

CHAPITRE I

LES OPERATIONS UNITAIRES

1 - LES PROCEDES 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...).

CHAPITRE I LES OPERATIONS UNITAIRES

1- LES PROCÉDÉS 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 durée, 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 que (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).

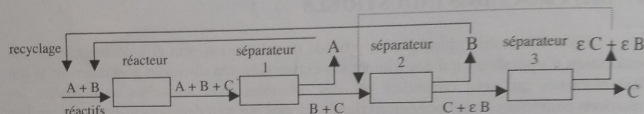


Figure 1 : Schéma d'un procédé chimique avec séparateur et recyclage.

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.

Chapitre 1

2 - PRINCIPES MIS EN JEU DANS LES OPÉRATIONS DE SÉPARATION

2.1. Schéma du procédé

A partir d'une réaction chimique simple de type $A + B = C$ 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 séparateur 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.

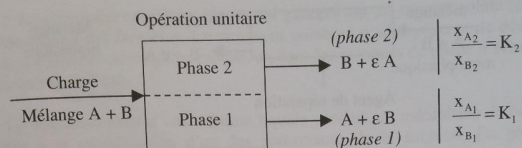


Figure 2 : Schéma de formation d'un système biphasique à partir d'un mélange monophasique.

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.

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

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 a^*_{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 a^* 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.

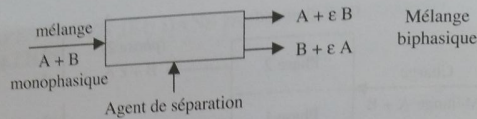
2.3. Principales opérations de séparation

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 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 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	Perméation gazeuse Ultrafiltration/ osmose inverse	M/E M/E
		L - V	Pervaporation	M/E

Figure 3 : Principales opérations de séparation.

L : liquide
V : vapeur
E : transfert de quantité de mouvement - écoulement

G : gaz
S : solide
M : transfert de matière
C : transfert de chaleur

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.

Chapitre 1

Figure 3 : Principales opérations de séparation.

L: liquide

G: gaz V: vapeur

S: solide

E: transfert de quantité de mouvement - écoulement

M: transfert de matière

C: transfert de chaleur

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.

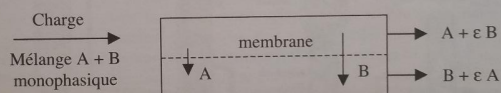


Figure 3 bis : Séparation des constituants à travers une membrane.

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.

Introduction aux opérations unitaires du génie chimique

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 séparation 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 :

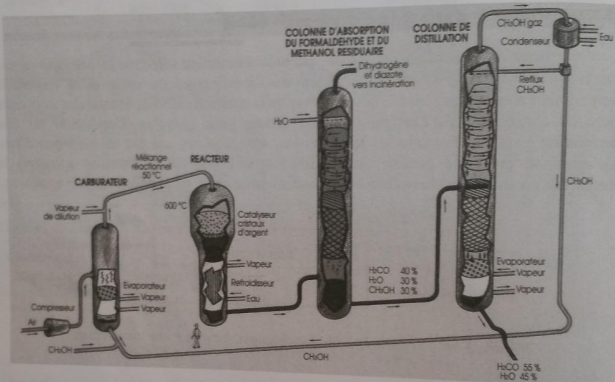
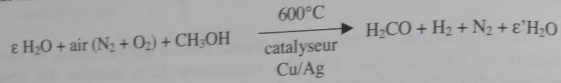
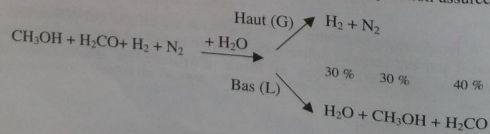


Figure 4 : Procédé de fabrication du formol.

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 :



Chapitre 1

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

Haut (G) $H_2 + N_2 + CH_3OH + H_2CO + H_2 + N + H_2O$

30 % 30 % 40 % Bas (L)

$H_2O + CH_3OH + H_2CO$

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 .

Introduction aux opérations unitaires du génie chimique

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 MÉCANISMES 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 :

$$J = -D \frac{dE}{dx}$$

avec J : flux ou débit de la grandeur extensive

E: grandeur extensive

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

t : temps

K : conductivité = $f(T)$: grandeur tabulée

T : température

S : surface, section de passage

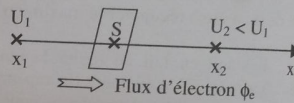
V : grandeur intensive

x : distance

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

3.2.1. Transfert électrique

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



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]

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

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

Chapitre 1

t: temps

K: conductivité = $f(T)$: grandeur tabulée

T: température

S: surface, section de passage

V: grandeur intensive

X: distance

dV/dx : gradient de la grandeur intensive

3.2.1. Transfert électrique

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

avec $R = x/YS$ soit $U = RI$

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

e: charge électrique Coulomb [C]

$dt=I$: débit d'électrons, intensité [A] = [C/S]

U: potentiel électrique [V]

x: longueur [m]

S: section de passage [m²] de : flux électronique [A]

Y: conductivité électrique [A/m.V]

O: flux électronique (A)

densité de flux électrique [A/m²]

R: résistance [22] = [V/A]

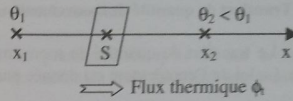
gradient de potentiel [V/m]

3.2.2. Transfert thermique

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

F on dispose de la loi de Fourier

$$\phi_t = \frac{dQ_t}{dt} = -\lambda S \frac{d\theta}{dx}$$



Le transfert de chaleur se produit lorsqu'en deux points du milieu considéré il apparaît une différence de température $\theta_1 \neq \theta_2$. Le transfert de chaleur s'effectue des hautes températures vers les basses températures. Les unités SI suivantes sont utilisées :

Q_t : quantité de chaleur [J]

$\phi_t = \frac{dQ_t}{dt}$: débit de chaleur [W]

θ : température [$^{\circ}\text{C}$]

λ : conductivité thermique [W/m. $^{\circ}\text{C}$]

x : longueur [m]

$\frac{\phi_t}{S}$: densité de flux thermique [W/m 2]

S : section de passage [m 2]

$\alpha = \frac{\lambda}{\rho.C_p}$: diffusivité thermique [m 2 /s]

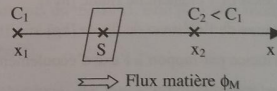
$\frac{dT}{dx}$: gradient de température [$^{\circ}\text{C}/\text{m}$] ρ : masse volumique [kg/m 3]

C_p : capacité calorifique massique [J/kg $^{\circ}\text{C}$]

3.2.3. Transfert de matière

Le transfert de matière est gouverné par la loi de Fick :

$$\phi_M = \frac{dQ_M}{dt} = -D.S. \frac{dC}{dx}$$



Le transfert d'un constituant dans un milieu se produit lorsqu'en deux points de la solution il apparaît des concentrations différentes $C_1 \neq C_2$. Le transfert s'effectue des fortes concentrations vers les faibles concentrations. Les unités SI suivantes doivent être utilisées :

Q_M : quantité de matière [kg] ou [mole]

D : coefficient de diffusion [m 2 /s]

C : concentration [kg/m 3] ou [mole/m 3]

t : temps [s]

x : distance [m]

S : section de passage [m 2]

$\frac{dC}{dx}$: gradient de concentration [kg/m 4] ou [mole/m 4]

ϕ_M : flux ou débit de matière [kg/s] ou [mole/s]

Introduction aux opérations unitaires du génie chimique

Le transfert de chaleur se produit lorsqu'en deux points du milieu considéré il apparaît une différence de température $\theta_1 \neq \theta_2$. Le transfert de chaleur s'effectue des hautes températures vers les basses températures. Les unités SI suivantes sont utilisées :

Qt: quantité de chaleur [J]

θ : température [$^{\circ}\text{C}$]

x : longueur [m]

Q: débit de chaleur [W]

k : conductivité thermique [$\text{W/m} \cdot ^{\circ}\text{C}$]

q : densité de flux thermique [W/m^2]

S: section de passage [m^2]

D : diffusivité thermique (m^2/s)

G: gradient de température [$^{\circ}\text{C/m}$]

p: masse volumique [kg/m^3]

Cp: capacité calorifique massique [$\text{J/kg} \cdot ^{\circ}\text{C}$]

3.2.3. Transfert de matière

Le transfert de matière est gouverné par la loi de Fick:

Le transfert d'un constituant dans un milieu se produit lorsqu'en deux points de la solution il apparaît des concentrations différentes $C_1 \neq C_2$. Le transfert s'effectue des fortes concentrations vers les faibles concentrations. Les unités SI suivantes doivent être utilisées :

Qm: quantité de matière [kg] ou [mole]

C: concentration [kg/m^3] ou [mole/m^3]

D: coefficient de diffusion (m^2/s)

t: temps [s]

S: section de passage [m^2]

x: distance [m]

dx: gradient de concentration [kg/m^4] ou [mole/m^4]

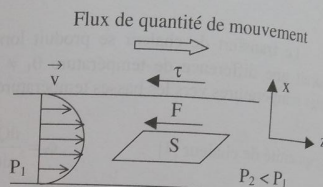
OM : flux ou débit de matière [kg/s] ou [mole/s]

3.2.4. Transfert de quantité de mouvement

Le transfert de quantité de mouvement se produit au cours de l'écoulement d'un fluide. La loi de l'écoulement est donnée par la loi de Newton :

$$\frac{d[m.v]}{dt} = -\mu.S.\frac{dv}{dx} = F$$

avec $\frac{F}{S} = \tau = -\mu \frac{dv}{dx}$



L'écoulement du fluide se produit lorsqu'un gradient de vitesse apparaît entre deux points d'un circuit $v_1 \neq v_2$. Le transfert se fait des zones de forte vitesse aux zones de faible vitesse.

Pour le cas considéré où le fluide est entre deux plans horizontaux, l'écoulement se produit dans le sens des vitesses décroissantes. Sur les parois la vitesse du fluide est nulle. Sur l'axe de l'écoulement la vitesse est maximale. Le plan de fluide de surface S exerce sur les plans de fluides voisins une force de frottement F . Le rapport de cette force sur la surface est proportionnelle au gradient de vitesse du fluide. Le coefficient de proportionnalité est la viscosité dynamique qui traduit l'importance des interactions intermoléculaires dans le milieu considéré. Les unités SI suivantes doivent être utilisées :

$m.v$: quantité de mouvement d'un élément de fluide [kg.m/s]

v : vitesse de l'élément de fluide [m/s]

m : masse de l'élément de fluide [kg]

x : distance par rapport à l'axe d'écoulement [m]

S : surface unitaire [m²]

$\frac{d[m.v]}{dt}$: débit de quantité de mouvement [kg.m/s²]

F : force de frottement [N]

$\frac{F}{S} = \tau$: contrainte ou densité de quantité de mouvement ou flux [Pa] $\equiv$ [N/m²]

$\frac{dv}{dx}$: gradient de vitesse [s⁻¹]

μ : viscosité dynamique Poiseuille [PI] $\equiv$ [kg/m.s] $\equiv$ [Pa.s]

$\eta = \frac{\mu}{\rho}$: viscosité cinématique [m²/s]

ρ : masse volumique [kg/m³]

Chapitre I

3.2.4. Transfert de quantité de mouvement

Le transfert de quantité de mouvement se produit au cours de l'écoulement d'un fluide. la loi de l'écoulement est donnée par la loi de Newton:

L'écoulement du fluide se produit lorsqu'un gradient de vitesse apparaît entre deux points d'un circuit $V_1 + V_2$. Le transfert se fait des zones de forte vitesse aux zones de faible vitesse.

Pour le cas considéré ou le fluide est entre deux plans horizontaux, l'écoulement se produit dans le sens des vitesses décroissantes. Sur les parois la vitesse du fluide est nulle. Sur l'axe de l'écoulement la vitesse est maximale. Le plan de fluide de surface s exerce sur les plans de fluides voisins une force de frottement F . Le rapport de cette force sur la surface est proportionnel au gradient de vitesse du fluide. Le coefficient de proportionnalité est la viscosité dynamique qui traduit l'importance des interactions moléculaires dans le milieu considéré. Les unités SI suivantes doivent être utilisées :

$m.v$: quantité de mouvement d'un élément de fluide [kg.m/s]

v : vitesse de l'élément de fluide [m/s]

m : masse de l'élément de fluide [kg]

x : distance par rapport à l'axe d'écoulement [m]

S : surface unitaire [m²]

$d(m.v)/dt$: débit de quantité de mouvement [kg.m/s²]

F : force de frottement [N]

F/S : contrainte ou densité de quantité de mouvement ou flux (Pa) = [N/m²]

dv/dx : gradient de vitesse (s⁻¹)

μ : viscosité dynamique Poiseuille [PI] = [kg/m.s] = [Pa.s]

$\nu = \mu/\rho$: viscosité cinématique [m² /s]

ρ : masse volumique [kg/m³]

3.2.5. Conclusion sur les transferts dans une phase non homogène

On peut tout d'abord remarquer que les grandeurs α , η et D ont la même dimension $[m^2/s]$, elles sont donc des grandeurs de similitude entre les différents processus de transfert.

Les conductivités mises en jeu dans les transferts (γ , λ , μ , D) sont des grandeurs tabulées qui varient avec la température.

Compte tenu des expressions sur les transferts, l'augmentation du transfert des grandeurs extensives (électrons, chaleur, matière et quantité de mouvement) peut être obtenue lorsque la surface (S) et/ou le gradient de la grandeur intensive $\left(\frac{dV}{dx}\right)$ augmentent. On peut également agir sur les conductivités (γ , λ , μ , D) qui augmentent généralement avec la température.

3.3. Analyse des transferts de matière dans un milieu biphasique

3.3.1. Introduction

Une opération de séparation est basée sur la présence simultanée de deux phases non miscibles. Il est nécessaire d'analyser ce qui se passe au voisinage de l'interface de manière à déterminer les paramètres qui vont favoriser le transfert de matière d'un constituant préférentiellement dans une des phases. Lorsque l'agent de séparation des phases n'est pas une membrane la sélectivité de l'opération repose sur les propriétés thermodynamiques du mélange. A l'équilibre thermodynamique la répartition des constituants du mélange à séparer est différente dans chaque phase. Cette répartition est liée aux propriétés physicochimiques des constituants du mélange. Elle peut être modifiée en agissant sur la température, la pression et l'affinité des constituants en introduisant dans le système un agent chimique (solvant ou adsorbant).

Dans les conditions de composition chimique, de température et de pression données, la répartition des constituants peut être déterminée lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint c'est-à-dire après mise en contact des deux phases par agitation pendant un temps tel que les concentrations de chaque élément du mélange restent alors constantes et généralement différentes dans les deux phases. Cet équilibre thermodynamique s'exprime par l'égalité des potentiels chimiques ou des fugacités de chaque constituant dans chaque phase.

3.3.2. Courbe d'équilibre des concentrations de chaque phase

En prenant comme référence un des constituants du mélange on peut mesurer sa concentration dans chaque phase. Pour un système biphasique on peut faire varier la teneur globale de ce constituant de référence dans le mélange et établir ainsi la courbe d'équilibre qui permet de connaître pour une concentration donnée dans une des phases C_1 , la concentration de ce même constituant dans l'autre phase C_2 (figure 5). La concentration de ce constituant peut être exprimée en kg/m^3 ou en mol/m^3 qui sont des

3.2.5. Conclusion sur les transferts dans une phase non homogène

On peut tout d'abord remarquer que les grandeurs O , n et D ont la même dimension (m^2/s), elles sont donc des grandeurs de similitude entre les différents processus de transfert.

Les conductivités mises en jeu dans les transferts (γ , 2 , u , D) sont des grandeurs tabulées qui varient avec la température.

Compte tenu des expressions sur les transferts, l'augmentation du transfert des grandeurs extensives (électrons, chaleur, matière et quantité de mouvement) peut être obtenue lorsque la surface (S) et/ou le gradient de la grandeur intensive (dV/dx) augmentent. On peut également agir sur les conductivités (γ , 2 , u , D) qui augmentent généralement avec la température.

3.3. Analyse des transferts de matière dans un milieu biphasique

3.3.1. Introduction

Une opération de séparation est basée sur la présence simultanée de deux phases non miscibles. Il est nécessaire d'analyser ce qui se passe au voisinage de l'interface de manière à déterminer les paramètres qui vont favoriser le transfert de matière d'un constituant préférentiellement dans une des phases. Lorsque l'agent de séparation des phases n'est pas une membrane, la sélectivité de l'opération repose sur les propriétés thermodynamiques du mélange. A l'équilibre thermodynamique la répartition des constituants du mélange à séparer est différente dans chaque phase. Cette répartition est liée aux propriétés physico-chimiques des constituants du mélange. Elle peut être modifiée en agissant sur la température, la pression et l'affinité des constituants en introduisant dans le système un agent chimique (solvant ou adsorbant).

Dans les conditions de composition chimique, de température et de pression données, la répartition des constituants peut être déterminée lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint c'est-à-dire après mise en contact des deux phases par agitation pendant un temps tel que les concentrations de chaque élément du mélange restent alors constantes et généralement différentes dans les deux phases. Cet équilibre

thermodynamique s'exprime par l'égalité des potentiels chimiques ou des fugacités de chaque constituant dans chaque phase.

3.3.2. Courbe d'équilibre de concentration de chaque phase

En prenant comme référence un des constituants du mélange, on peut mesurer sa teneur dans chaque phase. Pour un système biphasique on peut faire varier la teneur globale de ce constituant de référence dans le mélange et établir ainsi la courbe d'équilibre qui permet de connaître pour une concentration donnée dans une des phases C_1 , ce que sera la concentration de ce même constituant dans l'autre phase C_2 (figure 5). La concentration de ce constituant peut être exprimée en kg/m^3 ou en mol/m^3 qui sont des

grandeurs intensives c'est-à-dire indépendantes de la quantité de matière considérée. Il est souvent préférable d'utiliser d'autres grandeurs intensives telles que les fractions massiques ou les fractions molaires qui sont indépendantes de la taille du système considéré puisque sans dimension. A l'aide des volumes molaires et des masses molaires des constituants purs il est possible de passer des grandeurs extensives [kg ou mol] aux grandeurs intensives et vice-versa.

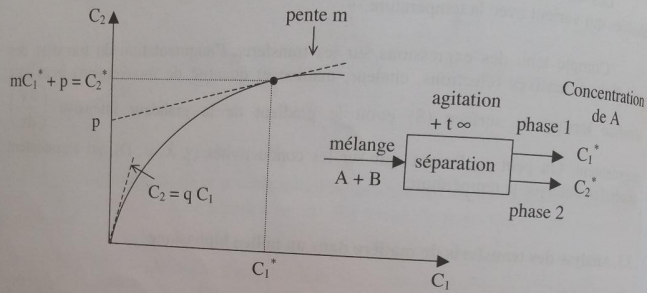


Figure 5 : Méthode expérimentale de construction d'une courbe d'équilibre.

Pour les faibles concentrations la courbe peut être assimilée à une droite et l'équilibre thermodynamique est caractérisé par un coefficient de partage q qui est la pente de la droite c'est-à-dire le rapport $C_2/C_1 = q$.

Pour des concentrations plus élevées on ne peut plus assimiler les variations de concentration à une droite. La tangente à la courbe au point d'abscisse C_1^* de pente m permet de connaître la concentration C_2^* en équilibre avec C_1^* à l'aide de l'expression $C_2^* = m C_1^* + p$.

3.3.3. Etude du transfert de matière à travers une interface

Pour toute situation où le point représentatif de la concentration dans chaque phase ne se situe pas sur la courbe d'équilibre thermodynamique du mélange on assistera à un transfert de matière à travers l'interface délimitant les deux phases (figure 6).

Dans le cas du point E le transfert de matière s'effectuera dans le sens d'une décroissance de la concentration de l'élément dans la phase 2 et d'une augmentation de sa concentration dans la phase 1. Le processus est inversé dans le cas du point G : augmentation de la concentration de la phase 2 et diminution de sa concentration dans la phase 1. Tout ceci signifie que l'énergie libre minimum du mélange se situe donc sur la courbe d'équilibre et que le système, si on lui donne le temps, a une tendance à rééquilibrer les concentrations pour respecter l'équilibre thermodynamique.

Chapitre I

grandeurs intensives c'est-à-dire indépendante de la quantité de matière considérée. Il est souvent préférable d'utiliser d'autres grandeurs intensives telles que les fractions massiques ou les fractions molaires qui sont indépendantes de la taille du système considéré puisque sans dimension. A l'aide des volumes molaires et des masses molaires des constituants purs il est possible de passer des grandeurs extensives [kg ou mol) aux grandeurs intensives et vice-versa.

Figure 5 : Méthode expérimentale de construction d'une courbe d'équilibre.

Pour les faibles concentrations la courbe peut être assimilée à une droite et l'équilibre thermodynamique est caractérisé par un coefficient de partage q qui est la pente de la droite c'est-à-dire le rapport $C_2/C_1 = q$.

Pour des concentrations plus élevées on ne peut plus assimiler les variations de concentration à une droite. La tangente à la courbe au point d'abscisse C_1^* de pente m permet de connaître la concentration C_2^* en équilibre avec C_1^* à l'aide de l'expression $C_2^* = m C_1^* + p$.

3.3.3. Etude du transfert de matière à travers une interface

Pour toute situation où le point représentatif de la concentration dans chaque phase ne se situe pas sur la courbe d'équilibre thermodynamique du mélange on assistera à un transfert de matière à travers l'interface délimitant les deux phases (figure 6).

Dans le cas du point E le transfert de matière s'effectuera dans le sens d'une décroissance de la concentration de l'élément dans la phase 2 et d'une augmentation de sa concentration dans la phase 1. Le processus est inversé dans le cas du point G: augmentation de la concentration de la phase 2 et diminution de sa concentration dans la phase 1. Tout ceci signifie que l'énergie libre minimum du mélange se situe donc sur la courbe d'équilibre et que le système, si on lui donne le temps, à rééquilibrer les concentrations pour respecter l'équilibre thermodynamique

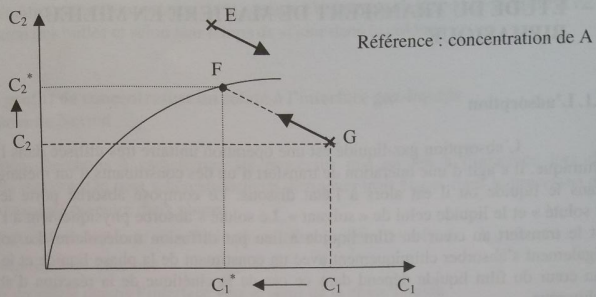


Figure 6 : Etude du transfert au voisinage de la courbe d'équilibre.

Le flux de matière sera d'autant plus important que les points considérés (E ou G) seront éloignés de la courbe d'équilibre.

Dans le cas du système représenté par les concentrations du point G (C_1 et C_2) on assiste à un transfert vers un état d'équilibre représenté par C_1^* et C_2^* . Le flux de matière transféré à travers l'interface est exprimé par :

$$\phi_M = k_1 S (C_1 - C_1^*) = k_2 S (C_2^* - C_2) \quad (1)$$

avec S : surface de l'air d'échange interfacial [m^2]

k_1 et k_2 : coefficients de transfert de matière relatif aux phases 1 et 2 [m/s]

ϕ_M : flux de matière transféré de la phase 1 dans la phase 2 [kg/s]

$C_1 - C_1^*$: écart de concentration par rapport à l'équilibre thermodynamique dans la phase 1 [kg/m^3]

$C_2^* - C_2$: écart de concentration par rapport à l'équilibre thermodynamique dans la phase 2 [kg/m^3]

Les différences de concentration dans chaque phase ($C_1 - C_1^*$) et ($C_2^* - C_2$) entre l'état initial et final représentent les écarts de concentrations par rapport à un système à l'équilibre thermodynamique. La cinétique du transfert de matière dépendra de la mobilité du constituant considéré c'est-à-dire des valeurs des résistances au transfert au sein de la phase 1 vers l'interface, au franchissement de l'interface et depuis l'interface vers le cœur de la phase 2.

Au cours du temps les écarts de concentration diminueront puisque l'on se rapprochera de l'équilibre thermodynamique et le flux de matière diminuera. Cette cinétique de transfert de matière doit être étudiée afin de dimensionner le dispositif de mise en contact des phases.

Référence : concentration de A

Figure 6 : Etude du transfert au voisinage de la courbe d'équilibre.

Le flux de matière sera d'autant plus important que les points considérés (E ou G) seront éloignés de la courbe d'équilibre.

Dans le cas du système représenté par les concentrations du point G (C1 et C2) on assiste à un transfert vers un état d'équilibre représenté par C1 et C2 . Le flux de matière transféré à travers l'interface est exprimé par :

$$OM = k_1 S (C_1 - C_1^*) = k_2 S (C_2^* - C_2) \quad (1)$$

avec S: surface de l'air d'échange interfacial [m²]

k₁ et k₂ : coefficients de transfert de matière relatif aux phases 1 et 2 [m/s]

Om : flux de matière transféré de la phase 1 dans la phase 2 [kg/s]

C₁ - C₁^{*} : écart de concentration par rapport à l'équilibre thermodynamique dans la phase 1 [kg/m³]

C₂^{*} - C₂ : écart de concentration par rapport à l'équilibre thermodynamique dans la phase 2 [kg/m³]

Les différences de concentration dans chaque phase (C₁ - C₁^{*}) et (C₂ - C₂^{*}) entre l'état initial et final représentent les écarts de concentrations par rapport à un système à

libre thermodynamique. La cinétique du transfert de matière dépendra de la mobilité du constituant considéré c'est-à-dire des valeurs des résistances au transfert au sein de la phase 1 vers l'interface, au franchissement de l'interface et depuis l'interface vers le coeur de la phase 2.

Au cours du temps les écarts de concentration diminuent puisque l'on se rapprochera de l'équilibre thermodynamique et le flux de matière diminue. Cette cinétique de transfert de matière doit être étudiée afin de dimensionner le dispositif de mise en contact des phases.

4 - ETUDE DU TRANSFERT DE MATIERE EN MILIEU BIPHASIQUE

4.1. L'adsorption

L'absorption gaz-liquide est une opération unitaire très utilisée dans l'industrie chimique. Il s'agit d'une opération de transfert d'un des constituants d'un mélange gazeux dans le liquide où il est alors à l'état dissous. Le composé absorbé porte le nom de « soluté » et le liquide celui de « solvant ». Le soluté s'absorbe physiquement à l'interface et le transfert au cœur du film liquide a lieu par diffusion moléculaire. Le soluté peut également s'absorber chimiquement avec un constituant de la phase liquide et le transfert au cœur du film liquide dépend dans ce cas de la cinétique de la réaction d'absorption chimique.

Nous nous limiterons à l'étude de l'absorption physique (figure 7) et nous considérerons un certain nombre d'hypothèses simplificatrices :

- Le régime stationnaire, c'est-à-dire que les compositions moyennes du gaz et du liquide varient peu dans les volumes et les espaces de temps considérés.
- Les solubilités du diluant dans le solvant et du solvant dans le diluant sont négligeables, seul le soluté est transféré d'une phase à l'autre.
- L'opération de transfert est isotherme.
- Les solutions sont suffisamment diluées pour les considérer comme idéales.

Une colonne d'absorption peut se présenter selon plusieurs configurations.

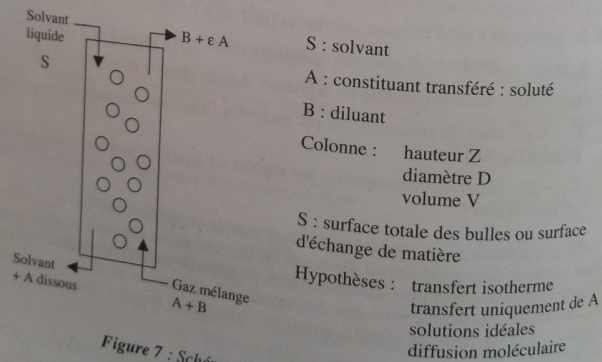


Figure 7 : Schéma de la colonne d'absorption.

On peut considérer par exemple qu'elle est constituée d'un tube cylindrique vertical de hauteur Z et de diamètre D, qui est rempli d'eau et à la base duquel on introduit le gaz. Lors du trajet des bulles sur la hauteur Z le transfert du soluté à l'interface gaz-

Chapitre 1

4- ETUDE DU TRANSFERT DE MATIÈRE EN MILIEU *BIPHASIQUE*

4.1. *L'adsorption*

L'absorption gaz-liquide est une opération unitaire très utilisée chimique. Il s'agit d'une opération de transfert d'un des constituants d'un mélange gazeux dans le liquide ou il est alors à l'état dissous. Le composé absorbé porte le nom de « soluté » et le liquide celui de « solvant ». Le soluté s'absorbe physiquement à l'interface, et le transfert au cœur du film liquide a lieu par diffusion moléculaire. Le soluté peut également s'absorber chimiquement avec un constituant de la phase liquide et le transfert au cœur du film liquide dépend dans ce cas de la cinétique de la réaction d'absorption chimique.

Nous nous limiterons à l'étude de l'absorption physique (figure 7) et nous considérerons un certain nombre d'hypothèses simplificatrices :

- Le régime stationnaire, c'est-à-dire que les compositions moyennes du gaz et du liquide varient peu dans les volumes et les espaces de temps considérés.
- Les solubilités du diluant dans le solvant et du solvant dans le diluant sont négligeables, seul le soluté est transféré d'une phase à l'autre.
- L'opération de transfert est isotherme.
- Les solutions sont suffisamment diluées pour les considérer comme idéales.

Une colonne d'absorption peut se présenter selon plusieurs configurations.

S: solvant

A: constituant transféré : soluté

B: diluant

Colonne : hauteur Z

diamètre D

volume V

S: surface totale des bulles ou surface d'échange de matière

Hypothèses : transfert isotherme

transfert uniquement de A

solutions idéales

diffusion moléculaire

Figure 7 : Schéma de la colonne d'absorption

On peut considérer par exemple qu'elle est consti vertical de hauteur Z et de diamètre D , qui est rempli d'eau et à la base duquel on introduit le gaz. Lors du trajet des bulles sur la hauteur Z le transfert du soluté à l'interface gaz

liquide s'établira selon l'importance de la surface d'échange qui dépend de la taille et de la concentration des bulles et selon leur temps de séjour dans la colonne.

4.2. Les profils de concentration du soluté à l'interface gaz-liquide : schéma de Nernst

Nous cherchons à caractériser les processus mis en jeu à l'interface lors du transfert de matière. On peut schématiquement distinguer trois étapes dans le processus de transfert du soluté ϕ_M entre deux phases :

- transfert du soluté depuis le cœur de la phase gazeuse vers l'interface
- franchissement de l'interface
- transfert du soluté depuis l'interface vers le cœur de la phase liquide

Dans ce type de transfert on est amené à considérer les pressions partielles exprimées en Pascal [Pa] pour le soluté dans le gaz, et les concentrations massiques du soluté [kg/m³] dans le cas de la phase liquide. Les profils de concentrations du soluté dans chaque phase peuvent être représentés par le schéma suivant de la figure 8.

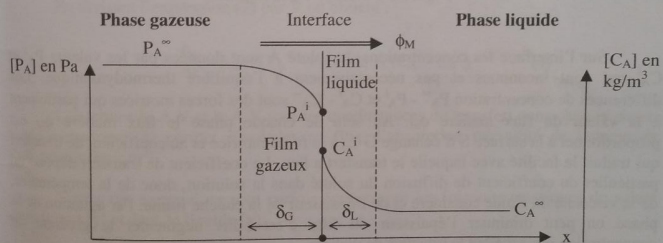


Figure 8 : Analyses des processus de transfert de matière au voisinage d'une interface liquide-gaz.

Chaque phase présente une concentration constante en constituant A au delà des distances δ_L et δ_G : P_A^∞ et C_A^∞ . Néanmoins le processus de transfert fait apparaître des gradients de concentration au voisinage de l'interface sur les épaisseurs δ_G et δ_L que l'on appelle des films ou des couches limites gazeuse et liquide.

4.3. Le transfert de matière gaz-liquide

Puisque l'on considère un flux de matière ϕ_M du gaz vers le liquide cela signifie que le point E (figure 9) représentatif des concentrations du soluté dans chaque phase ne se situe pas sur la courbe d'équilibre. Le processus de transfert de matière s'établit donc pour favoriser le retour à l'équilibre thermodynamique selon le sens E vers F.

liquide s'établira selon l'importance de la surface d'échange qui dépend de la taille et de la concentration des bulles et selon leur temps de séjour dans la colonne.

4.2. Les profils de concentration du soluté à l'interface gaz-liquide : schéma de Nernst

Nous cherchons à caractériser les processus mis en jeu à l'interface lors du transfert de matière. On peut schématiquement distinguer trois étapes dans le processus de transfert du soluté O_m entre deux phases :

- transfert du soluté depuis le coeur de la phase gazeuse vers l'interface
- franchissement de l'interface
- transfert du soluté depuis l'interface vers le coeur de la phase liquide

Dans ce type de transfert on est amené à considérer les pressions partielles exprimées en Pascal [Pa] pour le soluté dans le gaz, et les concentrations massiques du soluté [kg/m³] dans le cas de la phase liquide. Les profils de concentrations du soluté dans chaque phase peuvent être représentés par le schéma suivant de la figure 8.

Figure 8 : Analyses des processus de transfert de matière au voisinage d'une interface liquide-gaz.

Chaque phase présente une concentration constante en constituant A au-delà des distances OL et OG : P_a et C_a . Néanmoins le processus de transfert fait apparaître des gradients de concentration au voisinage de l'interface sur les épaisseurs d_g et d_l que l'on appelle des films ou des couches limites gazeuse et liquide.

4.3. Le transfert de matière gaz-liquide

puisque l'on considère un flux de matière O_m du gaz vers le liquide cela signifie que le point E (figure 9) représentatif des concentrations du soluté dans chaque phase ne se situe pas sur la courbe d'équilibre. Le processus de transfert de matière s'établit donc pour favoriser le retour à l'équilibre thermodynamique selon le sens E vers F.

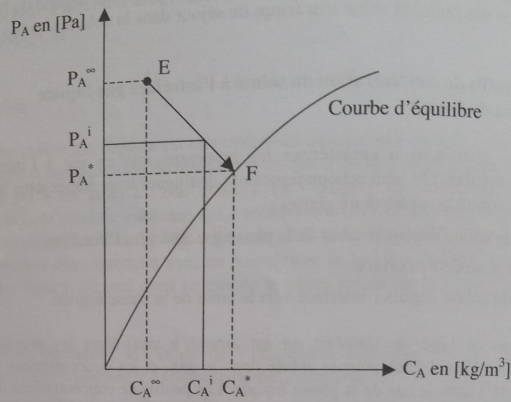


Figure 9 : Transfert gaz-liquide.

Sur l'interface les concentrations du soluté A sont données par les valeurs P_A^i et C_A^i qui sont inconnues et pas nécessairement à l'équilibre thermodynamique. Les différences de concentration $P_A^\infty - P_A^i$ et $C_A^i - C_A^\infty$ sont des forces motrices qui participent à la valeur du flux matière ϕ_M . Au sein de chaque phase le flux matière ϕ_M est proportionnel à la surface S d'échange G-L, à la force motrice et au coefficient de transfert qui traduit la facilité avec laquelle le transfert a lieu. Le coefficient de transfert dépend en particulier du coefficient de diffusion du soluté dans la solution, donc de la température, de la viscosité du fluide considéré et de l'épaisseur de la couche limite. Par agitation de la phase on peut diminuer l'épaisseur du film c'est-à-dire augmenter le gradient de concentration qui accélère le transfert de matière.

Le bilan massique (2) en régime permanent repose sur le fait que la diminution de la quantité de soluté dans la phase gazeuse se traduit par une augmentation de cette même quantité dans la phase liquide sans qu'il y ait accumulation dans les zones des couches limites. On peut alors écrire :

$$\phi_M = k_g \cdot S (P_A^\infty - P_A^i) = k_l \cdot S (C_A^i - C_A^\infty) \quad (2)$$

avec ϕ_M : flux matière [kg/s]

k_l : coefficient de transfert de matière dans le liquide [m/s]

k_g : coefficient de transfert de matière dans le gaz [kg/s.m².Pa]

P_A^∞ : pression partielle du gaz soluble A au sein du gaz [Pa]

P_A^i : pression partielle du gaz soluble A à l'interface [Pa]

C_A^∞ : concentration du gaz dissous A au sein du liquide [kg/m³]

Chapitre 1

Figure 9 : Transfert gaz-liquide.

Sur l'interface les concentrations du soluté A sont données par les valeurs $P_{A,i}$ et $C_{A,i}$ qui sont inconnues et pas nécessairement à l'équilibre thermodynamique. Les différences de concentration $P_A - P_{A,i}$ et $C_{A,i} - C_A$ sont des forces motrices qui participent à la valeur du flux matière O_m . Au sein de chaque phase le flux matière O_m proportionnel à la surface S d'échange G-L, à la force motrice et au coefficient qui traduit la facilité avec laquelle le transfert a lieu. Le coefficient de transit particulier du coefficient de diffusion du soluté dans la solution, donc de la con de la viscosité du fluide considéré et de l'épaisseur de la couche limite. Par agitation de la phase on peut diminuer l'épaisseur du film c'est-à-dire augmenter le gradient de la concentration qui accélère le transfert de matière.

Le bilan massique (2) en régime permanent repose sur le fait que la diminution de la quantité de soluté dans la phase gazeuse se traduit par une augmentation quantité dans la phase liquide sans qu'il y ait accumulation dans les zones des couches limites. On peut alors écrire :

$$O_m = k_g.S (P_A - P_{A,i}) = k_l.S (C_{A,i} - C_A) \quad (2)$$

avec O_m : flux matière [kg/s]

k_l : coefficient de transfert de matière dans le liquide [m/s]

k_g : coefficient de transfert de matière dans le gaz [kg/s.m².Pa)

P_A : pression partielle du gaz soluble A au sein du gaz [Pa]

$P_{A,i}$: pression partielle du gaz soluble A à l'interface [Pa]

C_A : concentration du gaz dissous A au sein du liquide [kg/m³]

C_A^i : concentration du gaz dissous A à l'interface [kg/m^3]

S : surface d'échange gaz-liquide [m^2]

L'expression (2) peut être divisée par la surface d'échange S pour faire apparaître la densité de flux matière N [$\text{kg/m}^2.\text{s}$]

$$N = \frac{\phi_M}{S} = k_g (P_A^\infty - P_A^i) = k_l (C_A^i - C_A^\infty) \quad (3)$$

4.4. Rôle de la surface d'échange S

La surface d'échange S dépend de la concentration et de la taille des bulles et du volume de l'absorbeur utilisé.

Pour tenir compte de tous ces paramètres, on définit la surface spécifique qui est le rapport $A = S/V$.
avec A [m^2] : rapport de l'air totale d'échange interfacial S [m^2] entre le gaz et le liquide, et le volume de l'absorbeur considéré V [m^3].

En divisant l'expression (2) par V on obtient :

$$\frac{\phi_M}{V} = k_g \cdot A (P_A^\infty - P_A^i) = k_l \cdot A (C_A^i - C_A^\infty) \quad (4)$$

Les termes $k_g \cdot A \cdot V$ et $k_l \cdot A \cdot V$ sont les conductances du transfert dans chaque phase. Cette expression (4) permet d'accéder au flux d'absorption par unité de volume de l'absorbeur [kg/s.m^3].

Toutes ces expressions sont parfois écrites avec les fractions massiques du soluté dans le gaz (y) et dans le liquide (x).

$$\text{On a alors} \quad \phi_M = k_g \cdot S (y^\infty - y^i) = k_l \cdot S (x^i - x^\infty) \quad (2')$$

$$\frac{\phi_M}{S} = k_g (y^\infty - y^i) = k_l (x^i - x^\infty) \quad (3')$$

$$\frac{\phi_M}{V} = k_g \cdot A (y^\infty - y^i) = k_l \cdot A (x^i - x^\infty) \quad (4')$$

Dans ce cas l'homogénéité des écritures du flux massique ϕ_M exprimé en [kg/s] conduit à des coefficients de transfert k_g et k_l homogènes à des densités de flux matière [kg/s.m^2]. Lorsque l'on utilise les fractions molaires ou les concentrations molaires on doit remplacer les masses exprimées en kilogrammes par des moles dans toutes les grandeurs et on aura alors un flux molaire [mol/s]. Toutes ces expressions sont, malgré tout, difficiles d'utilisation car les valeurs aux interfaces (P_A^i , C_A^i , x^i , y^i) ne sont pas accessibles.

$CA.i$: concentration du gaz dissous A à l'interface [kg/m³]

S: surface d'échange gaz-liquide [m²]

L'expression (2) peut être divisée par la surface d'échange S pour faire apparaître la densité de flux matière N [kg/m².s]

$$N = OM/S = k_g (P_A^R - P_A.i) = k_l (CA.i - CA)$$

(3)

4.4. Rôle de la surface d'échange S

La surface d'échange S dépend de la concentration et de la taille des bulles et du volume de l'absorbeur utilisé.

Pour tenir compte de tous ces paramètres, on définit la surface spécifique qui est le rapport $A = S/V$. avec A [m⁻¹] : rapport de l'air totale d'échange interfacial S [m²] entre le gaz et le liquide, et le volume de l'absorbeur considéré V [m³].

En divisant l'expression (2) par V on obtient :

$$OM/V = k_g.A (P_A - P_A.i) = k_l.A (CA.i - CA)$$

(4)

Les termes $k_g.A.V$ et $k_l.A.V$ sont les conductances du transfert dans chaque phase. Cette expression (4) permet d'accéder au flux d'absorption par unité de volume de l'absorbeur [kg/s.m³].

Toutes ces expressions sont parfois écrites avec les fractions massiques du soluté dans le gaz (y) et dans le liquide (x).

On a alors

$$OM = k_g.S (y_o - y_i) = k_l.S (x_i - x_o).$$

$$OM/S = k_g (y_o - y_i) = k_l (x_i - x)$$

$$OM/V = k_g.A (y_o - y_i) = k_l.A (x_i - x)$$

des coefficients [kg/s.m²]. Lorsque l'on remplace les masses

Dans ce cas l'homogénéité des écritures du flux massique om exprimé en [kg/s] conduit à des coefficients de transfert k_g et k_l homogènes à des densités de flux matière [kg/s.m²]. Lorsque l'on utilise les fractions molaires ou les concentrations molaires on doit

remplacer les masses exprimées en kilogrammes par des moles dans toutes les grandeurs et on aura alors un flux molaire [mol/s]. Toutes ces expressions sont, malgré tout, difficiles

d'utilisation car les valeurs aux interfaces ($P_A.i$, $CA.i$, x_i , y_i) ne sont pas accessibles.

4.5. Théorie des deux films : schéma de Lewis et Whitman

Afin de rendre possible l'analyse du processus d'échange de matière nous allons tout d'abord considérer que les deux phases en présence ont atteint l'équilibre thermodynamique à l'interface (figure 10). Cette condition est remplie lorsque l'agitation est importante et la mise en contact des phases est prolongée. Cette hypothèse permet de simplifier le problème puisque dans ce cas la résistance au transfert interfacial s'annule. L'étude se limite alors au processus de transfert au sein de chaque phase. Les expressions doivent donc être modifiées en substituant P_A^i par P_A^{i*} et C_A^i par C_A^{i*} :

$$\phi_M = k_G \cdot S (P_A^\infty - P_A^{i*}) = k_L \cdot S (C_A^{i*} - C_A^\infty) \quad (5)$$

avec P_A^{i*} : pression partielle du gaz soluble A à l'interface en équilibre thermodynamique avec le liquide [Pa]

C_A^{i*} : concentration du gaz dissous A à l'interface en équilibre thermodynamique avec le gaz [kg/m³]

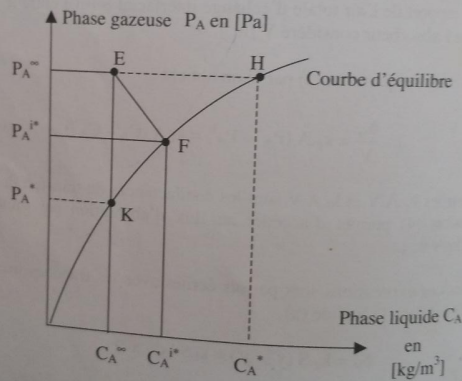


Figure 10 : Transfert gaz-liquide avec l'équilibre thermodynamique à l'interface.

Bien que les teneurs en soluté A à l'interface soient à l'équilibre thermodynamique, elles ne sont pas accessibles pour autant par l'expérience. Il est donc nécessaire d'adopter des grandeurs qui sont accessibles facilement par l'expérience, on considère l'expression suivante :

$$\phi_M = K_G \cdot S (P_A^\infty - P_A^*) = K_L \cdot S (C_A^* - C_A^\infty) \quad (6)$$

avec P_A^* : pression partielle du soluté A dans la phase gazeuse qui serait à l'équilibre thermodynamique avec le liquide de concentration C_A^∞

C_A^* : concentration du soluté A dans la phase liquide qui serait à l'équilibre thermodynamique avec le gaz ayant une pression partielle P_A^∞

45. Théorie des deux films : schéma de Lewis et Whitman

Afin de rendre possible l'analyse du processus d'échange de matière, nous allons tout d'abord considérer que les deux phases en présence ont atteint l'équilibre thermodynamique à l'interface (figure 10). Cette condition est remplie lorsque l'agitation est importante et la mise en contact des phases est prolongée. Cela simplifie le problème puisque dans ce cas la résistance à l'étude se limite alors au processus de transfert au sein de chaque phase. Les expressions doivent donc être modifiées en substituant $P_{A,i}$ par $P_{A,i}^*$ et $C_{A,i}$ par $C_{A,i}^*$.

$$O_m = k_g.S (P_A - P_{A,i}) = k_l.S (C_{A,i}^* - C_A)$$

avec $P_{A,i}^*$: pression partielle du gaz soluble A à l'interface en équilibre thermodynamique avec le liquide [Pa]

$C_{A,i}^*$: concentration du gaz dissous A à l'interface en équilibre thermodynamique avec le gaz [kg/m³]

Figure 10 : Transfert gaz-liquide avec l'équilibre thermodynamique

Bien que les teneurs en soluté A à l'interface soient à l'équilibre thermodynamique elles ne sont pas accessibles pour autant par l'expérience. Il est donc nécessaire d'adopter des grandeurs qui sont accessibles facilement par l'expérience, on considère l'expression suivante :

$$O_m = K_g.S (P_A - P_A^*) = K_L.S (C_A^* - C_A)$$

avec P_A^* : pression partielle du soluté A dans la phase gazeuse qui serait à l'équilibre thermodynamique avec le liquide de concentration C_A

C_A^* : concentration du soluté A dans la phase liquide qui serait à l'équilibre thermodynamique avec le gaz ayant une pression *partielle* P_A

On remarque donc que l'on s'affranchit alors des concentrations à l'interface et que l'on raisonne donc sur le transfert global à partir des concentrations au sein des phases (C_A^∞ et P_A^∞) mesurables expérimentalement, et, par lecture sur la courbe d'équilibre pour C_A^* et P_A^* . Les écarts ($P_A^\infty - P_A^*$) et ($C_A^* - C_A^\infty$) sont donc accessibles (figure 10).

Dans l'expression (5) les écarts de pression et de concentration considérés ont augmenté par rapport à ceux de l'expression (4). Le flux de matière étudié ϕ_M et la surface d'échange S restant inchangés, la valeur des coefficients d'échange globaux K_G et K_L sont donc plus faibles que ceux considérés précédemment k_g et k_l .

4.6. Relations entre K_G , K_L , k_g et k_l

4.6.1. Introduction

Rappelons tout d'abord que les trois points de la courbe (K, F et H) représentent des phases à l'équilibre thermodynamique. Si les solutions liquides et gazeuses sont idéales dans une large gamme de concentration de A, ou, si ce n'est pas le cas, les solutions sont suffisamment diluées pour les considérer comme idéales, la courbe d'équilibre est proche d'une droite passant par l'origine. La pente locale de la courbe d'équilibre est

$$m = \frac{P_A^{i*} - P_A^*}{C_A^{i*} - C_A^\infty} \quad (7)$$

et on a donc pour les trois points alignés considérés

$$P_A^{i*} = m C_A^{i*}$$

$$P_A^\infty = m C_A^*$$

$$P_A^* = m C_A^\infty$$

Avec m : pente de la droite KF [Pa.m³/kg]

4.6.2. Coefficient d'échange global pour le gaz : K_G

L'additivité des pressions partielles nous permet d'écrire pour le gaz

$$P_A^\infty - P_A^* = (P_A^\infty - P_A^{i*}) + (P_A^{i*} - P_A^*) \quad (8)$$

A partir de la pente (7) on peut écrire :

$$P_A^\infty - P_A^* = (P_A^\infty - P_A^{i*}) + m (C_A^{i*} - C_A^\infty)$$

Les expressions précédentes nous permettent de remplacer chaque écart pour obtenir :

$$\frac{N}{K_G} = \frac{N}{k_g} + m \frac{N}{k_l} \quad \text{avec} \quad N = \frac{\phi_M}{S}$$

On remarque donc que l'on s'affranchit alors des concentrations à l'interface et que l'on raisonne donc sur le transfert global à partir des concentrations au sein des phases (CA et PA) mesurables expérimentalement, et, par lecture sur la courbe d'équilibre pour CA* et PA*. Les écarts (PA-PA*) et (CA* - CA) sont donc accessibles (figure 10).

Dans l'expression (5) les écarts de pression et de concentration considérés ont augmenté par rapport à ceux de l'expression (4). Le flux de matière étudié O_m et la surface d'échange S restant inchangés, la valeur des coefficients d'échange globaux KG et KI sont donc plus faibles que ceux considérés précédemment k_g et k_l .

4.6. Relations entre KG, KI, k_g , et k_l

4.6.1. Introduction

Rappelons tout d'abord que les trois points de la courbe (K, F et H) représentent des phases à l'équilibre thermodynamique. Si les solutions liquides et gazeuses sont idéales dans une large gamme de concentration de A, ou, si ce n'est pas le cas, les solutions sont suffisamment diluées pour les considérer comme idéales, la courbe d'équilibre est proche d'une droite passant par l'origine. La pente locale de la courbe d'équilibre est

$$m = \frac{PA.i^* - PA^*}{CA.i^* - CA} \quad (7)$$

et on a donc pour les trois points alignés considérés

$$PA.i^* = m CA.i^*$$

$$PA = m CA^*$$

$$PA^* = m CA$$

Avec m: pente de la droite KF [Pa.m³/kg]

4.6.2. Coefficient d'échange global pour le gaz : KG

L'additivité des pressions partielles nous permet d'écrire pour le gaz

$$PA - PA^* = (PA - PA.i^*) + (PA.i^* - PA^*) \quad (8)$$

A partir de la pente (7) on peut écrire :

$$PA - PA^* = (PA - PA.i^*) + m (CA.i^* - CA)$$

Les expressions précédentes nous permettent de remplacer chaque écart pour obtenir :

$$N/KG = N/kg + m \cdot N/k_l \quad \text{avec } N = O_m/S$$

On obtient donc l'expression du coefficient global dans le gaz :

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_g} + m \cdot \frac{1}{k_l} \quad (9)$$

4.6.3. Coefficient d'échange global pour le liquide : K_L

L'additivité des concentrations nous permet d'écrire pour le liquide :

$$C_A^* - C_A^\infty = (C_A^* - C_A^{i*}) + (C_A^{i*} - C_A^\infty)$$

Si les trois points K, F et H sont considérés sur la même droite on a également

$$m = \frac{P_A^* - P_A^{i*}}{C_A^* - C_A^{i*}} \text{ et on peut écrire :}$$

$$C_A^* - C_A^\infty = \frac{1}{m} (P_A^* - P_A^{i*}) + (C_A^{i*} - C_A^\infty)$$

Les expressions précédentes nous permettent de remplacer chaque écart pour obtenir :

$$\frac{N}{K_L} = \frac{1}{m} \cdot \frac{N}{k_g} + \frac{N}{k_l}$$

On obtient donc l'expression du coefficient global dans le liquide :

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_l} + \frac{1}{m} \cdot \frac{1}{k_g} \quad (10)$$

4.6.4. Conclusion

Les relations (9) et (10) expriment que les résistances au transfert $\left(\frac{1}{SK_L} \text{ et } \frac{1}{SK_G} \right)$ sont égales à la somme des résistances des films liquide et gazeux. Ces expressions permettent de discerner l'influence de la solubilité du gaz à absorber sur les valeurs des coefficients de transfert.

Le coefficient « m » traduit la proportionnalité directe entre les pressions partielles du soluté gazeux A et la solubilité de celui-ci dans la phase liquide.

- Une grande valeur de m traduit la forte solubilité du soluté dans le liquide : la résistance au transfert est alors localisée du côté gazeux de l'interface.
- Une faible valeur de m traduit la forte solubilité du soluté dans le gaz, la résistance au transfert est alors localisée du côté liquide de l'interface.

On obtient donc l'expression du coefficient global dans le gaz:

$$1/K_G = 1/k_g + m \cdot 1/k_l \quad (9)$$

4.6.3. Coefficient d'échange global pour le liquide : K_L

L'additivité des concentrations nous permet d'écrire pour le liquide:

$$C_A^* - C_A = (C_A^* - C_{A,i}) + (C_{A,i} - C_A)$$

Si les trois points K, F et H sont considérés sur la même droite on a également

$m = (C_A^* - C_A) / (C_{A,i} - C_A)$ et on peut écrire:

$$C_A^* - C_A = 1/m (C_{A,i} - C_A) + (C_A^* - C_{A,i})$$

Les expressions précédentes nous permettent de remplacer chaque écart pour obtenir :

$$1/K_L = 1/m \cdot 1/k_g + 1/k_l$$

On obtient donc l'expression du coefficient global dans le liquide :

$$1/K_L = 1/k_l + 1/m \cdot 1/k_g \quad (10)$$

4.6.4. Conclusion

Les relations (9) et (10) expriment que les résistances au transfert ($1/K_L$ et $1/K_G$)

sont égales à la somme des résistances des films liquide et gazeux. Ces expressions permettent de discerner l'influence de la solubilité du gaz à 20 coefficients de transfert.

Le coefficient «m» traduit la proportionnalité directe du soluté gazeux A et la solubilité de celui-ci dans la phase liquide.

- Une grande valeur de m traduit la forte solubilité du soluté dans le liquide; la résistance au transfert est alors localisée du côté gazeux de l'interface.
- Une faible valeur de m traduit la faible solubilité du soluté dans le gaz, la résistance au transfert est alors localisée du côté liquide de l'interface.

4.7. Modèle d'absorption en milieu turbulent

La théorie de WHITMAN qui repose sur l'équilibre thermodynamique et le régime stationnaire établis, suppose que les résistances au transfert sont localisées dans les deux films d'épaisseur δ_G et δ_L de part et d'autre de l'interface conduit à l'expression suivante :

$$N = \frac{\phi_M}{S} = \frac{D_{AG}}{\delta_G \cdot R \cdot T_G \cdot \rho_G} (P_A^\infty - P_A^{i*}) = \frac{D_{AL}}{\delta_L} (C_A^{i*} - C_A^\infty) \quad (11)$$

avec N : densité de flux matière [kg/s.m^2]

ϕ_M : flux matière [kg/s]

S : surface d'échange [m^2]

P_A^∞ : pression partielle du constituant A au sein de la phase gazeuse [Pa]

P_A^{i*} : pression partielle du constituant A dans le gaz à l'interface en équilibre thermodynamique avec le liquide [Pa]

C_A^{i*} : concentration du soluté A dans le liquide à l'interface en équilibre thermodynamique avec le gaz [kg/m^3]

C_A^∞ : concentration du soluté A au sein de la phase liquide [kg/m^3]

D_{AG} , D_{AL} : coefficients de diffusion du soluté A respectivement dans le gaz et le liquide [m^2/s]

δ_G et δ_L : épaisseurs des films respectivement dans le gaz et le liquide [m]

R : constante des gaz parfaits [Pa/K]

T_G : température du gaz [K]

ρ_G : masse volumique du gaz [kg/m^3]

On a la relation $k_l = \frac{D_{AL}}{\delta_L}$ [m/s]

Dans ce modèle les propriétés hydrodynamiques du système sont prises en compte par l'intermédiaire des épaisseurs des deux films δ_G et δ_L qui dépendent de la géométrie du dispositif des propriétés physicochimiques des solutions en présence (λ , ρ , C_p , μ ...) et de l'importance de l'agitation des deux phases.

L'étude détaillée du processus de transfert de matière dans le liquide permet d'accéder à l'épaisseur de la couche limite au moyen des nombres sans dimension. Pour rendre compte du transfert de matière on définit le nombre de Sherwood (Sh) qui dépend de l'écoulement (Re) et du critère de Schmidt (Sc) : $Sh = f(Re, Sc)$ accessible par des corrélations.

$$Sh = \frac{k_l L_{ReF}}{C \cdot D_{AL}} = k_l' \cdot \frac{L_{ReF}}{D_{AL}}$$

4.7. Modèle d'absorption en milieu turbulent

La théorie de WHITMAN qui repose sur l'équilibre thermodynamique et le régime stationnaire établis, suppose que les résistances au transfert sont localisées dans les deux films d'épaisseur OG et OL de part et d'autre de l'interface conduit à l'expression suivante :

avec N : densité de flux matière [kg/s.m²]

OM : flux matière [kg/s]

S: surface d'échange [m²]

PA : pression partielle du constituant A au sein de la phase gazeuse [Pa]

PA.i*: pression partielle du constituant A dans le gaz à l'interface en équilibre thermodynamique avec le liquide [Pa]

CA.i*: concentration du soluté A dans le liquide à l'interface en équilibre thermodynamique avec le gaz [kg/m³]

CA: concentration du soluté A au sein de la phase liquide [kg/m³]

DAG, DAL: coefficients de diffusion du soluté A respectivement dans le gaz et le liquide [m²/s]
og et &L : épaisseurs des films respectivement dans le gaz et le liquide [m]

R: constante des gaz parfaits [Pa/K]

TG: température du gaz [K]

PG: masse volumique du gaz [kg/m³]

On a la relation $k_i = DAL/OL$ [m/s]

OL

Dans ce modèle les propriétés hydrodynamiques du système sont prises en compte par l'intermédiaire des épaisseurs des deux films oG et OL qui dépendent de la géométrie du dispositif des propriétés physicochimiques des solutions en présence (a , p , C_p , $u...$) et de l'importance de l'agitation des deux phases.

L'étude détaillée du processus de transfert de matière dans le liquide permet d'accéder à l'épaisseur de la couche limite au moyen des nombres sans dimension. Pour rendre compte du transfert de matière on définit le nombre de Sherwood (Sh) qui dépend de l'écoulement (Re) et du critère de Schmidt (Sc): $Sh = f(Re, Sc)$ accessible par des corrélations.

$Sh + k_l.LReF/C.DAL = k_l.LReF/DAL$

$$Sc = \frac{\eta}{D_{AL}}$$

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot L_{ReF}}{\mu}$$

k_l : coefficient d'échange de matière [kg/s.m^2]

$k'_l = \frac{k_l}{C}$: coefficient de transfert de matière [m/s]

C : concentration globale [kg/m^3]

η : viscosité cinématique [m^2/s]

D_{AL} : coefficient de diffusion de A dans le liquide [m^2/s]

μ : viscosité dynamique [kg/m.s]

v : vitesse d'écoulement [m/s]

ρ : masse volumique du fluide [kg/m^3]

Si pour le liquide la longueur caractéristique L_{ReF} est l'épaisseur de la couche limite δ_L on obtient :

$$N = \frac{k'_l}{Sh} (C_A^{i*} - C_A^\infty)$$

avec

$$C_A^{i*} - C_A^\infty = \frac{K_L}{k_l} (C_A^* - C_A^\infty)$$

alors

$$N = \frac{K_L}{CSh} (C_A^* - C_A^\infty)$$

Cette relation permet de prendre en considération l'agitation et les propriétés du mélange liquide pour calculer la densité de flux matière à partir des grandeurs accessibles.

5 - CONCLUSION

L'ensemble de ces éléments théoriques peut être utilisé pour conduire le procédé de séparation. Retenons que pour augmenter le transfert de matière entre deux phases on peut agir :

- En augmentant la surface d'échange entre les deux phases. Pour un volume de gaz donné au sein d'un liquide, la surface d'échange augmentera ($S' > S$) avec le nombre de bulles c'est-à-dire lorsque leur taille diminuera. Dans le cas d'une extraction liquide-liquide il en sera de même pour les gouttes de liquide d'une phase dispersée dans l'autre. Les dispositifs utilisés permettront de favoriser ce phénomène.

k_i : coefficient d'échange de matière [kg/s.m²)

$k'l = kl/C$: coefficient de transfert de matière [m/s]

C: concentration globale [kg/m³]

ν : viscosité cinématique [m²/s]

D_{al} : coefficient de diffusion de A dans le liquide [m²/s]

μ : viscosité dynamique [kg/m.s]

v: vitesse d'écoulement [m/s]

ρ : masse volumique du fluide [kg/m³]

Si pour le liquide la longueur caractéristique L_{ReF} est l'épaisseur de la couche limite SL on obtient :

$$N = k'l / Sh(CA.i^* - CA)$$

$$\text{avec } CA.i^* - CA = KL / kl(CA^* - CA)$$

$$\text{alors } N = KL / CSh(CA^* - CA)$$

Cette relation permet de prendre en considération l'agitation mélange liquide pour calculer la densité de flux matière à partir des grandeurs accessibles.

5 - CONCLUSION

L'ensemble de ces éléments théoriques peut être utilisé pour conduire le procédé de séparation. Retenons que pour augmenter le transfert de matière entre deux phases on peut agir :

- En augmentant la surface d'échange entre les deux phases. pour un volume de gaz donné au sein d'un liquide, la surface d'échange augmentera (S'^S) avec le nombre de bulles c'est-à-dire lorsque leur taille diminuera. Dans le cas d'une extraction de liquide, il en sera de même pour les gouttes de liquide d'une phase dispersée dans l'autre.

Les dispositifs utilisés permettront de favoriser ce phénomène.

On peut démontrer qu'en divisant une sphère de volume $V = 1/6 \pi D^3$, de surface $S = \pi D^2$ et de diamètre D en « n » sphères de volume unitaire $v = \frac{V}{n} = 1/6 \pi d^3$, de surface unitaire $s = \frac{S}{n} = \pi d^2$ et de diamètre unitaire d , on a les relations :

$$D^3 = nd^3 \quad \text{et} \quad S' = \frac{nd^2}{D^2} \cdot S \quad \text{soit} \quad ns = S' = \sqrt[3]{n} \cdot S$$

Ainsi pour	$n = 2$	$S' = 1,26 S$
	$n = 5$	$S' = 1,71 S$
	$n = 10$	$S' = 2,15 S$

Ainsi la surface d'échange est multipliée par 2,15 lorsque d'une grosse bulle on en obtient 10.

- En augmentant les gradients de concentration à l'interface. Ceci peut être obtenu en assurant une agitation des deux phases afin de diminuer les épaisseurs des couches limites δ_G et δ_L .
- En exploitant les valeurs des conductivités dans chaque phase généralement en augmentant la température de l'échange puisque les propriétés physicochimiques des fluides (μ , D , ρ , C_p , k) varient avec la température.
- En agissant sur l'écoulement global de chaque phase à co-courant ou contre-courant.

On peut démontrer qu'en divisant une sphère de volume $V = \pi/6 \cdot D^3$, de surface $S = \pi D^2$ et de diamètre D en «n» sphères de volume unitaire $v = V/n = \pi/6 \cdot d^3$, de surface unitaire $s = S'/n = \pi d^2$ et de diamètre unitaire d , on a les relations :

$$D^3 = nd^3 \text{ et } S' = nd^2/D^2 \cdot S \text{ soit } ns = S' = \pi^3/n \cdot S$$

Ainsi pour

$$n=2$$

$$n=5$$

$$n= 10$$

$$S' = 1,26 S$$

$$S' = 1,71 S$$

$$S' = 2,15 S$$

Ainsi la surface d'échange est multipliée par 2,15 lorsque d'une grosse bulle on en obtient 10.

- En augmentant les gradients de concentration à l'interface. Ceci peut être obtenu en assurant une agitation des deux phases afin de diminuer les épaisseurs des couches limites Og et OL
- En exploitant les valeurs des conductivités dans chaque phase généralement en augmentant la température de l'échange puisque les propriétés physicochimiques des fluides (u , D , p , C_p , k) varient avec la température.
- En agissant sur l'écoulement global de chaque phase à co-courant ou contre courant.