



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

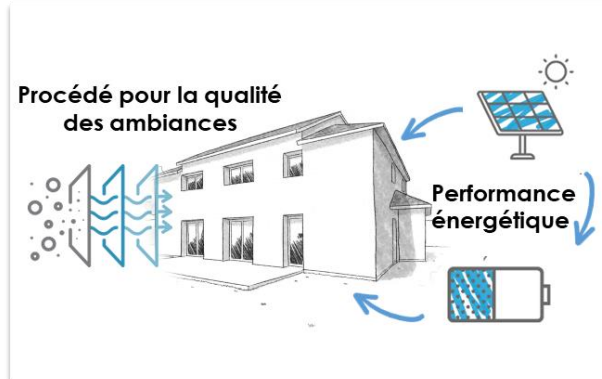
- Traitement des pollutions de l'air intérieur
- Etude de l'innocuité des procédés

### 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

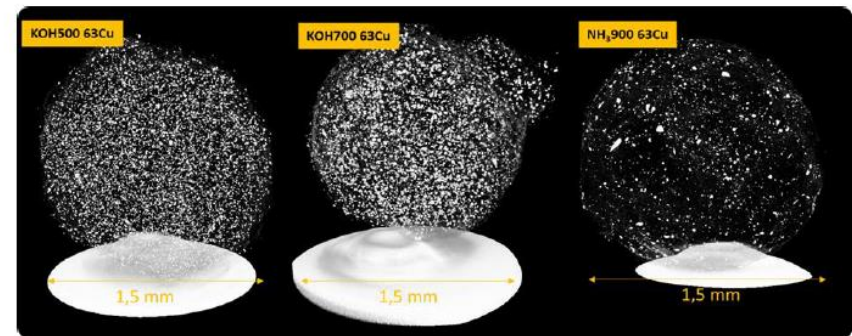
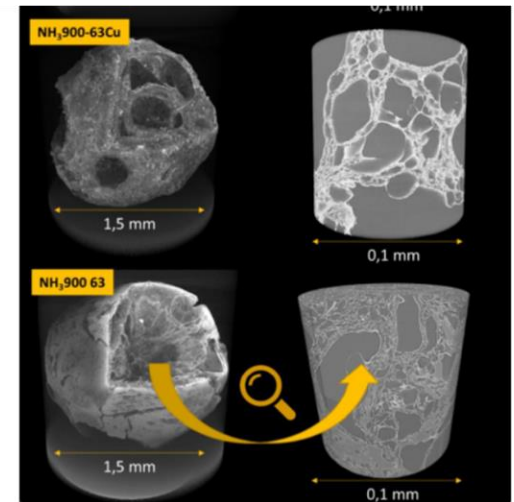
## Méthodologie de l'étude des performances des procédés et des phénomènes de compétition

### 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)

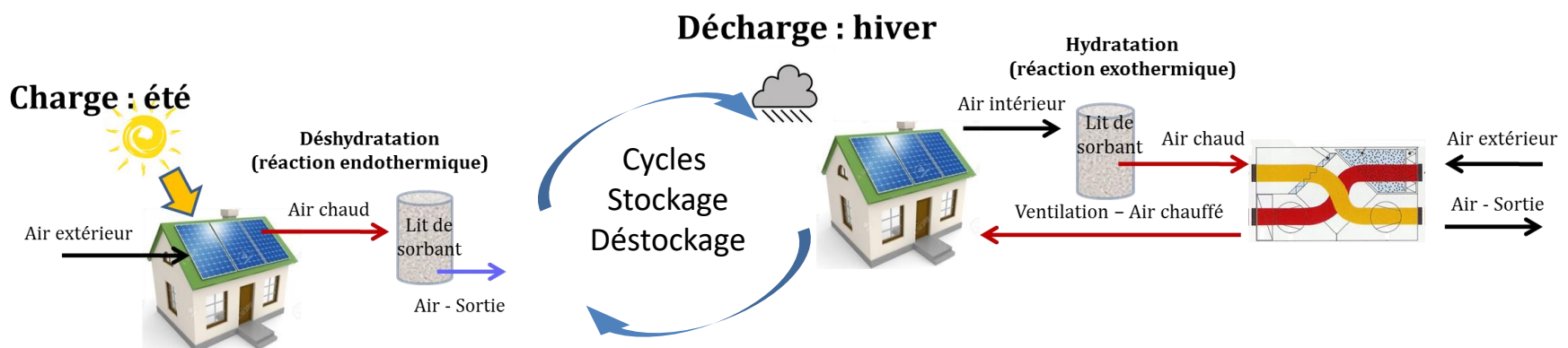
## Présentation de l'étude

### 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

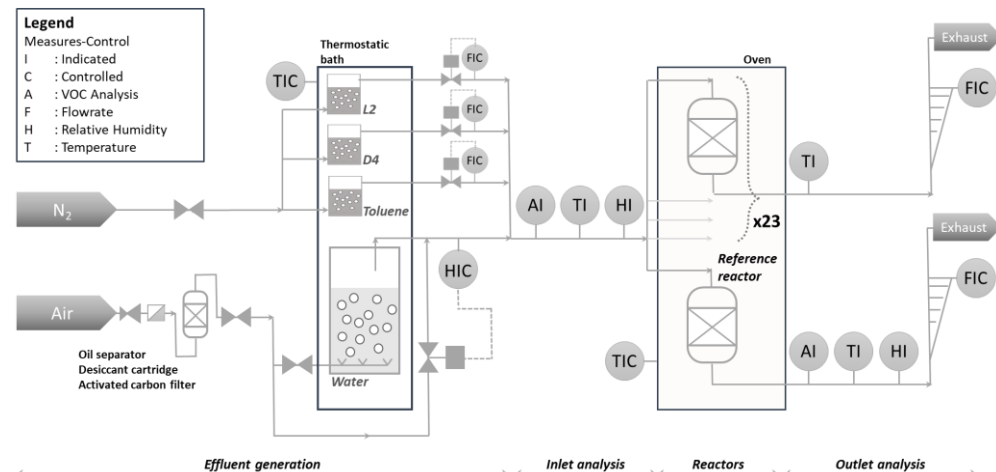
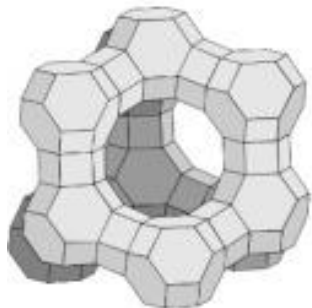
(Inter Carnot Energie du futur - Carnot MICA)

## 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



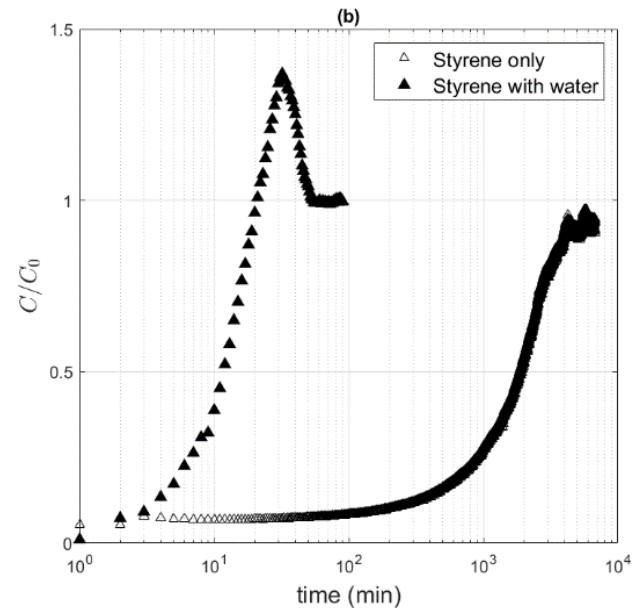
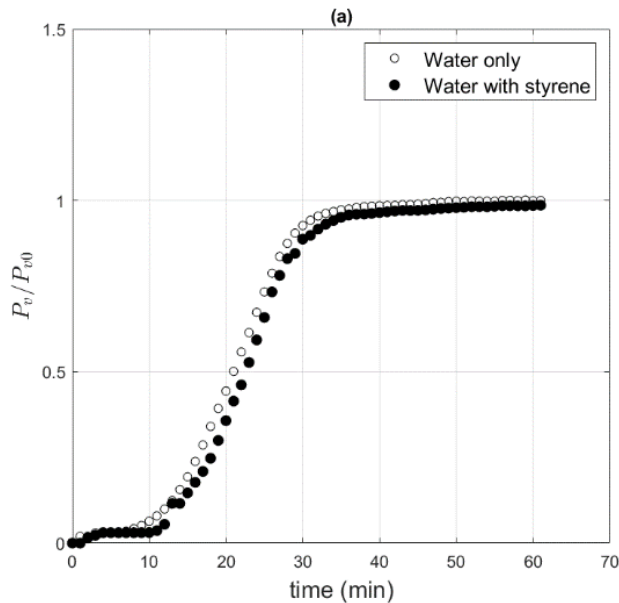
# Stockage inter-saisonnier

(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)

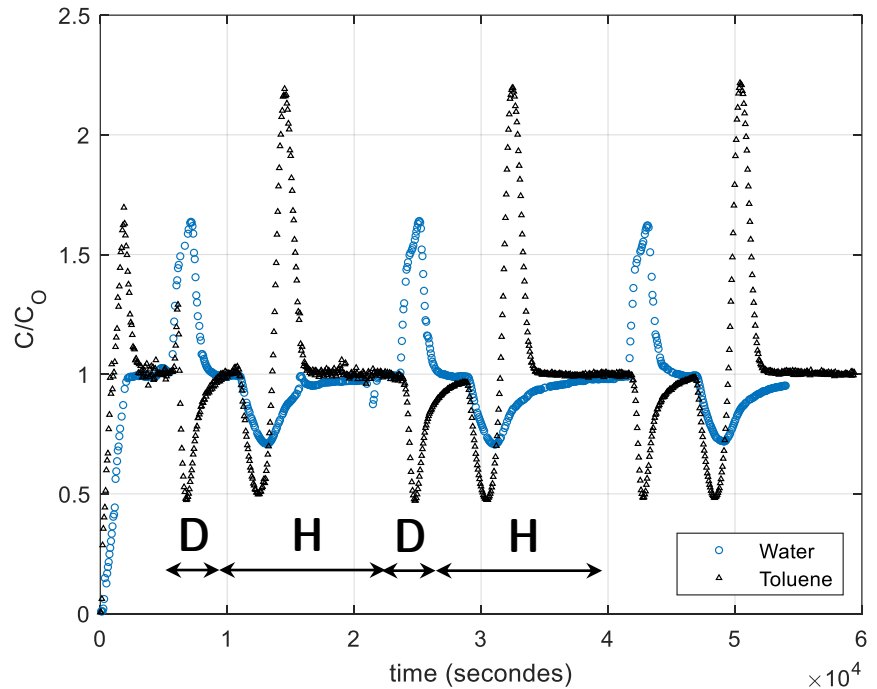
# Stockage inter-saisonnier

(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



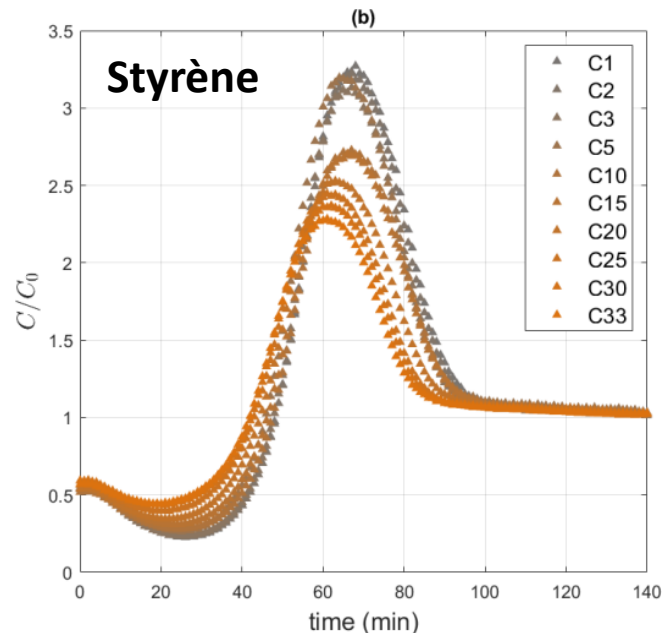
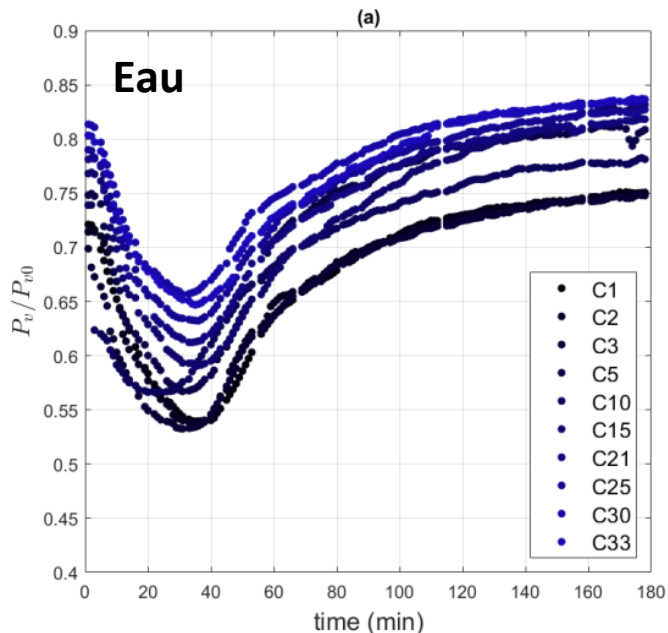
# Stockage inter-saisonnier

(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)

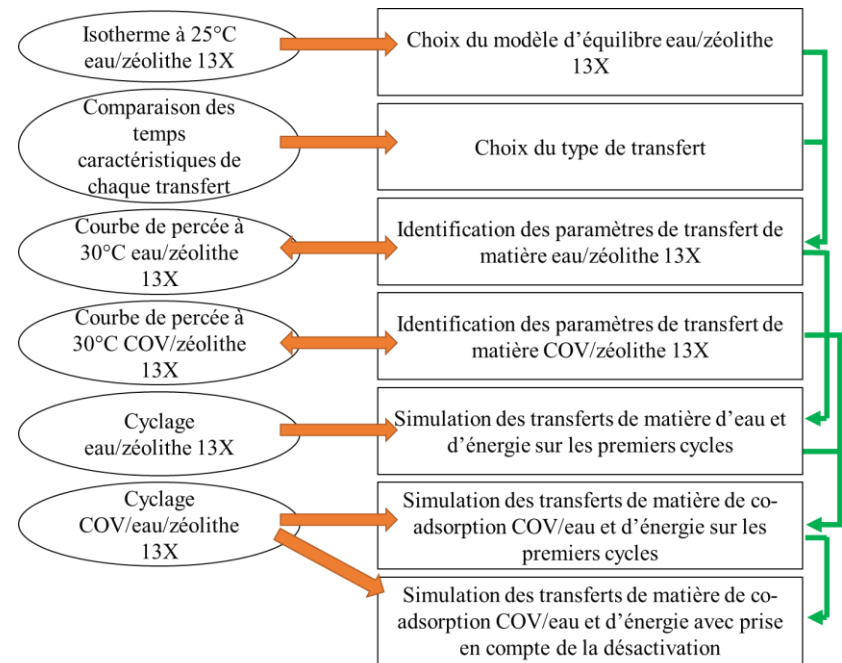
## Méthodologie

### 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)

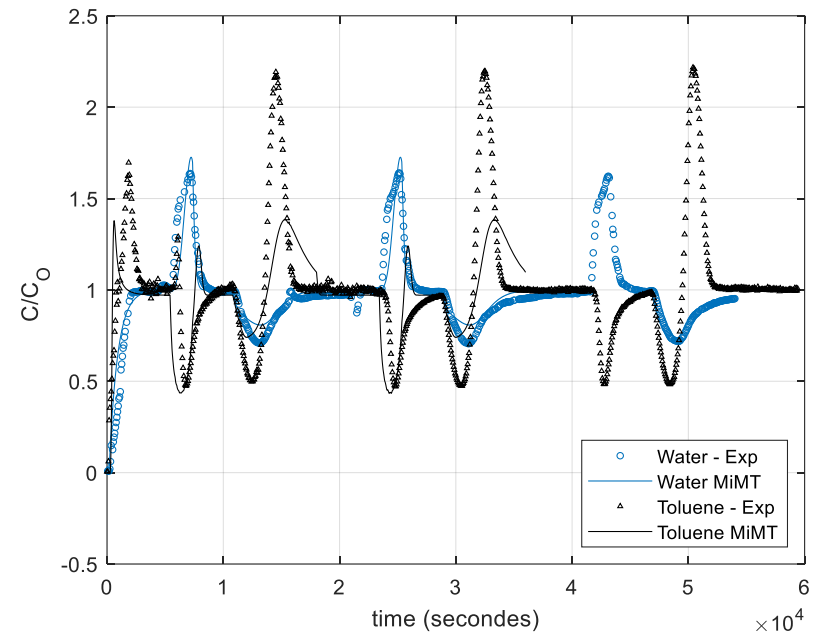
## Résultats des modélisations

### 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

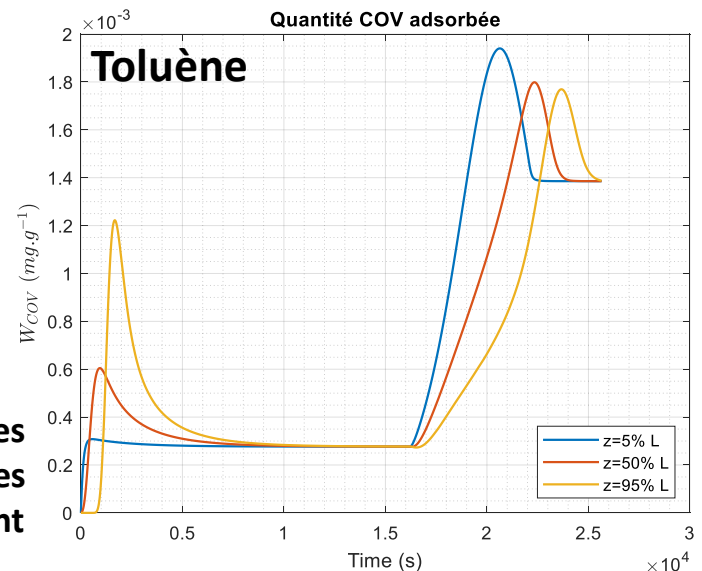
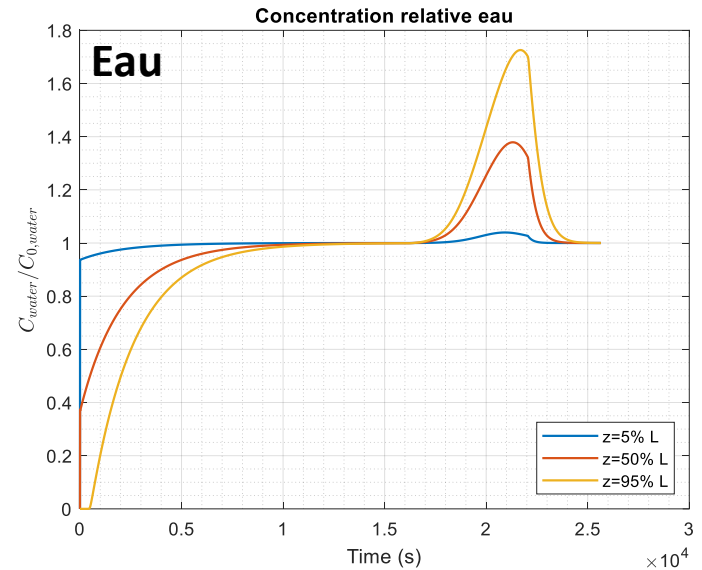
### Modélisation des cycles

- 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

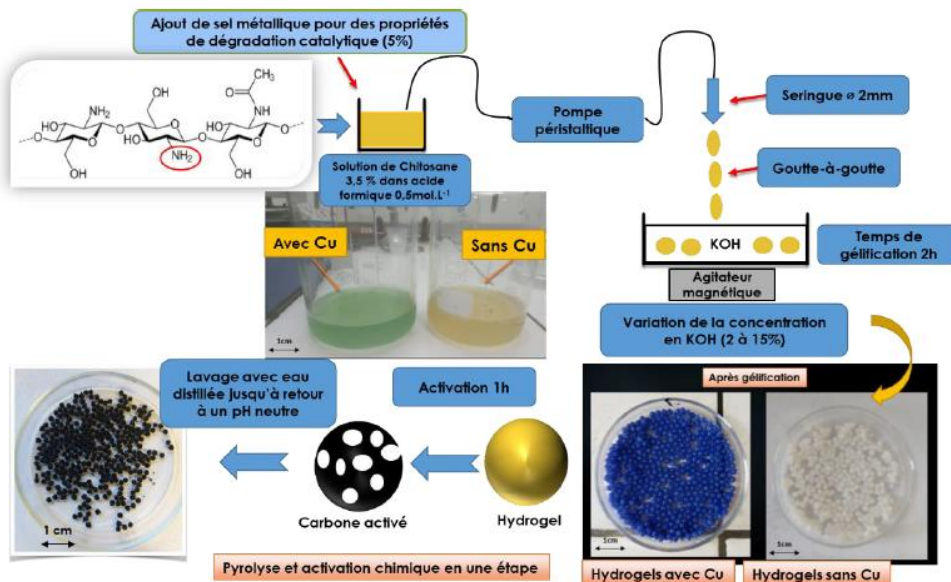
- Adsorption du formaldéhyde
- N : groupement de surface d'intérêt

### Synthèse carbone activé (CA)

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

### Carbones activés synthétisés

- Activation : KOH ou NH<sub>3</sub>
- 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

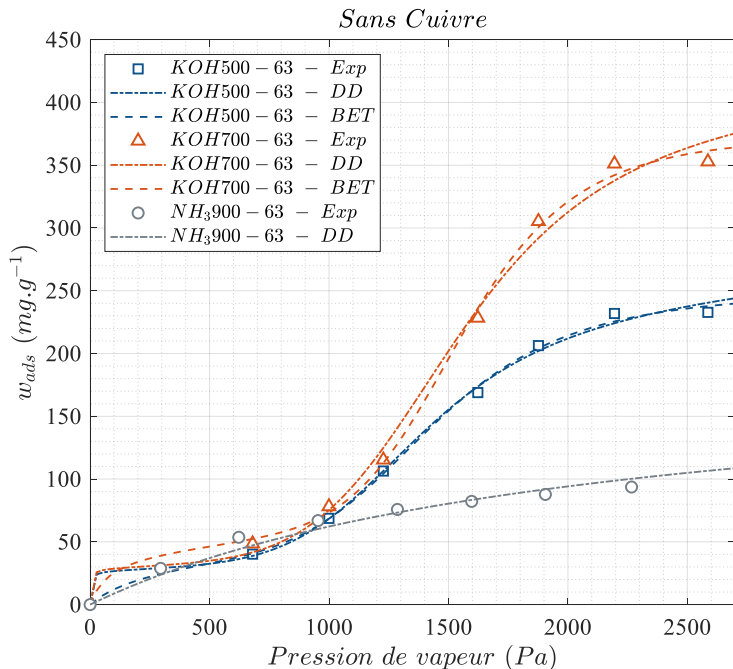
- Eau – carbone activé : isothermes (ATG) et courbes de percée
- Formaldéhyde – carbones activés : courbes de percée
- Courbes de percée : mono et multi constituants

# 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 <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Vol $\mu$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Vol ultra (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Vol mes (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	% 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 <sub>3</sub> 900	1340	0.64	0.46	0.03	2.3	12.1	5.7	3.7

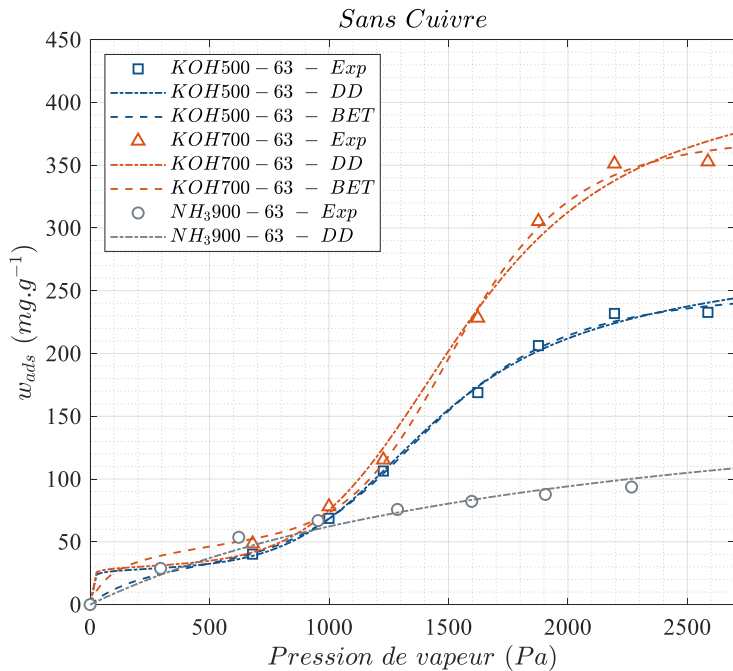


# Epuration des composés gazeux

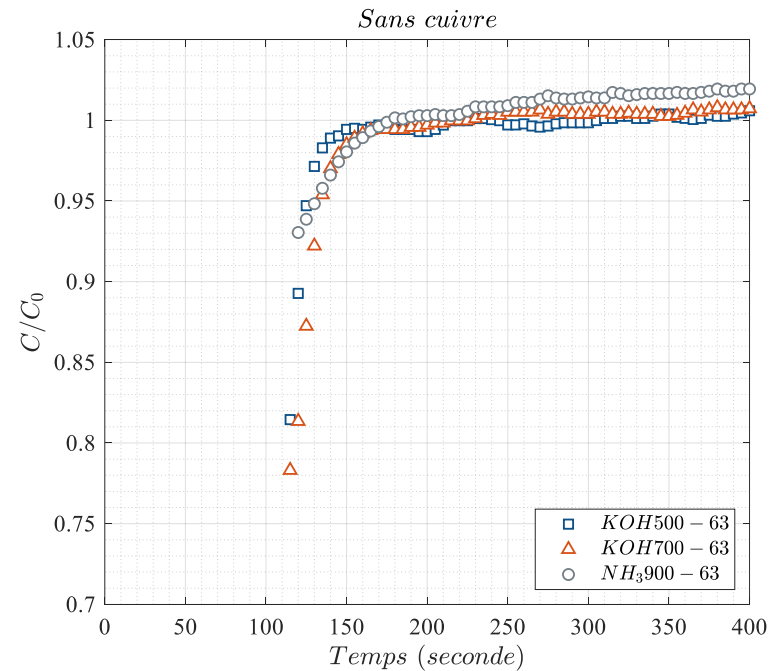
## Résultats

### 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



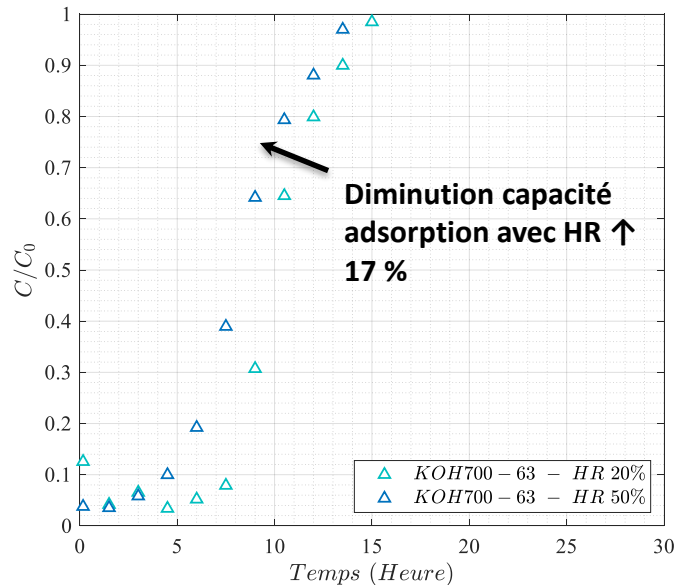
Courbes de percée eau – carbones activés

# Epuration des composés gazeux

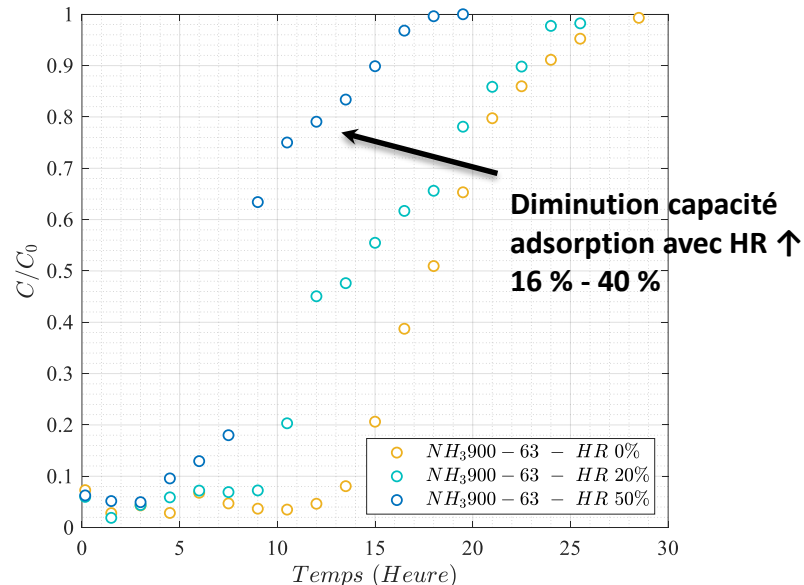
## Résultats

### 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)



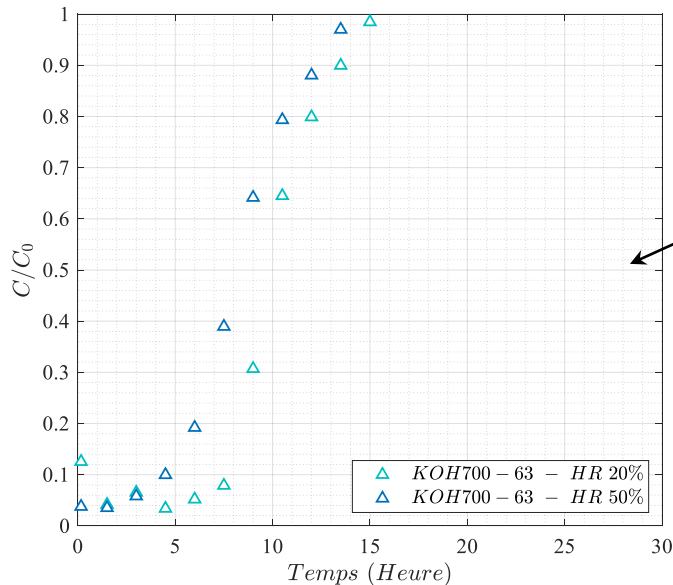
Courbes de percée eau – carbones activés (NH<sub>3</sub>)

# Epuration des composés gazeux

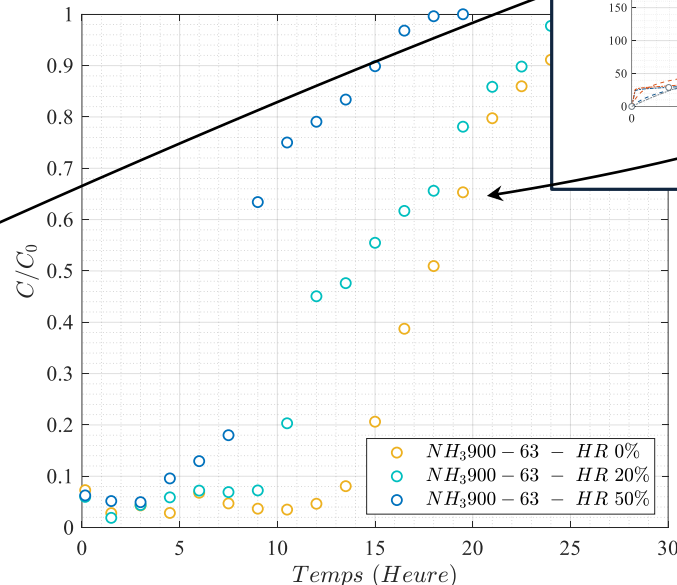
## Résultats

### Adsorption eau – formaldéhyde – carbone activé

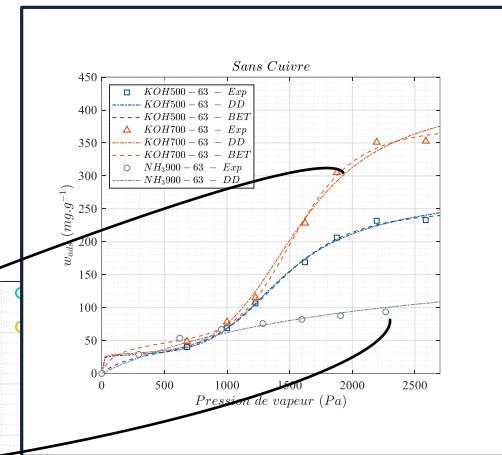
- Eau – carbone activé : isothermes (ATG) et courbes de percée
- **Formaldéhyde – carbone activé : courbes de percée**
- Courbes de percée : mono et multi constituants



Courbes de percée eau – carbones activés (KOH)



Courbes de percée eau – carbones activés (NH<sub>3</sub>)



# 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  $\pi$  (pression 2D)
- Obtention d'une loi équivalente à la loi de Raoult

### Expressions

$$p_i = x_i p_i^\circ$$

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

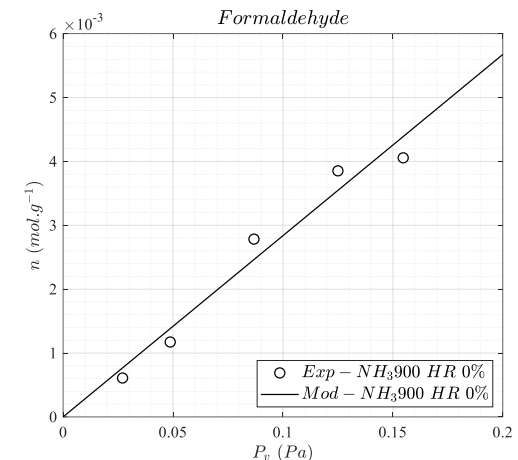
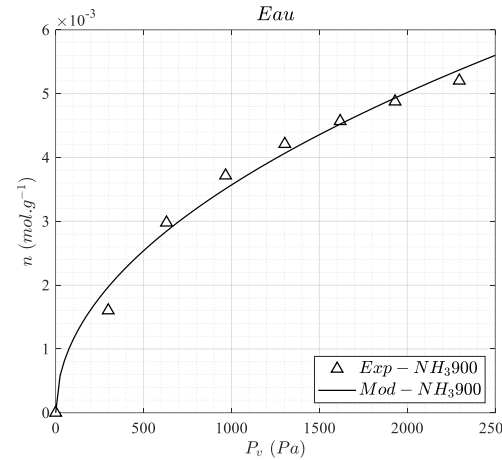
$$n_i^\circ = f(p_i^\circ)$$

$p_i$  pression partielle phase gaz

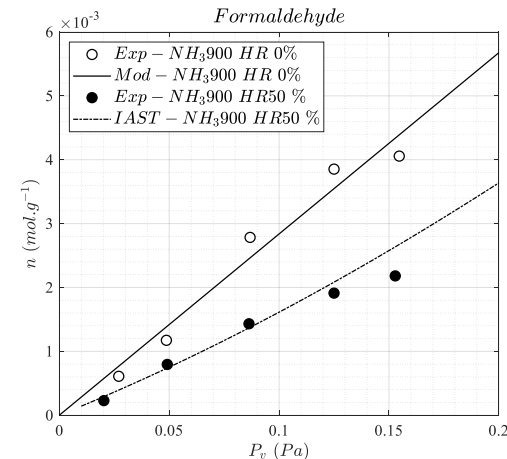
$p_i^\circ$  pression dans la phase gaz qui serait à l'équilibre si corps pur

$x_i$  fraction molaire en phase solide

$n_i^\circ$  : concentration phase solide à l'équilibre



IAST



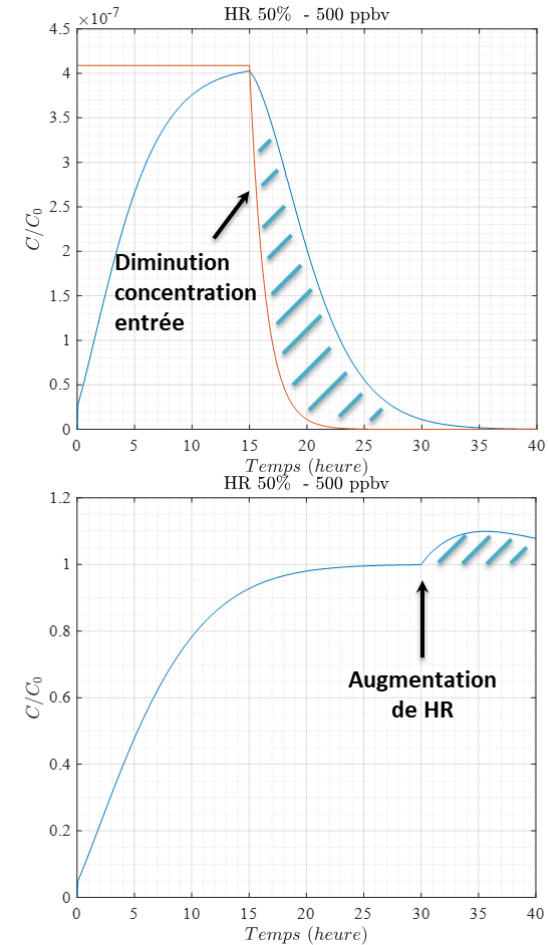
# Conclusions

## 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*