

# **GEDP921**

## **TRAITEMENT DES POLLUTIONS GAZEUSES**

**ADSORPTION - CATALYSE**

EIT - Polytech Annecy – Chambéry

2023-2024

Ondarts Michel

# CONTENU DE L'ENSEIGNEMENT

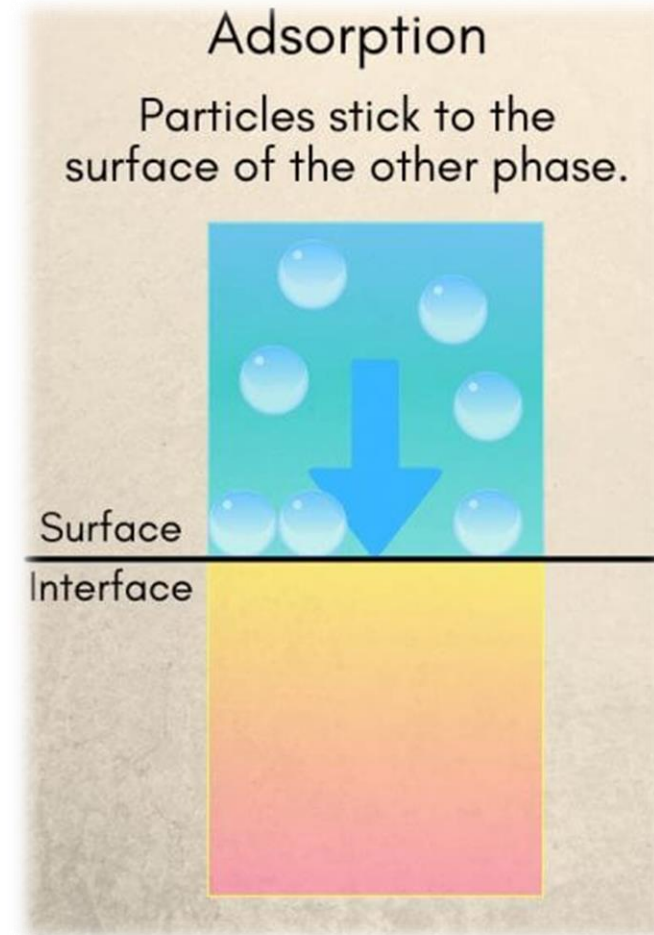
- Plan du cours
  - Préambules
    - Adsorption : notions fondamentales
    - Bilan matière
  - Mise en œuvre
    - Adsorption
    - Régénération
  - Approche théorique
  - Exemple de mise en œuvre
  - Catalyse : principes généraux et exemples de mise en œuvre
- Volumes horaires
  - 6 CM
  - 4 TD
  - 1 CC
  - 2 TP

# PRÉAMBULE

*Mécanismes*

*Notions fondamentales*

*Bilan matière*



# DÉFINITIONS

## ADSORPTION

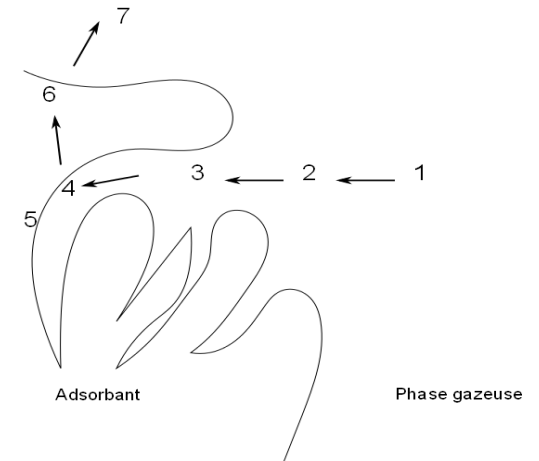
Phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquide se fixent sur la surface solide des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses.

Adsorbants  
Matériau solide

Adsorbats  
Molécules en  
phase fluide

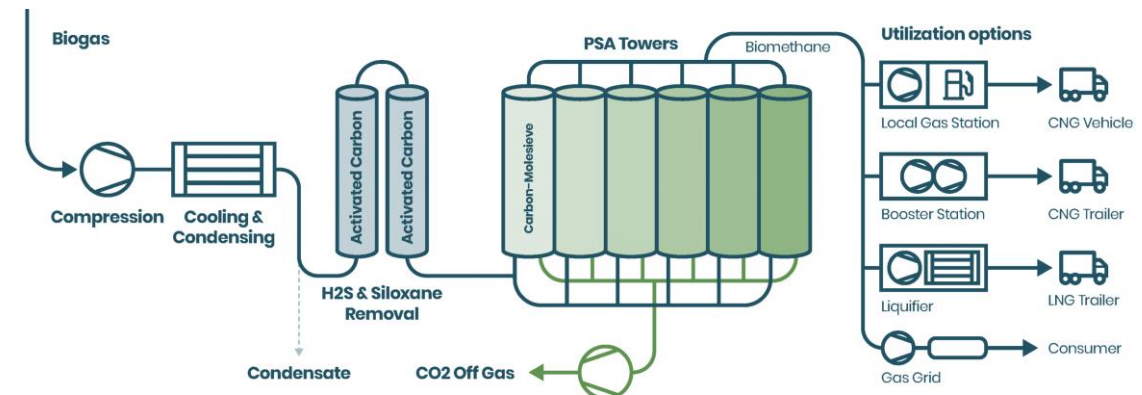
### Mécanismes

1. Transfert adsorbat de la phase gaz vers le solide
2. Accumulation dans la couche limite
3. Diffusion dans les pores du matériau
4. Adsorption de la molécule en surface
5. Diffusion en surface
6. Conduction thermique au travers du solide
7. Conduction thermique dans la phase gazeuse



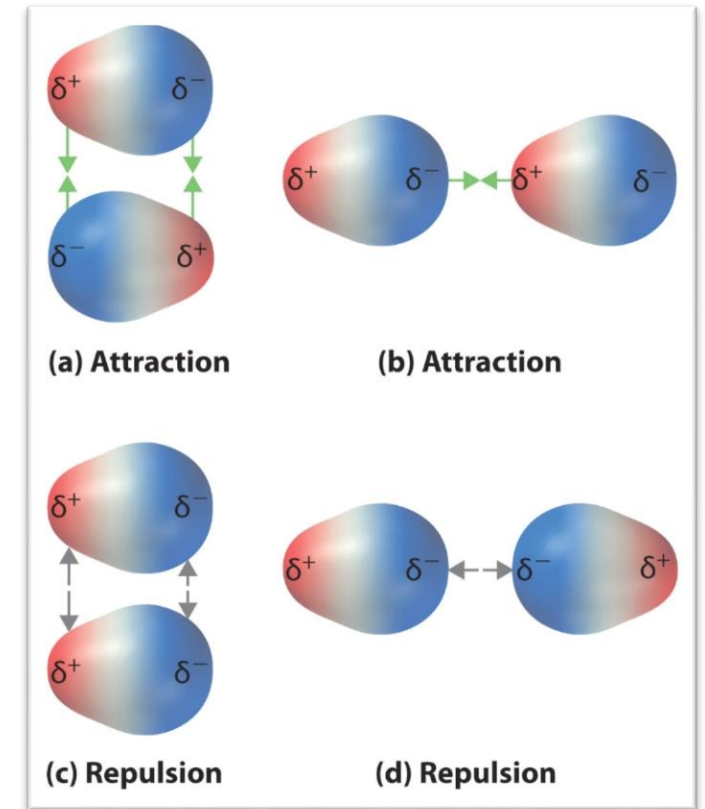
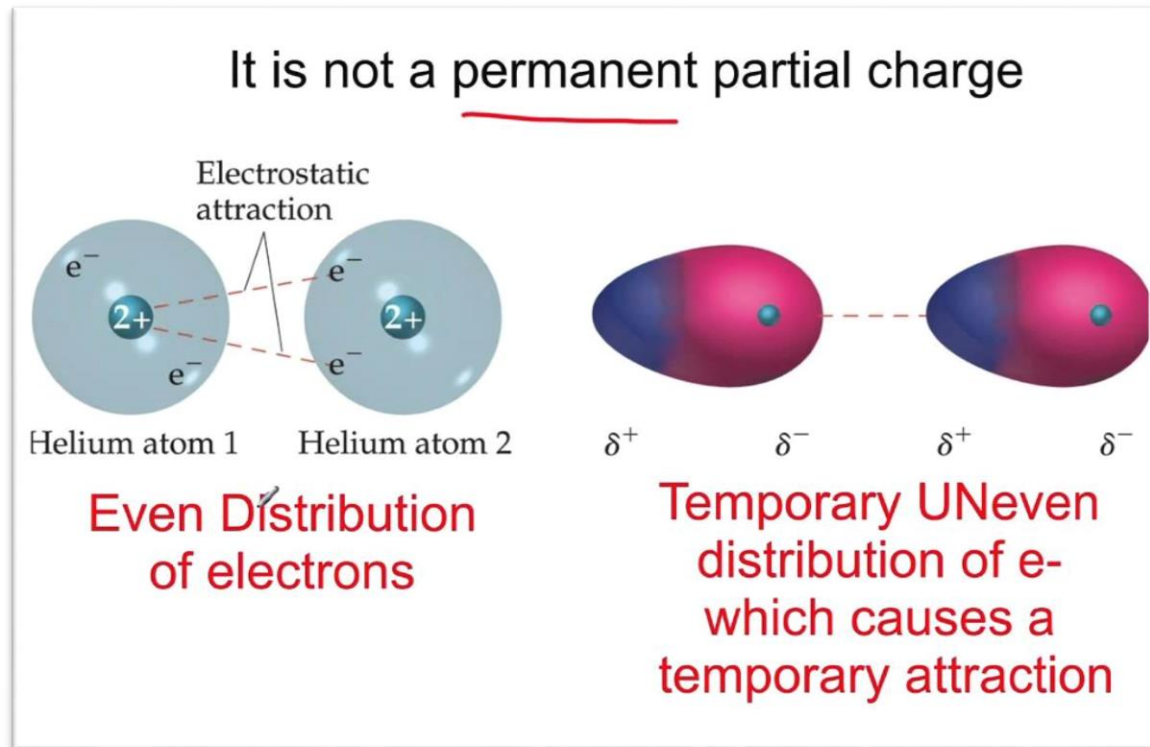
# EXEMPLES D'APPLICATIONS

- Traitement de l'air et autres effluents
  - Traitement des fumées (COV, dioxines, etc.)
  - Traitement des odeurs
- Traitement de l'eau
  - Traitement d'affinage des eaux potables
  - Traitement d'eaux résiduaires industrielles (effluents non biodégradable)
  - Traitement « tertiaire » des eaux résiduaires ou industrielles (composés organiques réfractaires traitements biologiques amonts)
- Séparation
  - Traitement biogaz (séparation  $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$ )
- Stockage d'énergie
  - Stockage thermochimique



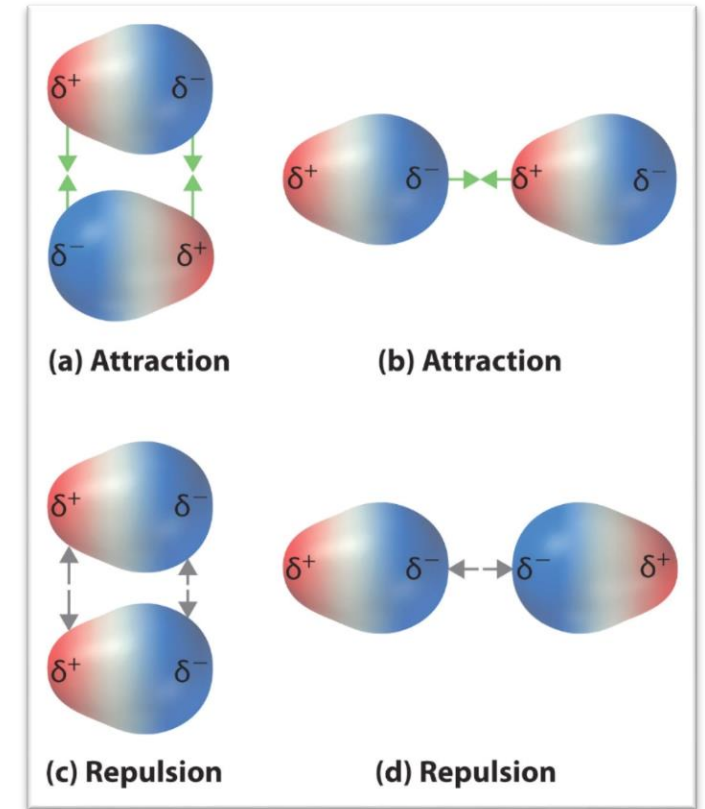
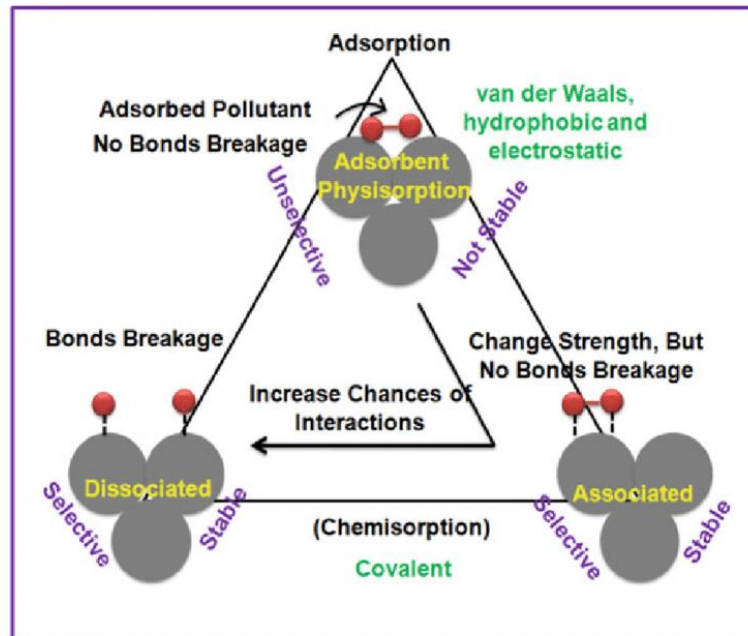
# MÉCANISMES ET NOTIONS D'ÉQUILIBRE

- Création liaisons entre molécules et solides
- Type d'adsorption
  - Physique : force de VDW (dipôle – dipôle)
  - Chimique : liaison covalente



# MÉCANISMES ET NOTIONS D'ÉQUILIBRE

- Création liaisons entre molécules et solides
- Type d'adsorption
  - Physique : force de VDW (dipôle – dipôle)
  - Chimique : liaison covalente



# MÉCANISMES ET NOTIONS D'ÉQUILIBRE

- Création liaisons entre molécules et solides
- Type d'adsorption
  - Physique : force de VDW (dipôle – dipôle)
  - Chimique : liaison covalente

Physisorption	Chimisorption
Rapide	Lente
Energie faible $\Delta H < 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (proche énergie liquéfaction)	Energie forte (kJ) $40 \text{ kJ.mol}^{-1} < \Delta H < 800 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Phénomène rapide	Phénomène lent
Réversible	Réversible / irréversible (nécessite de forte énergie pour régénération)
Peu spécifique	Spécifique

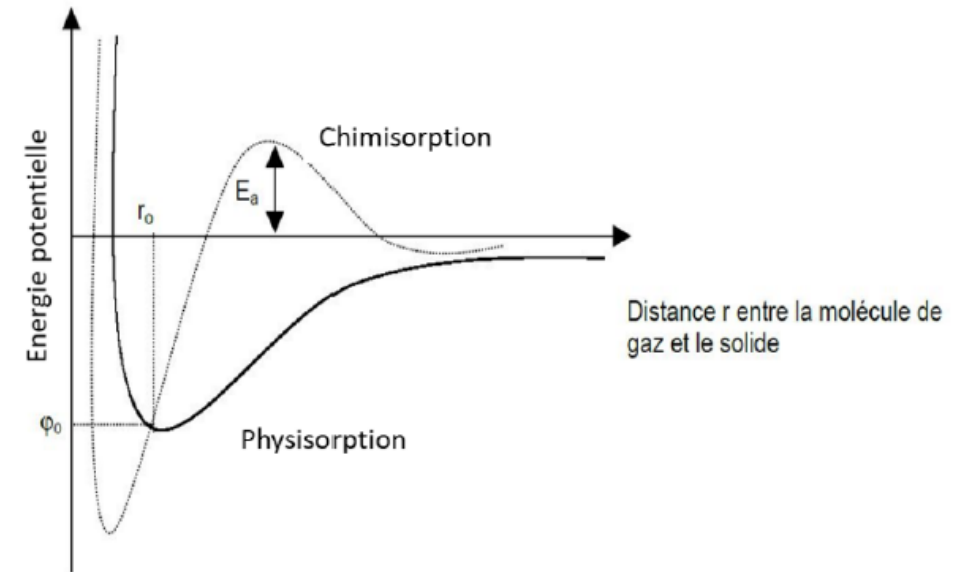
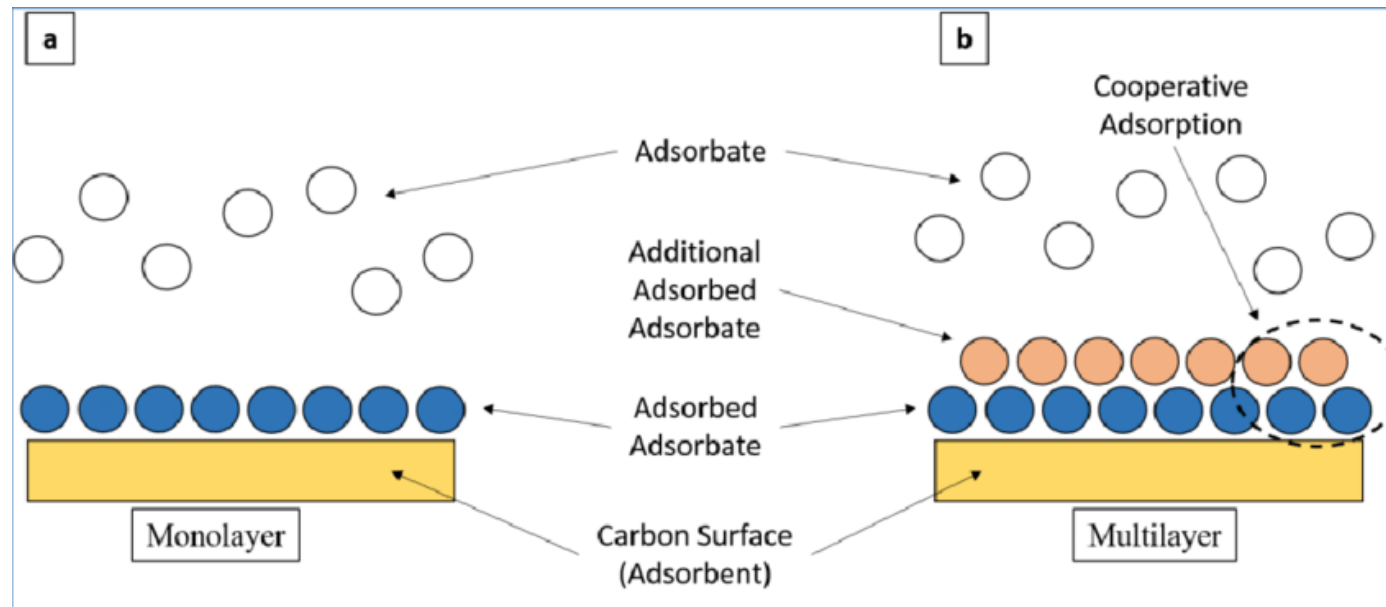


Figure 5 : Diagramme énergétique de l'adsorption.



# MÉCANISMES ET NOTIONS D'ÉQUILIBRE

- Types de liaisons
  - Adsorbat - Adsorbant
  - Adsorbat - Adsorbat



# MÉCANISMES ET NOTIONS D'ÉQUILIBRE

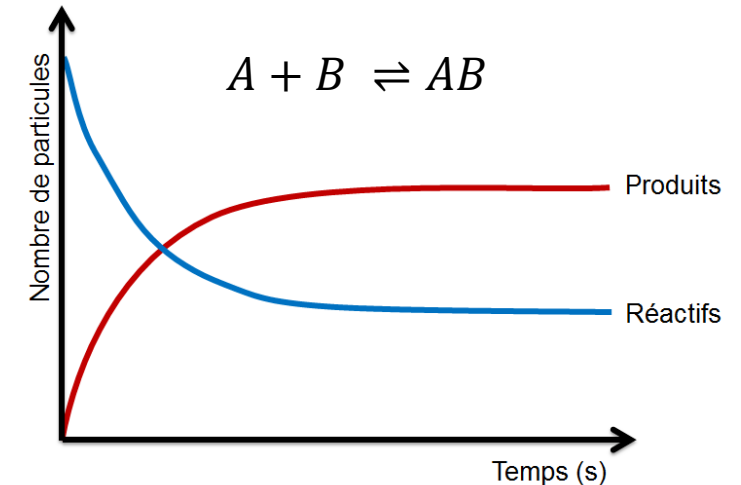
- Equilibre : définition

En thermodynamique, un équilibre correspond à l'état d'un système ne subissant aucune évolution à l'échelle macroscopique.

## Exemples d'équilibre

- ✓ Equilibre thermique : les deux systèmes ont la même température
- ✓ Equilibre diffusif : chaque espèce chimique a le même potentiel chimique dans les deux systèmes

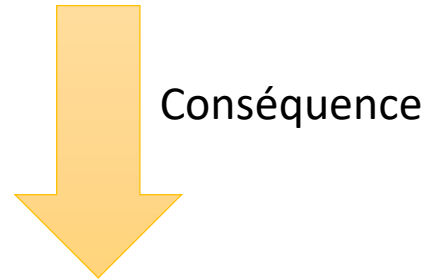
L'équilibre chimique est un état dans lequel la vitesse de la réaction directe est égale à celle de la réaction inverse.



# MÉCANISMES ET NOTIONS D'ÉQUILIBRE

- Equilibre solide – gaz (plus généralement solide – fluide)

L'adsorbat a le même potentiel chimique dans les deux phases



La quantité adsorbable (concentration en phase solide)

dépend de la concentration en phase fluide

# MÉCANISMES ET NOTIONS D'ÉQUILIBRE

- Erreur rédhibitoire

Capacité  
adsorption  
butane

**Norit** Activated Carbon  
leading in purification

**DATASHEET**

No. 3361  
Feb 2010

**SORBONORIT® 4**  
EXTRUDED ACTIVATED CARBON

**SORBONORIT 4** is a steam activated extruded carbon with a diameter of 4 mm. It is a carbon with superior mechanical hardness that is excellent for solvent recovery applications. **SORBONORIT 4** is used in solvent recovery applications where the concentration of solvent is high or in critical applications where the highest working capacity is required.

**Product Specifications**

Butane adsorption at p/p <sub>0</sub> = 0.1, g/100 g	26-28
Apparent density, kg/m <sup>3</sup>	360-400
Moisture (as packed), mass-%	5 max.

**Typical Properties**

Butane adsorption at p/p <sub>0</sub> = 0.42, g/100 g	31
Butane adsorption at p/p <sub>0</sub> = 0.01, g/100 g	20
Benzene adsorption at p/p <sub>0</sub> = 0.1, g/100 g	42
Carbon tetrachloride activity, g/100 g	80
Surface area (BET), m <sup>2</sup> /g	1400
Ball-pen hardness	99
Particle size	
> 3.35 mm, mass-%	99
Ash, mass %	7
Ignition temperature, °C	≥ 490

**NOTES**

- 1) All analyses based on Norit Standard Test Methods (NSTM).
- 2) Typical properties for general information only, not to be used as purchase specifications.

**Packaging/Transportation**

Standard package is 20 kg bags, 40 bags per pallet for a net pallet weight of 800 kg.  
Activated carbon (NOT REGULATED)  
Exempt from DOT, IATA, and IMDG regulations  
Import/Export classification: 3802.10.0000 (HS Tariff Classification)  
Domestic Freight Classification: NMFC 040560  
CAS # 7440-44-0

# MÉCANISMES ET NOTIONS D'ÉQUILIBRE

- Erreur rédhibitoire

Capacité  
adsorption  
butane

Concentration  
gaz associée

**Norit** Activated Carbon  
leading in purification

**DATASHEET**

No. 3361  
Feb 2010

**SORBONORIT® 4**  
EXTRUDED ACTIVATED CARBON

SORBONORIT 4 is a steam activated extruded carbon with a diameter of 4 mm. It is a carbon with superior mechanical hardness that is excellent for solvent recovery applications. SORBONORIT 4 is used in solvent recovery applications where the concentration of solvent is high or in critical applications where the highest working capacity is required.

**Product Specifications**

Butane adsorption at p/p <sub>0</sub> = 0.1, g/100 g	26-28
Apparent density, kg/m <sup>3</sup>	360-400
Moisture (as packed), mass-%	5 max.

**Typical Properties**

Butane adsorption at p/p <sub>0</sub> = 0.42, g/100 g	31
Butane adsorption at p/p <sub>0</sub> = 0.01, g/100 g	20
Benzene adsorption at p/p <sub>0</sub> = 0.1, g/100 g	42
Carbon tetrachloride activity, g/100 g	80
Surface area (BET), m <sup>2</sup> /g	1400
Ball-pen hardness	99
Particle size	
> 3.35 mm, mass-%	99
Ash, mass %	7
Ignition temperature, °C	≥ 490

**NOTES**

1) All analyses based on Norit Standard Test Methods (NSTM).  
2) Typical properties for general information only, not to be used as purchase specifications.

**Packaging/Transportation**

Standard package is 20 kg bags, 40 bags per pallet for a net pallet weight of 800 kg.  
Activated carbon (NOT REGULATED)  
Exempt from DOT, IATA, and IMDG regulations  
Import/Export classification: 3802.10.0000 (HS Tariff Classification)  
Domestic Freight Classification: NMFC 040560  
CAS # 7440-44-0

# ISOTHERMES D'ADSORPTION

- Unités - nomenclature

Phase	Grandeur	Notation	Unités
Phase gaz (fluide)	Concentration	$C, C^*$	$g \cdot m^{-3}, mol \cdot m^{-3}$
	Pression Partielle	$P_v$	$Pa$
Phase solide	Concentration	$q, q^*, w, w^*$	$g \cdot g^{-1}, mol \cdot g^{-1}$

\* : à l'équilibre

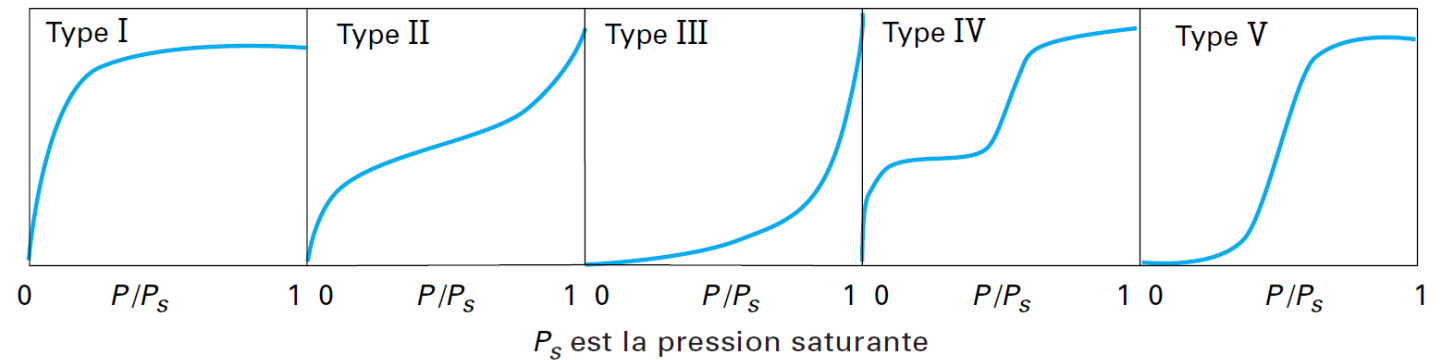
# ISOTHERMES D'ADSORPTION

- Définition (INRS)

« L'isotherme d'adsorption exprime, pour un couple adsorbat-adsorbant à une température donnée, la capacité statique (à l'équilibre thermodynamique) d'adsorption en fonction de la concentration ou pression partielle de la phase gazeuse »

- Différents types d'isothermes

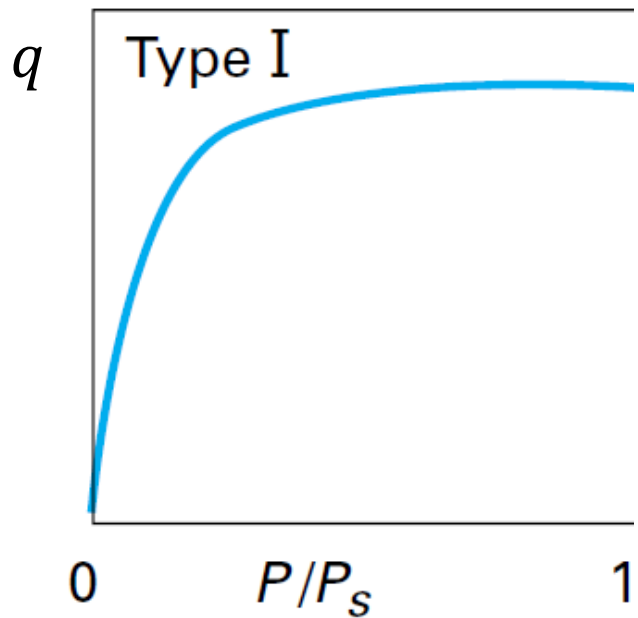
- Fonction des phénomènes
  - Adsorption monocouche
  - Adsorption multicouche
  - Condensation capillaire
- Classification IUPAC



Isothermes d'adsorption – classification IUPAC

# ISOTHERMES D'ADSORPTION

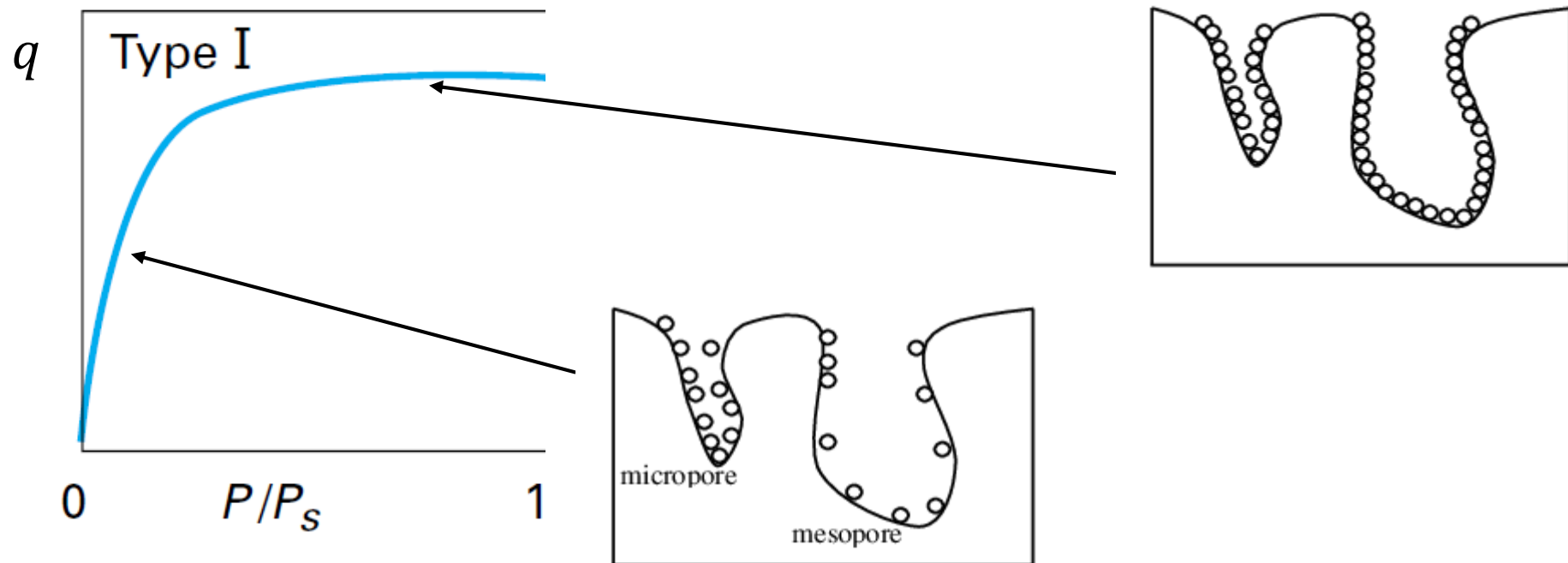
- Isotherme de type I
  - Recouvrement du solide par une seule couche de gaz physisorbé
  - Caractéristique des solides non poreux ou ayant des pores de très petits (microporeux) dans lesquels les molécules de gaz ne peuvent pas pénétrer





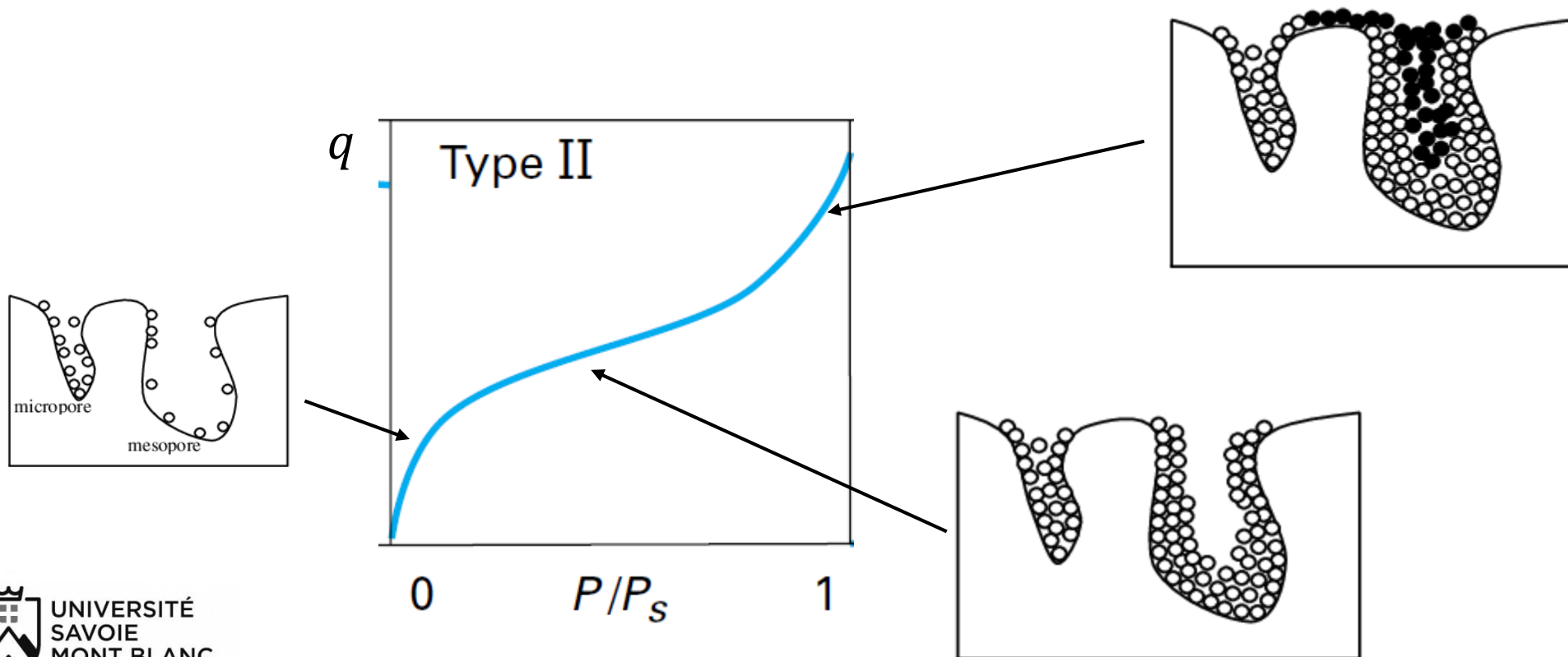
# ISOTHERMES D'ADSORPTION

- Isotherme de type I
  - Recouvrement du solide par une seule couche de gaz physisorbé
  - Caractéristique des solides non poreux ou ayant des pores de très petits (microporeux) dans lesquels les molécules de gaz ne peuvent pas pénétrer



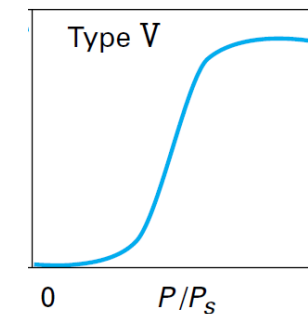
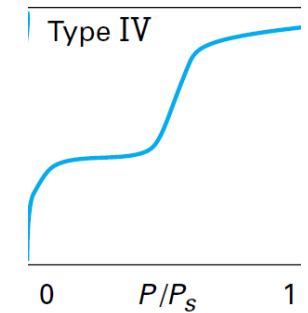
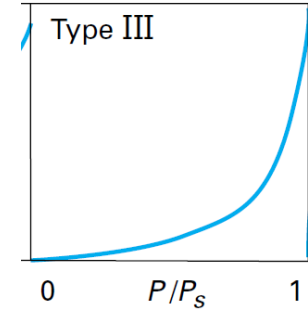
# ISOTHERMES D'ADSORPTION

- Isotherme de type II
  - Solide complètement recouvert d'un film monomoléculaire puis plusieurs couches de molécules (physisorption)
  - Solides macroporeux



# ISOTHERMES D'ADSORPTION

- Isotherme de type III
  - Formation de plusieurs multicouches de molécules gazeuses avec une formation de monocouche quasi-inexistante : forte cohésion entre molécules adsorbées
- Isotherme de type IV
  - Courbe de type II suivi d'un plateau aux pressions élevées (remplissage des pores puis adsorption à la surface du matériau)
  - Solides mésoporeux
  - La désorption présente une hystérésis = condensation dans les pores
- Isotherme de type V
  - courbe de type III (multicouche unique) puis plateau aux pressions élevées (remplissage des pores puis adsorption à la surface du matériau)



# ISOTHERMES D'ADSORPTION

- Modélisation
  - Expression mathématique permettant de rendre compte de phénomènes observés
  - Modèle de connaissance : basé sur l'analyse des processus physiques et sur des expressions formelles associées
  - Modèle empirique : description mathématique permettant de rendre compte de phénomènes physiques sans prise en compte des phénomènes physiques
- Exemples d'isothermes
  - Langmuir (type I)
  - Freundlich (type I)
  - BET (type II)
  - BET modifié (type IV)

Modèle Isotherme	Type d'isotherme	Expression
Langmuir	Monocouche Type I	$w = \frac{b_l W_m C}{1 + b_l C}$
Freundlich	-	$w = K(P_v)^m$
Sips	Type I	$w = \frac{w_m (b_s P_v)^m}{1 + (b_s P_v)^m}$
DR	Remplissage volumique Type I	$w = w_m \exp\left(-b_d \frac{A^2}{\beta^2}\right)$
DA	Remplissage volumique Type I	$w = w_m \exp\left(-b_d \frac{A^m}{\beta^m}\right)$
BET	Multicouche Type II, III et IV	$\frac{1}{w[(P_s/P_v) - 1]} = \frac{c - 1}{w_m c} \left(\frac{P_v}{P_s}\right) + \frac{1}{w_m c}$

# ADSORPTION : TYPES DE MISE EN ŒUVRE

- Batch

- Mise en contact adsorbant et adsorbat dans un système fermé
- Adsorption de l'adsorbat jusqu'à l'équilibre

$t_0$   
Air + Polluant

- Continu

- Alimentation d'un réacteur en continu fluide
  - Adsorbant fixe dans le réacteur
  - Saturation progressive de l'adsorbant jusqu'à équilibre
  - Régime transitoire
- Alimentation d'un réacteur en continu fluide et adsorbant
  - Le pourcentage de saturation de l'adsorbant en sortie de réacteur dépend du dimensionnement
  - Régime permanent

Ajout  
adsorbant

+  
Passage en phase solide  
 $t_f$   
Equilibre

# ADSORPTION : TYPES DE MISE EN ŒUVRE

- Batch

- Mise en contact adsorbant et adsorbé dans un système fermé
- Adsorption de l'adsorbé jusqu'à l'équilibre

- Continu

- Alimentation d'un réacteur en continu fluide
  - Adsorbant fixe dans le réacteur
  - Saturation progressive de l'adsorbant jusqu'à équilibre
  - Régime transitoire
- Alimentation d'un réacteur en continu fluide et adsorbant
  - Le pourcentage de saturation de l'adsorbant en sortie de réacteur dépend du dimensionnement
  - Régime permanent

$t_0$   
Adsorbant « frais »

Air  
+ polluant

Air  
+ polluant

Zone à l'équilibre  
Saturation

Air  
+ polluant

Adsorbant à l'équilibre  
Saturation

# ADSORPTION : TYPES DE MISE EN ŒUVRE

- Batch

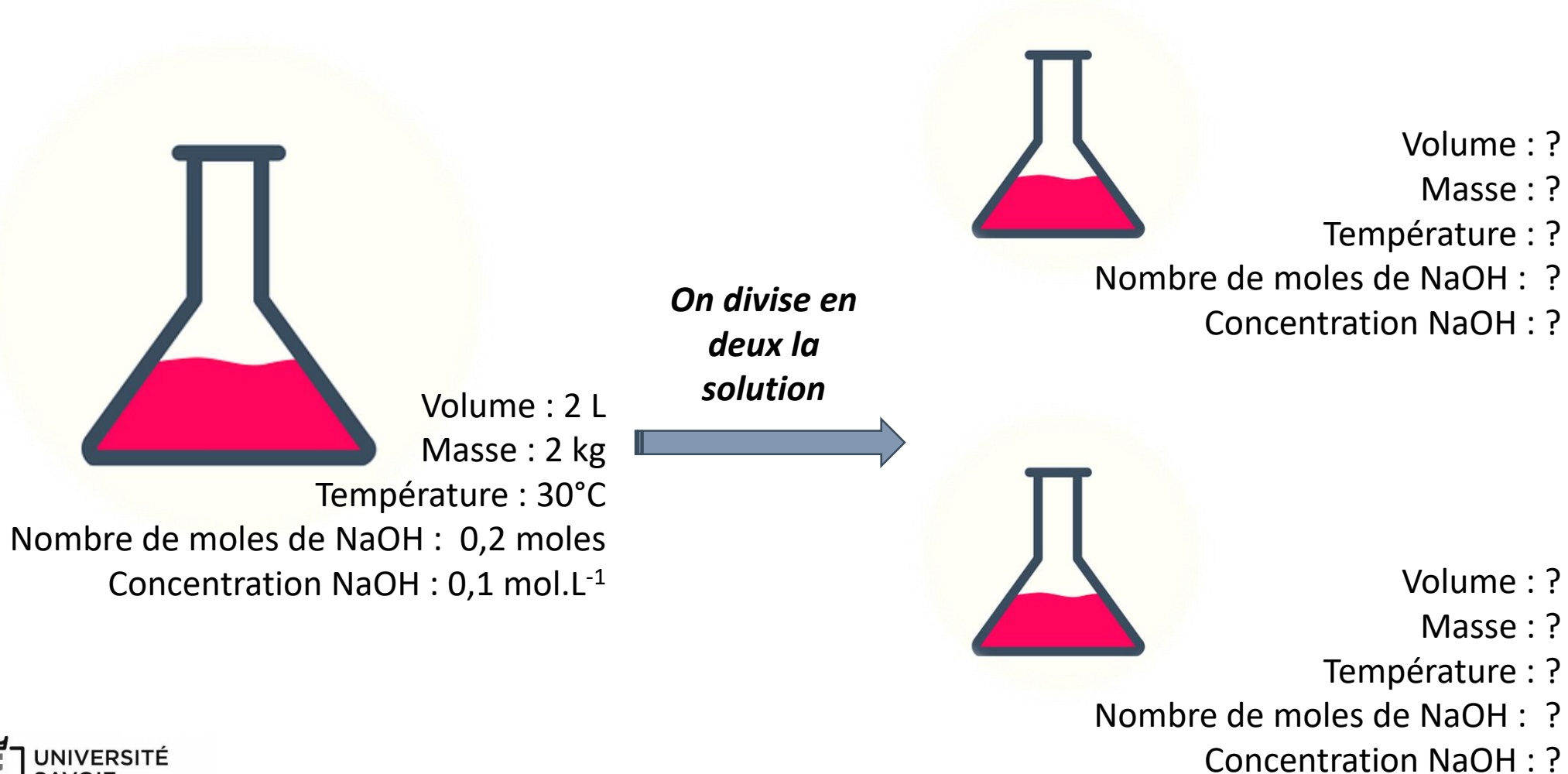
- Mise en contact adsorbant et adsorbat dans un système fermé
- Adsorption de l'adsorbat jusqu'à l'équilibre

- Continu

- Alimentation d'un réacteur en continu fluide
  - Adsorbant fixe dans le réacteur
  - Saturation progressive de l'adsorbant jusqu'à équilibre
  - Régime transitoire
- Alimentation d'un réacteur en continu fluide et adsorbant
  - Le pourcentage de saturation de l'adsorbant en sortie de réacteur dépend du dimensionnement
  - Régime permanent

# BILAN MATIÈRE : NOTIONS FONDAMENTALES

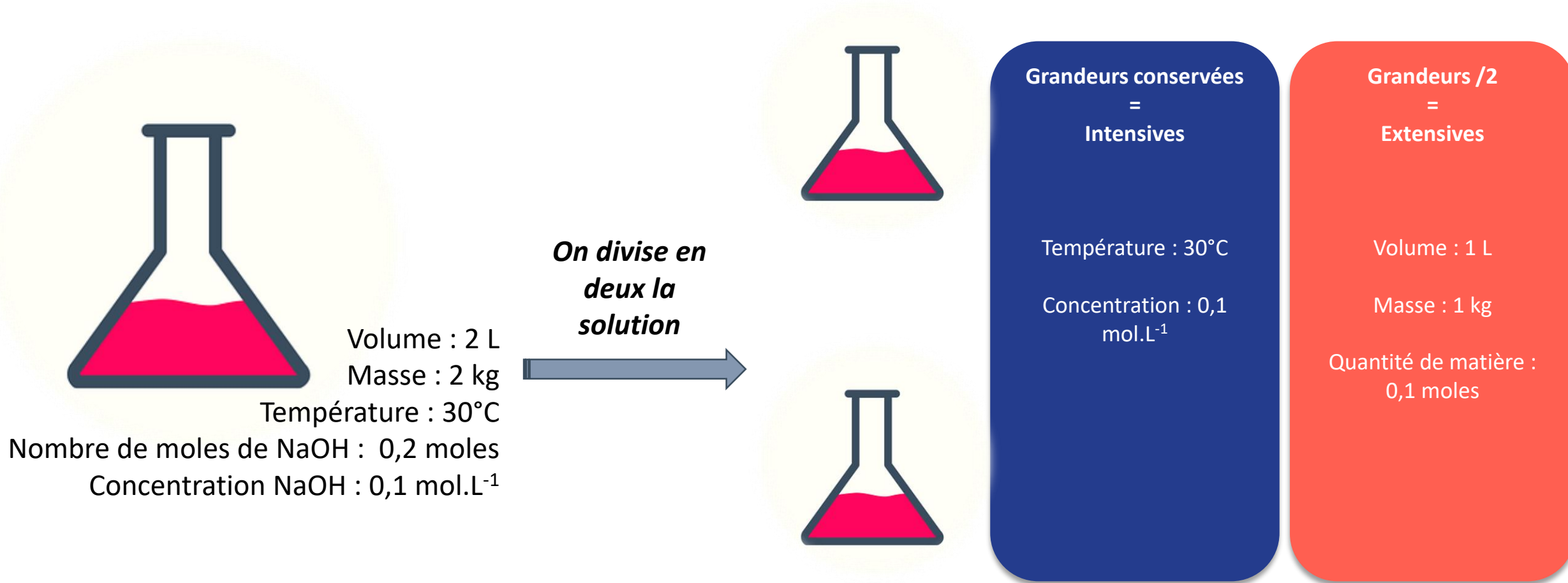
- Grandeurs extensives – intensives : exemple solution d'hydroxyde de sodium





# BILAN MATIÈRE : NOTIONS FONDAMENTALES

- Grandeurs extensives – intensives : exemple



# MÉTHODOLOGIE POUR ÉTABLIR UN BILAN

- Application du principe de conservation en régime instationnaire

$$\textit{Accumulation} = \textit{Flux entrants} - \textit{Flux sortants} + \textit{Sources} - \textit{Puits}$$

- Le terme d'accumulation s'écrit comme une variation temporelle :  $\frac{d}{dt}$

# BILAN MATIÈRE

---

- Expression générale du bilan macroscopique

$$\frac{dm}{dt} = \sum \dot{m} + sources - puits$$

avec

- $m$  masse (kg)
- $t$  temps (s)
- $\dot{m}$  débit massique entrante/sortant ( $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ )
- Les sources et puits ont pour unités des  $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$

# BILAN D'ÉNERGIE

---

- Premier principe de la thermodynamique en puissance
- Pour un système statique (au sens immobile)

$$\frac{dU}{dt} = \sum \dot{W} + \sum \dot{Q} + \sum \dot{m}h$$

avec

- U énergie interne (J)
- t temps (s)
- $\dot{W}$  puissance entrante/sortante sous forme de travail ( $\text{J.s}^{-1}$  ; W)
- $\dot{Q}$  puissance entrante/sortante sous forme de chaleur ( $\text{J.s}^{-1}$  ; W)
- $\dot{m}$  débit massique entrante/sortant ( $\text{kg.s}^{-1}$ )
- h enthalpie ( $\text{J.kg}^{-1}$ )

# EXPRESSION EN GRANDEURS INTENSIVES

- La grandeur réglée peut être une grandeur intensive
- Utilisation des relations grandeurs extensives/grandeurs intensives

## Exemple en bilan matière

- Grandeur intensive concentration  $C$  ( **$\text{kg.m}^{-3}$** )
- Grandeur extensive associée : masse  $m$  (kg)

Par définition

$m = C \cdot V$  où  $V$  est le volume

$\dot{m} = C \cdot Q$  où  $Q$  est le débit volumique

- Si la variation de masse est égale à

$$\frac{dm}{dt} = \sum \dot{m}$$

- Alors, en grandeurs intensives, on a

$$V \frac{dC}{dt} = \sum C \cdot Q$$

## Exemple en bilan d'énergie

- Grandeur intensive température  $T$  ( **$\text{K}$** )
- Grandeur extensive associée : Energie interne  $U$  (J)
- Grandeur extensive associée : Enthalpie  $h$  ( $\text{J.kg}^{-1}$ )

Par définition

$U = mC_v \cdot T$  où  $C_v$  est la chaleur spécifique à volume constant

$h = C_p \cdot T$  où  $C_p$  est la chaleur spécifique à pression constante

- Si la variation d'énergie interne est égale à

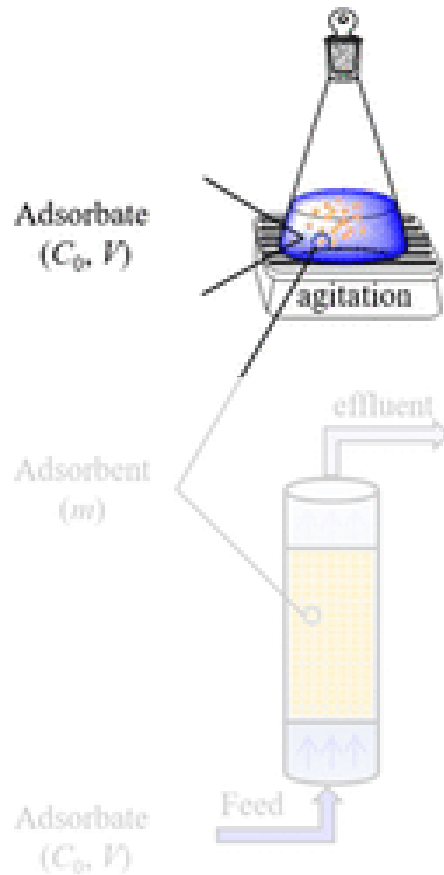
$$\frac{dU}{dt} = \sum \dot{m}h$$

- Alors, en grandeurs intensives, on a

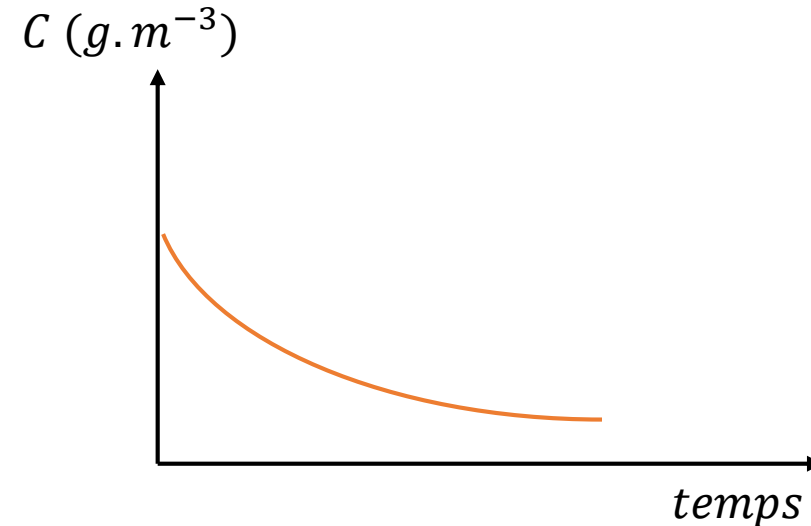
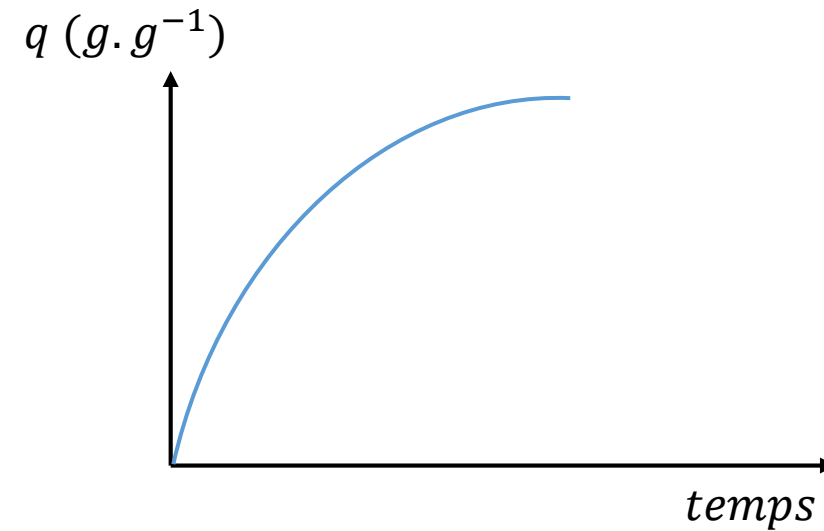
$$mC_v \frac{dT}{dt} = \sum \dot{m}C_p T$$

# BILAN MATIÈRE

- Bilan adsorption batch

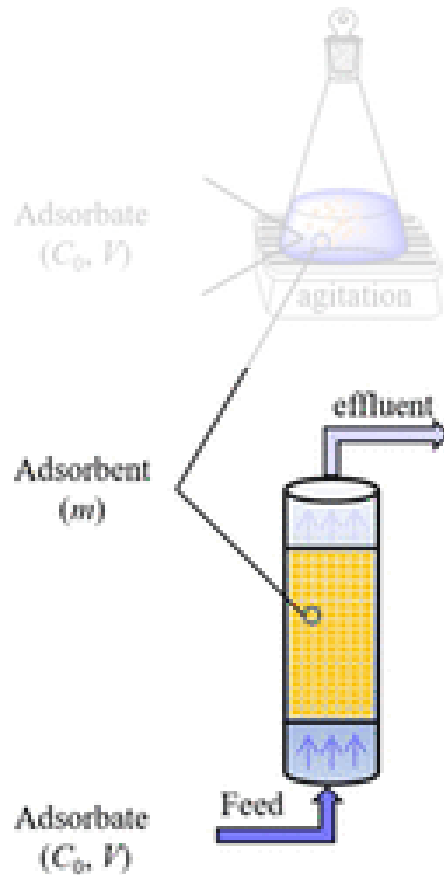


*Etude des propriétés d'adsorption*  
*Résultats caractéristiques*



# BILAN MATIÈRE

- Bilan lit fixe



## Etude des propriétés d'adsorption Résultats caractéristiques

