

GEDP921

TRAITEMENT DES POLLUTIONS GAZEUSES

ADSORPTION - CATALYSE

EIT - Polytech Annecy – Chambéry

2023-2024

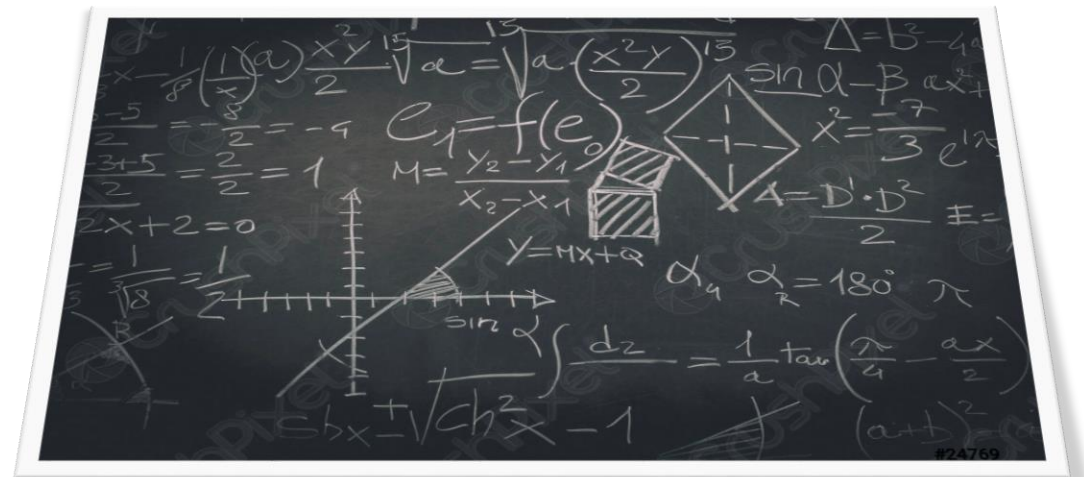
Ondarts Michel

APPROCHE THÉORIQUE

Modélisation d'un lit fixe

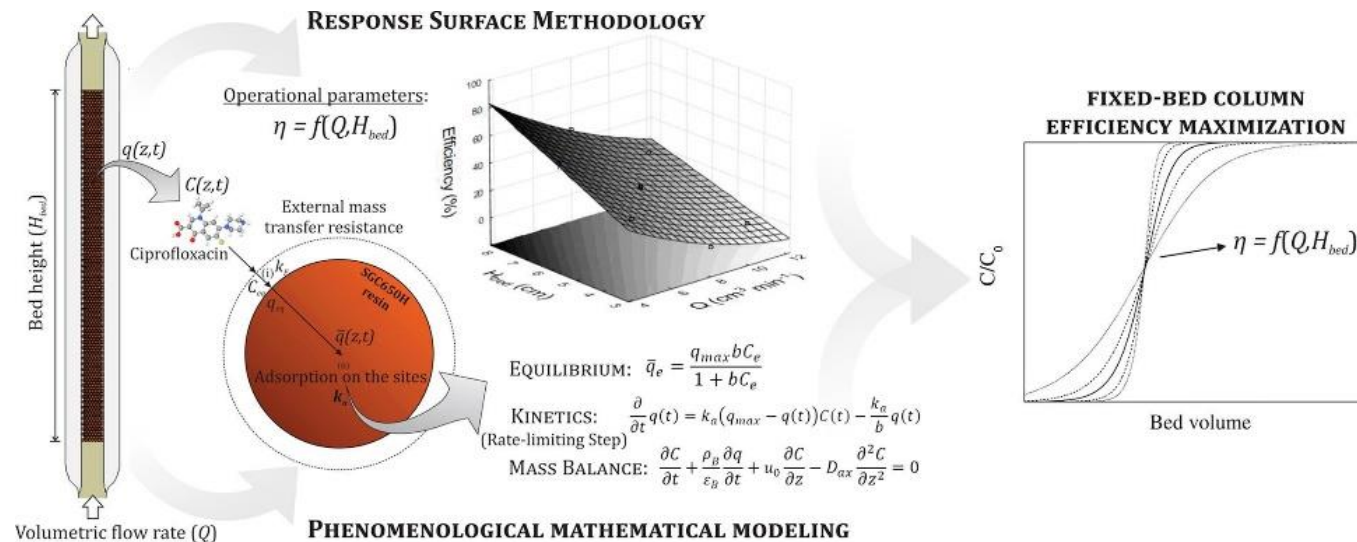
Dimensionnement d'un lit fixe

Modélisation des pertes de charge



MODÉLISATION D'UN LIT FIXE

- Phénomènes à modéliser
 - Transfert de matière de la phase fluide vers l'adsorbant
 - Transferts de matière au sein de l'adsorbant
 - Génération de chaleur au sein du matériau
 - Transferts de chaleur



MODÉLISATION D'UN LIT FIXE

- Bilan matière

- Problème 1D
- Débit massique considéré invariant

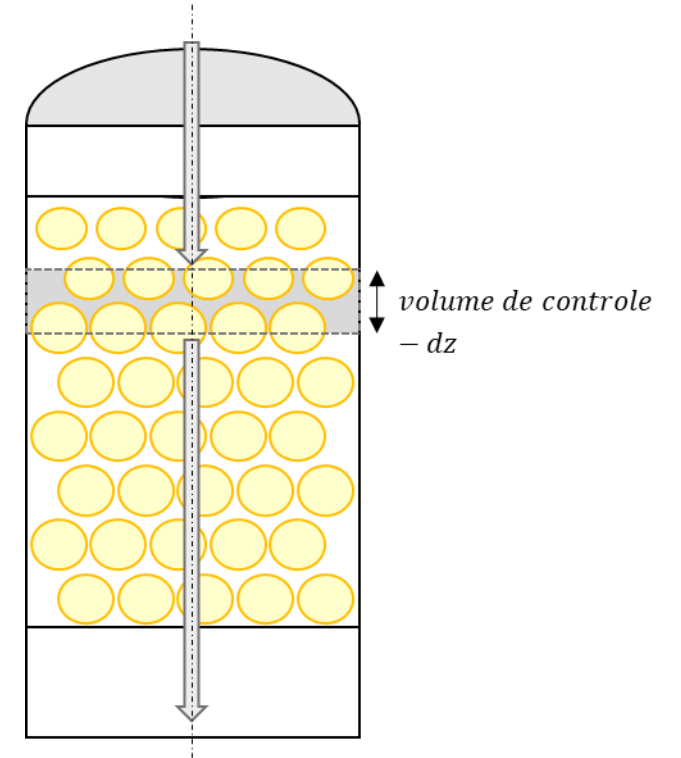
$$\varepsilon_b \frac{\partial C}{\partial t} + \varepsilon_b \frac{\partial vC}{\partial z} - \varepsilon_b D_x \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = (1 - \varepsilon_b) \cdot \rho_b \cdot \frac{\partial q}{\partial t}$$

Accumulation
phase gazeuse

Advection
phase gazeuse

Dispersion
axiale

Accumulation
phase solide



Nomenclature

- C : Concentration phase gaz
- D_x : Coefficient de dispersion axiale
- q : Concentration phase solide
- t : Temps
- v : vitesse interstitielle
- z : Coordonnées spatiale
- ε_b : Porosité du support
- ρ_b : Masse volumique du support

MODÉLISATION D'UN LIT FIXE

- Bilan matière

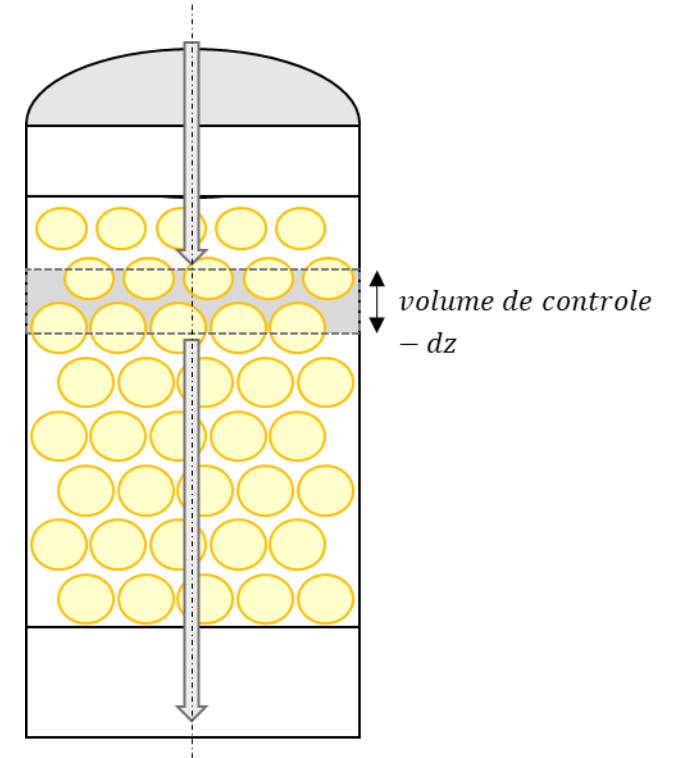
- Problème 1D
- Débit massique considéré invariant
- Dispersion axiale négligée

$$\varepsilon_b \frac{\partial C}{\partial t} + \varepsilon_b \frac{\partial vC}{\partial z} - \varepsilon_b D_x \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = (1 - \varepsilon_b) \cdot \rho_b \cdot \frac{\partial q}{\partial t}$$

Accumulation
phase gazeuse

Advection
phase gazeuse

Accumulation
phase solide



Nomenclature

- C : Concentration phase gaz
- D_x : Coefficient de dispersion axial
- q : Concentration phase solide
- t : Temps
- v : vitesse interstitielle
- z : Coordonnées spatiale
- ε_b : Porosité du support
- ρ_b : Masse volumique du support

MODÉLISATION D'UN LIT FIXE

- Accumulation dans la phase solide

- Modèle d'équilibre local

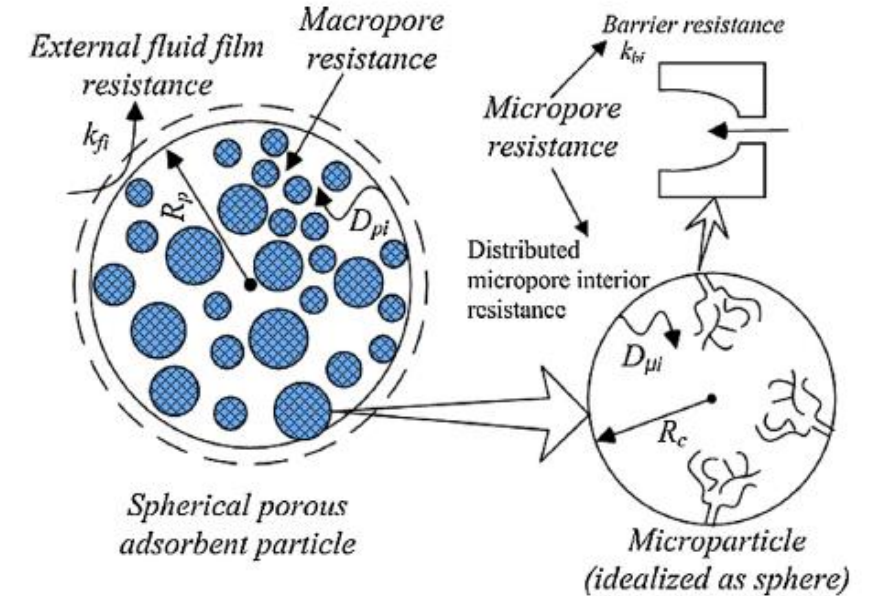
La phase solide est instantanément en équilibre avec la phase gazeuse

$$\varepsilon_b \frac{\partial C}{\partial t} + \varepsilon_b \frac{\partial vC}{\partial z} - \varepsilon_b D_x \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = (1 - \varepsilon_b) \cdot \rho_b \cdot \frac{\partial q}{\partial t}$$

Terme d'accumulation

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial q^*}{\partial t}$$

avec $q^* = f(C)$ (loi d'équilibre : Langmuir, etc.)



MODÉLISATION D'UN LIT FIXE

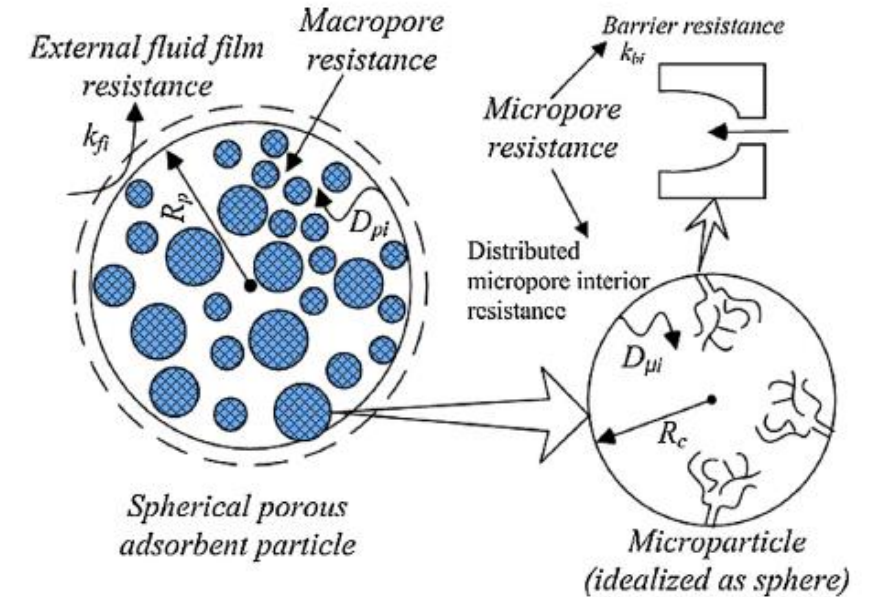
- Accumulation dans la phase solide

- Description générique :

Coefficient de transfert x Différence de concentrations

- Modèles génériques nommé Linear Driving Force (LDF)
- Transferts : externe, dans la (les) porosité(s) du matériau

$$\varepsilon_b \frac{\partial C}{\partial t} + \varepsilon_b \frac{\partial vC}{\partial z} - \varepsilon_b D_x \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = (1 - \varepsilon_b) \cdot \rho_b \cdot \frac{\partial q}{\partial t}$$



MODÉLISATION D'UN LIT FIXE

- Accumulation dans la phase solide
 - Utilisation de conductances
 - Partielles : hypothèse d'un phénomène limitant
 - Globale : l'ensemble des étapes du transfert sont prises en compte

Conductance partielle : Transfert externe

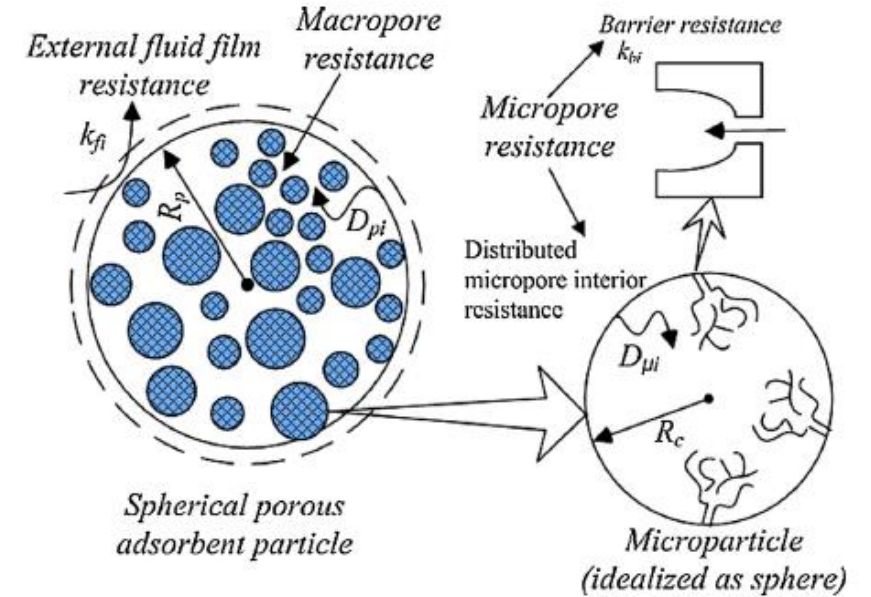
$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{3k_f}{R_p} (C - C_s)$$

Estimation k_f

$$Sh = \frac{k_f R_p}{2D_m}$$

$$Sh = 2 + 1,1Re^{0,6}Sc^{1/3} \text{ pour } 3 < Re < 10^4$$

$$\left\{ \begin{array}{l} Re = \frac{\rho d_p u}{\mu} \\ Sc = \frac{\mu}{D_m \rho} \end{array} \right.$$



MODÉLISATION D'UN LIT FIXE

- Accumulation dans la phase solide
 - Utilisation de conductances
 - Partielles : hypothèse d'un phénomène limitant
 - Globale : l'ensemble des étapes du transfert sont prises en compte

Coefficients de diffusion dans le matériau (macroporosité - microporosité)

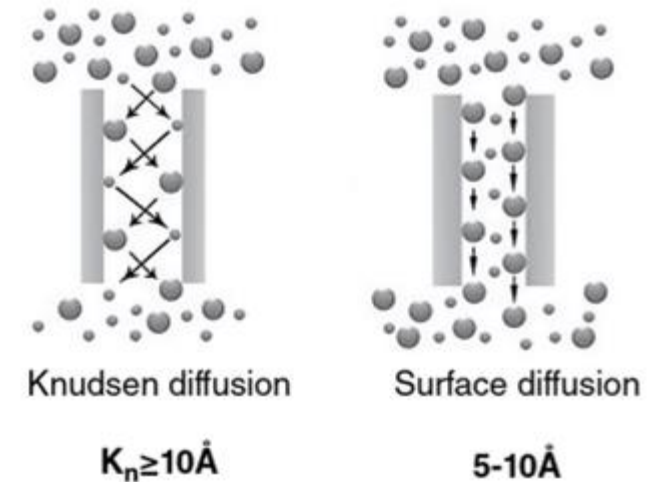
- ✓ Diffusion moléculaire
- ✓ Diffusion de Knudsen : prise en compte des chocs paroi/molécules

$$D_k = \frac{8}{3} r_0 \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}$$

- ✓ Diffusion effective : diffusion moléculaire + diffusion de Knudsen

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon_m}{\tau_m} \left[\frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_k} \right]^{-1}$$

Estimation D



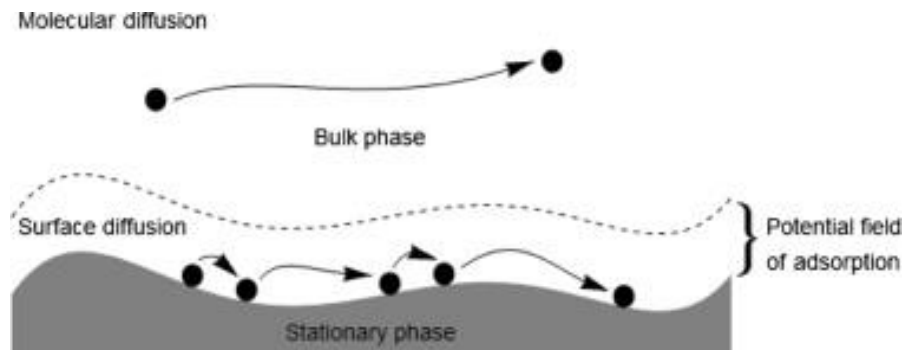
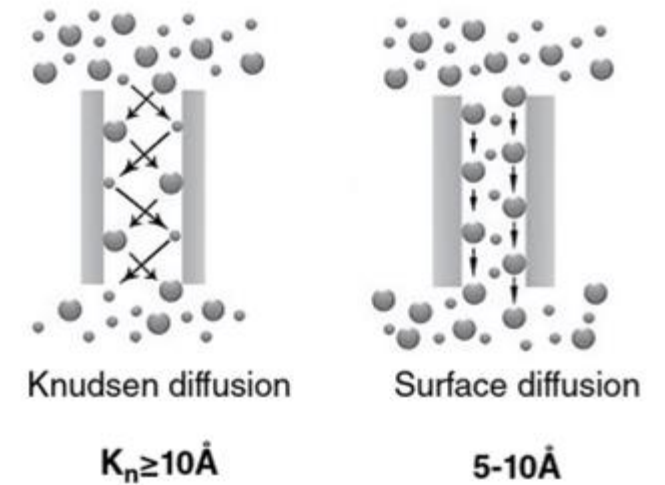
MODÉLISATION D'UN LIT FIXE

- Accumulation dans la phase solide
 - Utilisation de conductances
 - Partielles : hypothèse d'un phénomène limitant
 - Globale : l'ensemble des étapes du transfert sont prises en compte

Coefficient de diffusion (microporosité)

✓ Diffusion de surface D_{μ} : détermination expérimentale

Estimation D



Medved' et Černý, 2011

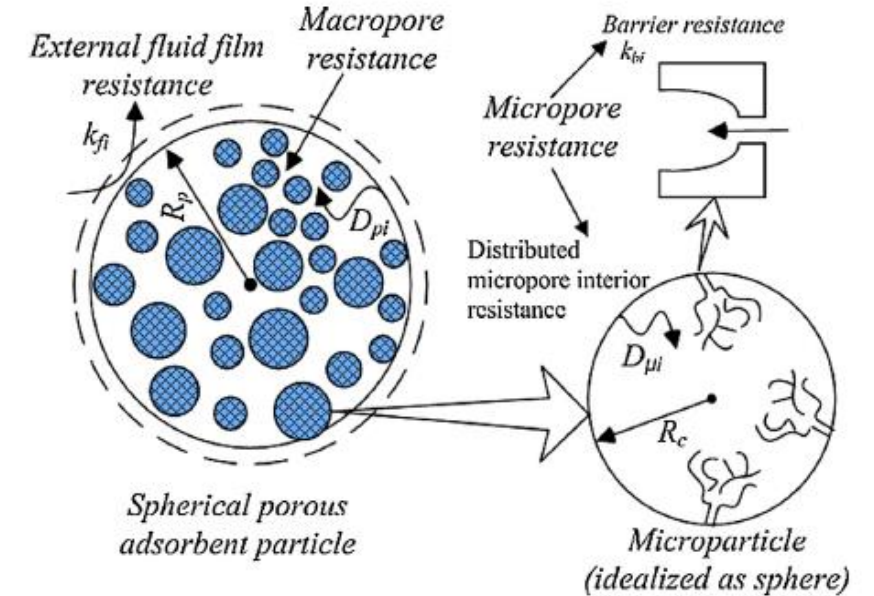
MODÉLISATION D'UN LIT FIXE

- Accumulation dans la phase solide
 - Utilisation de conductances
 - Partielles : hypothèse d'un phénomène limitant
 - Globale : l'ensemble des étapes du transfert sont prises en compte

Conductance partielle : diffusion dans une macroporosité

$$\frac{\partial C_M}{\partial t} - \frac{1}{r_m^2} \frac{\partial}{\partial r_m} \left(r_m^2 D_{eff} \frac{\partial C_M}{\partial r_m} \right) = - \frac{(1 - \varepsilon_m)}{\varepsilon_m} \rho_s \frac{dq}{dt}$$

C_M : concentration dans la macroporosité



MODÉLISATION D'UN LIT FIXE

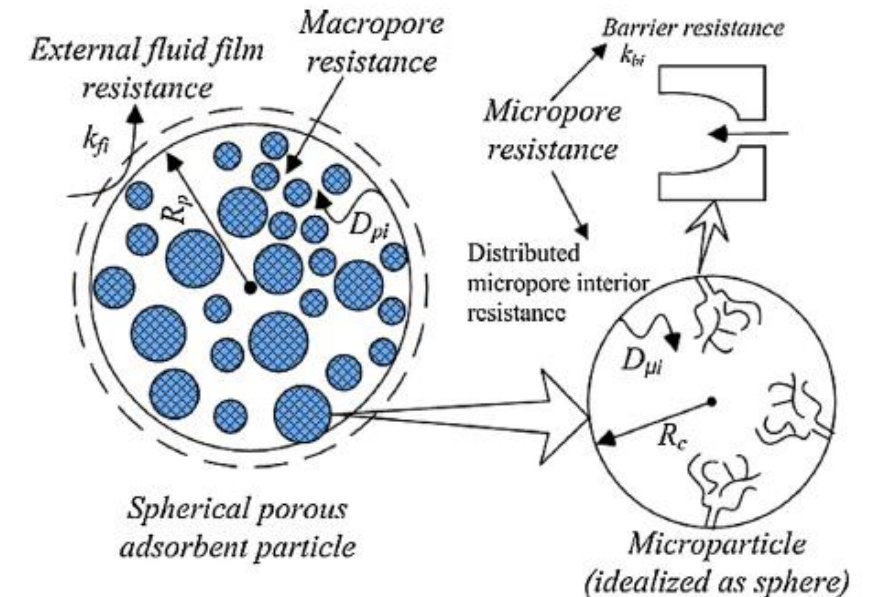
- Accumulation dans la phase solide
 - Utilisation de conductances
 - Partielles : hypothèse d'un phénomène limitant
 - Globale : l'ensemble des étapes du transfert sont prises en compte

Conductance partielle : diffusion dans une microporosité

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = \frac{15D_{\mu}}{r_c^2} (q^* - \bar{q})$$

$$q^* = f(C)$$

Concentration dans la phase solide qui serait en équilibre avec la concentration dans la phase gazeuse



MODÉLISATION D'UN LIT FIXE

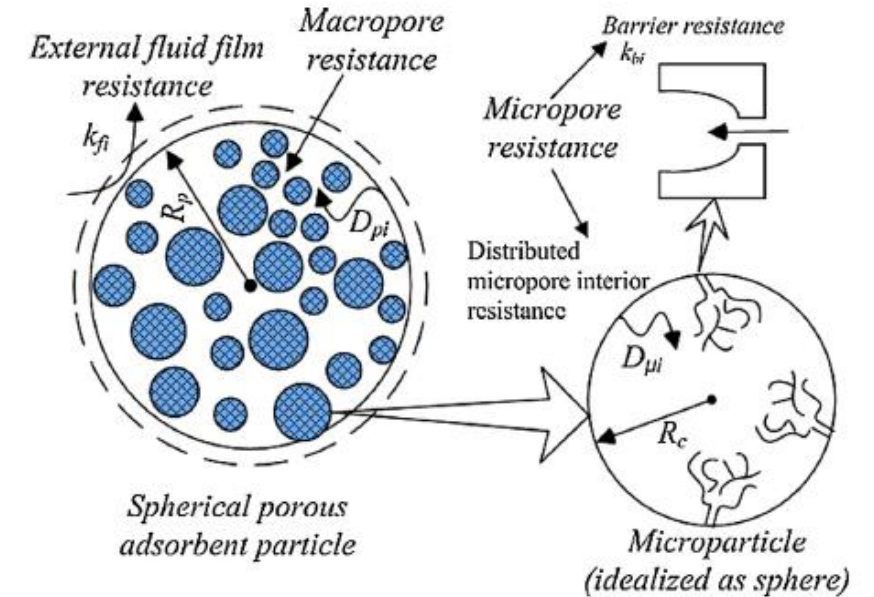
- Accumulation dans la phase solide
 - Utilisation de conductances
 - Partielles : hypothèse d'un phénomène limitant
 - Globale : l'ensemble des étapes du transfert sont prises en compte

Conductance globale : modèle de Glueckauf (Glueckauf, 1955)

- Pour un matériau présentant une macro et une microporosité
- Pour une loi d'équilibre linéaire (type Henry)

$$\frac{1}{K} = \frac{R_p}{3\varepsilon_m k_e} + \frac{R_p^2}{15\varepsilon_m D_e} + \frac{r_c^2}{15D_\mu}$$

Terme puits : $K(C - \bar{C})$



TEMPS CARACTÉRISTIQUES

- Notion de phénomène limitant – phénomène gouvernant (la cinétique globale)

TEMPS CARACTÉRISTIQUES

- Identification du phénomène limitant

- Temps caractéristique des transferts externes

$$t_e = \frac{R_p}{3\varepsilon_b k_f}$$

- Temps caractéristique des transferts par diffusion macroporeuse

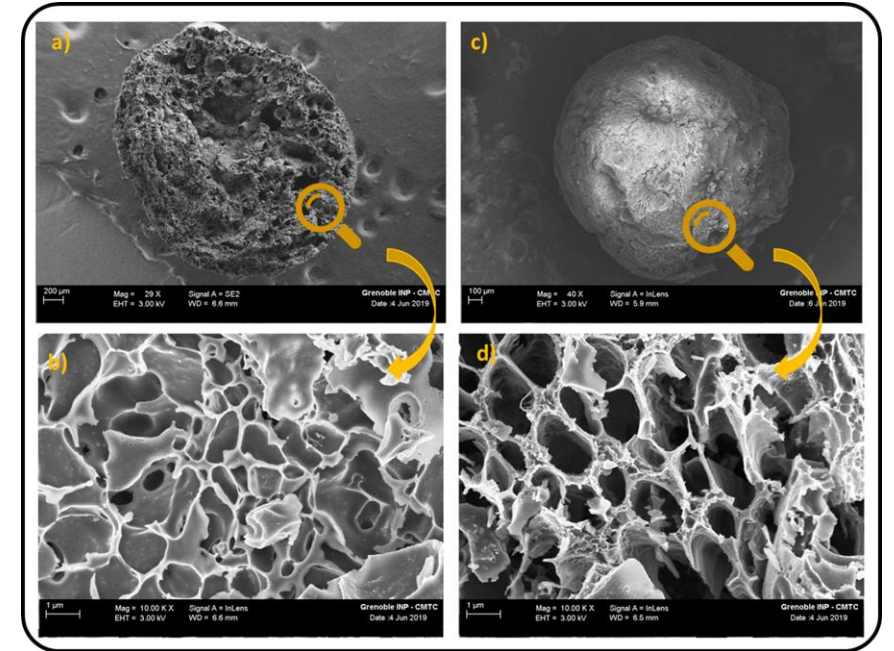
$$t_m = \frac{R_p^2}{15\varepsilon_m D_{eff}}$$

- Temps caractéristique des transferts par diffusion microporeuse

$$t_\mu = \frac{r_c^2}{15D_\mu}$$

DIMENSIONNEMENT D'UN LIT FIXE

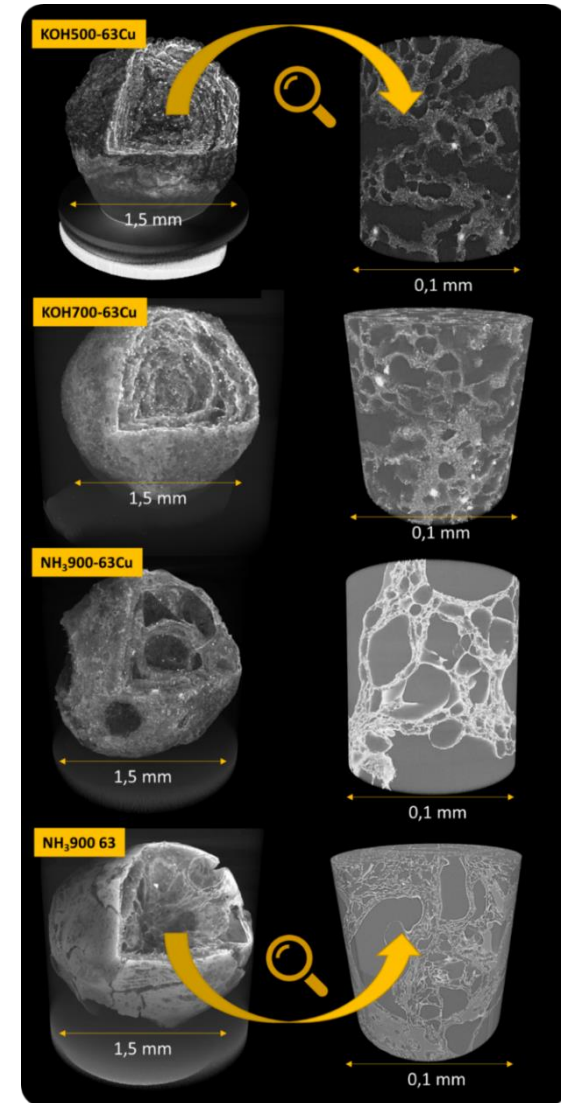
- En pratique
 - Grande complexité pour décrire les cinétiques de sorption
 - Identification des phénomènes limitants
 - Accès aux propriétés de l'adsorbants / de l'adsorbats
 - Adsorption non isotherme
 - Utilisation de méthodes numériques parfois complexes et coûteuses en temps de calcul
 - Utilisation de méthode simplifiée
 - Méthode de la LUB
 - Méthode du nombre d'étages théoriques



Images MEB de d'échantillons de carbone activés (Guy, 2021)

DIMENSIONNEMENT D'UN LIT FIXE

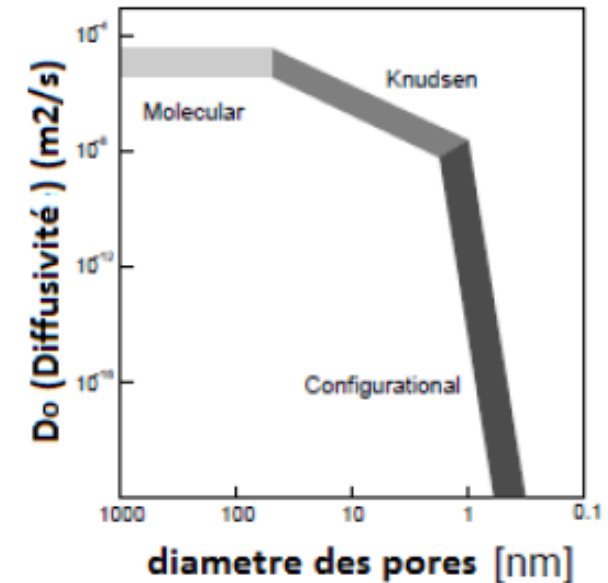
- En pratique
 - Grande complexité pour décrire les cinétiques de sorption
 - Identification des phénomènes limitants
 - Accès aux propriétés de l'adsorbants / de l'adsorbats
 - Adsorption non isotherme
 - Utilisation de méthodes numériques parfois complexes et coûteuses en temps de calcul
 - Utilisation de méthode simplifiée
 - Méthode de la LUB
 - Méthode du nombre d'étages théoriques



Reconstruction 3D des billes de carbones activés à partir des images de microtomographie X (Guy , 2021)

DIMENSIONNEMENT D'UN LIT FIXE

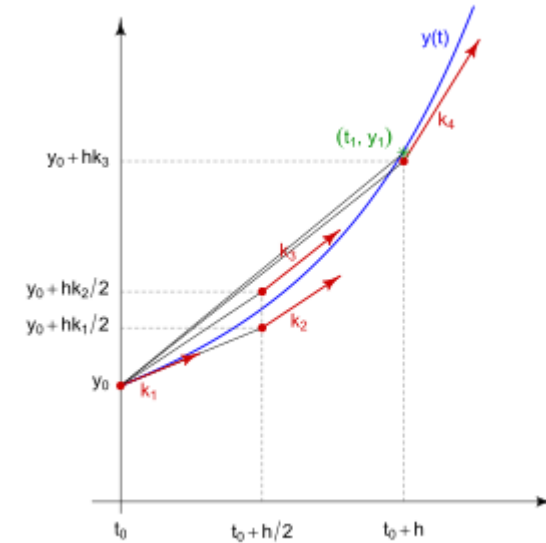
- En pratique
 - Grande complexité pour décrire les cinétiques de sorption
 - Identification des phénomènes limitants
 - Accès aux propriétés de l'adsorbants / de l'adsorbats
 - Adsorption non isotherme
 - Utilisation de méthodes numériques parfois complexes et coûteuses en temps de calcul
 - Utilisation de méthode simplifiée
 - Méthode de la LUB
 - Méthode du nombre d'étages théoriques



Effet de la taille des pores sur la diffusivité et l'énergie d'activation dans le cas de la diffusion de gaz sur des zéolithes (Schuring, 2002)

DIMENSIONNEMENT D'UN LIT FIXE

- En pratique
 - Grande complexité pour décrire les cinétiques de sorption
 - Identification des phénomènes limitants
 - Accès aux propriétés de l'adsorbants / de l'adsorbats
 - Adsorption non isotherme
 - Utilisation de méthodes numériques parfois complexes et coûteuses en temps de calcul
 - Utilisation de méthode simplifiée
 - Méthode de la LUB
 - Méthode du nombre d'étages théoriques



Méthodes de Runge-Kutta : approximation de solutions d'équations différentielles.

DIMENSIONNEMENT D'UN LIT FIXE

- Bilan matière simplifié
 - Ecoulement piston du gaz

$$u_0 \cdot C = u_0 \cdot (C + dC) + \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} dz + (1 - \varepsilon) \Phi \cdot dz$$

- Modèle LDF

$$\Phi = k_f \cdot a_V \cdot (C - C^*) = \frac{\partial q}{\partial t}$$

$$0 = u_0 \cdot \frac{\partial C}{\partial z} + \varepsilon_b \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - \varepsilon_b) \frac{\partial q_r}{\partial t}$$

- Adimensionnalisation de l'équation afin de s'affranchir des spécificités des fluides et permet ainsi de comparer des solutions

On pose $y = \frac{C}{C_0}$; $q = \frac{q_r}{q_0}$; $\lambda = \frac{z}{Z_T}$; $\theta = \frac{t}{T}$ avec $T = \frac{\varepsilon \cdot Z_T}{u_0}$

**Equation du bilan matière
ADIMENSIONNEE**

$$\frac{\partial \theta}{\partial \lambda} = 1 + m \cdot \frac{\partial q}{\partial y}$$

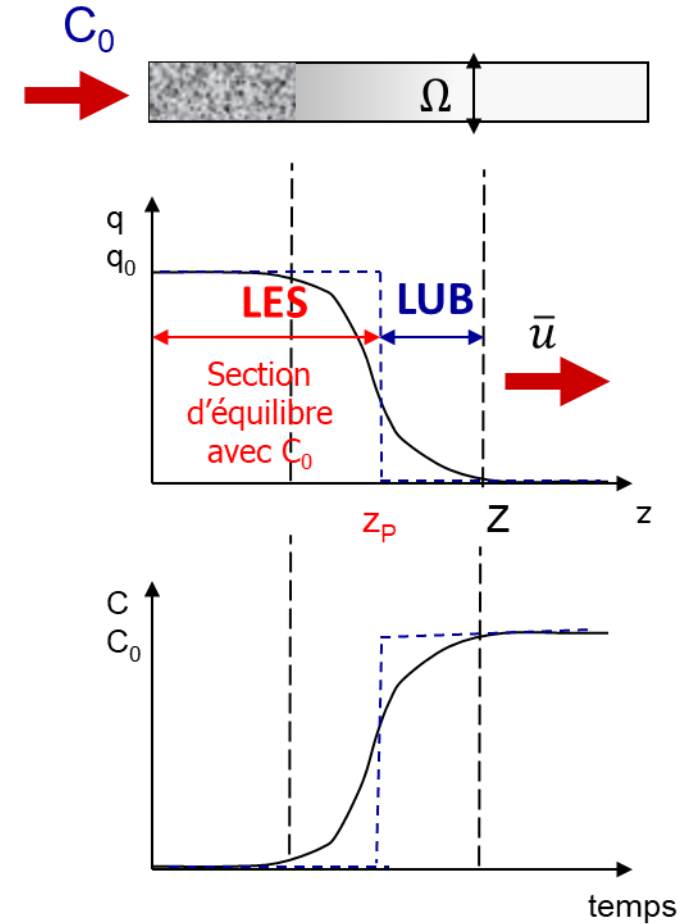
DIMENSIONNEMENT D'UN LIT FIXE

- Bilan matière simplifié

- Etude de la vitesse de propagation du front
- Définition
 - LUB : Length of Unused Bed
 - Estimée avec la courbe de perçage
- Hypothèse : zone d'adsorption idéale pour laquelle l'adsorption est instantanée
- Conséquence : le front se déplace à vitesse constante (\bar{u})

$$LUB = Z - Z_p = \bar{u}(t_s - t_p)$$

$$LUB = \frac{Z \cdot (t_s - t_p)}{t_s}$$



DIMENSIONNEMENT D'UN LIT FIXE

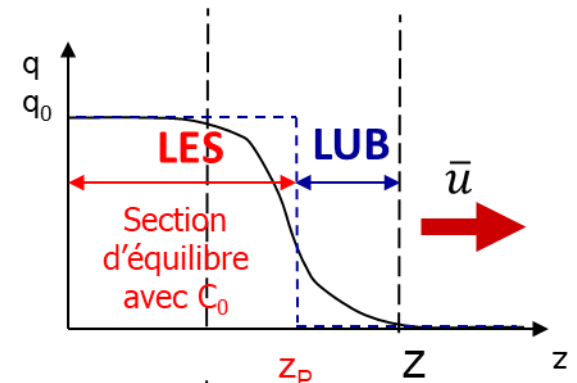
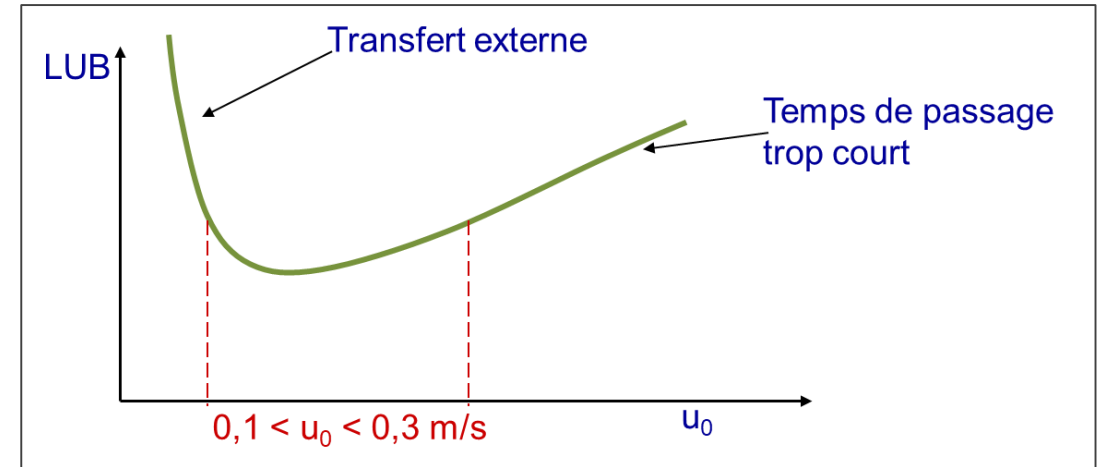
- LUB

- Optimum pour la longueur utile du lit d'adsorbant
- Définition
 - Fraction utile U du lit d'adsorbant

$$U = \frac{\text{capacité utilisée}}{\text{capacité totale}} = \frac{LES}{Z} = 1 - \frac{LUB}{Z}$$

$$U = \frac{\text{capacité utilisée}}{\text{capacité totale}} = \frac{LES}{Z} = 1 - \frac{LUB}{Z} - r$$

Fraction résiduelle après régénération



DIMENSIONNEMENT D'UN LIT FIXE

- Masse d'adsorbant

- Quantité d'adsorbant traité

$$M_A = Q_{mG} \cdot (Y_0 - Y_Z) \cdot t_P$$

$$Q_{mG} = \rho_G \cdot u_0 \cdot \Omega$$

- Masse d'adsorbant

$$M = \frac{M_A}{q_0 \cdot U}$$

$$M = \frac{Q_{mG}(Y_0 - Y_Z)t_P}{q_0 \cdot \left(1 - \frac{LUB}{Z} - r\right)}$$

$$\text{avec } M = \rho_S(1 - \varepsilon_e) \cdot \Omega \cdot Z$$

Bon compromis : $2.LUB < Z < 4.LUB$

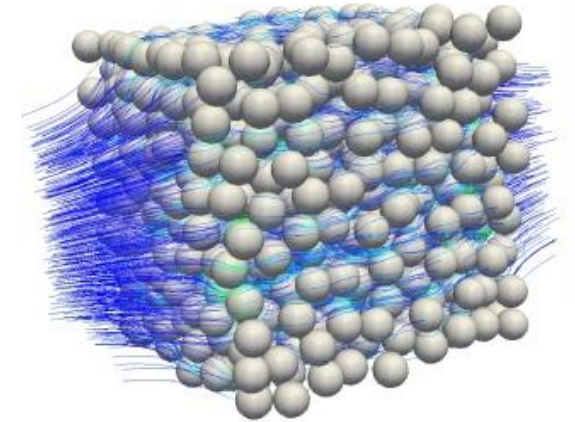
DIMENSIONNEMENT D'UN LIT FIXE

- Pertes de charge

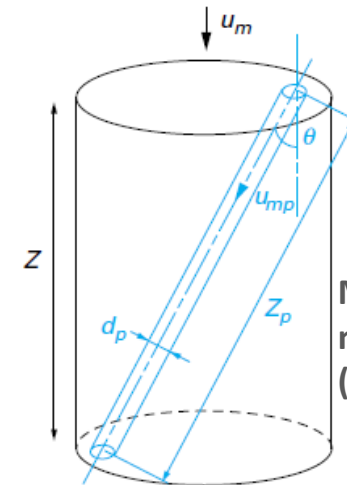
- Limite la hauteur d'adsorbant et la vitesse du fluide pouvant être mis en œuvre (coût énergétique)
- Augmente
 - Avec l'augmentation de la vitesse du fluide
 - Avec la hauteur de l'adsorbant (donc avec sa masse)

- Exemple de relation : relation d'Ergun

$$\frac{\Delta P^*}{Z} = 150 \cdot \eta \cdot \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3 \cdot d_p^2} \cdot u_0 + 1,8 \cdot \rho_G \cdot \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3 \cdot d_p} \cdot u_0^2$$



Simulation CFD d'un écoulement de fluide dans un milieu poreux NevenaPerović (2017)



Modèle de Kozeny : perte de charge dans un milieu poreux en régime laminaire (Techniques de l'ingénieur, Charpentier, J1065)

MATÉRIAUX POUR LA DÉPOLLUTION ET APPLICATIONS

Questions ?

