

GEDP921

TRAITEMENT DES POLLUTIONS GAZEUSES

ADSORPTION - CATALYSE

EIT - Polytech Annecy – Chambéry

2023-2024

Ondarts Michel

MISE EN ŒUVRE

Adsorption

Régénération



OBJECTIFS

- Critères « d'optimisation » de l'opération d'adsorption
 - Efficacité : transferts fluide - solide
 - Surface de contact externe
 - Coefficients de transfert fluide - solide
 - Optimisation du transfert dans l'adsorbant
 - Temps de contact
 - Efficacité énergétique (procédé efficient¹)
 - Temps de fonctionnement

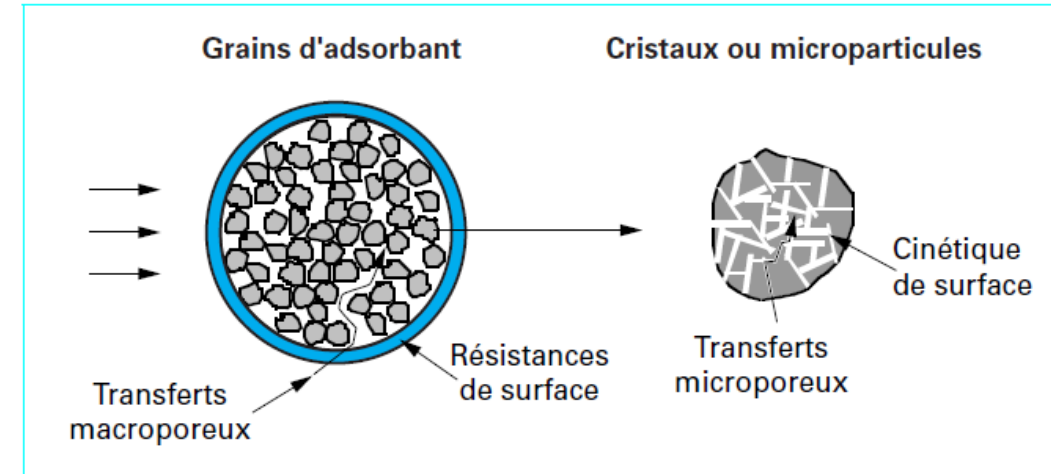
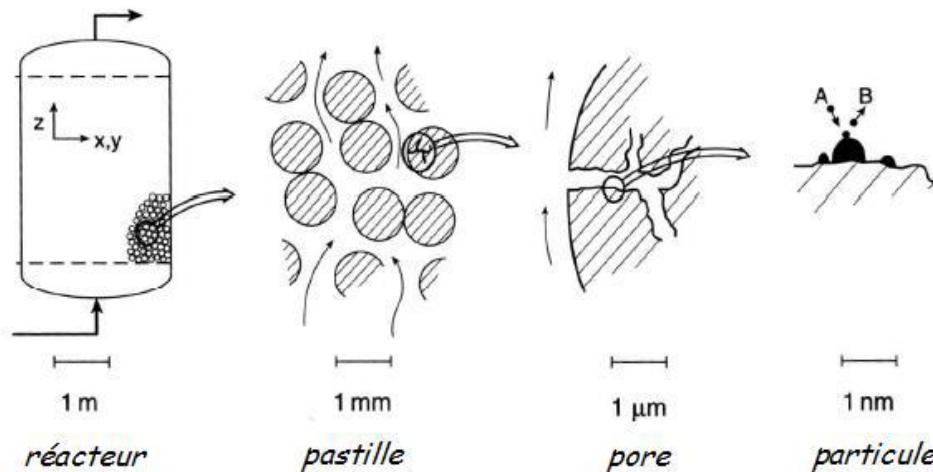


Figure 4 - Différents mécanismes de la cinétique d'adsorption dans un grain à double porosité



OBJECTIFS

- Critères « d'optimisation » de l'opération d'adsorption
 - Efficacité : transferts fluide - solide
 - Surface de contact externe
 - Coefficients de transfert fluide - solide
 - Optimisation du transfert dans l'adsorbant
 - Temps de contact
 - Efficacité énergétique (procédé efficient¹)
 - Temps de fonctionnement
- Mise en œuvre devant respecter les contraintes technologiques

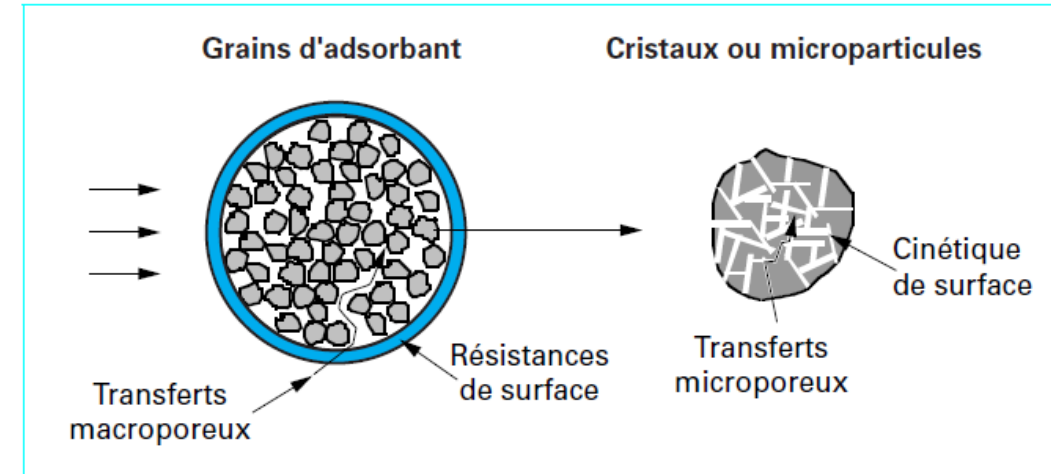
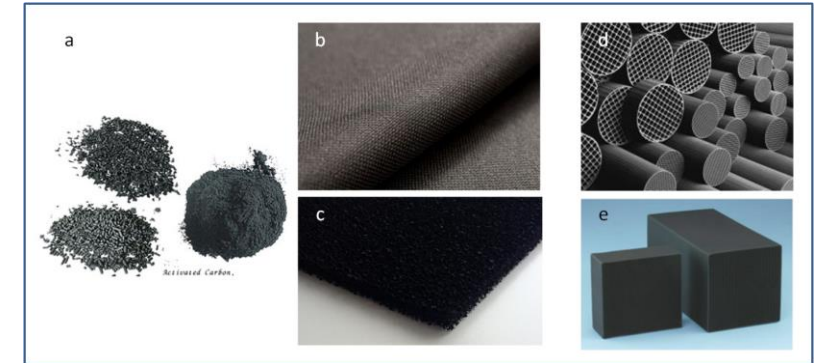


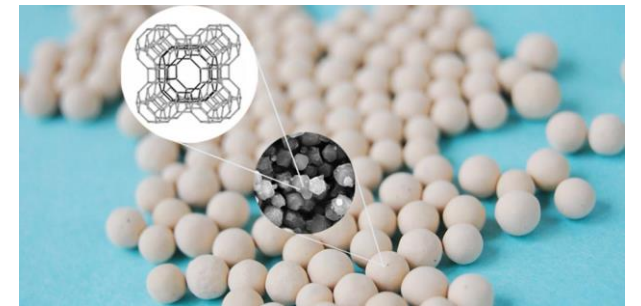
Figure 4 - Différents mécanismes de la cinétique d'adsorption dans un grain à double porosité

LES ADSORBANTS

- Utilisation d'adsorbants
 - Matériaux poreux (carbones activés, zéolithes, etc.)
 - Interactions adsorbants – molécules cibles
 - Physique ou chimique
 - Caractérisées par l'isotherme d'adsorption
 - Passage de la molécule cible en phase solide
- Principaux adsorbants
 - Charbons actifs : issus de la carbonisation et activation de matériaux organiques
 - Zéolithes : matériaux minéral naturels ou synthétiques
 - Gel de silice (séchage)
 - Metal-organic framework (MOF)



Exemples de charbons actifs



Zéolithes : structures et mise en forme de billes

LES ADSORBANTS

- Caractéristiques des adsorbants
 - Porosité forte
 - Microporosité : pore < 2 nm
 - Mésoporosité : pore 2 - 50 nm
 - Macroporosité : pore > 50 nm
 - Surface d'échange grande
 - Chimie de surface adaptée à l'adsorbat

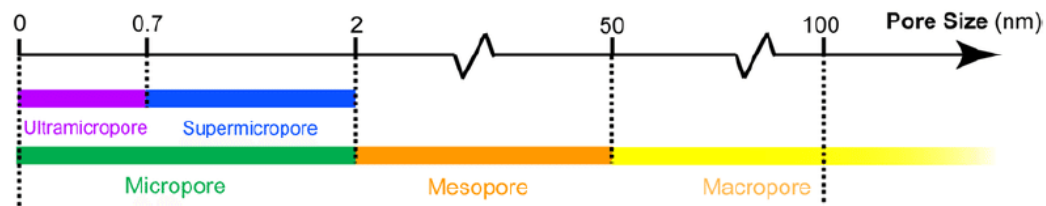
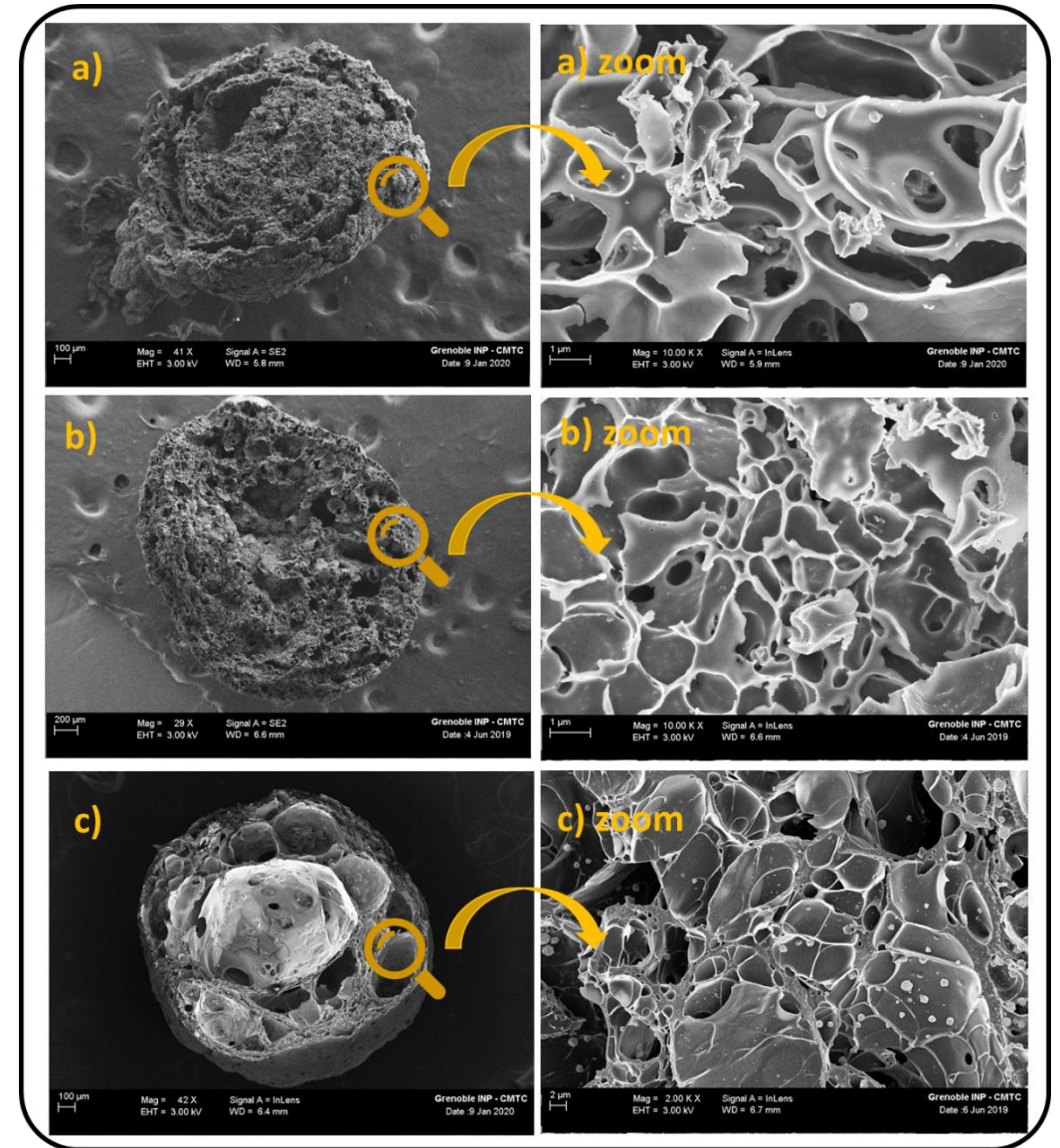


Figure 6 : Classification de tailles de pores selon IUPAC (Liu et al. 2016).



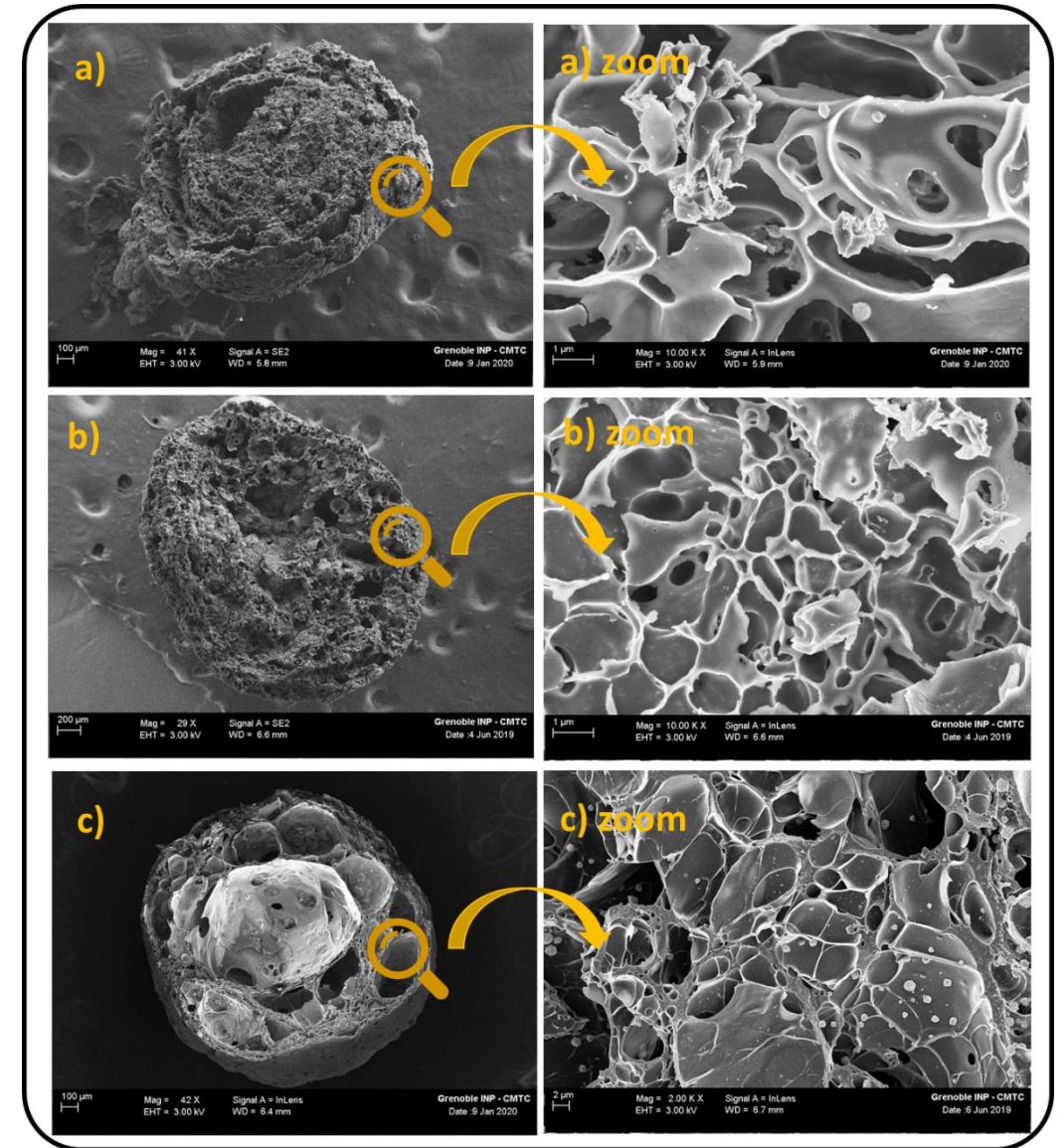
Images MEB des carbones activés a) KOH 500°C, b) KOH 700°C, c) NH₃ 900°C pour un R.I. de 63%.

LES ADSORBANTS

- Caractéristiques des adsorbants
 - Porosité forte
 - Microporosité : pore < 2 nm
 - Mésoporosité : pore 2 - 50 nm
 - Macroporosité : pore > 50 nm
 - Surface d'échange grande
 - Chimie de surface adaptée à l'adsorbat

Adsorbant	Aire spécifique (m ² /g)	Taille des pores (nm)	Porosité interne (%)	Masse volumique apparente (kg/m ³)
Charbon actif	400 - 2000	1 - 4	40 - 80	300 - 600
Tamis moléculaires carbonés	300 - 600	0,3 - 0,8	35 - 50	500 - 700
Zéolithes	500 - 800	0,3 - 0,8	40 - 50	700 - 800
Gel de silice	600 - 800	2 - 5	40 - 50	800 - 950
Alumines activées	100 - 700	4 - 20	40 - 60	400 - 700

Principales caractéristique des adsorbants



Images MEB des carbones activés a) KOH 500°C, b) KOH 700°C, c) NH₃ 900°C pour un R.I. de 63%.

LES ADSORBANTS

- Caractéristiques des adsorbants
 - Porosité forte
 - Microporosité : pore < 2 nm
 - Mésoporosité : pore 2 - 50 nm
 - Macroporosité : pore > 50 nm
 - Surface d'échange grande
 - Chimie de surface adaptée à l'adsorbat

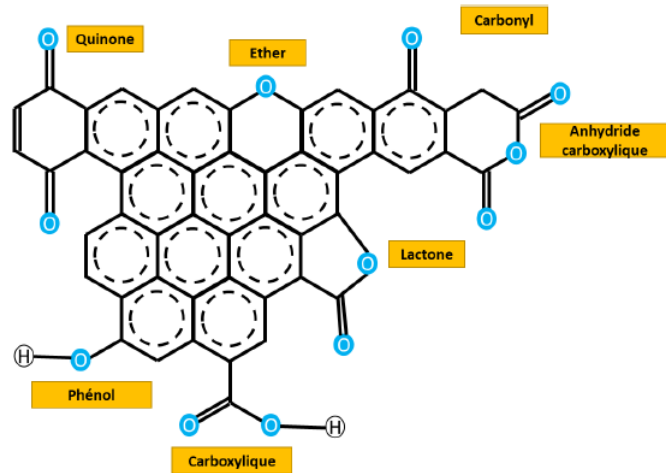


Figure 12: Schéma représentant les fonctions oxygénées pouvant être présentes sur les feuillets de graphène au sein d'un carbone activé.

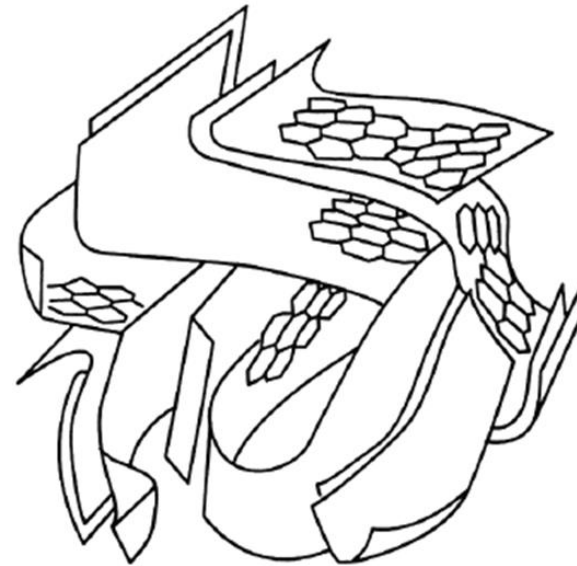


Figure 9 : Structure d'un charbon actif d'après Oberlin et al. 1989.

LES ADSORBANTS

• Caractéristiques des adsorbants

- Porosité (Adsorption de diazote/ CO_2 , porosimétrie mercure)
- Distribution de tailles de pore (Adsorption de diazote/ CO_2)
- Chimie de surface (DRX, FTIR spectrometers)

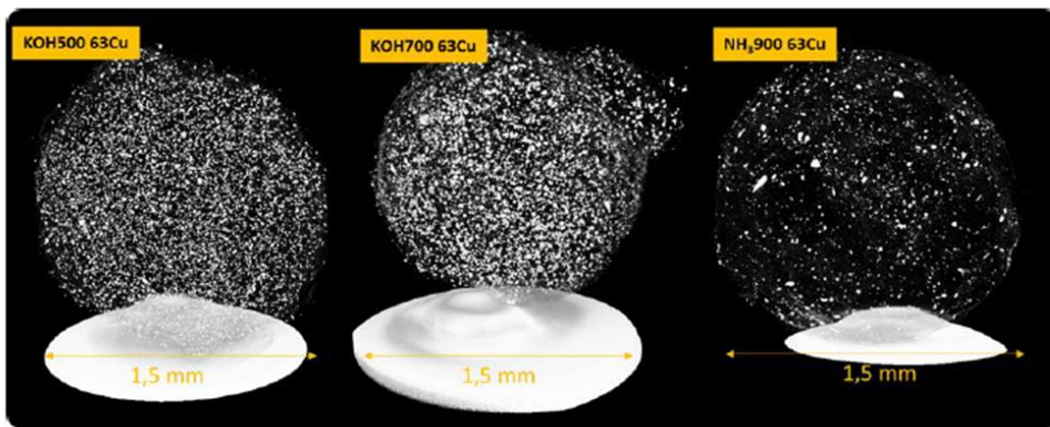
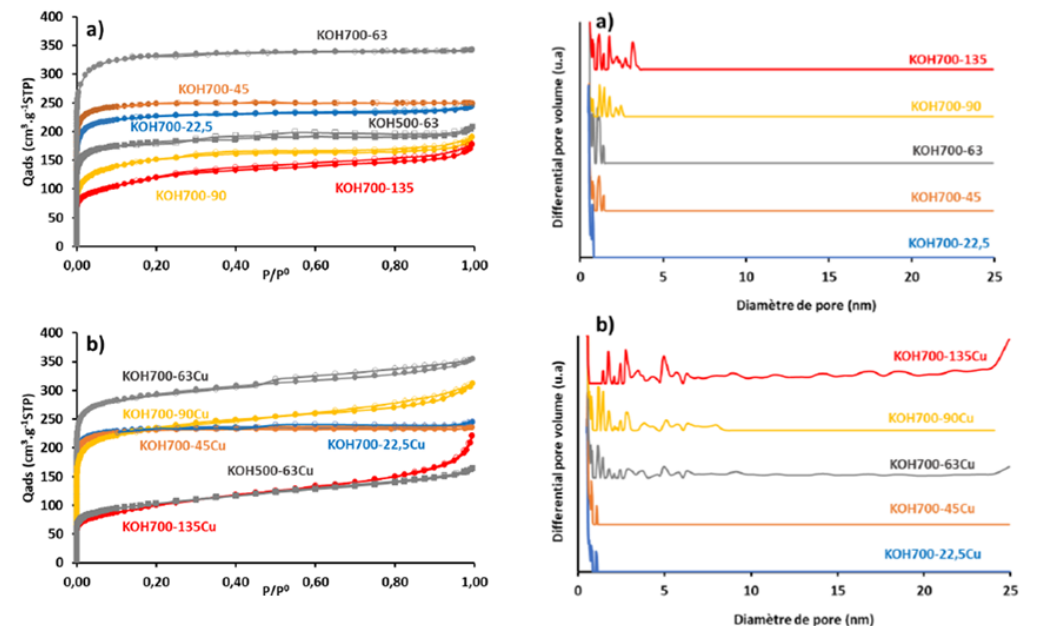


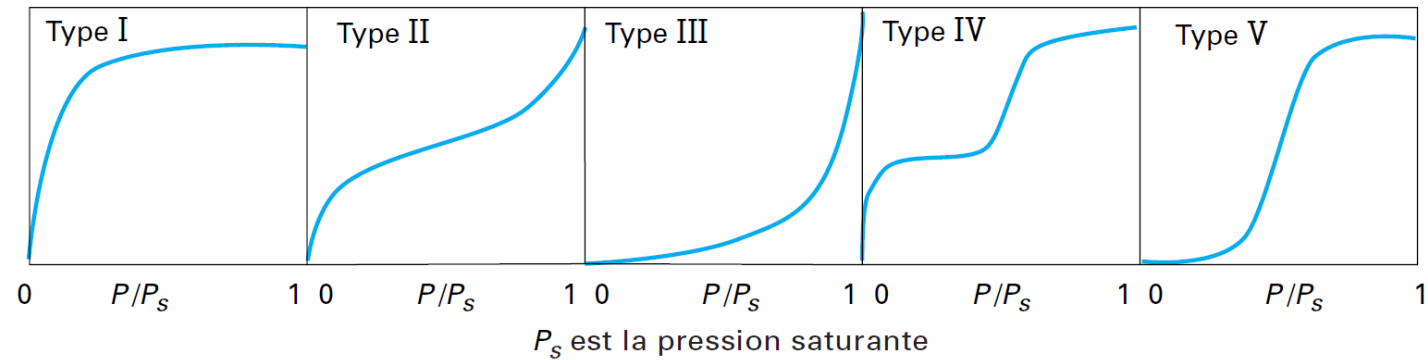
Figure 61 : Reconstitutions 3D de la répartition des particules de cuivre présentes dans les charbons actifs obtenues à partir des images de microtomographie X (bille complète).

Etude de la distribution de tailles de pores par analyse BET d'isothermes d'adsorption de diazote de charbons actifs (Guy, 2021)



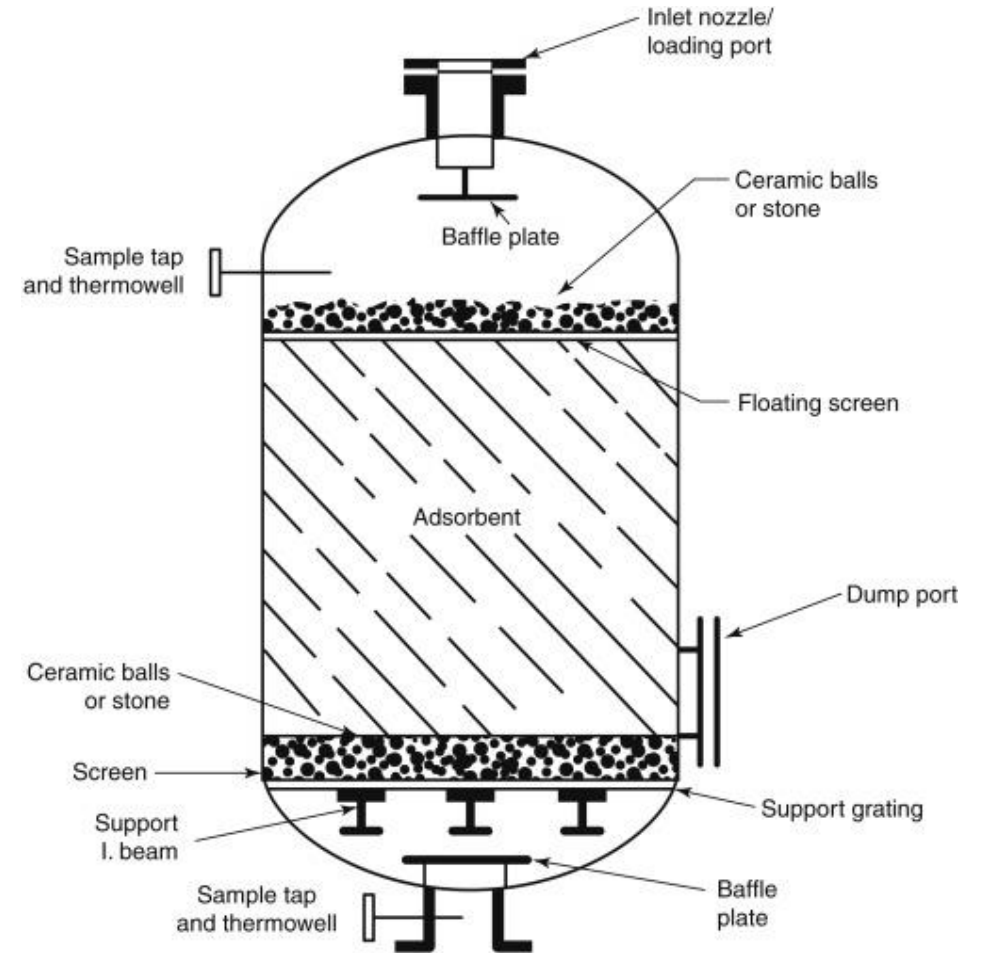
LES ADSORBANTS

- Caractéristiques des adsorbants
 - Isotherme adsorption Adsorbat - adsorbant



LIT FIXE

- Mise en œuvre
 - Adsorbant : fixe généralement dans une colonne
 - Adsorbat : Traverse le lit fixe en continu

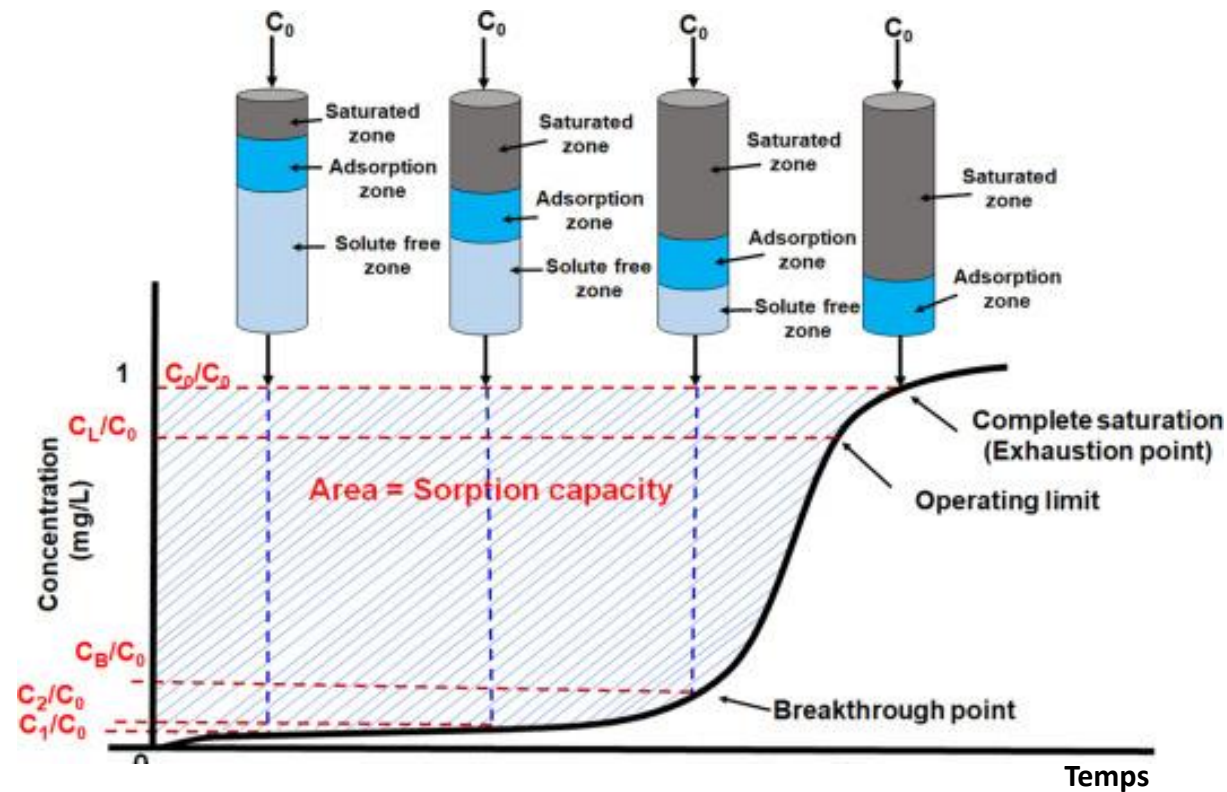


Colonne d'adsorption

LIT FIXE

- Courbe de percée

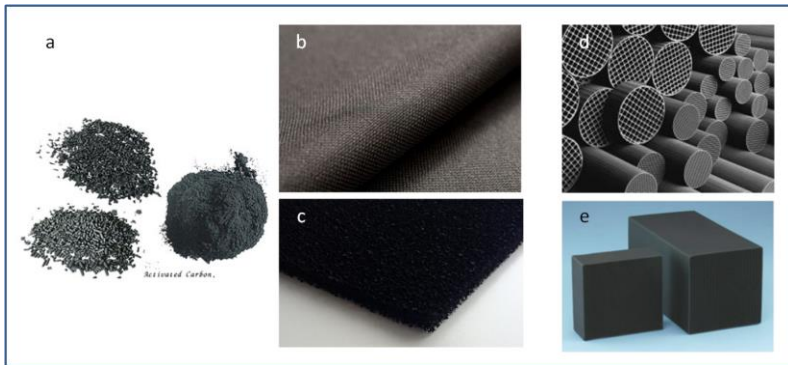
- Courbe caractéristique
- Temps de percée : 5% de la concentration d'alimentation
- Temps de saturation : 95% de la concentration d'alimentation



LIT FIXE

- Types adsorbants

- Grains, pellets, billes
- Tissus
- Mousses
- Monolithes



Exemples
d'adsorbants

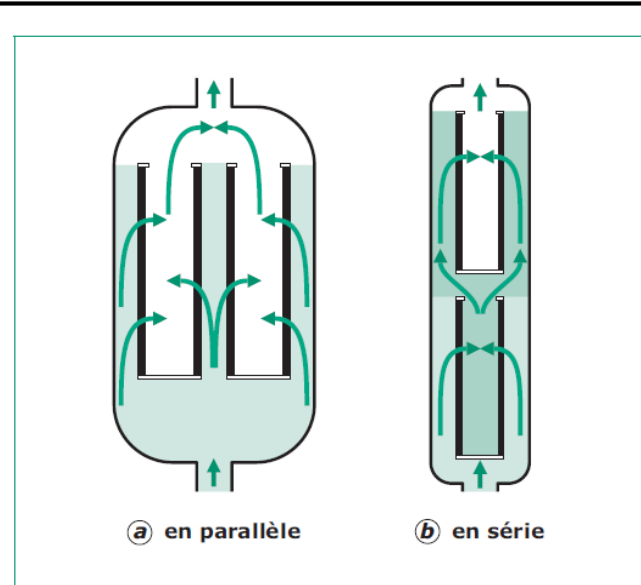
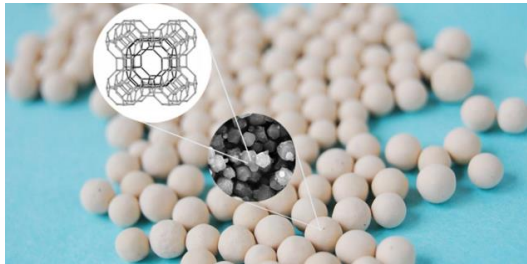


Figure 10 - Configurations de filtres dans un réacteur

Mise en œuvre de tissus

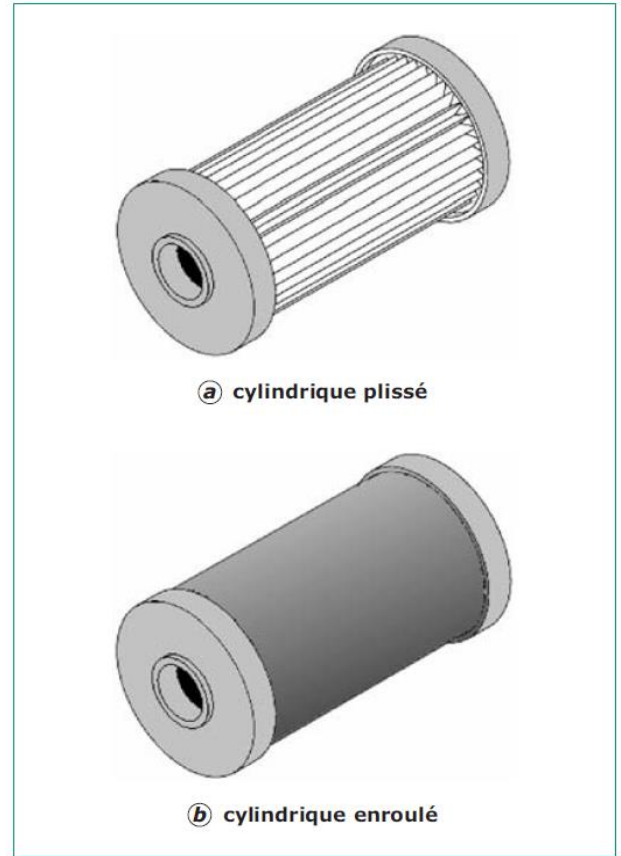
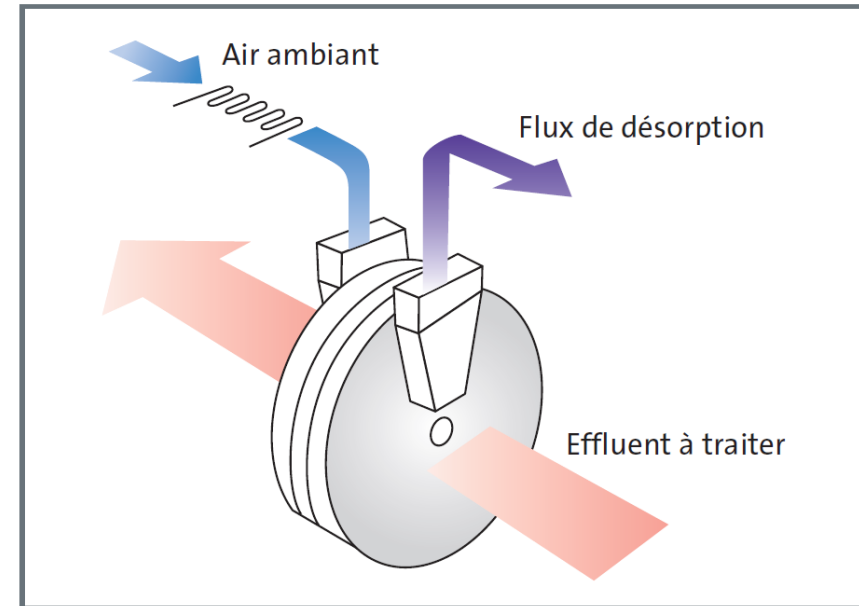
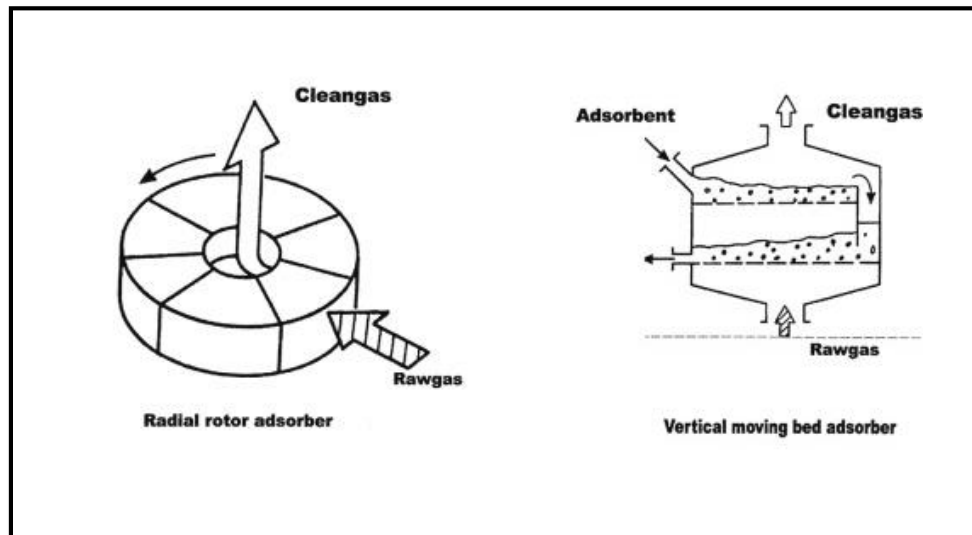


Figure 6 - Filtres garnis de tissu de carbone activé

LIT MOBILE

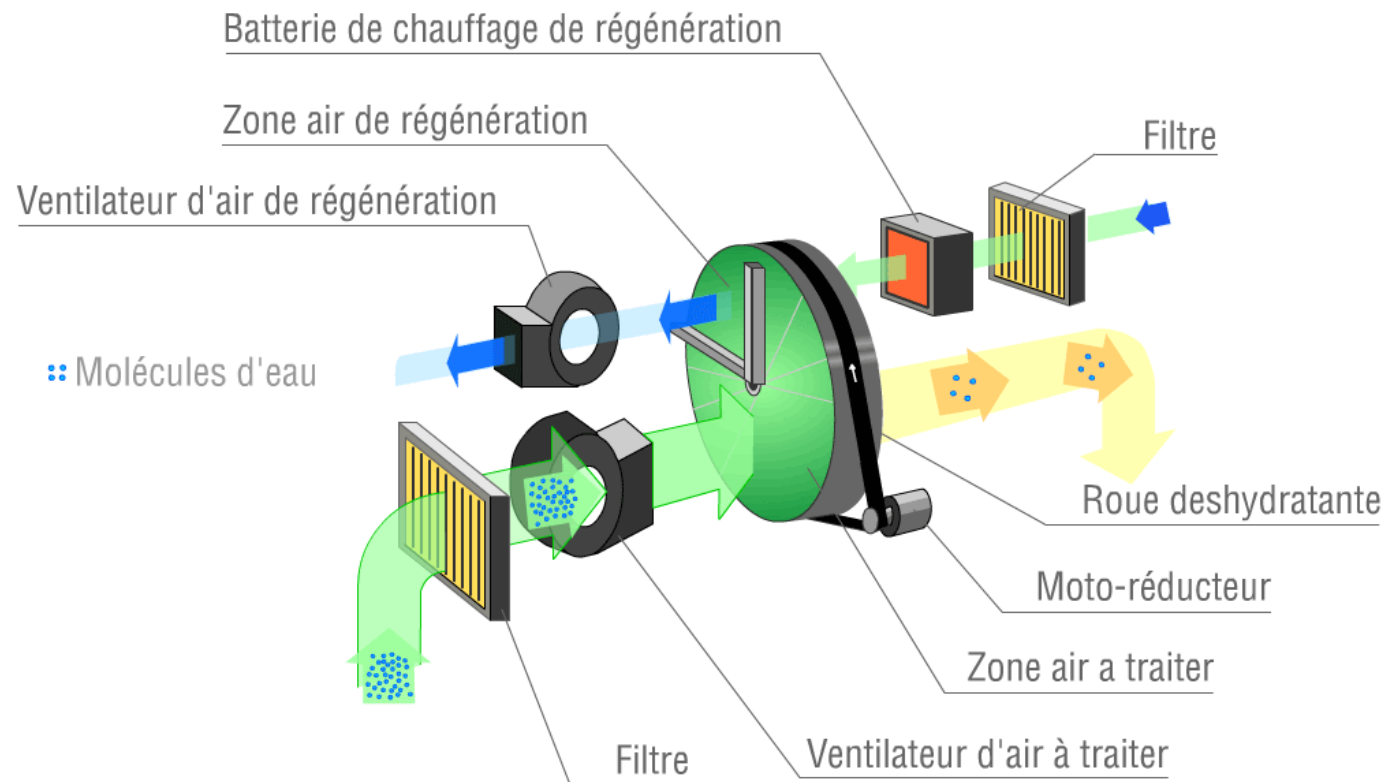
- Mise en œuvre
 - Adsorbant : mobile – indépendant du fluide
 - Adsorbat : Traverse l'adsorbant en continu



> Adsorption sur élément rotatif

LIT MOBILE

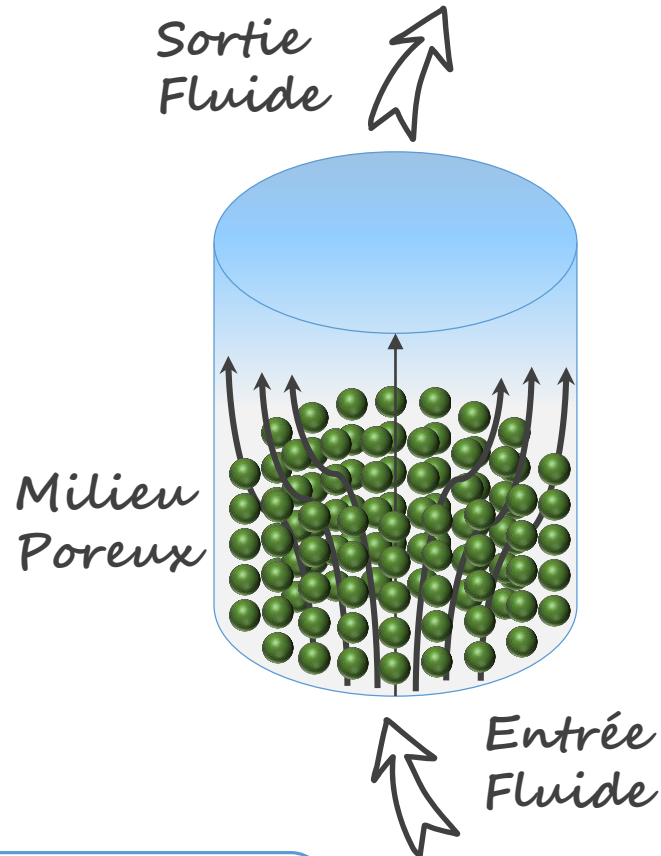
- Exemple : roue dessicante



LIT FLUIDISÉ – LIT TRANSPORTÉ

- Mise en œuvre
 - Adsorbant
 - Fluidisé : mouvement de l'adsorbant mis en suspension dans le courant gazeux sans mouvement d'ensemble des particules
 - Transporté avec le fluide
 - Adsorbat
 - Traverse l'adsorbant fluidisé
 - Circule avec l'adsorbant

LIT FLUIDISÉ – LIT TRANSPORTÉ

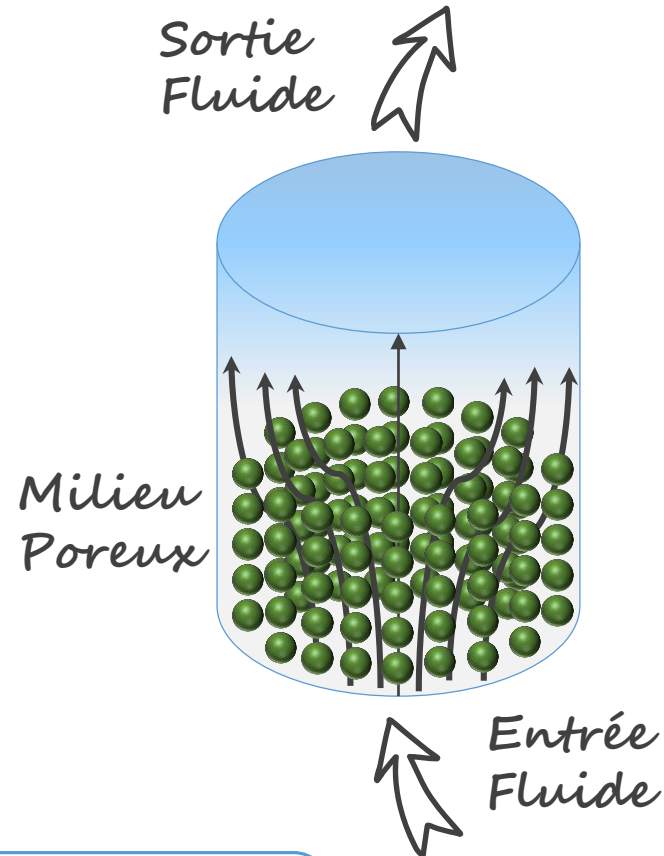


Hauteur
Porosité
Constantes

Le débit (la vitesse) faible

- ✓ Comportement écoulement dans un milieu poreux
- ✓ Le lit est fixe
- ✓ Caractérisé par l'évolution de la perte de charge
 - *Dépend du régime*
 - *Proportionnelle à la vitesse*
 - *Proportionnelle au carré de la vitesse*

LIT FLUIDISÉ – LIT TRANSPORTÉ

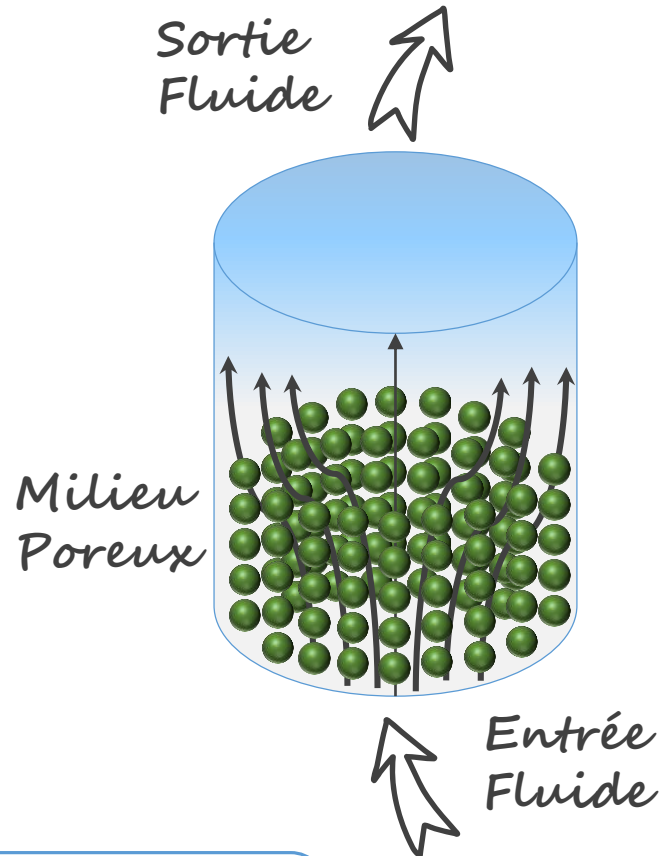


 Hauteur Porosité Augmentent

Le débit (la vitesse) modéré

- ✓ Comportement « fluide » du matériau
- ✓ Le lit est fluidisé : plus de cohésion entre grains
- ✓ Caractérisé par l'évolution de la Hauteur/Porosité
- ✓ Perte de charge : **CONSTANTE**
 - *N'évolue plus avec l'augmentation de la vitesse*

LIT FLUIDISÉ – LIT TRANSPORTÉ



Avec $V \uparrow$
 d_p
entraînée \uparrow

Le débit (la vitesse) forte

- ✓ Entrainement des particules
- ✓ Lois entraînement
 - Analogie sédimentation
 - Changement de référentiel
 - Lois identiques (dépendance au régime d'écoulement)

LIT FLUIDISÉ – LIT TRANSPORTÉ



<https://www.youtube.com/watch?v=Vjda91aVbYI>

<https://www.youtube.com/watch?v=FcNuxk8vDu8>

<https://www.youtube.com/watch?v=3BqVFGCUviY>

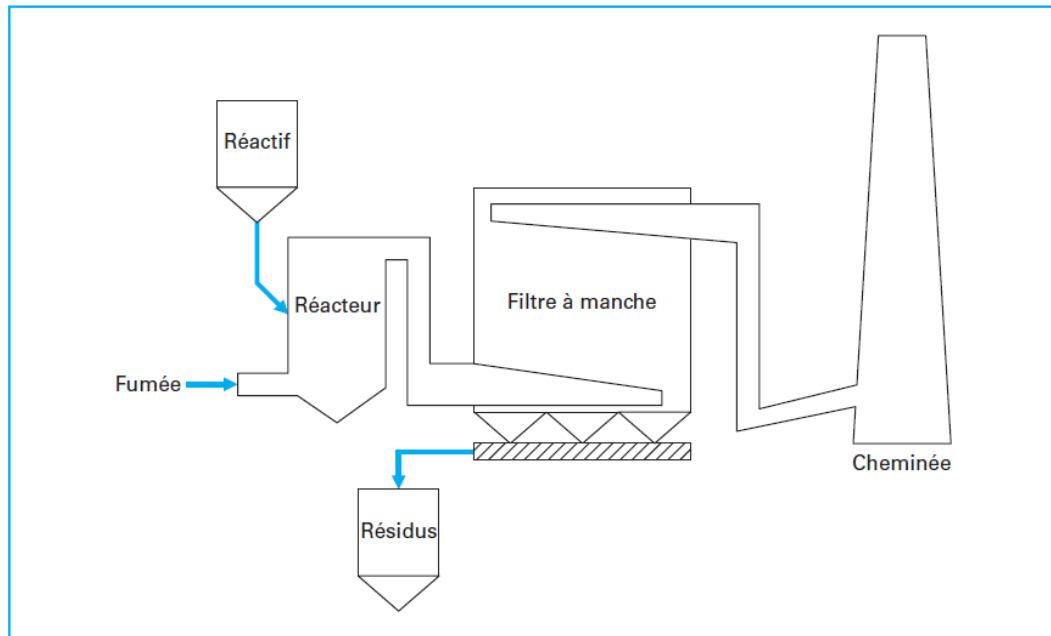
<https://www.youtube.com/watch?v=My4RA5I0FKs>


<https://www.youtube.com/watch?v=Ha3O3BtVPc>

<https://www.youtube.com/watch?v=ukSiOzWgFcs>

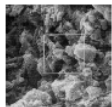
LIT FLUIDISÉ – LIT TRANSPORTÉ

- Exemple : traitement des fumées
 - Lit transporté
 - Mise en œuvre de filtre à manche pour la récupération de l'adsorbant





Solide finement divisé



Forme microporeuse de carbone

1 – Les réactifs d'adsorption :

- charbon actif ;
- coke de lignite ;
- adsorbant nonorganique (Dioxorb...).

	Coke	Charbon actif
Surface (m ² /g)	300	700
Pores (cm ³ /g)	0,62	0,75

2 – Le choix de la température de fonctionnement.

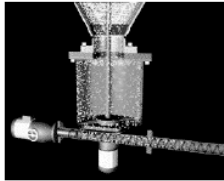
Compromis entre :

- température basse (meilleure adsorption)
- température haute évitant les condensations

en pratique : 140 à 200 °C


3 – Le schéma de traitement →

4 – Les équipements



Stockage adsorbant (silo ou big-bag)

Dosage ↓

Fumées à traiter →  Filtre à manches →

Facilité de mise en œuvre
Production de résidus (mise en décharge)

↓

Résidus

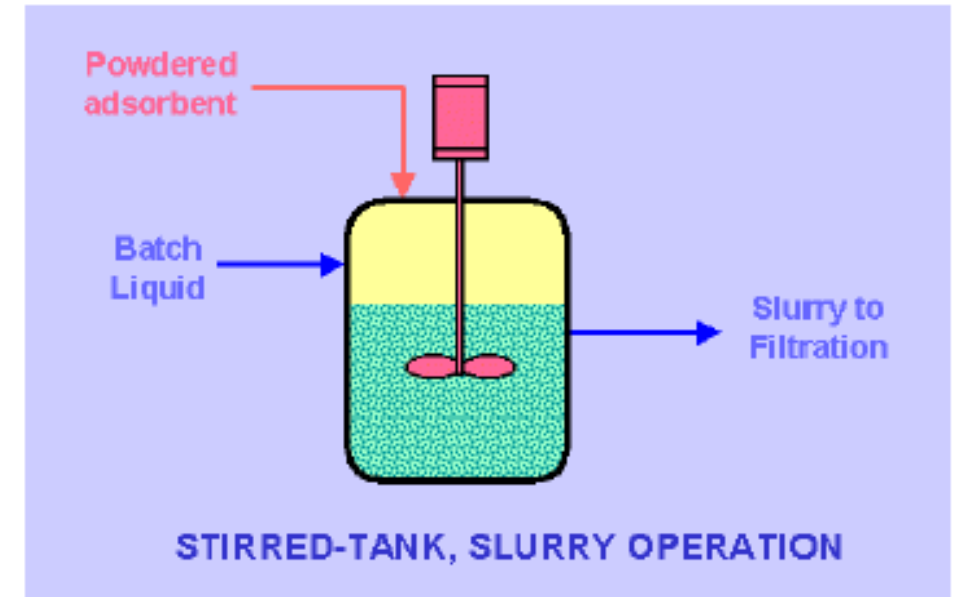
5 – Fournisseurs de charbons actifs et produits chimiques

Figure 8 – Adsorption de dioxines et furannes sur des charbons actifs. Mise en œuvre

Figure 7 – Séquences de traitement des fumées dans une usine d'incinération d'ordures ménagères

SLURRY (RÉACTEURS À SOLIDE (SLURRY))

- Mise en œuvre (principalement traitement de l'eau)
 - Adsorbant : mobile – en suspension dans la phase liquide
 - Adsorbat : dans la phase liquide qui transporte l'adsorbant
- Mode de fonctionnement
 - Batch
 - Semi continu : seul la phase liquide est alimentée/soutirée en continu
 - Continu



AVANTAGES - INCONVIENTS

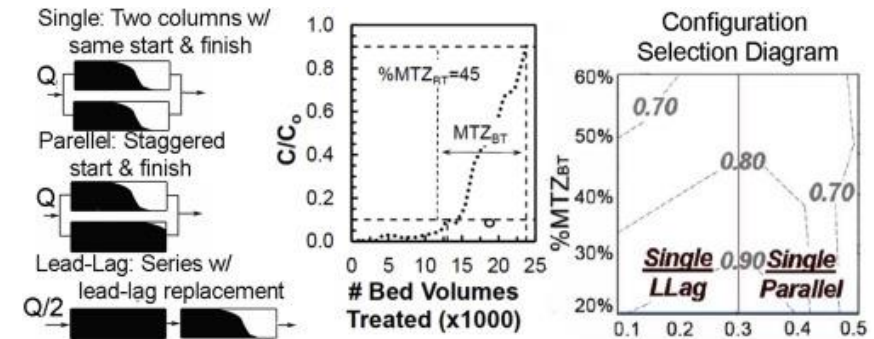
Type de mise en œuvre	Avantages	Inconvénient
Lit fixe	✓ Limite les problèmes d'attrition	✓ Nécessité de mettre en œuvre deux lits pour assurer la continuité des opérations de traitement gaz ✓ Pertes de charge (dans le cas de particules de petites dimensions)
Lit mobile	✓ Adsorption – Régénération en continu	✓ Système plus complexe ✓ Mise en circulation de la phase solide
Lit fluidisé	✓ Cinétique de sorption rapide	✓ Attrition des grains : nécessite un adsorbant ayant une bonne tenue mécanique
Lit transporté	✓ Cinétique de sorption rapide ✓ Limite la perte de charge	✓ Attrition des grains ✓ Nécessite de capter les particules d'adsorbants

PRINCIPE DE LA RÉGÉNÉRATION

- Devenir des adsorbants saturés
 - Remplacés - traités
 - Régénérés (physisorption)
- Régénération
 - In situ
 - Ex situ
- Principe de la régénération
 - Déplacement de l'équilibre
 - Traitement chimique (oxydation par exemple)

PRINCIPE DE LA RÉGÉNÉRATION

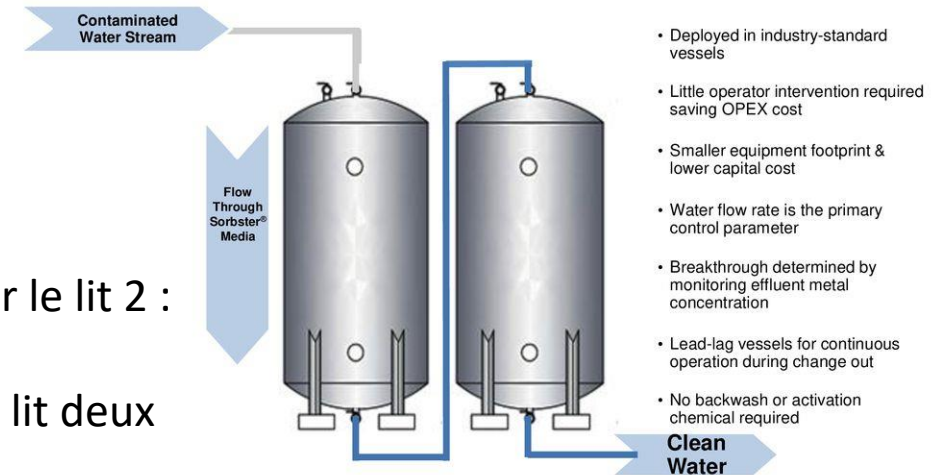
- Devenir des adsorbants saturés
 - Remplacés - traités
 - Régénérés (physisorption)
- Continuité du traitement
 - Mise en place de lits en parallèles
 - Méthode lead and lag (lit en série)



Configuration lead and lag

- Lits en série
- Après saturation du lit 1 adsorption sur le lit 2 : pas de percée
- By-pass du lit un pour alimentation du lit deux et remplacement du lit 1

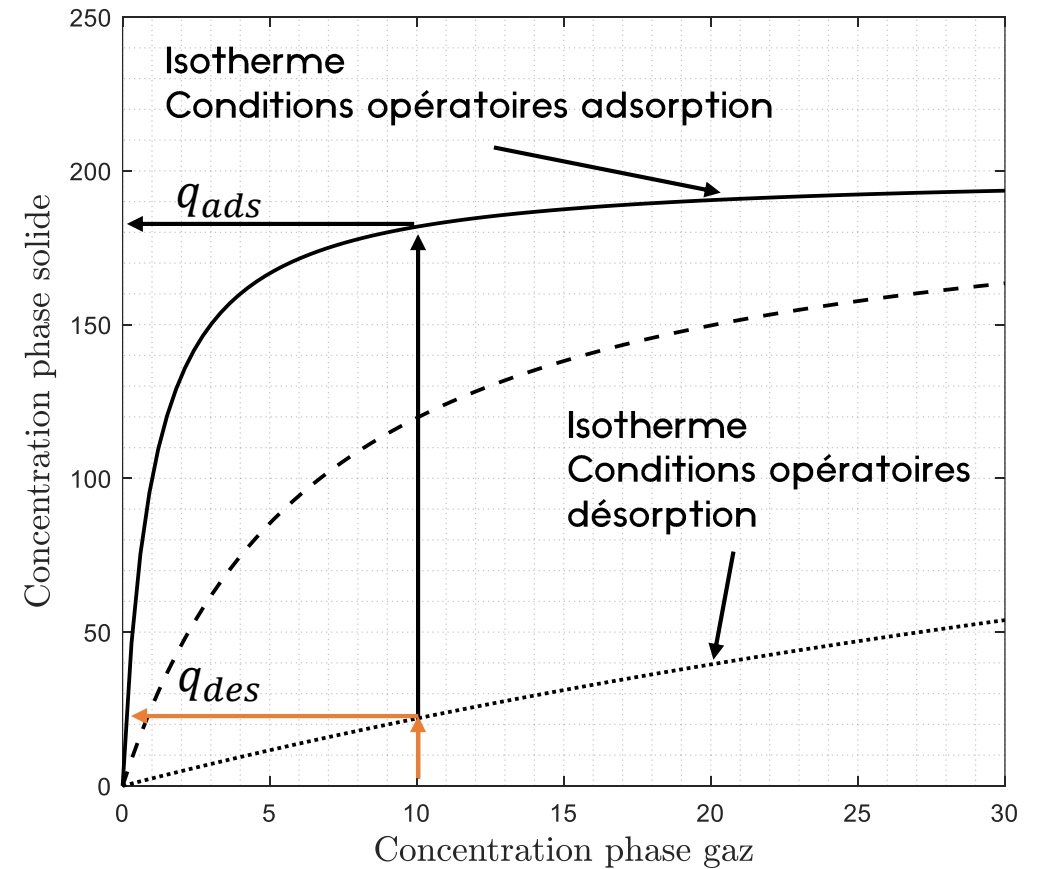
Sorbster® Media Application



PRINCIPE DE LA RÉGÉNÉRATION

- Devenir des adsorbants saturés
 - Remplacés - traités
 - Régénérés (physisorption)
- Régénération
 - In situ
 - Ex situ
- Principe de la régénération
 - Déplacement de l'équilibre
 - Traitement chimique (oxydation par exemple)

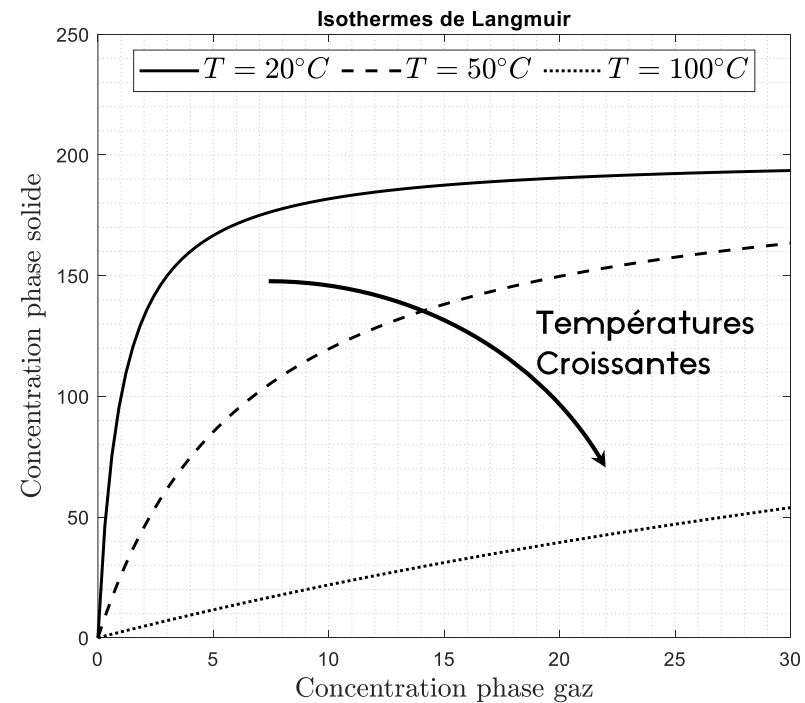
$$q_{ads} > q_{des}$$



TEMPERATURE SWING ADSORPTION (TSA)

- Principe

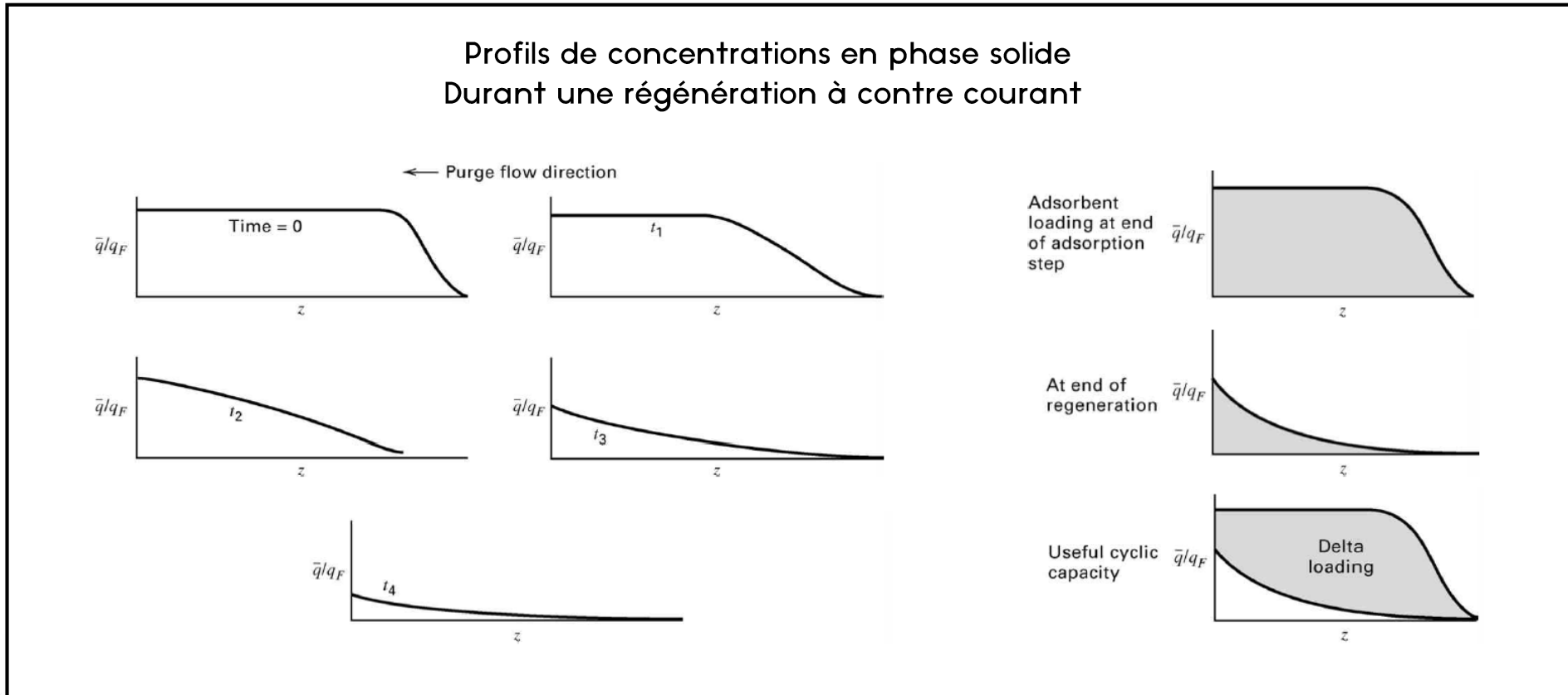
- Chauffage direct ou indirect de l'adsorbant
- Désorption et traitement de l'adsorbat concentré



TEMPERATURE SWING ADSORPTION (TSA)

- Principe

- Chauffage direct ou indirect de l'adsorbant
- Désorption et traitement de l'adsorbat concentré



TEMPERATURE SWING ADSORPTION (TSA)

- Mise en œuvre du chauffage
 - Passage fluide caloporteur (e.g. vapeur)
 - Chauffage du lit
 - Effet joule, induction, etc.

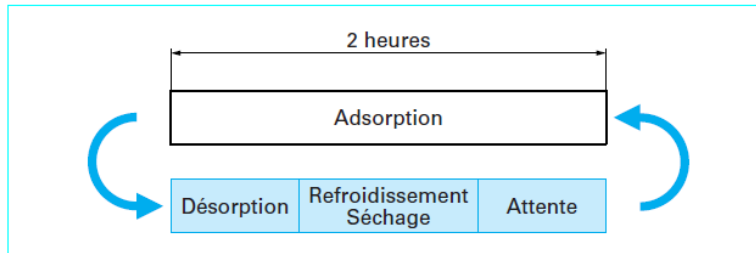


Figure 8 - Procédure des cycles d'adsorption-désorption

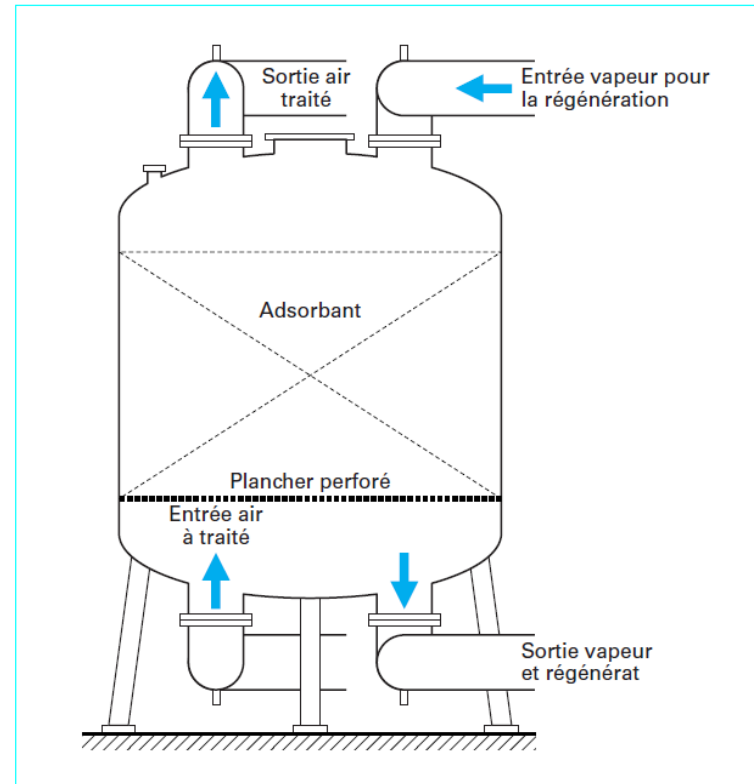


Figure 7 - Schéma d'un adsorbeur industriel utilisé pour le traitement, par du charbon actif, d'air chargé d'un composé volatil chloré

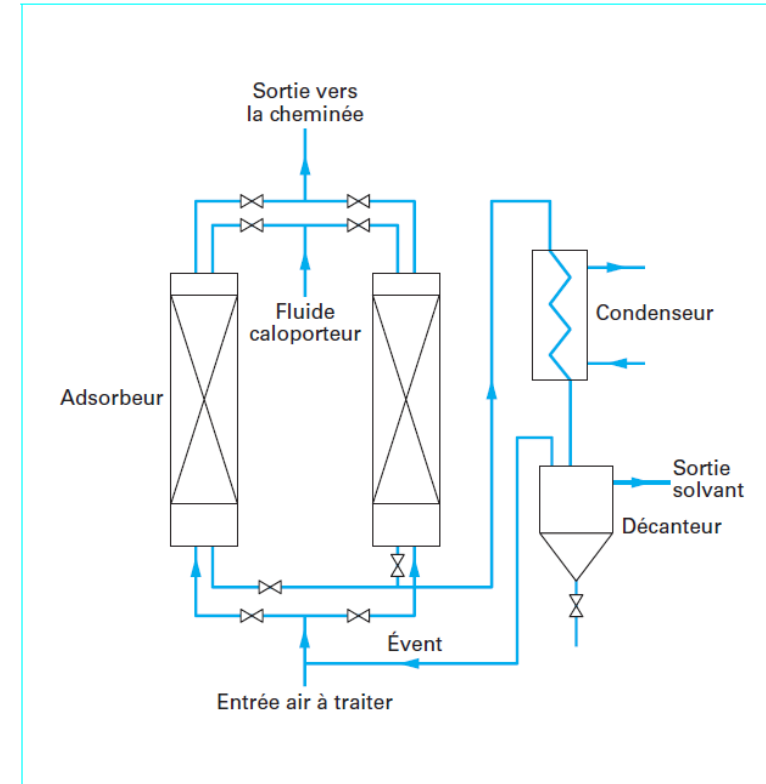
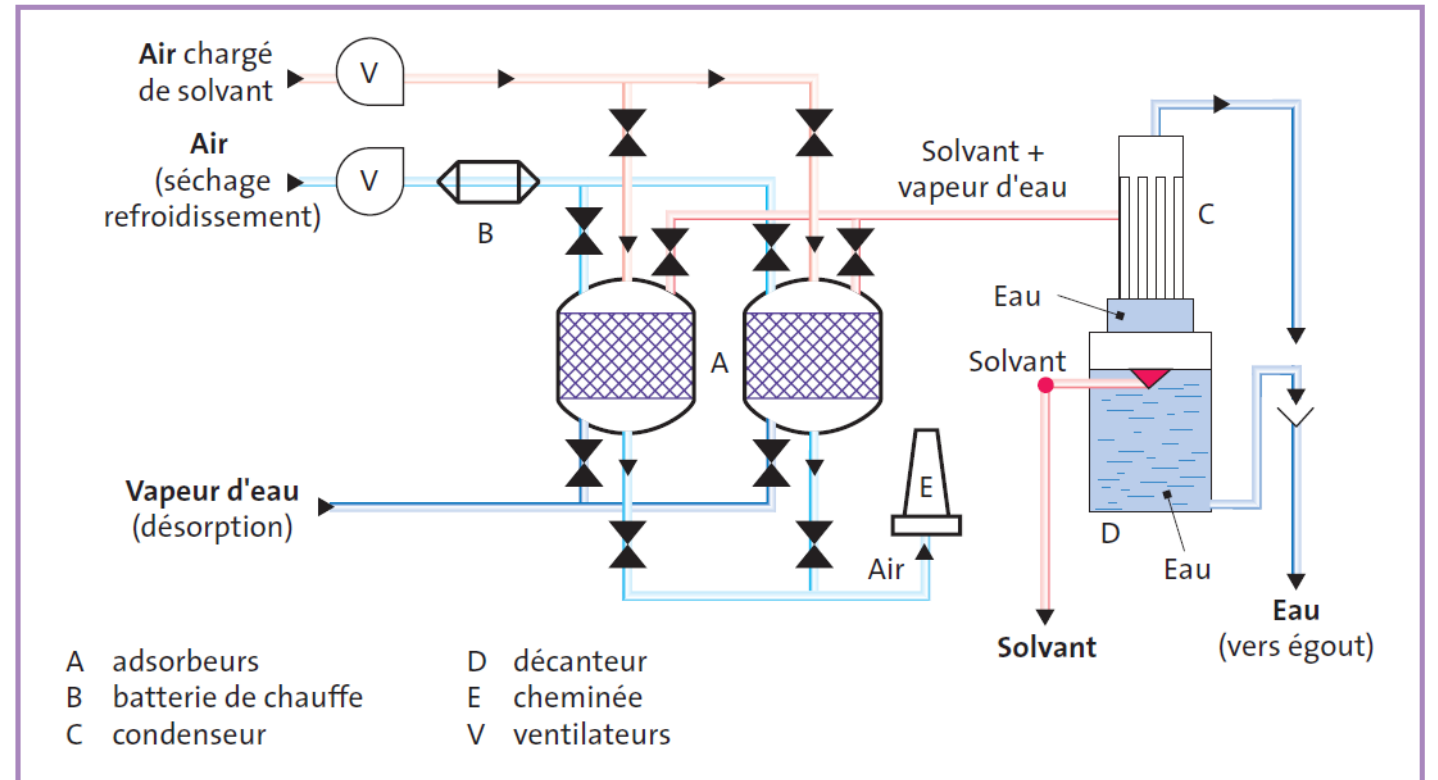


Figure 6 - Schéma de principe d'un système d'adsorption-désorption in situ par fluide caloporteur

TEMPERATURE SWING ADSORPTION (TSA)

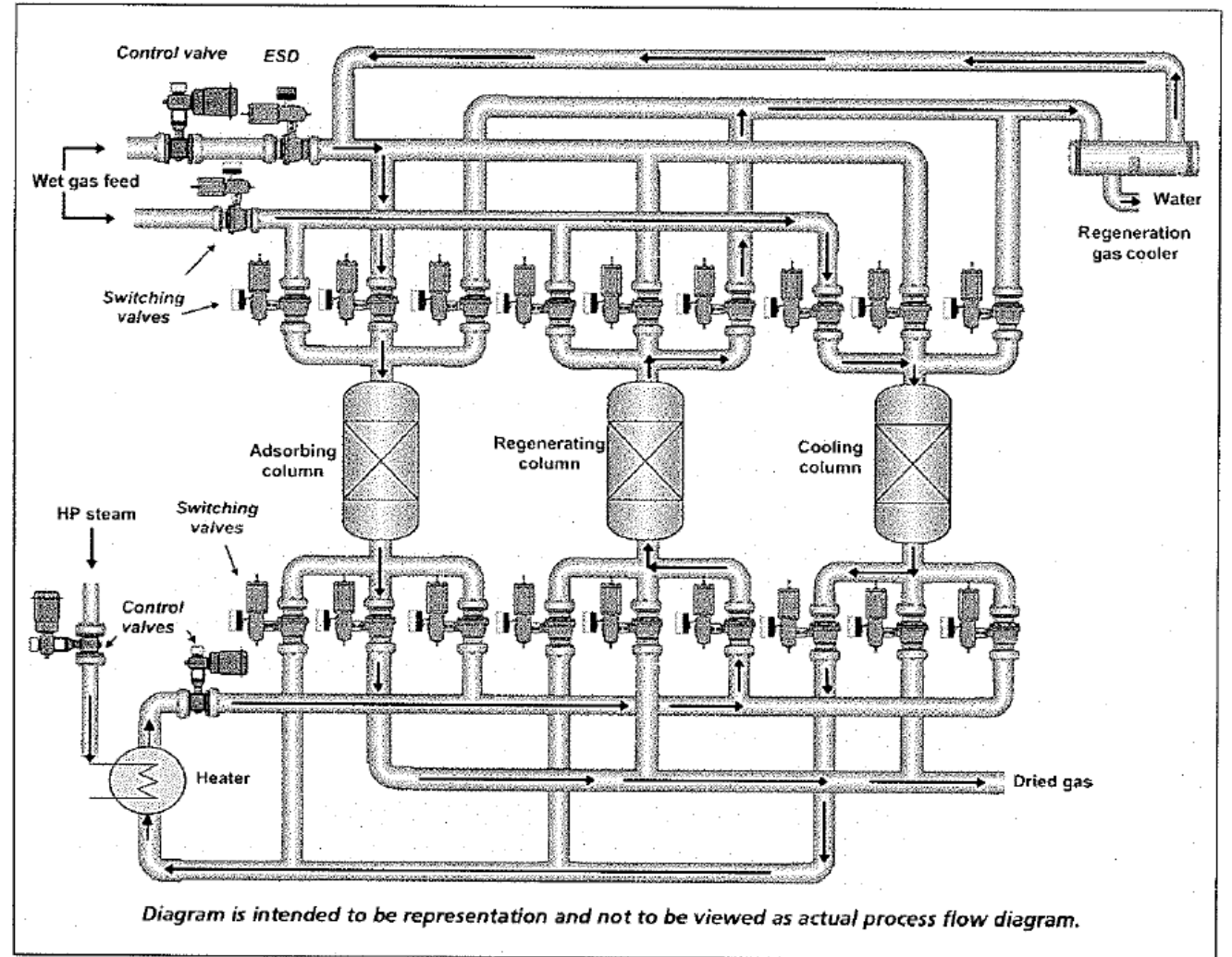
- Mise en œuvre du chauffage
 - Passage fluide caloporteur (e.g. vapeur)
 - Contre-courant
 - Nécessite 2 à 3 lits
 - Etape limitante : refroidissement
 - Température : 120 – 140 °C
 - Chauffage du lit
 - Effet joule, induction, etc.



> Installation à lit fixe

TEMPERATURE SWING ADSORPTION (TSA)

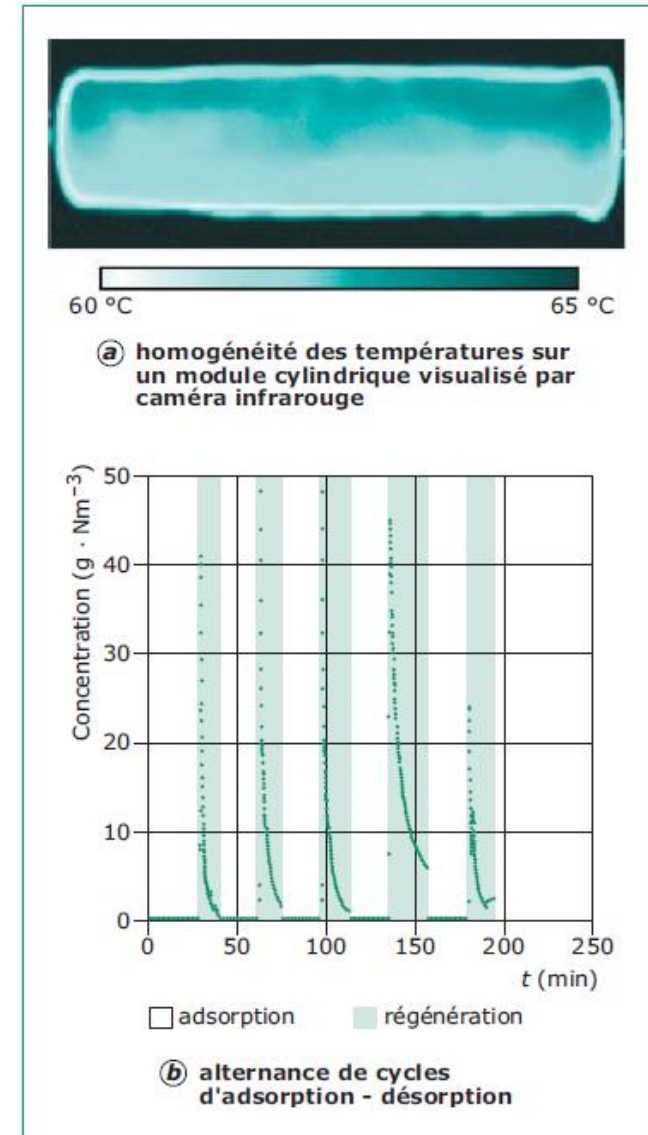
- Mise en œuvre du chauffage
 - Passage fluide caloporteur (e.g. vapeur)
 - Contre-courant
 - Nécessite 2 à 3 lits
 - Etape limitante : refroidissement
 - Température : 120 – 140 °C
 - Chauffage du lit
 - Effet joule, induction, etc.



Installation de séchage de gaz par adsorption sur zéolithe (doc METSO)

TEMPERATURE SWING ADSORPTION (TSA)

- Mise en œuvre du chauffage
 - Passage fluide caloporteur (e.g. vapeur)
 - Chauffage du lit
 - 150-160°C
 - Utilisation gaz inerte (risque explosion, incendie)
 - Effet joule, induction, etc.
 - Température ~900°C possible

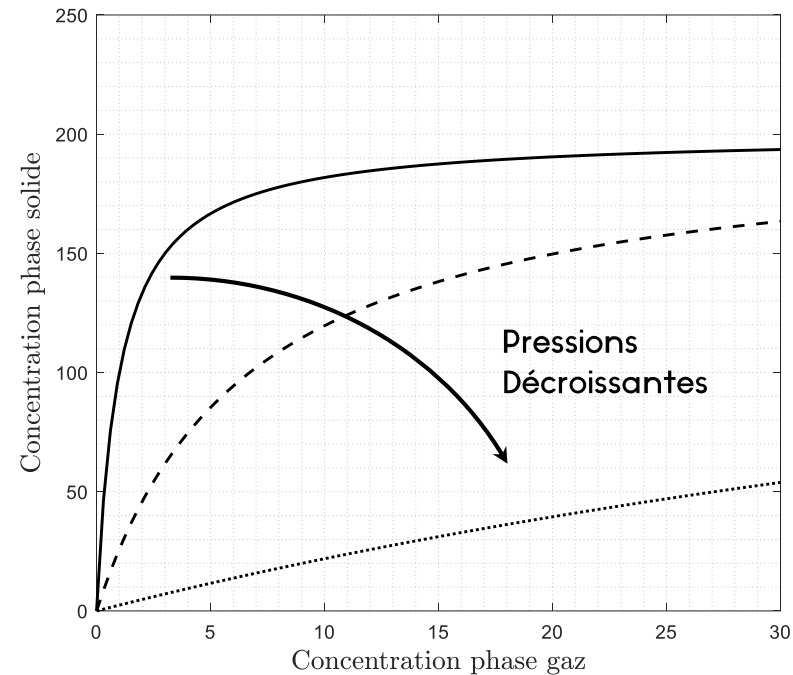


Profils de températures sur un adsorbant de type tissu régénéré par effet joule

PRESSURE SWING ADSORPTION (PSA)

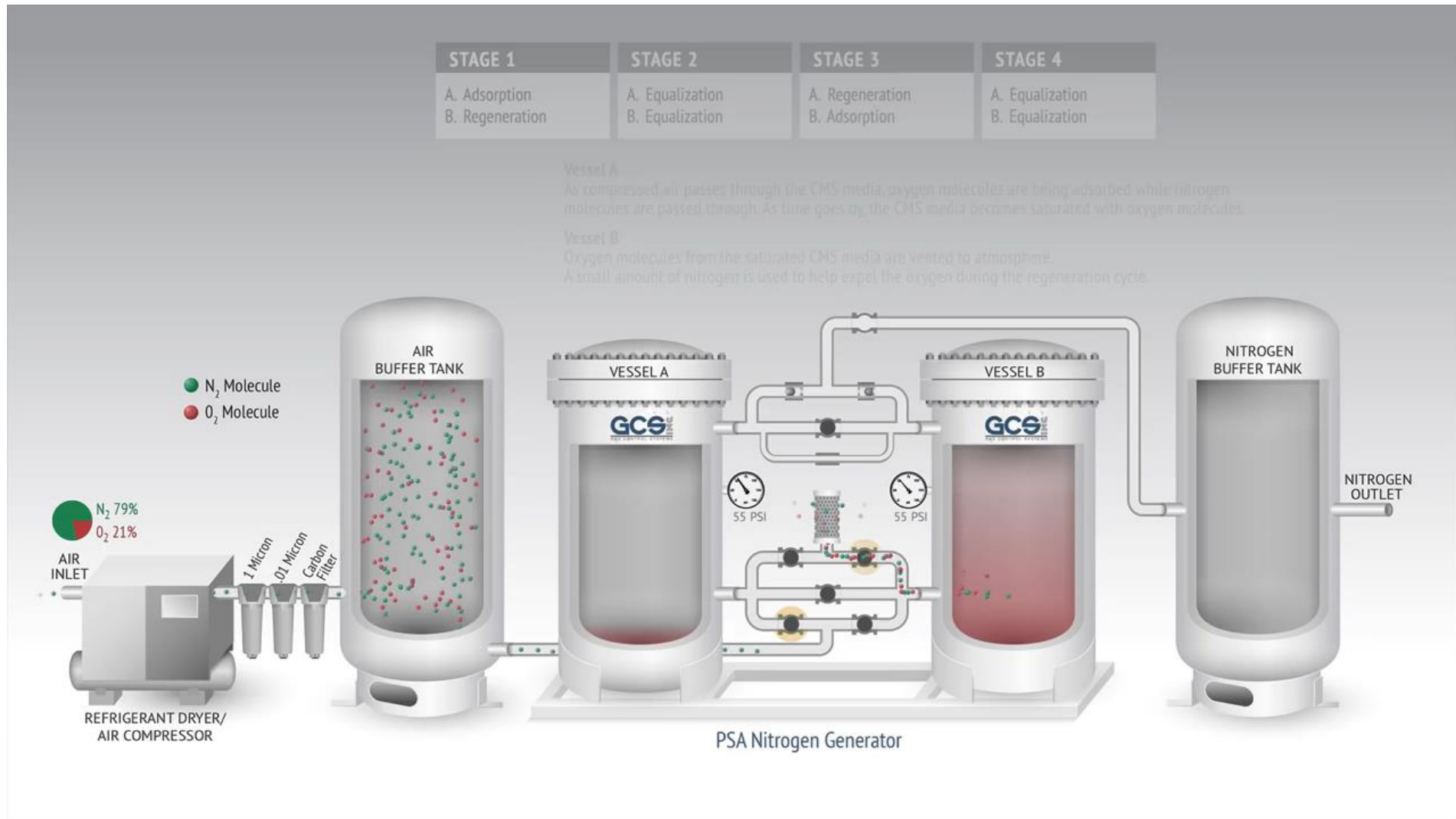
- Principe

- Abaissement de la pression par tirage au vide
- Désorption de l'adsorbat fixé
- Avantages : pas de phase de refroidissement



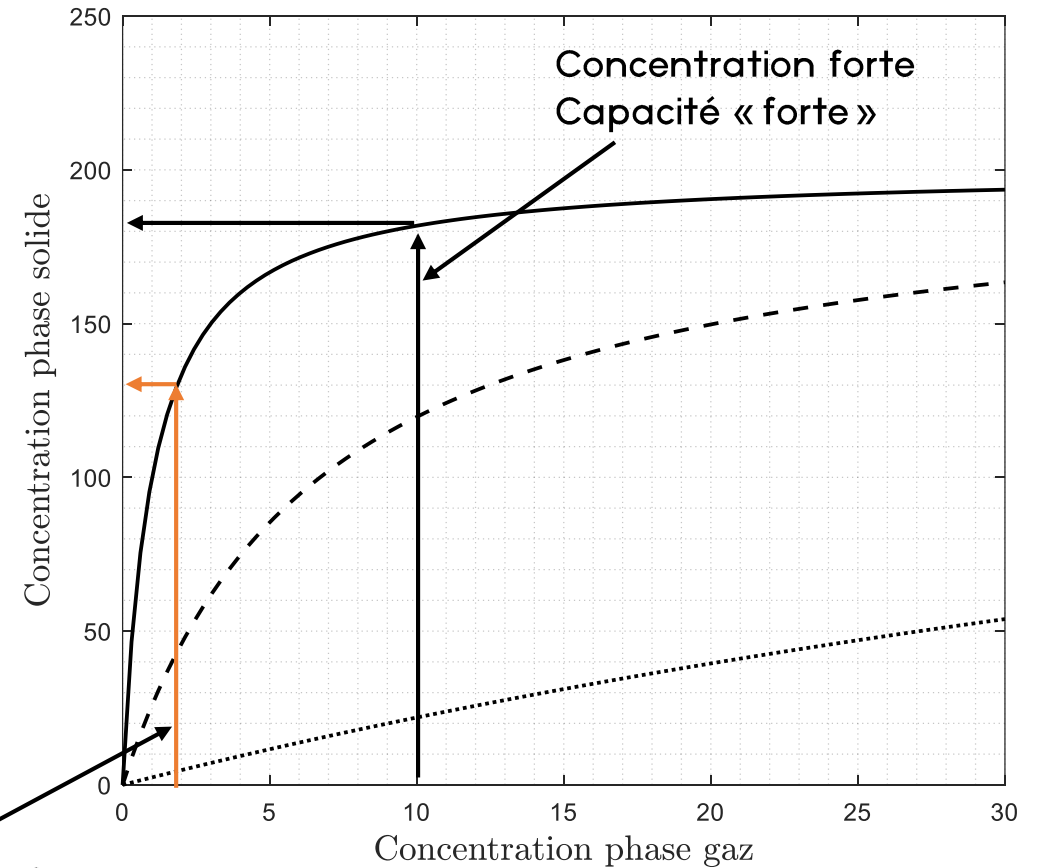
PRESSURE SWING ADSORPTION (PSA)

- Exemple de mise en œuvre



ABAISSEMENT DE LA CONCENTRATION

- Principe
 - Abaissement de la concentration d'entrée
- En pratique
 - Mis en œuvre pour les effluents ayant des concentrations variables
 - Adsorbant : lissage des concentrations permettant le respect des normes de rejet
 - Domaine application : traitement des odeurs



Concentration faible
Baisse de la capacité
d'adsorption

MATÉRIAUX POUR LA DÉPOLLUTION ET APPLICATIONS

Questions ?

