : isothermes (ATG) et courbes de percée
- Formaldéhyde – carbones activés : courbes de percée
- Courbes de percée : mono et multi constituants



Isothermes de sorption eau – carbones activés



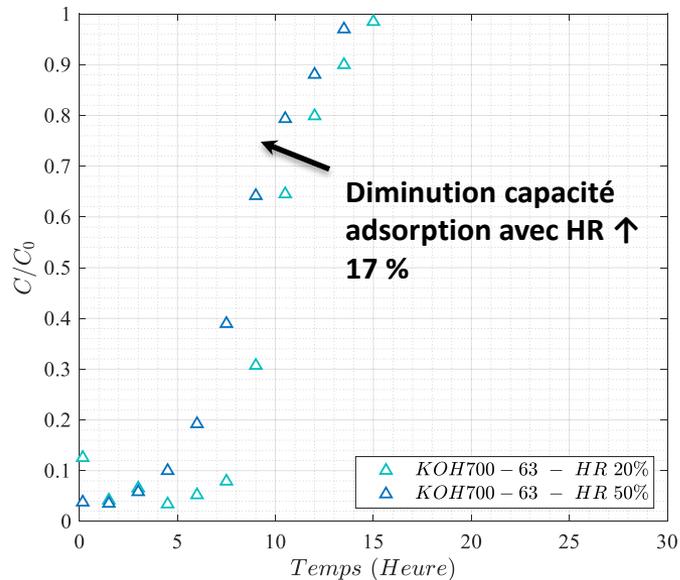
Courbes de percée eau – carbones activés

Epuration des composés gazeux

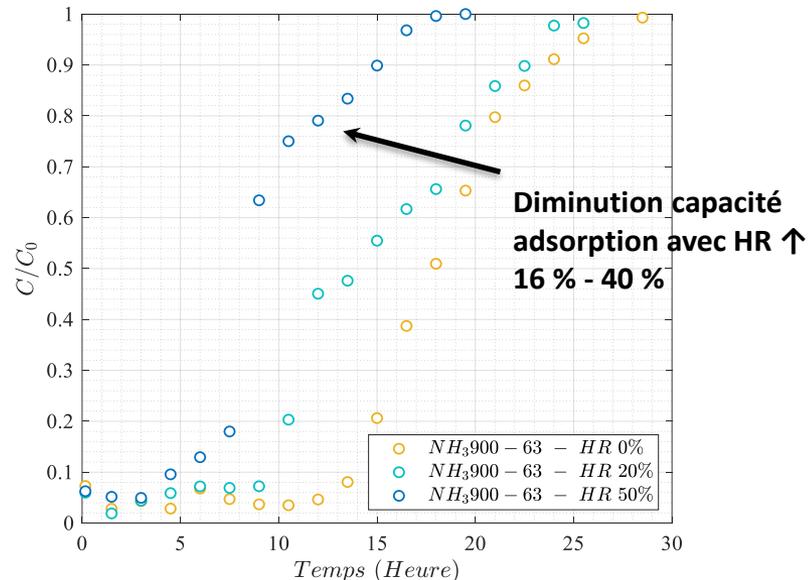
Résultats

Adsorption eau – formaldéhyde – carbone activé

- Eau – carbone activé : isothermes (ATG) et courbes de percée
- **Formaldéhyde – carbone activé : courbes de percée**
- Courbes de percée : mono et multi constituants



Courbes de percée eau – carbones activés (KOH)



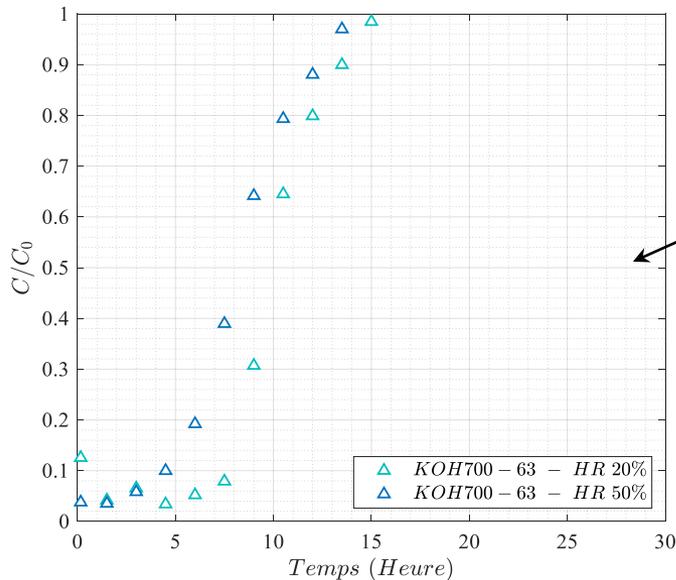
Courbes de percée eau – carbones activés (NH₃)

Epuration des composés gazeux

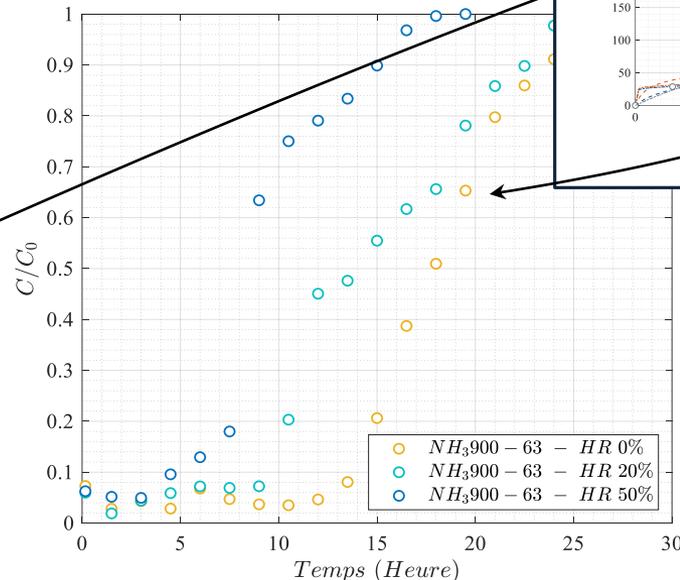
Résultats

Adsorption eau – formaldéhyde – carbone activé

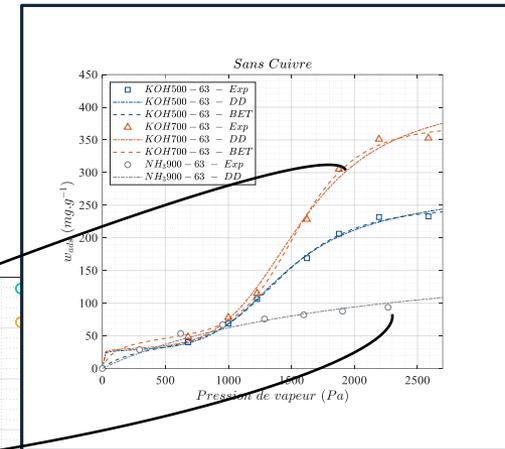
- Eau – carbone activé : isothermes (ATG) et courbes de percée
- **Formaldéhyde – carbone activé : courbes de percée**
- Courbes de percée : mono et multi constituants



Courbes de percée eau – carbones activés (KOH)



Courbes de percée eau – carbones activés (NH₃)



Epuration des composés gazeux

Modélisation de l'équilibre multi constituants

Ideal adsorbed solution theory (IAST)

- Equilibre thermodynamique : égalité des potentiels chimiques phases gaz et solide
- Définition d'une pression de surface π (pression 2D)
- Obtention d'une loi équivalente à la loi de Raoult

Expressions

$$p_i = x_i p_i^\circ$$

$$\pi = \pi_1(p_1^\circ) = \pi_2(p_2^\circ) = \pi_N(p_N^\circ)$$

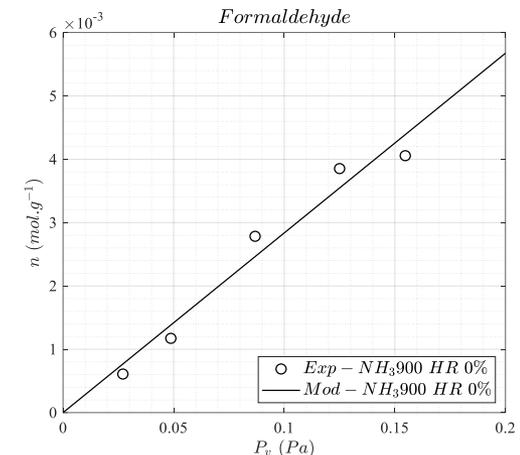
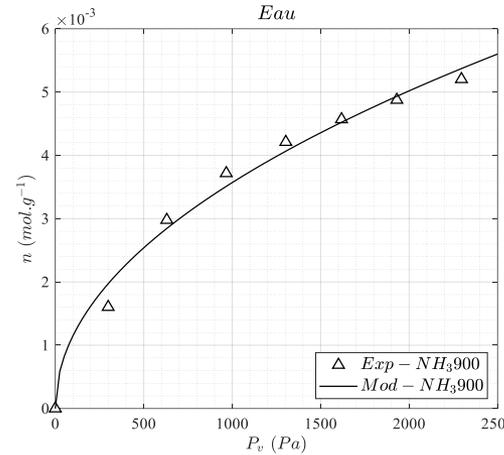
$$n_i^\circ = f(p_i^\circ)$$

p_i pression partielle phase gaz

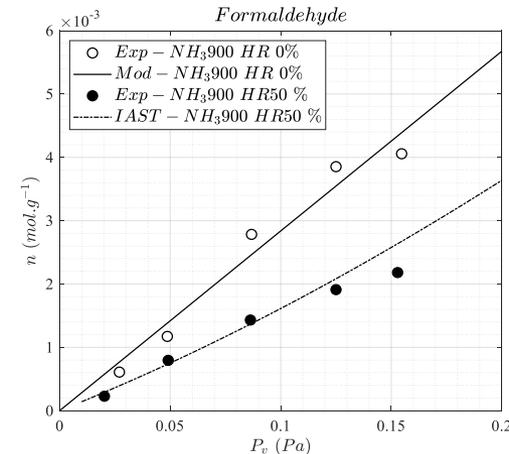
p_i° pression dans la phase gaz qui serait à l'équilibre si corps pur

x_i fraction molaire en phase solide

n_i° : concentration phase solide à l'équilibre



IAST



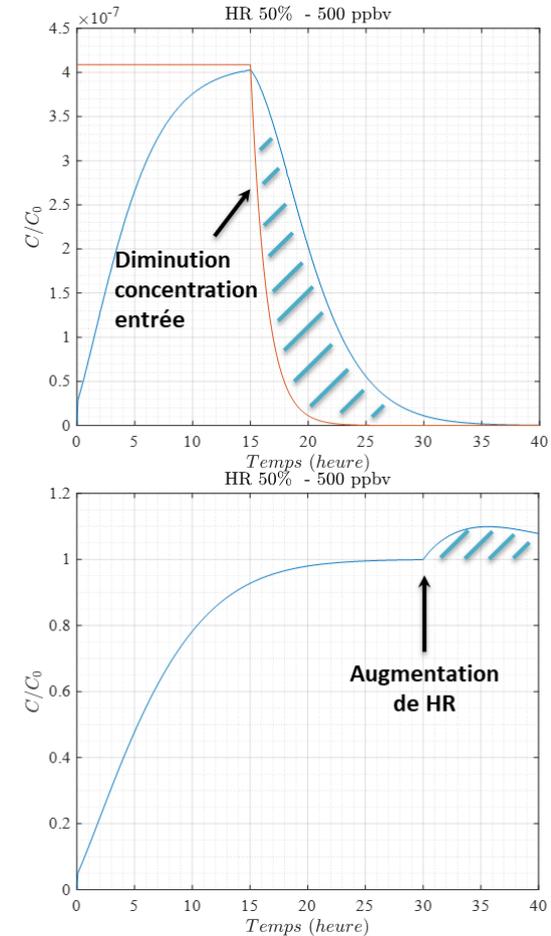
Conclusions

Adsorption compétitive micropolluant - vapeur d'eau

- Impact des micropolluants sur l'adsorption de l'eau
 - Pas significative
 - Peu néanmoins engendrer la désactivation du matériau
- Impact de l'eau sur l'adsorption de micropolluants
 - Significative : baisses drastiques des capacités d'adsorption
 - Fonction de la nature du couple adsorbat – adsorbant
 - Dépendante du dimensionnement : réémission ou non

Perspectives : modélisation de régimes variables

- Quantifier les effets des variations de concentrations (COV et/ou eau) sur l'efficacité du procédé
- Intégrer le modèle à des modèles à l'échelle bâtiment (QAI)
- Etudier la pertinence des modèles (équilibre)



Remerciements

Merci à l'ensemble des contributeurs

- LOCIE - Université Savoie Mont Blanc : E. GONZE, N. LE-PIERRES, B. GOLLY, M. CHHAY, J. OUTIN, F. GUY, T. POLIMANN
- EDYTEM - Université Savoie Mont Blanc : L. REINERT, L. DUCLAUX
- IS2M - Université de Haute-Alsace : S. BENNICI
- IPRA – Université de Pau et des Pays de l'Adour : P. MOONEN



Merci pour votre attention