

CHAPITRE I

LES OPERATIONS UNITAIRES

1 – LES PROCÉDES INDUSTRIELS

Dans l'industrie chimique un procédé de fabrication peut être décomposé en une succession d'opérations qui constituent ses étapes clés. On distingue généralement le (ou les) réacteurs qui sont constitués par des enceintes dans lesquelles se déroulent les réactions chimiques, et les opérations de séparations qui sont destinées à séparer et purifier les constituants d'un mélange. La maîtrise de ces opérations unitaires est essentielle pour optimiser les conditions technico-économiques de la production et s'adapter à un nouvel environnement. C'est ainsi qu'il y a quelques années les obligations consistaient à obtenir un débit matière maximum, augmenter la capacité de production en se limitant à quelques produits standards. Cette démarche a évolué et l'objectif maintenant exige de prendre en compte le choix optimal des charges, produire de la valeur ajoutée, rechercher l'efficacité énergétique, respecter l'environnement, identifier les produits les mieux adaptés au marché, ou encore identifier les niches qui permettent de prendre place dans une économie qui est maintenant planétaire.

Le procédé doit donc s'adapter au marché et aux matières premières ce qui nécessite une souplesse technique et une bonne maîtrise des paramètres de fonctionnement.

Chaque opération de séparation fait appel à l'exploitation des propriétés des milieux multiphasiques pour lesquels à température et pression fixées les concentrations des constituants du mélange sont différentes à l'intérieur de chaque phase. La discontinuité de concentration à l'interface entre les deux phases doit être abordée en analysant les processus d'échange liés à l'écoulement, le transfert de chaleur et le transfert de matière. Ces trois mécanismes étant parfois présents simultanément, la séparation des constituants ne peut être optimisée en ignorant l'un des processus mis en jeu.

Au préalable l'étude consiste à analyser la thermodynamique appliquée aux équilibres de phases qui détermine ce qui est possible de réaliser. Il est ensuite également nécessaire d'étudier le transfert de matière et notamment la cinétique de transfert pour vérifier si l'opération retenue est raisonnable. Cette seconde étape permet d'introduire la grandeur temps, qui, pour une production donnée permet de fixer le dimensionnement des unités.

Après cette approche scientifique le schéma de procédé implique à la fois un choix technique (distillation, extraction, absorption, percolation, adsorption, cristallisation...) et un choix technologique (bacs mélangeurs-décanteurs, colonnes à garnissage ou à plateaux, centrifugeuse, nature de la membrane...).

2 – PRINCIPES MIS EN JEU DANS LES OPERATIONS DE SEPARATION

2.1. Schéma du procédé

A partir d'une réaction chimique simple de type $A + B \rightleftharpoons C$ réalisée dans le réacteur on peut ensuite envisager plusieurs étapes pour séparer, purifier et recycler les constituants du mélange (figure 1).

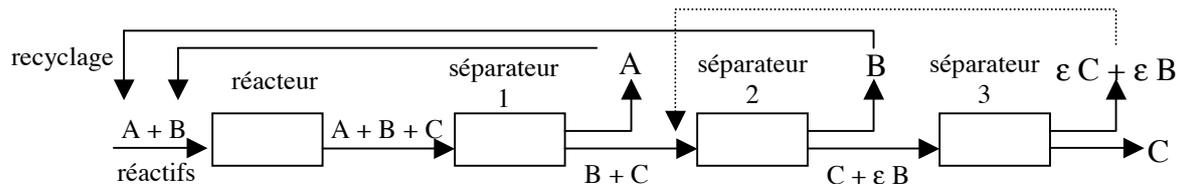


Figure 1 : Schéma d'un procédé chimique avec séparation et recyclage.

Les constituants A et B non convertis peuvent être recyclés en amont du réacteur. L'étape de séparation 3 peut être qualifiée de purification puisqu'il s'agit d'éliminer une faible fraction de B contenue dans le constituant C. L'effluent constitué d'une faible fraction de C et B peut également être recyclé en amont du séparateur 2.

Ainsi les équipements retenus pour effectuer ces séparations ont plusieurs objectifs :

- 1) Séparer un mélange, purifier un réactif, un intermédiaire chimique ou un produit.
- 2) Assurer un transfert de matière par la mise en contact des phases non miscibles (S-L/L-G/S-G/L-L).
- 3) Procéder de façon continue ou discontinue c'est-à-dire dans un système ouvert ou fermé selon la définition de la thermodynamique.

2.2. Sélectivité de l'opération de séparation

Les opérations de séparation consistent généralement à générer la formation d'un milieu multiphasique, si ce n'est pas le cas pour la charge de départ, pour séparer les constituants introduits à l'état monophasique (S, L ou G). La formation d'une nouvelle phase est obtenue soit par l'addition d'un agent solvant ou adsorbant soit par la gestion de l'échange d'énergie avec le système considéré (chauffage, réfrigération, compression, détente). Par exemple à partir d'un mélange $A + B$ monophasique la formation de deux phases permet de séparer les constituants : une des phases étant riche en B, la seconde étant riche en A.

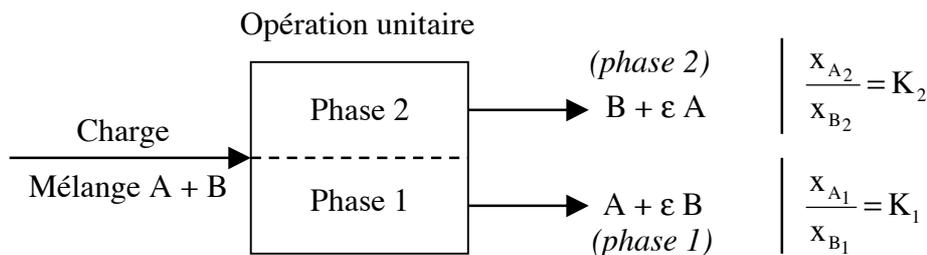


Figure 2 : Schéma de formation d'un système biphasique à partir d'un mélange monophasique.

Compte tenu des définitions de $K = \frac{x_A}{x_B}$ le facteur de séparation $\alpha_{AB} = \frac{K_1}{K_2}$ est supérieur à l'unité et d'autant plus élevé que la séparation est sélective.

Pour un mélange donné et les conditions de température et de pression fixées, la mise en contact prolongée conduit à une valeur du facteur de séparation noté α^*_{AB} . Cette valeur limite est atteinte si les deux phases sont fortement mélangées et pour un temps de contact important. Cette situation est celle rencontrée dans le cas de ce que l'on appelle un étage théorique et la valeur de α^* est fournie par la thermodynamique du mélange. Dans les conditions usuelles de fonctionnement on a affaire à un étage réel de sorte que la valeur du facteur de séparation est inférieure à cette valeur limite. Ceci met bien en évidence le rôle de la cinétique de transfert de matière sur la sélectivité réelle de la séparation. Le choix de l'opération de séparation reposera donc sur la thermodynamique du mélange mis en jeu et la cinétique du transfert de matière entre les deux phases en présence.

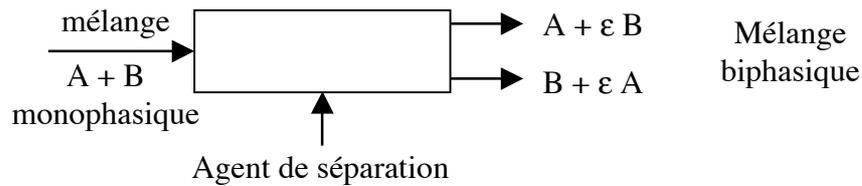
2.3. Principales opérations de séparation

Les opérations de séparation basées sur la sélectivité peuvent être classées selon la nature de l'agent de séparation utilisé (matière ou énergie) et de la nature des phases en présence. Comme nous l'avons vu, cette sélectivité peut être principalement gouvernée par la thermodynamique du mélange à l'équilibre ou par la cinétique de migration des constituants en présence (figure 3).

2.3.1. Sélectivité assurée par la thermodynamique du mélange à l'équilibre

Dans le cas où la séparation est gouvernée par la thermodynamique du mélange à l'équilibre (volatilité, solubilité), le processus de transfert de matière (M) s'effectue en présence du transfert de chaleur (C) ou d'un écoulement (E). L'agent de séparation est l'énergie, le solvant ou l'adsorbant.

Si la distillation est basée sur la différence de volatilité des constituants, les autres opérations unitaires sont basées sur la différence de solubilité des composés dans le milieu en présence ou en l'absence d'un solvant.



Sélectivité	Agent de séparation	Nature des phases	Opération de séparation	Nature des transferts
Thermodynamique du mélange à l'équilibre	Energie	L – V L – S	Distillation Cristallisation	M/C/E M/C
	Solvant liquide	G – L L – L L – S	Absorption-dégazage Extraction L – L Extraction L – S	M/E M/E M/E
	Diluant	L – V ou L – G	Stripping	M/C/E
	Energie + Solvant	L – V	Distillation extractive	M/C/E
	Adsorbant solide	L – S ou G – S	Adsorption-désorption	M/E
Cinétique de migration des constituants	Membrane	G – G L – L L – V	Perméation gazeuse Ultrafiltration/ osmose inverse Pervaporation	M/E M/E M/E

Figure 3 : Principales opérations de séparation.

L : liquide

G : gaz

M : transfert de matière

V : vapeur

S : solide

C : transfert de chaleur

E : transfert de quantité de mouvement - écoulement

La distillation est l'opération de séparation la plus couramment pratiquée. Elle met en jeu un échange d'énergie sous forme de chaleur et dans des conditions de pression supérieure ou inférieure à la pression atmosphérique. La distillation extractive consiste par addition d'un solvant à former avec l'un des constituants à extraire un composé dont la volatilité permet son élimination du mélange. L'opération de stripping consiste à réintroduire un élément volatil dans la colonne au moyen de la vapeur d'eau généralement lorsque au cours d'un soutirage intermédiaire ce constituant a été extrait avec un constituant plus lourd.

L'introduction d'un solvant permet de séparer des constituants de volatilité voisine mais appartenant à des familles chimiques différentes. Selon la nature des phases mises en présence dans des opérations à contre-courant et en exploitant la différence de densité, on réalise une extraction liquide-liquide ou une absorption. Lorsque le transfert d'un constituant s'effectue du gaz vers le liquide, on est en présence d'une absorption, si le transfert du constituant s'effectue du liquide vers le gaz, on est en présence d'un dégazage ou désorption.

L'écoulement d'une phase liquide ou gazeuse sur un support solide (l'adsorbant) permet de séparer des isomères. Le processus combiné d'adsorption et de désorption est utilisé dans l'analyse chromatographique, et, dans les colonnes de résine d'échange d'ions pour déminéraliser l'eau.

Le refroidissement d'une solution liquide conduit par mécanisme de nucléation et croissance à la cristallisation d'un des constituants de la solution. En général cette opération s'effectue en l'absence d'écoulement.

2.3.2. Sélectivité de la séparation gouvernée par la cinétique

Lorsque la séparation est assurée par une membrane sélective le principe repose sur la différence de vitesse de diffusion des constituants du mélange à travers la membrane. La membrane assure la séparation de la solution riche en constituant A et celle riche en constituant B. Lorsque les deux phases sont gazeuses, l'opération est une perméation gazeuse. Lorsque les deux phases sont liquides, on est en présence d'une ultrafiltration ou d'une osmose inverse. Parfois le processus de transfert à travers la membrane conduit à un changement de phase, c'est ce que l'on appelle une pervaporation.

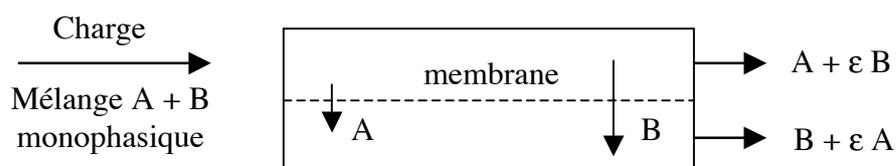


Figure 3 bis : Séparation des constituants à travers une membrane.

2.3.3. Autres opérations de transfert

Lorsqu'un solvant s'adsorbe dans un solide on a affaire à une percolation.

Lorsqu'un liquide est porté à ébullition en présence d'un solide en suspension, on effectue une décoction.

Enfin l'extraction d'un soluté à partir d'une solution est parfois qualifiée d'élution.

2.4. Exemple d'un procédé continu : la préparation du formaldéhyde

Le formaldéhyde est un intermédiaire chimique principalement utilisé dans la préparation des polymères thermodurcissables. Le schéma du procédé est montré sur la figure 4.

A température ambiante, le formaldéhyde est un gaz qui polymérise rapidement, aussi est-il souvent commercialisé sous la forme d'une solution aqueuse dans laquelle le formaldéhyde est présent sous la forme d'hydrates ou d'association de quelques molécules.

Le procédé de production consiste à déshydrogéner le méthanol en présence de catalyseurs de cuivre et d'argent avec de faibles quantités d'air et de vapeur d'eau selon la réaction suivante :

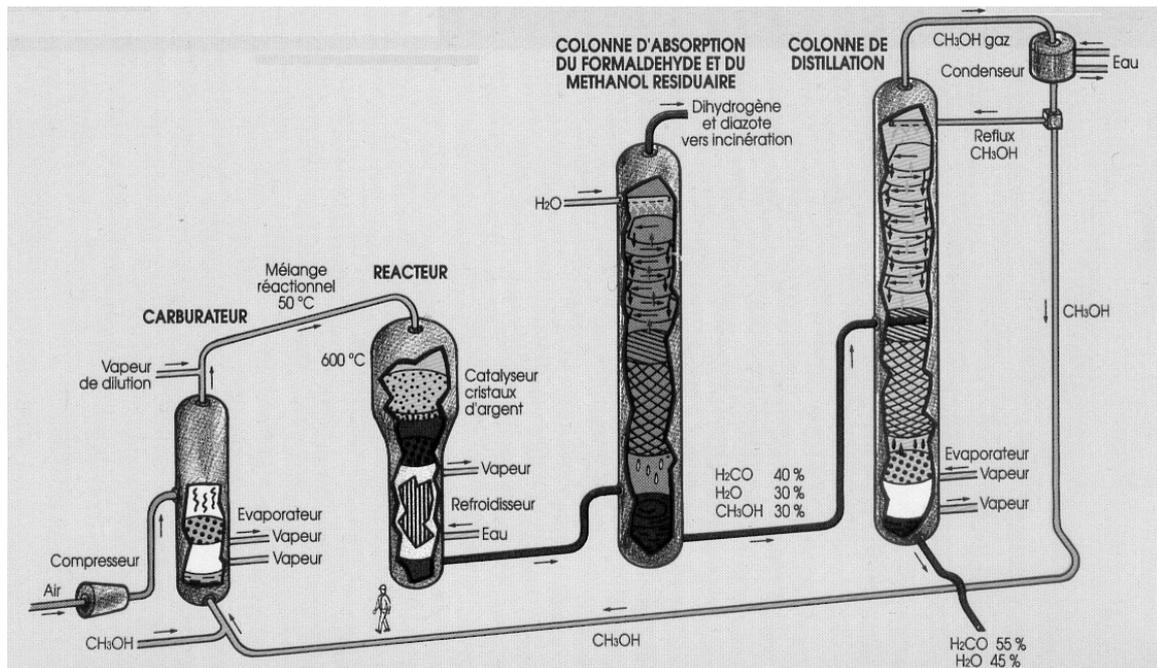
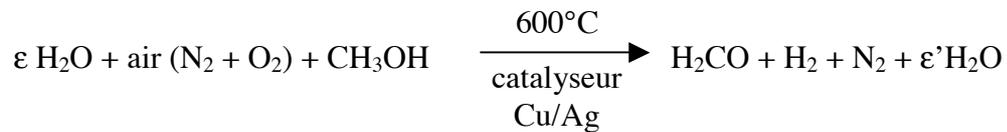
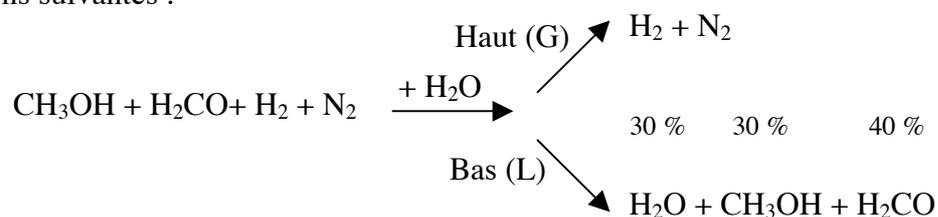


Figure 4 : Procédé de fabrication du formol.

Dans le carburateur le méthanol est vaporisé et mélangé à l'air.

Le réacteur à 600°C transforme le mélange méthanol/air/vapeur d'eau sur une très fine couche de cristaux et est suivie d'un refroidissement.

La colonne d'absorption permet la séparation du méthane résiduel par absorption du formaldéhyde par l'eau. L'élimination de l'azote de l'air et de l'hydrogène formé est réalisée sur la partie supérieure de la colonne. On veille à mettre le minimum d'eau pour ne pas diluer la solution d'alcool et de formaldéhyde. En résumé dans la colonne d'absorption la nature des constituants n'est pas modifiée mais la séparation assurée selon les proportions suivantes :



La fraction liquide (L) récupérée en bas de colonne est alors séparée par distillation. Le constituant le plus volatil CH_3OH est récupéré en tête de colonne et recyclé dans le carburateur. Le résidu en bas de colonne est un mélange de formaldéhyde et d'eau (formol) prêt à l'emploi.

3 – ANALYSE DES MECANISMES DE TRANSFERT

3.1. Introduction

La séparation du mélange dans la colonne de distillation de l'exemple précédent repose sur la mise en contact d'une phase gazeuse constituée du méthanol essentiellement et de la phase liquide (eau + formaldéhyde). Le fonctionnement de la colonne doit être réglé de manière à récupérer le maximum de formaldéhyde.

Il s'agit en fait de régler la puissance du chauffage au bouilleur (transfert de chaleur) afin que l'écoulement (la vapeur monte et le liquide descend) ait lieu, de manière à mettre en contact les deux phases pour assurer le transfert de matière. On remarque que le méthanol est transféré dans la phase vapeur et le formol se concentre dans la phase liquide. Ce processus de transfert de matière doit être contrôlé pour respecter la pureté recherchée. Si l'on souhaite augmenter la pureté, il faut augmenter la surface ou le temps de contact ce qui se fait au détriment du critère économique. Il s'agit donc de respecter les contraintes économiques en recherchant le débit de matière optimum du produit à commercialiser.

Pour bien appréhender les processus d'échange de matière il est nécessaire d'analyser les mécanismes mis en jeu au sein d'une phase (S, L, G) et à l'interface d'un système biphasique généralement en mouvement.

3.2. Rappel sur les transferts au sein d'une phase non homogène

Le transfert d'une grandeur extensive E dans une phase est réalisée lorsqu'un gradient de potentiel d'une grandeur intensive apparaît dans ce même milieu. Quelque soit la nature de la grandeur extensive transférée (électrons, chaleur, matière, quantité de mouvement) la loi générale est la suivante :

$$\phi = \frac{dE}{dt} = -K.S. \frac{dV}{dx}$$

avec ϕ : flux ou débit de la grandeur extensive*

E : grandeur extensive

* Nous avons choisi le vocabulaire flux (ϕ) pour exprimer le débit et la densité de flux lorsque celui-ci est ramené à l'unité de surface (ϕ/S). Il faut rappeler que dans les ouvrages anglo-saxon, le débit (ϕ) est exprimé par le mot flow et le mot flux exprime ϕ/S .

t : temps

K : conductivité = f(T) : grandeur tabulée

T : température

S : surface, section de passage

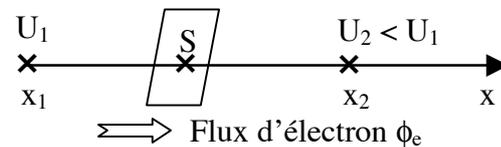
V : grandeur intensive

x : distance

$\frac{dV}{dx}$: gradient de la grandeur intensive

3.2.1. Transfert électrique

$$\phi_e = I = \frac{de}{dt} = -\gamma \cdot S \cdot \frac{dU}{dx}$$



Dans le cas du transfert d'électrons à potentiel constant, on a l'expression de la loi d'Ohm :

avec $R = \frac{x}{\gamma S}$ soit $U = RI$

Le transfert d'électrons a lieu lorsque dans le milieu considéré deux points sont à des potentiels électriques différents $U_1 \neq U_2$. Le transfert s'effectue des hauts potentiels vers le potentiel le plus bas. Les unités SI suivantes sont utilisées :

e : charge électrique Coulomb [C] $\frac{de}{dt} = I$: débit d'électrons, intensité [A] \equiv [C/s]

U : potentiel électrique [V] γ : conductivité électrique [A/m.V]

x : longueur [m] $\frac{\phi_e}{S}$: densité de flux électrique [A/m²]

S : section de passage [m²] R : résistance [Ω] \equiv [V/A]

ϕ_e : flux électronique [A]

$\frac{dU}{dx}$: gradient de potentiel [V/m]

3.2.2. Transfert thermique

Dans le cas du transfert de chaleur on dispose de la loi de Fourier