

Première partie : Procédés d'adsorption

Chapitre 4. Les procédés de séparation par adsorption

Introduction

Les adsorbants sont généralement utilisés de manière cyclique : à une phase d'adsorption succède une phase de désorption, permettant de réutiliser le lit pour une nouvelle phase d'adsorption. Ces procédés sont alors définis par leur mode de régénération.

En effet, l'adsorption correspond à la fixation sélective de molécules présentes dans un fluide (gaz ou liquide) à la surface d'un solide appelé adsorbant. Ce phénomène repose principalement sur des interactions physiques (physisorption) ou chimiques (chimisorption) entre l'adsorbant et les espèces à séparer. Avec le temps, les sites actifs du matériau se saturent progressivement, ce qui diminue son efficacité. Il devient alors nécessaire de procéder à une étape de désorption afin d'éliminer les molécules retenues et de restaurer la capacité d'adsorption du solide.

La régénération peut être réalisée selon différents procédés, tels que la variation de température (adsorption modulée en température, TSA), la variation de pression (adsorption modulée en pression, PSA). Le choix du mode de régénération dépend de la nature du mélange à traiter, des propriétés de l'adsorbant utilisé, ainsi que des contraintes énergétiques et économiques du procédé.

Les systèmes d'adsorption cyclique occupent une place importante dans de nombreux secteurs industriels, notamment pour la purification des gaz, la séparation des mélanges gazeux, la déshydratation de l'air, la récupération de solvants ou encore le traitement des effluents. Leur intérêt réside dans leur efficacité, leur flexibilité d'utilisation et la possibilité de régénérer plusieurs fois le même lit adsorbant, ce qui réduit les coûts d'exploitation. Ainsi, la compréhension du fonctionnement cyclique des adsorbants et des mécanismes de régénération constitue un élément essentiel pour optimiser les performances des procédés de séparation et améliorer leur rendement global.

4.1. Adsorption Modulée en Pression (AMP ou PSA, Pressure Swing Adsorption)

En générale, les adsorbants sont régénérés en réduisant la pression totale. La pression d'un liquide étant difficile à modifier, l'AMP est uniquement utilisée pour la séparation des gaz.

L'adsorption modulée en pression est fréquemment utilisée pour la séparation fractionnée de mélanges de gaz. Le procédé PSA utilise à la fois les modifications de la pression totale et de

la composition de la phase gazeuse pour effectuer les opérations d'adsorption et de désorption. La pression d'alimentation des procédés PSA est généralement égale ou supérieure à la pression atmosphérique. La pression de régénération peut, quant à elle, être inférieure à la pression atmosphérique, le procédé étant alors nommé Adsorption Modulée sous Vide (AMV ou VSA, Vacuum Swing Adsorption). Depuis le brevet de Skarstrom, les procédés PSA ont subi de nombreuses évolutions et sont aujourd'hui les plus couramment utilisés pour les opérations de séparation de gaz, notamment pour la séparation des gaz de l'air ou la séparation de mélanges hydrogène/CO₂.

Le principe fondamental du procédé PSA repose sur la différence d'affinité des constituants d'un mélange gazeux vis-à-vis d'un adsorbant donné. À pression élevée, les composants les plus fortement adsorbables sont retenus préférentiellement à la surface du solide, tandis que les autres gaz traversent le lit et sont récupérés en sortie. Lorsque la pression est abaissée, l'équilibre d'adsorption est déplacé et les espèces fixées sont libérées, assurant ainsi la régénération du matériau. Ce mécanisme, basé sur la variation cyclique de pression, permet d'obtenir des séparations efficaces sans recours à des changements importants de température, ce qui constitue un avantage énergétique considérable.

Le choix de l'adsorbant joue un rôle déterminant dans les performances du procédé. Les matériaux les plus couramment utilisés sont les zéolithes, l'alumine activée et les tamis moléculaires au carbone. Leurs propriétés texturales (surface spécifique élevée, porosité adaptée) et chimiques (sélectivité vis-à-vis de certaines molécules) conditionnent la capacité d'adsorption et la sélectivité du système. Par exemple, certaines zéolithes présentent une forte affinité pour l'azote, ce qui permet la production d'oxygène à partir de l'air par PSA.

Sur le plan industriel, les applications du PSA sont nombreuses et variées. On le retrouve dans la production d'oxygène médical, la purification de l'hydrogène dans les raffineries, la séparation du dioxyde de carbone, la déshydratation de gaz naturels ou encore la capture de gaz polluants. Les procédés VSA, quant à eux, sont particulièrement adaptés lorsque l'on souhaite limiter la consommation énergétique liée à la compression, en opérant à pression proche de l'atmosphère et en utilisant une pompe à vide pour la régénération.

Les avantages majeurs de l'AMP résident dans sa simplicité de mise en œuvre, sa flexibilité d'exploitation et sa capacité à produire des gaz de haute pureté avec des coûts d'investissement et d'exploitation relativement maîtrisés. Toutefois, l'optimisation du cycle, la gestion des pertes de charge et la durabilité des adsorbants constituent des paramètres essentiels pour garantir la performance et la rentabilité à long terme du procédé.

Ainsi, l'adsorption modulée en pression représente aujourd'hui une technologie clé dans le domaine des séparations gazeuses, combinant efficacité, continuité de fonctionnement et adaptabilité aux exigences industrielles modernes.

4.2. Adsorption Modulée en Température (AMT ou TSA, Température Swing Adsorption)

En générale, la régénération est effectuée par chauffage du lit d'adsorbant, classiquement par la circulation d'un gaz de purge préchauffé. Dans ce cas, à l'action du chauffage s'ajoute une réduction de la pression partielle de l'adsorbat.

Le cycle TSA (adsorption modulée en température) est le procédé le plus ancien d'adsorption en cycle. Il comporte deux phases principales : la phase d'adsorption et la phase de régénération qui correspond au chauffage de l'adsorbant. Une phase dite de pré-refroidissement est couramment ajoutée après la phase de régénération. Durant celle-ci, l'adsorbant est refroidi afin que sa température soit à nouveau proche de celle désirée pour l'adsorption. Pour le chauffage du lit, deux modes de chauffage sont principalement utilisés :

- Chauffage direct, dans ce cas, le fluide caloporteur est en contact avec l'adsorbant.
- 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.

Le principe fondamental du procédé TSA repose sur le fait que l'adsorption est généralement un phénomène exothermique. Ainsi, en chauffant le lit, l'équilibre thermodynamique est déplacé vers la désorption, ce qui permet de libérer les molécules retenues dans les pores de l'adsorbant. Cette propriété rend la variation de température particulièrement efficace pour éliminer les espèces fortement adsorbées.

Les adsorbants couramment utilisés dans les procédés TSA sont l'alumine activée, les zéolithes et certains charbons actifs. Le choix dépend de la nature du composé à éliminer, de la température de fonctionnement et des contraintes industrielles. Par exemple, l'alumine activée est très utilisée pour la déshydratation des gaz naturels, tandis que les zéolithes offrent une sélectivité élevée pour certaines molécules polaires.

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. On retrouve également le TSA dans le séchage de l'air comprimé, le traitement du gaz naturel, la purification de gaz de procédé et la protection des équipements contre la corrosion due à l'humidité.

4.3. Comparaison entre PSA et TSA

L'adsorption modulée en pression (PSA) et l'adsorption modulée en température (TSA) sont deux procédés cycliques largement utilisés pour la séparation. Leur différence fondamentale réside dans le paramètre utilisé pour assurer la régénération de l'adsorbant : la pression pour le PSA et la température pour le TSA.

Dans un procédé TSA, le cycle complet comprend plusieurs étapes successives : adsorption à température modérée, chauffage progressif du lit pour provoquer la désorption, maintien en température afin d'assurer une régénération complète, puis refroidissement contrôlé avant la remise en service. Les cycles TSA sont généralement longs, car les transferts thermiques sont relativement lents. Toutefois, cette durée plus importante permet une régénération plus approfondie, particulièrement adaptée aux espèces fortement adsorbées comme certains composés organiques.

À l'inverse, le procédé PSA repose sur des variations rapides de pression. L'adsorption se fait à pression élevée, tandis que la désorption est obtenue par détente ou mise sous vide. Les cycles PSA sont donc beaucoup plus courts (de quelques secondes à quelques minutes), ce qui permet une production continue et une grande productivité. Cependant, la régénération peut être moins complète pour des composés très fortement adsorbés.

A. Comparaison technique

Critère	PSA	TSA
Paramètre de régénération	Variation de pression	Variation de température
Durée du cycle	Court (rapide)	Long (lent)
Consommation énergétique	Compression / vide	Chauffage + refroidissement
Régénération	Modérée	Profonde
Adapté pour	Séparations rapides de gaz (O ₂ , N ₂ , H ₂)	Séchage, élimination d'espèces fortement adsorbées

Le PSA présente l'avantage d'un fonctionnement rapide, continu et économiquement compétitif pour les grandes unités de production de gaz (oxygène, azote, hydrogène). En revanche, il est moins efficace lorsque les molécules sont fortement retenues par l'adsorbant.

Le TSA, quant à lui, permet une désorption plus efficace des espèces fortement adsorbées, car une variation de température modifie plus significativement l'équilibre thermodynamique qu'une variation de pression. Il est donc privilégié pour les applications de séchage et de

purification exigeant une grande pureté. Toutefois, il nécessite une consommation énergétique plus importante et des temps de cycle plus longs.

En conclusion, le choix entre PSA et TSA dépend principalement :

- De la nature du mélange à séparer,
- Du degré de pureté recherché,
- Des contraintes énergétiques et économiques,
- Et de la force d'adsorption des espèces concernées.

En pratique, les deux technologies sont complémentaires : le PSA est privilégié pour les séparations rapides et continues de gaz, tandis que le TSA est choisi lorsque l'on recherche une régénération profonde et une haute efficacité de séchage ou de purification.