

# Chapitre 1

## *Lois communes aux procédés de séparation avec équilibre*

Il est relativement facile d'obtenir une solution homogène à partir de deux composés parfaitement miscibles en toute proportion. Mais la séparation de ces deux composés par l'opération inverse est généralement problématique. Par exemple, pour séparer une solution hydroéthanolique, plusieurs opérations peuvent être envisagées :

- ces deux composés ayant des points d'ébullition relativement différents (78,5 °C pour l'éthanol et 100 °C pour l'eau), la première approche consisterait à utiliser la distillation. Malheureusement, un azéotrope se forme à 78,2 °C contenant 95,6 % d'éthanol en masse. La séparation intégrale ne sera donc pas possible par cette méthode ;

- ces deux composés ayant des constantes diélectriques relativement différentes (24,3 pour l'éthanol et 78,5 pour l'eau à 25 °C), une extraction de l'éthanol par solvant peut être envisagée. Mais quel est le solvant le plus efficace ? Comment séparer l'éthanol de ce solvant ?

- l'élimination de l'éthanol, ou de l'eau, sur un adsorbant solide est aussi possible. Où trouver cet adsorbant ? Quelle quantité utiliser ?

- une séparation par membrane semble séduisante. Mais cette membrane existe-t-elle ? Comment l'utiliser ? Par ailleurs, pour chaque opération potentielle il faut envisager son efficacité, son coût de mise en œuvre, sa dangerosité en terme de procédé et de produit.

Cet exemple simple montre déjà toute la complexité de la séparation des mélanges homogènes (gazeux, liquides ou solides). La séparation la mieux adaptée ne doit être choisie qu'après avoir étudié toutes les possibilités physicochimiques et technologiques qui permettent d'atteindre l'objectif en optimisant l'efficacité, l'économie, la sécurité et la préservation de l'environnement.

## **1. Introduction sur les procédés de séparation**

### **1.1. Généralités**

Tout procédé de transformation de la matière, qu'il soit chimique ou biologique peut se décomposer en une suite coordonnée d'opérations, qui se déroule toujours selon la même séquence :

- préparation et éventuellement purification des matières premières ;

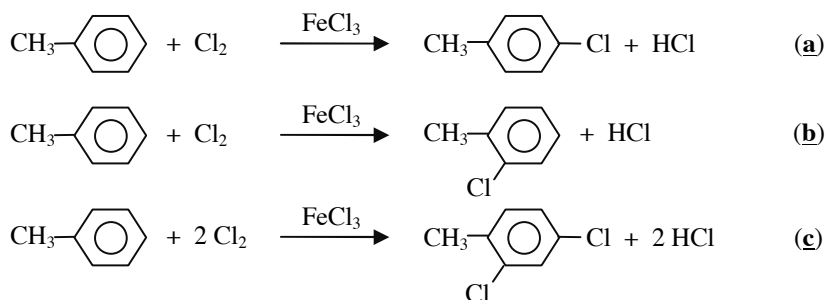
- transformation (chimique, biologique, électrochimique, *etc.*) des réactifs en produits dans un réacteur adapté à l'opération ;
- séparation du produit fini du milieu réactionnel par diverses méthodes suivie de sa purification.

### 1.1.1. Réaction chimique

Les transformations ne sont ni totales, ni sélectives, ce qui implique parfois un recyclage des matières premières non transformées contenues dans les effluents. De plus, le produit principal est souvent impur et nécessite généralement une purification par une technique adaptée à son état (solide, liquide, gazeux) avant d'être mis sur le marché avec la pureté souhaitée.

Les réactions chimiques conduisent à des mélanges de composés parce que ces réactions donnent :

- des *coproduits* (*co-products*, *joint-products*). Par exemple, la synthèse du 4-chlorotoluène par chloration ionique du toluène en présence de trichlorure de fer donne obligatoirement une mol de chlorure d'hydrogène (coproduit) par mol de 4-chlorotoluène formé (produit principal) (réaction **a**, figure 1.1) ;
- des *sous-produits* (*by-products*) formés par une réaction concurrente. La synthèse du 4-chlorotoluène peut aussi donner la formation de 2-chlorotoluène (sous-produit) (réaction **b**, figure 1.1), toujours accompagné d'une mol de chlorure d'hydrogène par mol de 2-chlorotoluène formé ;
- des *sous-produits* formés par une réaction consécutive. Cette même synthèse peut aussi conduire à la formation du 2,4-dichlorotoluène par une seconde chloration du 4-chlorotoluène ou du 2-chlorotoluène (réaction **c**, figure 1.1) formé dans la première étape. Cette réaction secondaire s'accompagne de la formation de deux mol de chlorure d'hydrogène par mol de toluène transformé en ce produit.



**Figure 1.1.** Réactions possibles dans la chloration ionique du toluène.

Le milieu réactionnel obtenu à la fin de cette réaction peut ainsi contenir :

- deux composés gazeux : le chlorure d'hydrogène formé et le chlore non transformé ;
- quatre composés liquides : le 2-chlorotoluène attendu, les 4-chlorotoluène et 2,4-dichlorotoluène formés par des réactions secondaires et le toluène non transformé ;
- un produit solide : le trichlorure de fer utilisé comme catalyseur et retrouvé non transformé en fin de réaction.

La séparation du milieu réactionnel pour obtenir le 2-chlorotoluène pur nécessitera de mettre en œuvre des opérations de séparation physiques (absorption, lavage, filtration, distillation, *etc.*) et chimiques (neutralisation).

### 1.1.2. Procédé de séparation

Un procédé de séparation permet d'obtenir, à partir d'une alimentation A d'une composition déterminée, plusieurs effluents (B, C, *etc.*) de compositions différentes de l'alimentation (*cf.* figure 1.2). Cette séparation se fait sous l'influence d'un «agent de séparation» qui peut être un dispositif mécanique (dans la filtration, le criblage, les procédés membranaires, *etc.*), un solvant (dans l'absorption, l'extraction liquide-liquide ou solide-liquide), un solide (dans l'adsorption, l'échange d'ions), une énergie (dans la distillation, l'évaporation, la centrifugation, la cristallisation).

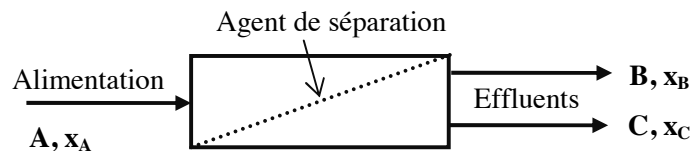


Figure 1.2. Représentation schématique d'une séparation.

Cette séparation peut tout aussi bien se faire en discontinu (paramètres physico-chimiques variables dans le temps) qu'en continu (paramètres constants dans le temps lorsque le régime stationnaire est atteint).

Pour que la séparation se produise, il faut qu'il y ait :

- des différences entre les propriétés physiques des constituants de l'alimentation : masses volumiques, tailles des particules, propriétés particulières des composés (magnétique, électrique, mouillabilité) qui permettront des séparations par sédimentation, filtration, criblage, flottation, *etc.* ;
- l'existence d'un équilibre entre deux phases liquide-gaz (rectification, absorption, évaporation), liquide-liquide (extraction liquide-liquide), liquide-solide (extraction solide-liquide, cristallisation, séchage, adsorption, échange d'ions), gaz-solide (adsorption) ;
- vitesses de transfert différentes dans la diffusion gazeuse dans un liquide (rectification, absorption), d'un liquide dans un autre liquide (extraction liquide-liquide), d'un solide dans un liquide (extraction solide-liquide, cristallisation).

Les principaux procédés de séparation sont résumés dans le tableau 1.1. Seuls les procédés de séparation faisant appel à un équilibre entre phases seront envisagés ici. Le choix d'une opération de séparation nécessite d'analyser d'abord la thermodynamique appliquée de l'équilibre entre phases et de vérifier que l'opération est possible. La cinétique du transfert de matière entre les phases doit aussi être prise en compte pour déterminer si l'opération est possible dans un temps raisonnable et d'avoir une idée sur la taille de l'appareil. Quel que soit ce procédé, la séparation se

fait plus ou moins bien selon la grandeur du rapport d'équilibre des fractions molaires de chaque constituant dans chaque phase  $\left(k = \frac{y}{x}\right)$ . Ce coefficient correspond à une fonction thermodynamique qui représente toujours un rapport de grandeurs de même nature et plus ce coefficient est supérieur à 1 et plus la séparation est facile. Il peut porter plusieurs noms selon l'opération utilisée :

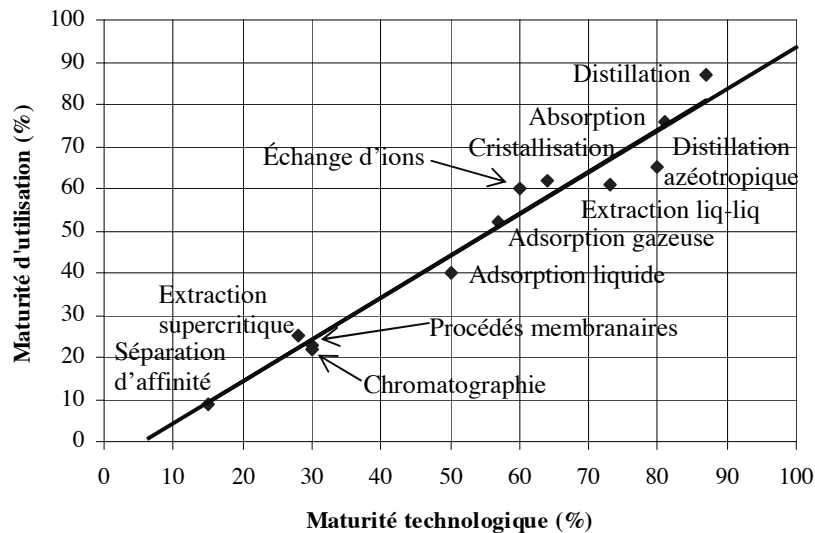
- coefficient de volatilité relative (*volatility factor*) en rectification ;
- coefficient de partage (*partition factor*) en extraction liquide-liquide ;
- coefficient de transfert (*transfer factor*) en extraction solide-liquide ;
- coefficient de transfert ou de partage en absorption ;
- coefficient de solubilité (*solubility factor*) en cristallisation.

**Tableau 1.1.** Exemples de procédés de séparation et d'agents de séparation. (D'après **J. L. Humphrey, G. E. Keller II**, (2001), *Procédés de séparation, Techniques, sélection, dimensionnement*, Dunod Ed., Paris, pour la traduction française).

Procédé	Agent de séparation	Application(s)
Absorption	Solvant	Élimination de dioxyde de carbone et de sulfure d'hydrogène du gaz naturel avec les amines
Adsorption	Adsorbant	Séparation de méta et paraxylène, séparation de l'air
Échange d'ions	Résine	Déminéralisation de l'eau
Chromatographie	Adsorbant	Séparation de sucres
Cristallisation	Refroidissement	Cristallisation du sucre, production de boissons glacées
Distillation	Chaleur	Séparation propène/propane, production d'essence à partir d'huile brute, séparation de l'air
Séchage	Chaleur	Séchage de céramique, plastique et agroalimentaire
Électrodialyse	Membrane	Dessalage de l'eau
Évaporation	Chaleur	Dessalage de l'eau, fabrication de sucre
Extraction	Solvant	Récupération de benzène/toluène/xylènes à partir de reformat, élimination de la caféine du café
Membranes	Membrane	Séparation d'hydrogène des hydrocarbures, concentration de jus de fruit, dessalage de l'eau
Stripage	Gaz de stripage	Élimination du benzène des eaux usées

Cependant, pour un rapport d'équilibre donné, la séparation pourra se faire plus ou moins facilement en fonction des conditions opératoires basées sur l'établissement des bilans de matière. Ainsi, il sera possible d'agir sur les conditions opératoires lorsque le coefficient est inférieur à l'unité pour faire la séparation dans des conditions d'exploitation raisonnables.

En examinant l'ensemble des procédés de séparation, on constate que la maturité d'utilisation d'un procédé est une fonction linéaire de sa maturité technologique. En effet, il est considéré que l'optimum d'utilisation est atteint quand le domaine d'application est le plus vaste possible. De même, l'optimum technologique est considéré comme atteint quand le procédé est parfaitement connu et qu'aucune amélioration ultérieure n'est possible. Les résultats de cette étude, réalisée auprès des experts des procédés de séparation est donnée dans la figure 1.3.



**Figure 1.3.** État des connaissances des procédés de séparation (d'après **J. L. Humphrey, G. E. Keller II**, (2001), *Procédés de séparation, Techniques, sélection, dimensionnement*, Dunod Ed., Paris, pour la traduction française).

### 1.1.3. Bilan-matière

En reprenant l'exemple de la figure 1.1 et en supposant que l'alimentation A et les effluents B et C soient constitués par un mélange binaire de composés (a et b), on a les relations molaires suivantes :

$$\text{Bilan-matière global :} \quad A = B + C \quad (1.1)$$

$$\text{Bilan par rapport au composé a :} \quad A x_{aA} = B x_{aB} + C x_{aC} \quad (1.2)$$

$$\text{Bilan par rapport au composé b :} \quad A x_{bA} = B x_{bB} + C x_{bC} \quad (1.3)$$

Il y a séparation lorsqu'il y a enrichissement d'un composé dans le courant effluent, c'est-à-dire quand la valeur de  $x_A$ , pour le composé A, est comprise entre les valeurs de  $x_B$  et  $x_C$ . Pour évaluer la séparation, il faut chercher à déterminer les compositions des deux composés dans les effluents par rapport à l'alimentation en transformant, par exemple le rapport  $\frac{x_{bB} - x_{bC}}{x_{aB} - x_{aC}}$ .

L'équation 1.2 peut se transformer en  $x_{aB} = \frac{A x_{aA} - C x_{aC}}{B}$  et, d'après l'équation 1.3,  $x_{bB} = \frac{A x_{bA} - C x_{bC}}{B}$ . En remplaçant  $x_{aB}$  et  $x_{bB}$  par leurs valeurs respectivement déduites des équations 1.2 et 1.3, il en résulte que :

$$\frac{x_{bB} - x_{bC}}{x_{aB} - x_{aC}} = \frac{A x_{bA} - C x_{bC} - B x_{bC}}{A x_{aA} - C x_{aC} - B x_{aC}}. \text{ Sachant que } A = (B + C) \text{ (cf. équation 1.1) et en}$$

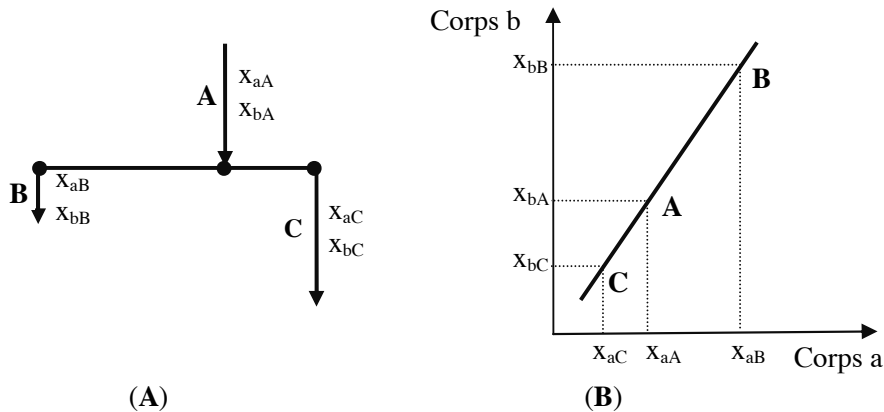
remplaçant dans la transformation précédente, nous obtenons :

$$\frac{B x_{bA} + C x_{bA} - C x_{bC} - B x_{bC}}{B x_{aA} + C x_{aA} - C x_{aC} - B x_{aC}} = \frac{B(x_{bA} - x_{bC}) + C(x_{bA} - x_{bC})}{B(x_{aA} - x_{aC}) + C(x_{aA} - x_{aC})} = \frac{(B + C)(x_{bA} - x_{bC})}{(B + C)(x_{aA} - x_{aC})}.$$

D'où :

$$\frac{x_{bB} - x_{bC}}{x_{aB} - x_{aC}} = \frac{(x_{bA} - x_{bC})}{(x_{aA} - x_{aC})} \quad (1.4)$$

La séparation peut être schématisée aussi selon la figure 1.4 A. Dans ce système, les points d'alimentation A ( $x_{aA}$ ,  $x_{bA}$ ) et des effluents B ( $x_{aB}$ ,  $x_{bB}$ ) et C ( $x_{aC}$ ,  $x_{bC}$ ) sont alignés quel que soit le système de coordonnées adopté. Pour un diagramme en coordonnées cartésiennes, on obtient la disposition de la figure 1.4 B.



**Figure 1.4.** Représentation du bilan-matière d'une séparation d'un mélange binaire. (A) Représentation schématique. (B) Diagramme rectangulaire correspondant.

Par ailleurs, le rapport des longueurs des segments  $\overline{CA}$  et  $\overline{AB}$  peut s'exprimer en fonction des teneurs :  $\frac{\overline{CA}}{\overline{AB}} = \frac{x_{aA} - x_{aC}}{x_{aB} - x_{aA}}$ . En remplaçant  $x_{aA}$  par sa valeur, tirée de l'équation 1.2, c'est-à-dire  $x_{aA} = \frac{B x_{aB} + C x_{aC}}{B + C}$ , il est obtenu l'égalité suivante :

$$x_{aA} - x_{aC} = \frac{B x_{aB} + C x_{aC} - (B + C) x_{aC}}{B + C} = \frac{B (x_{aB} - x_{aC})}{B + C} \text{ ainsi que, quel que soit le système de coordonnées adopté : } x_{aB} - x_{aA} = \frac{(B + C) x_{aB} - B x_{aB} - C x_{aC}}{B + C} = \frac{C (x_{aB} - x_{aC})}{B + C}.$$

Il en résulte que :

$$\frac{\overline{CA}}{\overline{AB}} = \frac{x_{aA} - x_{aC}}{x_{aB} - x_{aA}} = \frac{B}{C} \quad (1.5)$$

L'ensemble de ces deux propriétés (alignement des points représentatifs A, B et C et la valeur du rapport des segments) constitue la règle du bras de levier. La règle des leviers (*lever rule*) s'applique à toute alimentation donnant deux effluents de compositions différentes, à la fois pour les bilans-matière et les bilans enthalpiques.

L'efficacité des opérations de séparation basées sur les équilibres entre phases dépend des relations d'équilibre qui sont régies par la nature thermodynamique des composés impliqués dans le système et des relations de bilan qui permettent de corriger les conditions opératoires pour obtenir le résultat souhaité. Pour ces études, il sera encore supposé que le système fonctionne en régime stationnaire. En fait, l'efficacité de ces séparations dépend :

- de la nature de l'équilibre entre les phases et, notamment, de la grandeur du coefficient de partage ;
- des conditions opératoires (concentrations, débits, recyclage) qui vont permettre d'atteindre un degré de séparation raisonnable en fonction de la nature du système et des conditions de départ.

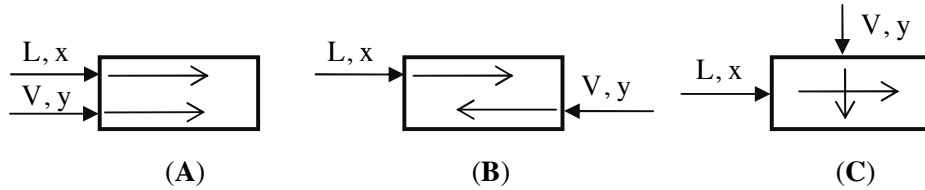
## 1.2. Divers types de procédés

Les opérations de séparation, comme la plupart des opérations unitaires ou réactionnelles, peuvent se faire en continu (*continuous*) ou en discontinu (*batch*). Supposons que l'objectif soit de faire passer une substance C d'une phase L vers une phase V. Tout d'abord, il convient de définir une opération simple, qui se déroule dans un appareil qui possède un seul étage (simple contact). Cette opération est simple mais peu efficace et il est facile de concevoir qu'il faudra multiplier le nombre d'étages pour augmenter l'efficacité en conservant les mêmes dimensions.

Il existe trois façons de multiplier le nombre de contacts (*cf.* figure 1.5) par un procédé à :

- co-courants (courants parallèles ou antiméthodique) (*cf.* figure 1.5 A) ;
- contre-courants (méthodique) (*cf.* figure 1.5 B) ;
- courants croisés (étagés) (*cf.* figure 1.5 C).

Les modes continus seront envisagés quand le régime stationnaire est atteint.



**Figure 1.5.** Divers types de procédés de séparation.

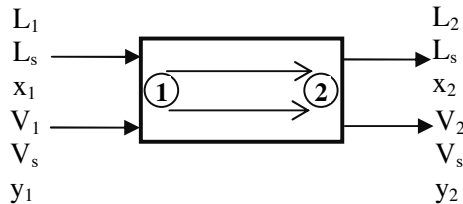
(A) Co-courants ; (B) Contre-courants ; (C) Courants croisés.

### 1.2.1. Procédés continus à co-courants

Le procédé continu à co-courants (*cocurrent continuous process*) se résume par une succession d'opérations simples (avec séparation entre deux phases) qui s'enchaînent dans le même sens. Généralement, un contact permanent entre deux phases circulant dans le même sens est réalisé dans un seul appareil. Ce mode est illustré dans la figure 1.6 et deux possibilités peuvent être envisagées lorsque l'état stationnaire est atteint. Le composé C diffuse de la phase :

- L vers la phase V ;
- V vers la phase L.

Les symboles  $x$  et  $y$  représentent les titres molaires du composé C (soluté, produit le plus volatil), respectivement dans les phases L (liquide, solide) et V (gaz, vapeur, solvant).



**Figure 1.6.** Schéma de principe d'un contacteur fonctionnant à co-courants.

Les bilans opératoires s'écrivent de la façon suivante :

$$\text{Bilan global : } L_1 + V_1 = L_2 + V_2 \quad (1.6)$$

$$\text{Bilan par rapport à C : } L_1 x_1 + V_1 y_1 = L_2 x_2 + V_2 y_2 \quad (1.7)$$

$$\text{soit, en réarrangeant l'équation 1.7 : } L_1 x_1 - L_2 x_2 = V_2 y_2 - V_1 y_1 \quad (1.7')$$

Si l'on définit par  $L_s$  et  $V_s$  les débits des produits ne diffusant pas (inerte) et en effectuant le bilan par rapport à l'inerte, nous obtenons  $L_s = L_1 (1 - x_1) \Rightarrow L_1 = \frac{L_s}{1 - x_1}$

et  $V_s = V_1 (1 - y_1) \Rightarrow V_1 = \frac{V_s}{1 - y_1}$ . En réarrangeant ces expressions en posant les