

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE D'ORAN - MOHAMED BOUDIAF
FACULTÉ DE CHIMIE
Département de Génie Chimique

*Module : Procédés d'Adsorption et séparations membranaires
M1-GPE*

Procédés d'Adsorption

Adsorption Dynamique

2^{ème} Partie

BENHAMOU Abdellah

Les essais dynamiques sont réalisés dans des colonnes d'adsorption à hauteur et section connues. Le lit fixe d'adsorbant d'une certaine hauteur est traversé par un courant d'adsorbat en continu avec un débit connu; au cours du passage le soluté est retenu progressivement par l'adsorbant.

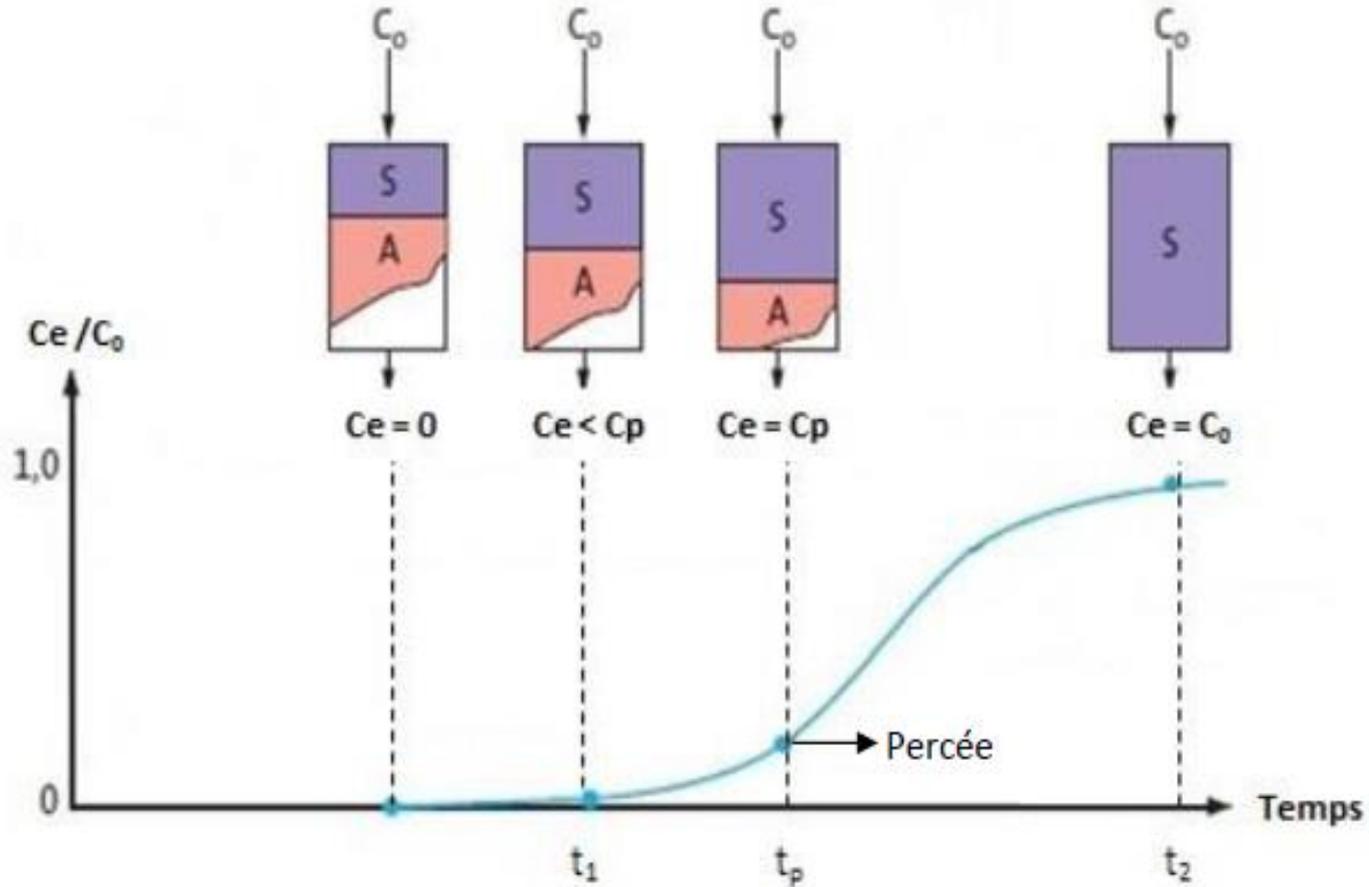
Ces essais permettent le tracé des courbes de fuite montrant la saturation du solide adsorbant. Bohart et Adams, en 1920, étaient les premiers chercheurs qui ont exploité ces courbes, mais par la suite beaucoup d'autres scientifiques se sont inspirés de leurs équations en proposant à leur tour d'autres modèles tels que le modèle de Dole et Klotz en 1946, Hutchins en 1973, Clark en 1987, Wolborska en 1989. L'exploitation de ces modèles a permis de faire l'étude cinétique, l'étude des capacités d'adsorption et du déplacement des fronts d'adsorption en fonction des vitesses de passage.

Adsorption en lit fluidisé

Les adsorbants dans cette technique sont maintenus dans un état fluidifié par le flux gazeux, le liquide étant généralement introduit en continu à la base du réacteur. Par rapport au lit fixe, cette technique permet d'agiter les adsorbants ainsi d'améliorer le coefficient de transfert, mais l'adsorbant se doit de posséder une bonne résistance à l'agitation et à l'abrasion. Kalaruban et al (2016) ont utilisé cette technique afin de réduire la présence de nitrates dans une solution aqueuse. L'adsorption du phénol sur des granules de charbon actif contenues dans un lit fluidisé a été étudié par Kulkarni et al (2013).

Adsorption en lit fixe

C'est une des techniques les plus utilisées pour réaliser une opération d'adsorption. Les colonnes d'adsorption sont généralement de forme cylindrique et placée verticalement avec une hauteur de lit généralement comprise entre 0,5 et 3,0 m. L'écoulement de l'eau à traiter peut être gravitaire ou forcé par une pompe avec un flux ascendant ou descendant à travers les adsorbants. La courbe de percée est souvent utilisée pour décrire la performance d'un lit fixe, elle est généralement représentée par le suivi de la concentration en sortie du lit en fonction du temps. Le temps de percée (temps à partir duquel la concentration à la sortie atteint plus de 5% de la concentration initiale) et le temps d'épuisement (le temps auquel la concentration à la sortie atteint 95% de la concentration initiale) sont des caractéristiques importantes pour l'appréciation du fonctionnement d'une colonne d'adsorption (Lezehari et al, 2012).



Epuisement pendant l'adsorption en lit fixe ; t_p = temps de percée ; $t_1 < t_p$; t_2 = temps de la saturation de la colonne, C_p = concentration de percée = 5% de C_0

L'évolution de la courbe de percée est liée à plusieurs facteurs tels que l'équilibre d'adsorption, la cinétique d'adsorption et les paramètres hydrodynamiques du réacteur susceptibles de modifier les constantes thermodynamiques et cinétiques.

Modèles d'adsorption dynamique en lit fixe :

Modèle de Thomas

Le modèle de Thomas est très souvent utilisé pour décrire les performances d'un réacteur filtrant (Paudyal et al. 2013). C'est un modèle basé sur l'isotherme de Langmuir et une cinétique de second ordre (Han et al., 2008). Dans ce cas, la vitesse d'adsorption est limitée par le transfert externe. Le modèle s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{C_e}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{K_{th}Q_0m}{Q} - K_{th}C_0t\right)}}$$

Où le K_{th} est la constante de Thomas ($L \cdot mg^{-1}h^{-1}$), m est la masse d'adsorbant dans la colonne (g), Q_0 est la capacité d'adsorption maximale en phase solide ($mg \cdot g^{-1}$), C_t et C_0 les concentrations respectivement dans l'effluent et dans le flux d'alimentation et Q le débit. La forme linéaire du modèle de Thomas est la suivante :

$$\ln \left(\frac{C_0}{C_e} - 1 \right) = \frac{K_{th} * Q_0 * m}{Q} - K_{th} * C_0 * t$$

Modèle de Clark

Ce modèle est aussi largement utilisé pour décrire les processus de l'adsorption en lit fixe. Il combine un concept de transfert de masse avec une description des équilibres isothermes par le modèle de Freundlich. L'équation de Clark peut s'écrire :

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{-K_T}{U} (C - C_e)$$

$$\text{Avec } \left(\frac{C_0^{n-1}}{1 + \left[\left(\frac{C_0^{n-1}}{C_p^{n-1}} - 1 \right) \exp(-rt) \right] \exp(-rt)} \right)^{\frac{1}{n-1}} = C$$

Où K_T correspond au coefficient du transfert de masse (min^{-1})

La résolution des équations donne l'équation suivante :

$$\frac{C}{C_0} = \left(\frac{1}{1 + A \exp(-rt)} \right)^{\frac{1}{n-1}}$$

$$\text{Avec } A = \left(\frac{C_0^{n-1}}{C_p^{n-1}} - 1 \right) \exp(rt_p) ; r = R(n-1) ; R = \frac{K_{cl}}{U_0} v \text{ et } v = \frac{U_0}{N_0 + C_0}$$

Où n , C_p et t_p représente respectivement la constante de Freundlich, la concentration au moment de la percée du filtre et le temps de percée.

Les essais dynamiques sont réalisés dans des colonnes d'adsorption à hauteur et section connues. Le lit fixe d'adsorbant d'une certaine hauteur est traversé par un courant d'adsorbant en continu avec un débit connu; au cours du passage le soluté est retenu progressivement par l'adsorbant.

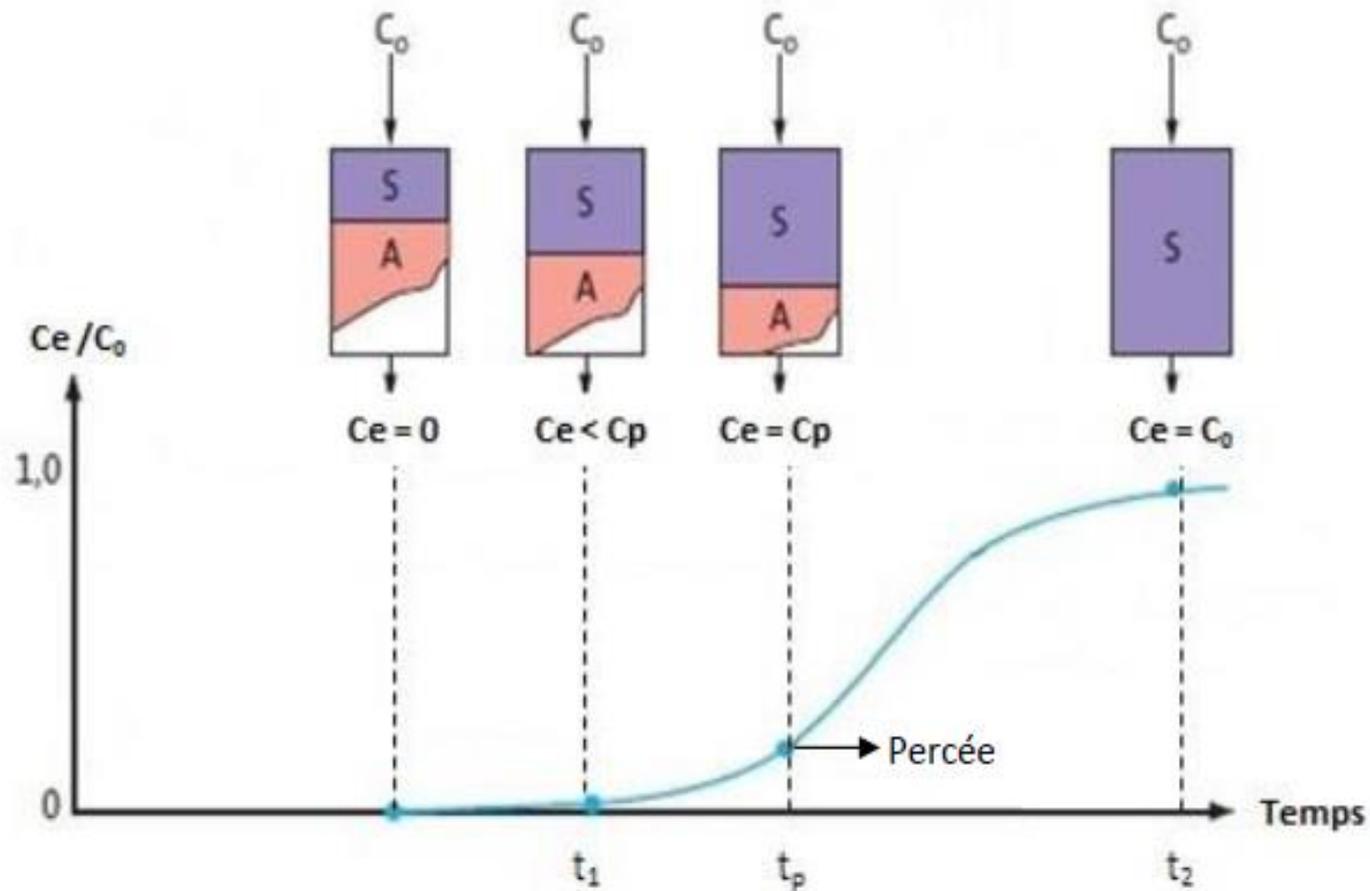
Ces essais permettent le tracé des courbes de fuite montrant la saturation du solide adsorbant. Bohart et Adams, en 1920, étaient les premiers chercheurs qui ont exploité ces courbes, mais par la suite beaucoup d'autres scientifiques se sont inspirés de leurs équations en proposant à leur tour d'autres modèles tels que le modèle de Dole et Klotz en 1946, Hutchins en 1973, Clark en 1987, Wolborska en 1989. L'exploitation de ces modèles a permis de faire l'étude cinétique, l'étude des capacités d'adsorption et du déplacement des fronts d'adsorption en fonction des vitesses de passage.

Adsorption en lit fluidisé

Les adsorbants dans cette technique sont maintenus dans un état fluidifié par le flux gazeux, le liquide étant généralement introduit en continu à la base du réacteur. Par rapport au lit fixe, cette technique permet d'agiter les adsorbants ainsi d'améliorer le coefficient de transfert, mais l'adsorbant se doit de posséder une bonne résistance à l'agitation et à l'abrasion. Kalaruban et al (2016) ont utilisé cette technique afin de réduire la présence de nitrates dans une solution aqueuse. L'adsorption du phénol sur des granules de charbon actif contenues dans un lit fluidisé a été étudié par Kulkarni et al (2013).

Adsorption en lit fixe

C'est une des techniques les plus utilisées pour réaliser une opération d'adsorption. Les colonnes d'adsorption sont généralement de forme cylindrique et placée verticalement avec une hauteur de lit généralement comprise entre 0,5 et 3,0 m. L'écoulement de l'eau à traiter peut être gravitaire ou forcé par une pompe avec un flux ascendant ou descendant à travers les adsorbants. La courbe de percée est souvent utilisée pour décrire la performance d'un lit fixe, elle est généralement représentée par le suivi de la concentration en sortie du lit en fonction du temps. Le temps de percée (temps à partir duquel la concentration à la sortie atteint plus de 5% de la concentration initiale) et le temps d'épuisement (le temps auquel la concentration à la sortie atteint 95% de la concentration initiale) sont des caractéristiques importantes pour l'appréciation du fonctionnement d'une colonne d'adsorption (Lezehari et al, 2012).



Epuisement pendant l'adsorption en lit fixe ; t_p = temps de percée ; $t_1 < t_p$; t_2 = temps de la saturation de la colonne, C_p = concentration de percée = 5% de C_0

L'évolution de la courbe de percée est liée à plusieurs facteurs tels que l'équilibre d'adsorption, la cinétique d'adsorption et les paramètres hydrodynamiques du réacteur susceptibles de modifier les constantes thermodynamiques et cinétiques.

Modèles d'adsorption dynamique en lit fixe :

Modèle de Thomas

Le modèle de Thomas est très souvent utilisé pour décrire les performances d'un réacteur filtrant (Paudyal et al. 2013). C'est un modèle basé sur l'isotherme de Langmuir et une cinétique de second ordre (Han et al., 2008). Dans ce cas, la vitesse d'adsorption est limitée par le transfert externe. Le modèle s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{th}q_0m}{Q} - K_{th}C_0t\right)}$$

Où le K_{th} est la constante de Thomas ($L \cdot mg^{-1}h^{-1}$), m est la masse d'adsorbant dans la colonne (g), q_0 est la capacité d'adsorption maximale en phase solide ($mg \cdot g^{-1}$), C_t et C_0 les concentrations respectivement dans l'effluent et dans le flux d'alimentation. La forme linéaire du modèle de Thomas est la suivante :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{K_{th}Q_e m}{Q} - K_{th}C_0t$$

Modèle de Clark

Ce modèle est aussi largement utilisé pour décrire les processus de l'adsorption en lit fixe. Il combine un concept de transfert de masse avec une description des équilibres isothermes par le modèle de Freundlich. L'équation de Clark peut s'écrire :

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{-K_T}{U} (C - C_e)$$

$$\text{Avec } \left(\frac{C_0^{n-1}}{1 + \left[\left(\frac{C_0^{n-1}}{C_p^{n-1}} - 1 \right) \exp(-rt) \right] \exp(-rt)} \right)^{\frac{1}{n-1}} = C$$

Où K_T correspond au coefficient du transfert de masse (min^{-1})

La résolution des équations donne l'équation suivante :

$$\frac{C}{C_0} = \left(\frac{1}{1 + A \exp(-rt)} \right)^{\frac{1}{n-1}}$$

$$\text{Avec } A = \left(\frac{C_0^{n-1}}{C_p^{n-1}} - 1 \right) \exp(rt_p) ; r = R(n-1) ; R = \frac{K_{cl}}{U_0} v \text{ et } v = \frac{U_0}{N_0 + C_0}$$

Où n , C_p et t_p représente respectivement la constante de Freundlich, la concentration au moment de la percée du filtre et le temps de percée.

Adsorption modulée en Pression (AMP ou PSA)

Introduction

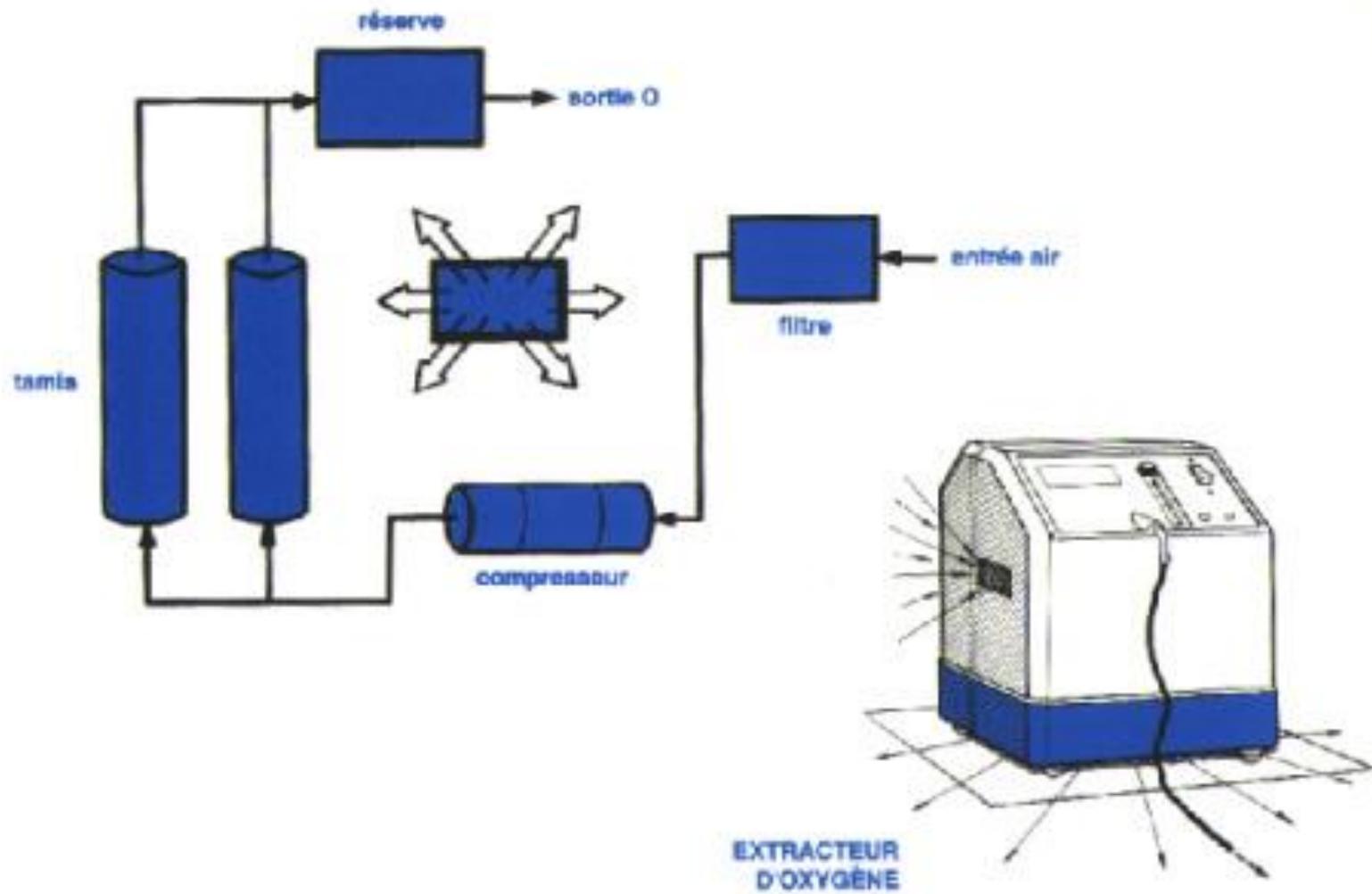
Les procédés d'adsorption modulée en pression sont plus connus sous leur dénomination anglaise, c'est-à-dire les procédés PSA ou "Pressure Swing Adsorption". C'est par conséquent l'acronyme PSA qui va être utilisé. De la même manière, l'acronyme TSA (Temperature Swing Adsorption) est utilisé pour désigner les procédés d'adsorption modulée en température. Le procédé PSA a été présenté comme une alternative au procédé TSA sous les noms d'adsorption isotherme et "heatless" adsorption. Le principe de fonctionnement d'un PSA peut être trouvé dans les articles de Kahle (1953), Kahle (1954) et dans les brevets de Finlayson et Sharp (1930), Hasche et Dargan (1931) et Perley (1933). Les procédés PSA sont principalement utilisés en séparation de mélanges gazeux comme alternatives aux procédés de séparation traditionnels ou conventionnels comme la distillation et l'absorption. Le terme PSA se réfère à l'ensemble des procédés d'adsorption où l'adsorption est effectuée à haute pression tandis que la régénération de l'adsorbant est effectuée à basse pression. Les procédés PSA ont connu un développement important depuis leur création. Des nouveaux domaines d'application sont apparus avec des configurations de plus en plus complexes (Doong et Yang (1987)). Parmi les nombreuses applications de PSA pour la séparation et la purification de gaz, les trois principaux domaines d'application sont le séchage de l'air, la séparation des constituants de l'air et la purification de l'hydrogène (Skarstrom (1972))

L'adsorption par inversion de pression exploite le fait que, sous pression, les gaz ont tendance à être attirés par les solides, ou « adsorbés ». Plus la pression est élevée, plus le phénomène est important. Lorsque la pression diminue, le gaz se libère, ou se « désorbe ». De même, la quantité de gaz adsorbé dépend de sa nature chimique. Ainsi, en combinant ces deux propriétés, on peut privilégier la capture d'un gaz alors qu'il est mélangé avec d'autres, et le libérer en diminuant la pression.

Par exemple, si on comprime (entre 6 et 10 [bars](#)) de l'air dans un réservoir contenant des granulés de zéolithe qui attirent l'[azote](#) plus que l'oxygène, l'air sous pression qui s'échappera du réservoir sera plus riche en [oxygène](#), puisque son azote a été fixé par les zéolithes. On peut ainsi obtenir un air riche en oxygène en faisant passer de l'air comprimé dans ce réservoir. Mais au bout d'un moment, les zéolithes seront saturées en azote. On doit alors les régénérer en faisant circuler de l'air sous basse pression dans le réservoir : celui-ci sortira en emportant l'azote. Le cycle peut alors recommencer indéfiniment. Ce procédé est aussi utile pour produire un air enrichi en oxygène (les générateurs d'oxygène portables utilisés pour les patients atteints de [bronchopneumopathie chronique obstructive](#) fonctionnent sur ce principe) que pour produire une [atmosphère inerte](#).

Il arrive souvent que plusieurs réservoirs d'adsorbants soient associés pour avoir un débit continu de gaz. Par ailleurs, l'[énergie pneumatique](#) de la décompression peut être réutilisée pour aider la compression : il s'agit une pratique courante dans les applications industrielles.

PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN EXTRACTEUR D'O₂



Adsorbants

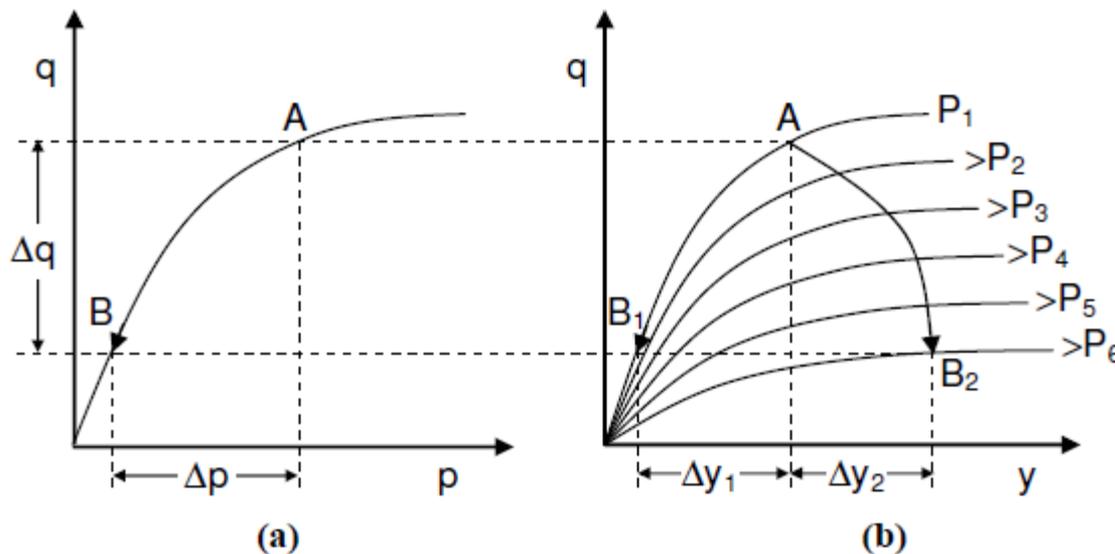
Outre leur propriété chimique, caractérisée par leur capacité à sélectionner un gaz, les adsorbants utilisés dans les PSA sont généralement des matériaux très poreux présentant une grande surface spécifique. Le charbon actif, le gel de silice, l'alumine activée (principalement utilisée dans les procédés de désulfuration) et les zéolithes sont couramment utilisés. Étant donné que le gaz adsorbé forme une pellicule d'une ou quelques molécules d'épaisseur, plusieurs centaines de mètres carrés de surface spécifique par gramme de matière sont nécessaires pour obtenir une adsorption significative vis-à-vis du matériau utilisé.

En plus de leur sélectivité chimique pour certains gaz, les zéolithes et certains types de charbons actifs (les charbons tamis moléculaires) peuvent profiter de leur porosité très fine pour exclure les plus grosses molécules, que leur taille ne permet pas de pénétrer dans les cavités.

Enfin, il est possible d'empiler plusieurs strates d'adsorbants dans un réservoir afin d'additionner leur effets. Par exemple, une première couche (tel que vu de l'entrée du réservoir) est souvent un gel de silice, adsorbant efficace vis-à-vis de l'eau et des hydrocarbures. La couche suivante est du charbon actif, adsorbant l'eau, le dioxyde de carbone et le méthane. À la sortie de la cuve se trouve une couche de zéolithe, qui adsorbe le monoxyde de carbone et d'autres impuretés. Avec un tel empilement, l'hydrogène n'est pas adsorbé.

Si on considère le procédé PSA comme isotherme (ce qui est en général une approximation assez grossière), on peut le représenter à l'aide d'isothermes d'équilibre d'adsorption.

Par souci de simplification, on considère un seul composé adsorbable. La figure **a** montre que pour une température **T** constante et à l'équilibre, la quantité adsorbée **Q** augmente avec la pression partielle du constituant adsorbé, d'une manière non linéaire en général, sauf pour les faibles pressions partielles. Par conséquent, un même ΔP produit un ΔQ différent selon que la pression partielle est faible ou élevée. La figure **b** est une autre représentation de l'équilibre où la quantité adsorbée **Q** est représentée en fonction de la fraction molaire **y** pour différentes pressions totales **P**.



Il est important de remarquer que la pression partielle, et par conséquent la quantité adsorbée Q , peuvent donc être modulées grâce à deux techniques :

□ la modulation de la composition du gaz à pression totale constante (**trajet AB1**);

□ la modulation de la pression totale à y constant (**trajet AB2**).

Ces deux méthodes combinées sont la base du fonctionnement des procédés d'adsorption modulée en pression.

Cycles de PSA

Un procédé PSA est constitué de deux étapes principales :

1. Adsorption

2. Régénération.

Au cours de l'étape d'adsorption, et en raisonnant sur un mélange binaire, le composé le plus favorablement adsorbé reste sur l'adsorbant tandis que l'autre sort de la colonne comme produit. Du fait de la saturation du lit d'adsorbant au cours de l'étape d'adsorption, il est nécessaire de régénérer la colonne. C'est pourquoi les procédés d'adsorption fonctionnent de manière cyclique.

Contrairement à un procédé d'adsorption où la pression est constante, un procédé PSA est caractérisé par l'évolution de la pression durant le cycle : lors de l'étape d'adsorption la pression est maintenue à une valeur élevée (PH) pour favoriser l'adsorption, alors qu'une pression faible (PB) est maintenue lors de la régénération (ou purge) afin de favoriser la désorption. Etant donné que l'étape d'adsorption se fait à une pression plus importante que la pression de l'étape de purge, on a des étapes intermédiaires : (i) étape de compression afin de passer d'une pression basse à une pression haute à la fin de l'étape de purge, (ii) étape de décompression afin de passer d'une pression haute à une pression basse à la fin de l'étape d'adsorption. Ces quatre étapes élémentaires constituent un cycle de base appelée cycle de Skarstrom (Skarstrom (1957)). Les étapes du cycle de Skarstrom et la variation de pression dans la colonne au cours des différentes étapes sont représentées sur la figure (3).

Tout procédé PSA est constitué d'au moins deux colonnes de séparation pour assurer une production continue. Au cours d'un cycle, l'une des colonnes est régénérée alors que le mélange est séparé dans l'autre colonne. Les deux lits subissent les mêmes quatre étapes mais avec un déphasage dans le temps qui conduit à un fonctionnement cyclique du procédé PSA. La figure (3) montre une configuration de cycle de Skarstrom avec le fonctionnement de deux colonnes en parallèle. Afin de simplifier la description des différentes étapes des cycles de PSA, on suppose que le mélange gazeux contient deux constituants A et B. A est le constituant le plus adsorbé et B est le constituant le moins adsorbé. Le détail des étapes est ci-dessous.

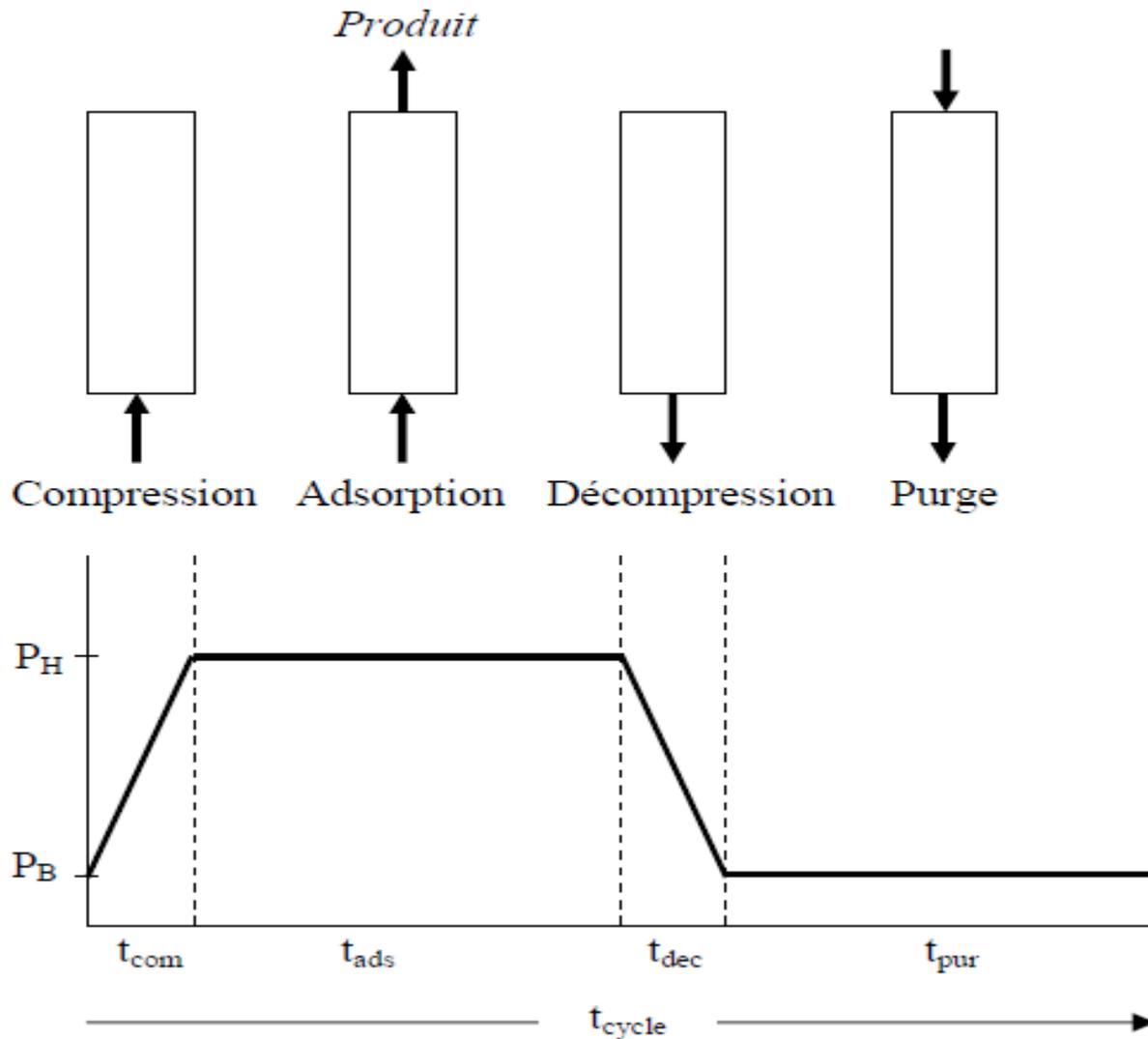
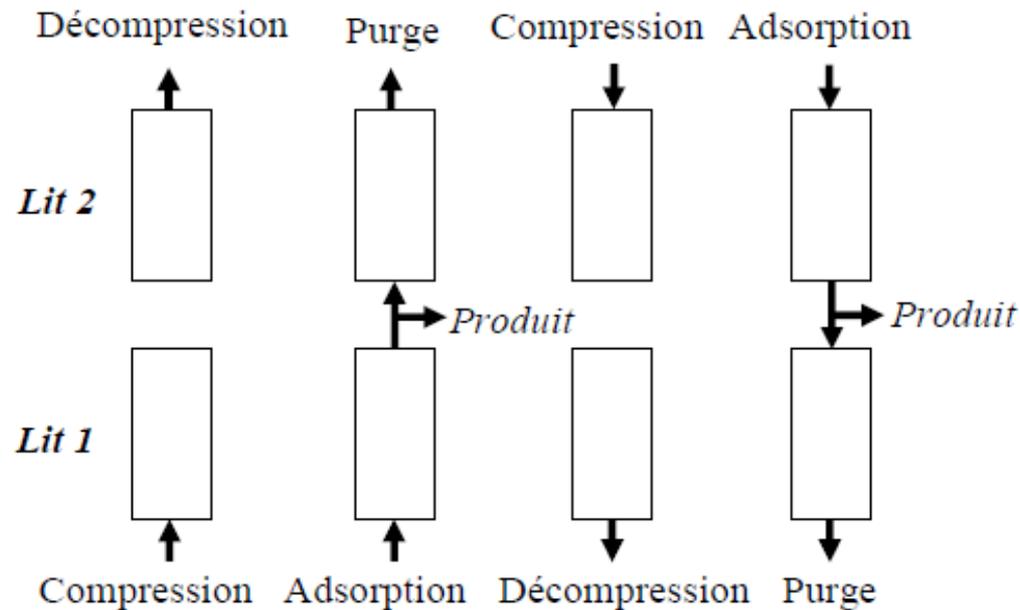


Figure 3: Cycle de Skarstrom: étapes de cycle et variations de pression dans la colonne

1. Compression

La colonne étant propre au début du procédé, ou régénérée à la fin de cycle, est à basse pression P_B . L'une des extrémités de la colonne est alimentée par le mélange à traiter sous pression, tandis que l'autre est fermée. La pression dans la colonne s'élève alors de P_B à P_H . Le constituant A est adsorbé sur l'adsorbant et un front de concentration se forme, s'amplifie et se propage dans la colonne. Une fois la pression haute P_H est atteinte, on passe à l'étape d'adsorption.



2. Adsorption

Au cours de cette étape, la pression dans la colonne est maintenue à une valeur haute P_H . Le gaz à traiter (A/B) est introduit en entrée de colonne et on obtient en sortie un gaz enrichi en constituant B. Le passage du flux gazeux le long de la colonne permet l'adsorption du constituant A, cela génère un front de concentration qui se déplace à travers le lit jusqu'à la percée qui détermine la fin de l'étape. La percée est définie comme le moment où la concentration du constituant A commence à croître dans l'effluent.

3. Décompression

L'étape de décompression constitue l'une des étapes de régénération qui débute par l'abaissement de la pression dans la colonne de P_H à P_B . Elle peut être effectuée à co-courant mais souvent à contre-courant par rapport à l'étape d'adsorption pour assurer le recul du front du constituant A. Pour cela on ferme l'une des deux extrémités de la colonne et on ouvre l'autre. Le constituant A est alors désorbé et le flux gazeux sortant de la colonne est enrichi en constituant A. L'effluent de cette étape est un déchet.

4. Purge

Lors de l'étape de désorption ou purge, un gaz appauvri en A, le plus souvent le gaz produit pendant l'étape d'adsorption - traverse la colonne. On régénère alors la colonne par élimination de la quantité du constituant A qui reste dans la colonne après l'étape de décompression. Le gaz de sortie est donc enrichi en A. La purge est généralement effectuée à contre-courant de l'étape d'adsorption de façon à régénérer complètement l'extrémité par laquelle émergera le corps B. Par contre, si la régénération est effectuée à co-courant, le front du constituant A se déplace vers l'extrémité de production et par conséquent la pureté du produit baisse. Le sens relatif de l'écoulement dans les différentes étapes a donc une importance primordiale en PSA du fait du déplacement et de la déformation des fronts de composition dans les lits adsorbants

Adsorption modulée en température (AMT ou TSA)

Le cycle TSA

L'adsorption modulée en température est le procédé le plus ancien d'adsorption en cycle. Elle comporte deux phases principales : la phase d'adsorption et la phase de régénération qui correspond au chauffage de l'adsorbent. Une phase dite de pré-refroidissement est couramment ajoutée après la phase de régénération. Durant celle-ci, l'adsorbent est refroidi afin que sa température soit à nouveau proche de celle désirée pour l'adsorption.

La figure 1.12 représente ces différentes phases dans le cas du traitement d'un effluent comportant un composé adsorbable (A) présent dans un gaz inerte (G). Cet exemple a été choisi car il illustre l'utilisation principale des procédés TSA : la purification de gaz comportant un composé non-adsorbable (air) pollué par un composé fortement adsorbable en faible concentration (vapeur de solvant, etc.).

Durant la phase d'adsorption, le gaz inerte (G) est récupéré avec une pureté élevée. La phase de régénération est opérée à contre-courant de la phase d'adsorption afin de garantir que l'entrée de l'adsorbent (qui est la sortie au cours de l'adsorption) est parfaitement régénérée, évitant ainsi toute pollution de l'effluent lors du passage à l'étape d'adsorption suivante. Pour le chauffage du lit, deux méthodes par chauffage direct (contact direct entre le fluide caloporteur et l'adsorbant) sont principalement utilisées. La première consiste à chauffer le lit par balayage d'un gaz chaud appelé gaz de purge (figure 1.12).

Le débit de gaz de purge doit être important afin de permettre un chauffage rapide de la colonne ce qui peut conduire à une dilution importante des composés désorbés. La deuxième méthode emploie de la vapeur d'eau surchauffée comme moyen de chauffage. Le débit de purge à mettre en œuvre est plus faible que pour la purge par gaz du fait de la plus grande capacité calorifique de la vapeur. Cependant, les produits désorbés ne doivent pas être miscibles avec l'eau sinon leur éventuelle récupération devient plus complexe et coûteuse. De même, l'adsorbant devra être séché avant la phase d'adsorption pour éviter une adsorption compétitive entre l'eau résiduaire et les produits à traiter, ce qui aurait pour conséquence de diminuer les performances de la phase d'adsorption. Il est également possible d'utiliser un mode de chauffage indirect. Dans ce cas, le fluide caloporteur n'est pas en contact avec l'adsorbant, l'échange de chaleur se faisant alors par l'intermédiaire d'un échangeur.

Dans un système à deux lits, les temps d'adsorption et de désorption (régénération et pré-refroidissement) doivent être égaux ce qui réduit la flexibilité. Cette contrainte peut éventuellement réduire l'efficacité avec laquelle la capacité de l'adsorbant est utilisée et donc aboutir à des longueurs de lit inutilisé (LUB, Length of Unused Bed) importantes. Une utilisation plus efficace peut être obtenue en utilisant des procédés multi-lits. Par exemple, un troisième lit, appelé lit de garde, peut être intercalé entre celui en phase d'adsorption et celui en phase de régénération. Lorsque la concentration en sortie du lit en phase d'adsorption atteint pratiquement sa valeur en entrée, les lits sont permutés : le lit de garde devient l'adsorbant principal, celui-ci passant en phase de régénération. Le lit précédemment en phase de régénération devient le lit de garde. En utilisant un tel système, le LUB est toujours contenu dans le lit de garde et l'adsorbant principal est toujours saturé à quasiment 100 % de sa capacité quand la régénération débute permettant ainsi une meilleure utilisation de l'énergie de désorption. Cependant, ce procédé peut ne pas être rentable du fait du coût supplémentaire engendré par le troisième lit.

A + G (gaz inerte)
à $T = T_1$



G (gaz inerte)

Adsorption

A + P (inerte)



P (inerte)
à $T = T_2 > T_1$

Régénération

P, inerte



P, inerte
à $T = T_1$

Pré-refroidissement

Comme application industrielle d'un procédé TSA, on peut citer par exemple un procédé de récupération de solvants (heptane et isopropanol) dans une usine de fabrication de produits adhésifs décrit dans l'ouvrage de Le Cloirec (1998). L'installation comporte 4 adsorbants contenant chacun 15,5 t de charbon actif. Le débit traité est de 100 000 Nm³/h. La concentration moyenne en hydrocarbures en entrée est de 11,1 g/Nm³, celle en sortie est inférieure à 100 mg de carbone par Nm³. La régénération est effectuée par circulation de vapeur d'eau (120-130 °C), le temps de cette phase étant de 97 min (pré-refroidissement inclus). La consommation de vapeur d'eau est de 3,6 kg par kg de solvant récupéré. La productivité de l'installation prenant en compte la masse totale d'adsorbant est de 0,016 kg d'heptane par kg d'adsorbant et par heure.

Avantages et inconvénients du TSA

L'avantage principal du procédé TSA est de pouvoir désorber plus facilement que les procédés PSA, des espèces fortement adsorbées, une variation de température étant plus efficace qu'une variation de pression pour changer l'état d'équilibre thermodynamique. Pour cette raison, les procédés TSA sont utilisés, par exemple, pour la capture des composés organiques volatiles présents dans de nombreux effluents.

Cependant, les temps importants nécessaires pour chauffer et refroidir l'adsorbant, empêchent l'utilisation du TSA en cycle rapide contrairement au PSA, conduisant à une moins bonne utilisation de la capacité de l'adsorbant. Aussi, les adsorbants pour cycles TSA sont de taille importante ce qui a un impact sur le coût d'installation. De plus, les pertes thermiques doivent être minimales pour une utilisation efficace de l'énergie. Du fait du temps de chauffage important, la phase de régénération est considérée comme la phase limitante.

Néanmoins, contrairement aux procédés PSA qui utilisent de l'énergie mécanique, les procédés TSA, peuvent utiliser de la chaleur résiduaire ce qui réduit alors leur coût de fonctionnement

Améliorations du procédé TSA

De nombreuses solutions pour améliorer les performances des procédés TSA ont été développées récemment. Ces nouveaux procédés ont principalement pour objectif de réduire les temps de régénération.

Le Cloirec (1998) cite la régénération par infra-rouge, effet joule direct, induction électromagnétique et micro-ondes comme alternatives au chauffage par balayage de gaz chaud ou de vapeur d'eau pour le traitement des COV par adsorption. Si ces modes sont compétitifs (coût du kg de solvant récupéré) pour certains d'entre eux par rapport aux modes classiques, ils sont surtout adaptés au cas des tissus de carbone activé utilisés comme filtre, leurs performances dans le cas de colonnes garnies de grains d'adsorbant étant moindres. De plus, ils présentent le désavantage d'utiliser de l'énergie électrique.

Salden *et al.* (1998) ont proposé un procédé VTSA (Vacuum Temperature Swing Adsorption) à chauffage indirect utilisant un lit de garde. La phase de régénération est décomposée en deux étapes : une première de chauffage pendant laquelle les entrées et sorties sont fermées. Une fois la température de régénération atteinte, un faible débit de purge est introduit pour faciliter la sortie des produits désorbés. À ce débit s'ajoute l'action d'une pompe à vide. Ce procédé permet donc une phase de désorption plus rapide du fait du chauffage simultané de la colonne sur toute sa hauteur et de l'emploi d'une pompe à vide.

L'adsorption d'isopropanol sur du charbon actif a été utilisée comme exemple. Par le biais de ce procédé VTSA, la température de régénération est alors seulement de 60 °C (associée à un vide compris entre 100 et 150 mbar), ce qui permet de faciliter la phase de condensation pour la récupération du solvant.

Bonnissel *et al.* (1998) ont développé l'utilisation des modules thermoélectriques à effet Pelletier couplés à un adsorbant composite à forte conductivité thermique. Cette installation permet un chauffage in-situ de l'adsorbant sur l'ensemble de la colonne, permettant d'atteindre rapidement la température de régénération et donc de raccourcir le temps de cette phase. De plus, lors de la phase d'adsorption, les modules sont utilisés en mode refroidissement qui permet de limiter les élévations de température dues à l'adsorption des composés.

Ko *et al.* (2001) ont étudié l'impact d'un refroidissement indirect par l'intermédiaire d'un chemisage de l'adsorbeur où de l'eau est en circulation (l'eau est purgée pendant la phase de régénération). Le refroidissement permet de limiter l'échauffement du lit lors de la phase d'adsorption et de refroidir plus rapidement le lit lors de la phase de pré-refroidissement