

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

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

1^{ère} partie

Procédés de Séparation Conventionnels

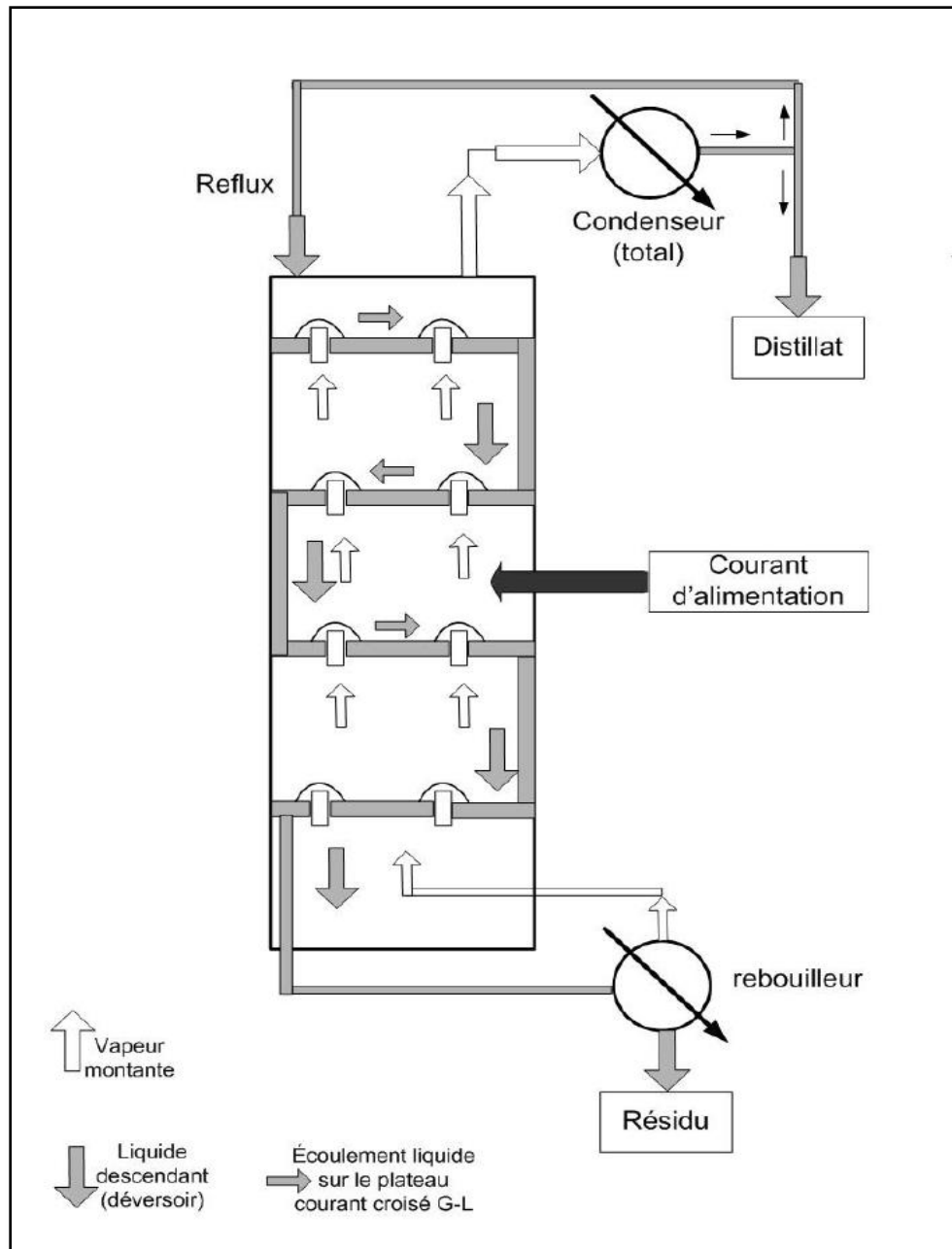
BENHAMOU Abdellah

Distillation

La distillation est une technique de séparation des constituants d'un mélange liquide. Cette méthode de séparation repose simplement sur le fait, qu'en général, la vapeur en équilibre avec un liquide qui lui a donné naissance, est plus riche en composé le plus volatil. Il sera d'autant plus facile de séparer les composés d'un mélange que leurs volatilités sont différentes.

La distillation est une opération très ancienne dont la première application la plus connue est la fabrication d'alcool à l'aide d'alambic. De nos jours, la distillation est encore la technique de séparation la plus largement utilisée bien qu'elle soit très énergivore: il est important de se rappeler que l'obtention d'une phase vapeur nécessite l'apport d'énergie afin d'obtenir l'ébullition du liquide. Aux USA, en 1989, 40 % de la consommation énergétique de l'ensemble des industries chimiques et pétrochimiques est consacré à la distillation. Toutes améliorations technologiques, visant à réduire la consommation énergétique des opérations de distillation, sont donc fortement recommandées.

Dans une colonne à distiller (figure ci-dessous), une vapeur ascendante est mise en contact avec un liquide descendant. La colonne est munie de plateaux (ou de garnissages) favorisant le transfert simultané de matière et de chaleur entre ces deux phases. La fonction de chaque plateau de la colonne est d'amener à l'équilibre les courants liquide et vapeur qui en sortent (dans la pratique, on arrive rarement à obtenir un tel équilibre mais on s'en approche). Une colonne à distiller permet ainsi l'obtention d'une succession d'états d'équilibre liquide-vapeur. En tête de colonne, la vapeur sera plus riche en produits les plus volatils alors qu'en pied, le liquide sera plus riche en produits les moins volatils. Le contre-courant gaz-liquide est obtenu grâce à l'utilisation d'un rebouilleur en pied de colonne et d'un condenseur en tête.



Extraction Liquide-Liquide

L'extraction liquide-liquide est un procédé de séparation qui met à profit les différences de solubilité d'un composé entre deux phases liquides. En distillation, on se rappelle que l'apport d'énergie permet la formation des 2 phases liquide et vapeur, et le procédé de distillation met à profit le fait que la vapeur a tendance à s'enrichir en produit le plus volatil. D'une façon analogue, en extraction, pour séparer un produit cible (**le soluté**) **d'une phase liquide donnée (le diluant)**, on rajoute au système un solvant conduisant alors à la formation d'une deuxième phase liquide dans laquelle le produit cible à séparer est préférentiellement soluble par rapport aux autres constituants du mélange liquide initial à traiter. La phase liquide riche en solvant est appelée **l'extrait** et l'autre phase liquide, riche en diluant, est appelée **le raffinat**.

L'extraction est un procédé utilisé dans de nombreuses industries.

Pétrochimie:

- pour la séparation entre les composés aromatiques (comme les benzène, toluène, xylènes: les BTX) et les aliphatiques. Procédé Arosolvan avec comme solvant la N-méthyl-pyrrolidone NMP. Procédé Udex avec comme solvant le diéthylène glycol (DEG) ou le triéthylène glycol (TEG). Procédé utilisant le solvant Tétra mis au point par Union Carbide.

- extraction du caprolactame (monomère du nylon 6)

- extraction de l'acide acétique des mélanges aqueux

Industries pharmaceutiques:

- extraction de la pénicilline et d'autres antibiotiques

- extraction des vitamines A, B12 et C.

Industries alimentaires:

- extraction des lipides, de la caféine, des arômes.

Hydrométallurgie:

- extraction des métaux: cuivre, molybdène, vanadium, tungstène, chrome, uranium.

Principaux avantages d'un procédé d'extraction:

- permet de travailler à basse température (séparation de produit thermosensible)
- permet la séparation de produits ayant des volatilités très proches (cas des isomères)
- les équipements peuvent être compacts et très performants
- les expérimentations au laboratoire sont faciles.
- demande moins d'énergie que la distillation dans le cas de la récupération de produits lourds (à point d'ébullition élevé).

Inconvénients:

- procédé plus récent que la distillation et la littérature est moins abondante
- l'information est détenue (et retenue !) par les fabricants

Un exemple simple d'extracteur, est une colonne dans laquelle sont mis en contact le mélange à traiter, diluant + soluté (1) avec le solvant (2). Sur la figure 2, on suppose que le solvant constitue la phase lourde (descendante) et se trouve sous forme continue. Le diluant constitue la phase légère (montante) et se trouve sous forme dispersée (les gouttes). Il est intéressant de souligner l'analogie entre ce dispositif et la colonne à distiller (qui, on se le rappelle, permettait le contre-courant entre un liquide descendant et une vapeur montante). Dans l'extracteur, au fur et à mesure de leurs ascensions, les gouttes vont s'appauvrir en soluté et inversement le solvant en descendant va s'enrichir en soluté. L'extracteur permet le transfert du soluté de la phase raffinat (3) vers la phase extraite (4). Dans les extrémités de la colonne, il y a des zones permettant la séparation des deux phases liquides.

L'ajout d'un solvant pour extraire le soluté du diluant conduit cependant à l'obtention d'un nouveau mélange (soluté+solvant) qu'il faut être capable de séparer afin de recycler le solvant.

Très souvent, on utilise alors la distillation et le procédé complet de séparation peut être schématisé comme dans la figure 3. Il faut mentionner que cette étape de distillation se fait dans des conditions très différentes (débit et domaine de températures) de celles qu'on aurait rencontrées pour distiller le mélange initial (diluant+soluté).

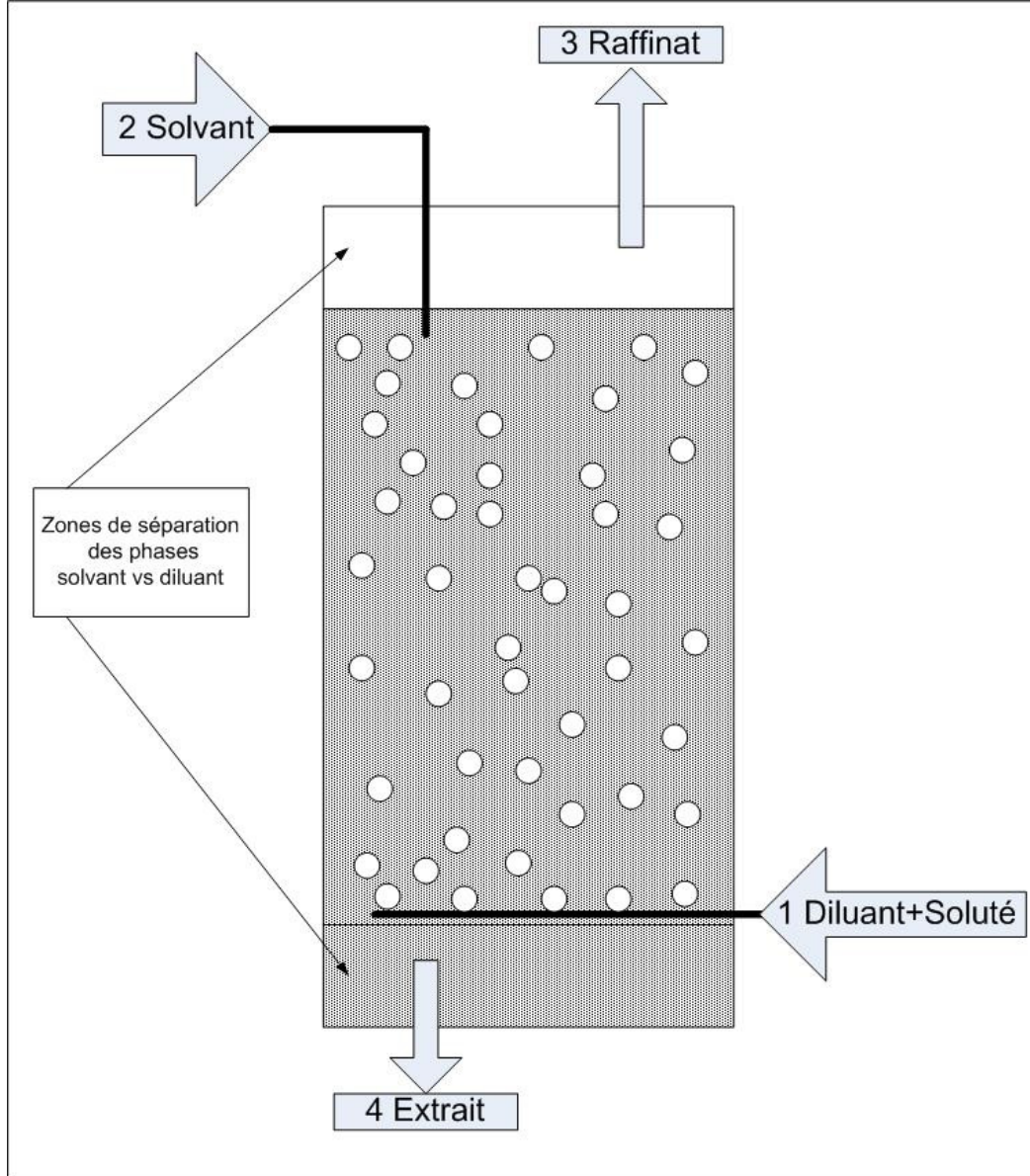


Figure 2.

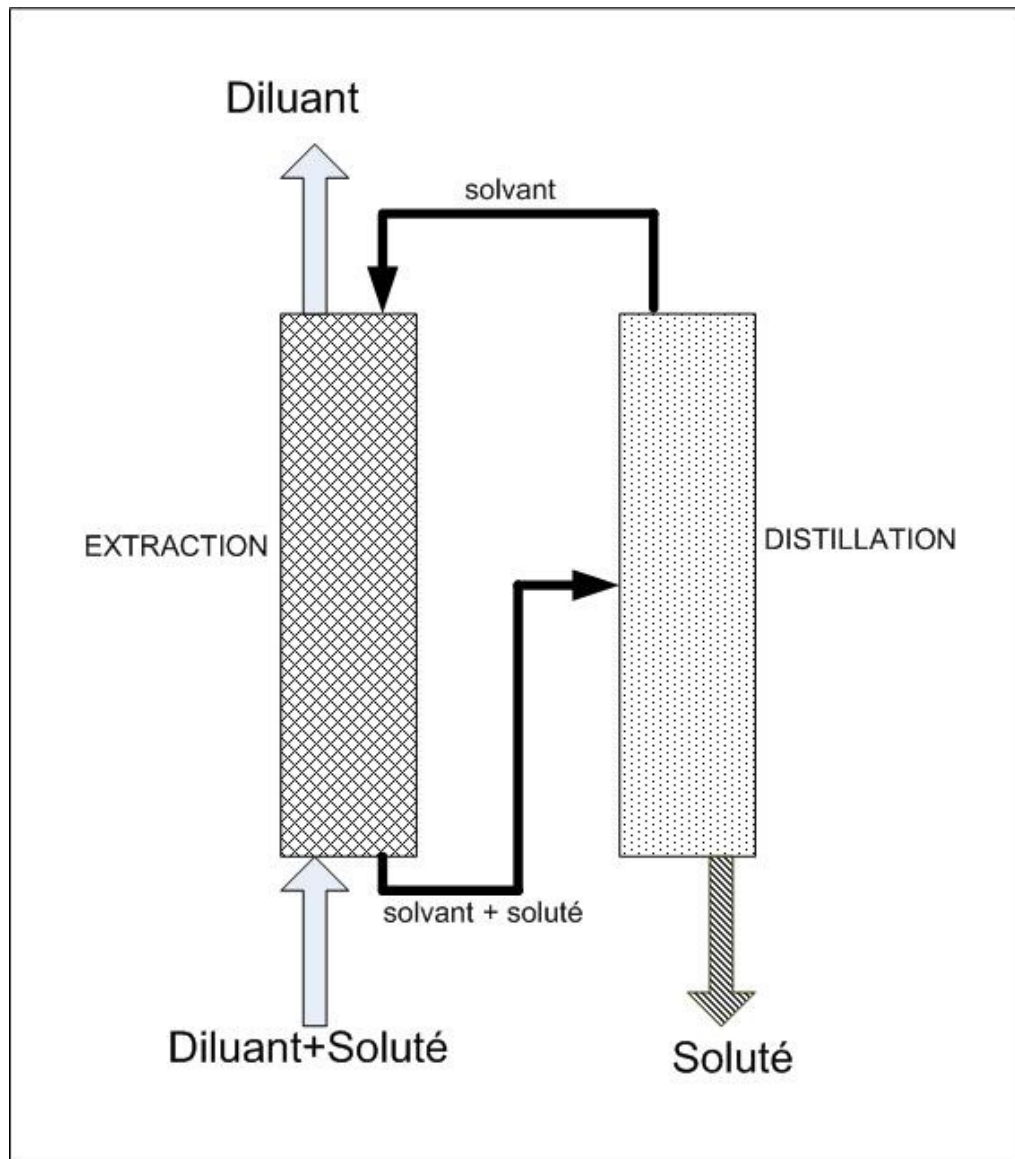


Figure 3.

Le Séchage

Le séchage (appelé parfois : « séchage thermique ») est défini comme étant l'opération d'**élimination d'eau d'un produit par évaporation de cette eau.**

Cette définition nous amène à citer les autres opérations de déshydratation :

— la concentration d'une solution par **évaporation répond à la même définition** que celle du séchage donnée ci-dessus. Les équipements utilisés étant très différents, il convient donc de préciser que l'évaporation aboutit à un liquide concentré, alors que le séchage conduit à un solide, même lorsque l'on part d'un liquide ;

— **l'égouttage et l'essorage, d'une salade par exemple, sont des** opérations de déshydratation mécanique par la pesanteur ou la force centrifuge ;

— moins anecdotique, le **pressage (de fruits, de canne à sucre, de pâte à papier, de pulpes, de boues, etc.)** est aussi un moyen mécanique de déshydratation, sachant cependant que les solutés sont extraits en même temps que l'eau ;

— **l'osmose inverse et l'ultrafiltration utilisent aussi la pression**, cette fois associée à une membrane semi-perméable, pour déshydrater une solution. Là aussi, une partie des solutés est extraite de la solution ;

Modes de séchage

Deux mécanismes peuvent être mis en œuvre pour évaporer l'eau d'un produit : l'ébullition ou l'entraînement.

L'idée la plus simple consiste à porter le produit à la température d'ébullition de l'eau, qui alors se vaporise. Mais pour obtenir une élimination poussée de l'eau sans altération excessive de la qualité des produits, on préfère bien souvent opérer à température plus basse en utilisant l'air comme gaz d'entraînement.

Quel que soit le mode de séchage, c'est la pression de vapeur d'eau dans le produit qui détermine les échanges entre l'air et le produit.

Séchage par entraînement

Lorsqu'un produit humide est placé dans un courant de gaz (air le plus souvent) suffisamment chaud et sec, il s'établit un écart de température et de pression partielle tel que :

— le gaz apporte au produit une partie au moins de l'énergie nécessaire à la vaporisation ;

— l'eau est évaporée sans ébullition sous l'effet du gradient de pression partielle d'eau. La vapeur d'eau est transférée par conduction et convection du produit dans le milieu ambiant et est ensuite entraînée par le gaz.

Le produit se met spontanément à une température telle que les transferts de chaleur permettent l'évaporation d'un débit d'eau égal à celui capable de traverser la couche limite (compte tenu de ce qu'une petite partie de la chaleur est utilisée à échauffer le produit).

Il est important de souligner que la température de surface du produit reste toujours inférieure ou égale à celle de l'air et donc nettement inférieure à la température d'ébullition de l'eau.

Dans le cas où toute l'énergie est apportée au produit par convection à partir de l'air chaud et où il n'y a pas de perte de chaleur, le **séchage est dit « isenthalpique »** : l'énergie nécessaire à la vaporisation est exactement celle apportée par l'air chaud. La température à laquelle se met le produit ne dépend que des caractéristiques de l'air et de l'activité de l'eau (a_w) de la surface du produit.

Séchage par ébullition

L'ébullition a lieu lorsque la température du produit est élevée (par conduction sur une surface chaude, par rayonnement, par de la vapeur d'eau surchauffée, par immersion dans de l'huile chaude) à une valeur telle que la pression de vapeur d'eau de ce produit est égale à la pression totale ambiante

$$: p = p_t$$

Il découle de cette définition que :

— la température d'ébullition dépend de la pression totale (elle est plus basse sous vide qu'à pression atmosphérique) et de l'activité de l'eau du produit (elle augmente lorsque a_w diminue), selon la formule : $p = a_w p_{\theta}' = p_t$

p_{θ}' étant la pression de vapeur saturante de l'eau pure à la température θ . Par

exemple : $a_w = 1$ à $p_t = 0,5 \text{ bar}$; $\theta_{éb} = 81 \text{ }^\circ\text{C}$ et $a_w = 0,3$ à

$p_t = 1 \text{ bar}$; $\theta_{éb} = 137 \text{ }^\circ\text{C}$;

- le gaz en contact avec la surface du produit est de la vapeur d'eau pure ; cette propriété permet de sécher des produits oxydables en l'absence d'oxygène de l'air ou d'éliminer un solvant volatil, combustible en présence d'air, par ébullition dans une enceinte fermée.

Quels secteurs sont concernés par le séchage ?

Si le séchage consomme autant d'énergie c'est qu'il intervient dans de nombreuses industries. Les produits concernés nous touchent souvent de près dans la vie de tous les jours. Le choix d'une opération de séchage peut être effectué pour diverses raisons :

- le produit humide se conserve mal.
- le liquide doit être enlevé pour le déroulement de la suite du procédé.
- l'enlèvement de l'eau donne la texture et structure finale du produit et constitue un étape à part entière du procédé.
- le coût du transport est plus élevé en présence de liquide.

Toutefois, vu le haut coût énergétique du séchage, celui-ci n'est généralement réalisé que lorsque des techniques moins coûteuses, essentiellement mécaniques, ont atteint leur performance maximale (la filtration, la centrifugation, la sédimentation,...).

Industrie agroalimentaire:

Une grande partie des aliments que nous consommons ont subi une opération de séchage.

Le séchage peut être une étape nécessaire à la production du produit ou un rôle dans la conservation de l'aliment . Il existe pas moins de 200 types de séchoirs industriels dans le secteur alimentaire. On peut citer par exemple :

- les pâtes alimentaires
- la viande fumée : saucisson, jambon...
- les fromages : séchage dans une ambiance contrôlée
- le sucre cristallisé est obtenu par évaporation
- les légumes (pois,...) et fruits secs (pruneaux, raisins, abricots...)
- certains biscuits apéritifs sont produits par séchage à l'air chaud à partir d'une pâte de maïs.
- les jus de fruits sont préparés à partir d'un concentré obtenu par vaporisation
- le sel (gisement minier) est concassé, dissout, épuré avant d'être essoré et enfin séché jusqu'à devenir du sel raffiné.
- la conservation de beaucoup de types de grains ou de végétaux est assurée par le séchage : café, cacao, riz et autres céréales, feuilles de thé, épices...
- Certains produits en poudre : cacao, lait,...

Industrie papetière

Le papier est obtenu pas séchage de la pâte à papier sur des rouleaux rotatifs chauffés.

Industrie du bois

Le bois qui vient d'être abattu et scié contient un fort degré d'humidité qui interdit son utilisation immédiate dans les conditions correctes, sinon on s'expose à des changements de taille et de forme du bois.

Bouchons de liège

Afin de garantir le meilleur vieillissement des vins, une attention toute particulière est portée à la qualité des bouchons de liège. Au cours de leur fabrication l'opération de séchage doit être parfaitement maîtrisée, au risque de donner un goût de moisi au vin.

Matériaux de construction

briques, carrelages,...

L'industrie céramique

assiettes, bols, plats...

La biotechnologie et l'industrie pharmaceutique

- levure en poudre
- antibiotiques
- séchage de principes actifs sous forme de poudre avant pastillage.

Absorption

L'absorption est une opération unitaire présente dans un grand nombre de procédés, notamment très utilisée pour la purification des gaz. Dans ce cas, l'objectif de l'opération est d'effectuer le transfert d'un composé, généralement faiblement concentré, d'une phase gazeuse vers la phase liquide. Le composé absorbé peut se dissoudre physiquement dans le liquide et éventuellement y réagir chimiquement.

L'absorption est donc un phénomène de dissolution d'un produit à l'état gazeux dans un liquide dans le solvant.

L'absorption consiste à mettre en contact un mélange de gaz et un liquide afin de solubiliser Préférentiellement un composé. Dans le liquide, ou solvant, le composé dissous s'appelle le soluté. Cette opération nécessite un transfert de matière de la phase gazeuse à la phase liquide. La désorption de ce composé s'effectue quand le transfert se fait de la phase liquide à la phase gazeuse. La solubilité du gaz dans le liquide, à température et pression donnée, est la concentration du gaz dissous dans le liquide à l'équilibre. A une température fixée, la solubilité du composé s'accroît avec la pression.

Dans le procédé d'absorption chimique se produit une réaction chimique entre le composé gazeux à séparer et un constituant de la phase liquide. Cette réaction est le plus souvent réversible. Le soluté absorbé réagit rapidement ce qui permet de réduire la pression partielle d'équilibre du soluté. La concentration du composé volatil dans le solvant dépend de l'avancement de la réaction, et de la concentration en soluté dans la solution (amines dans l'eau par exemple) et de la pression et de la température. Dans le procédé d'absorption il se produit un transfert de la phase gazeuse vers la phase liquide. C'est la différence de potentiel définie comme écart à l'équilibre, exprimée en concentration (en mol m⁻³), qui crée le flux de transfert de matière à l'interface. On suppose que le gaz et le liquide sont à l'équilibre à l'interface liquide vapeur, et que la concentration C_A^* correspond à l'équilibre avec la pression partielle

L'absorption chimique nécessite une colonne de séparation dans laquelle le transfert de matière est favorisé par une importante surface de contact entre le liquide et le gaz. Les colonnes d'absorption sont généralement des colonnes à plateaux ou à garnissage. Les plateaux permettent de diviser le gaz en petites bulles dans un flux ascendant vertical. Celles-ci sont introduites dans la phase liquide laquelle circule horizontalement, le gaz et le liquide circulent donc à courant croisés. Les colonnes à garnissage permettent de diviser le flux de liquide en films fins à travers le gaz circulant à contre-courant.

Le gaz à purifier est introduit en pied de colonne d'absorption, tandis que la solution est introduite en tête de colonne. La solution riche en soluté s'écoulant en pied de colonne est réchauffée, dans un échangeur croisé avec la solution pauvre, c'est à dire avec la solution régénérée. Cette solution riche est alors introduite dans la colonne de régénération. Dans les unités traitant les gaz acides à pression élevée un ballon de détente maintenu à pression intermédiaire est parfois utilisé avant la colonne de régénération. Le solvant pauvre provenant de la colonne de régénération, après un premier refroidissement dans l'échangeur avec le solvant riche, puis refroidissement plus poussé avec de l'air ou de l'eau, est réintroduit dans la colonne d'absorption.

Le gaz séparé sortant de la tête de la colonne de régénération contient de la vapeur d'eau, laquelle est condensée puis recyclée dans la colonne de régénération. Le gaz acide restant est envoyé vers un stockage. La chaleur nécessaire pour la régénération est apportée par de la vapeur par l'intermédiaire d'un rebouilleur. Elle permet d'élever la température de la solution riche jusqu'à la température de bulle du solvant pauvre (sous forme de chaleur sensible), d'apporter la chaleur de dissociation des composés ayant réagi, de déplacer l'équilibre de réaction afin de libérer le gaz acide, et de vaporiser la solution aqueuse faisant office de reflux dans la colonne (sous forme de chaleur latente de vaporisation)

Cristallisation

Définition : la **cristallisation** est l'ensemble des opérations physiques permettant d'obtenir à l'état de solide cristallin une ou plusieurs substances contenues initialement dans une phase liquide ou gazeuse

L'une des principales et plus anciennes **opérations unitaires de séparation thermique** utilisée pour préparer ou concentrer une substance à l'état solide

La première **étape** de la cristallisation est la réalisation d'une **solution sursaturée** (= contenant "trop" de solide dissous) : par élimination du solvant ou **déplacement de l'équilibre de solubilité par variation de la température**

Précipitation ≠ cristallisation (contient étapes chimiques)

La cristallisation industrielle se doit de :

Répondre à une demande industrielle d'un produit solide, de pureté, forme et dimensions de cristaux (grains) spécifiées

Pour cela, définir et mettre en œuvre les transformations physicochimiques, le type de réacteur et les conditions opératoires nécessaires

Quelques aspects fondamentaux

Conditions d'équilibre

Système \equiv un grain (ou cristal) + solution

$$C = C_s(T)$$

T : température

C : concentration dans la solution

C_s : concentration à saturation \equiv solubilité

C > C_s solution sursaturée : formation et croissance des cristaux

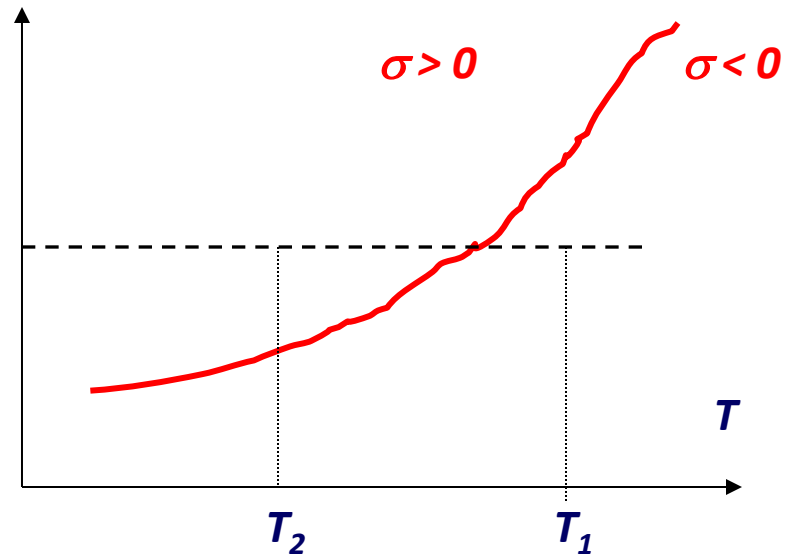
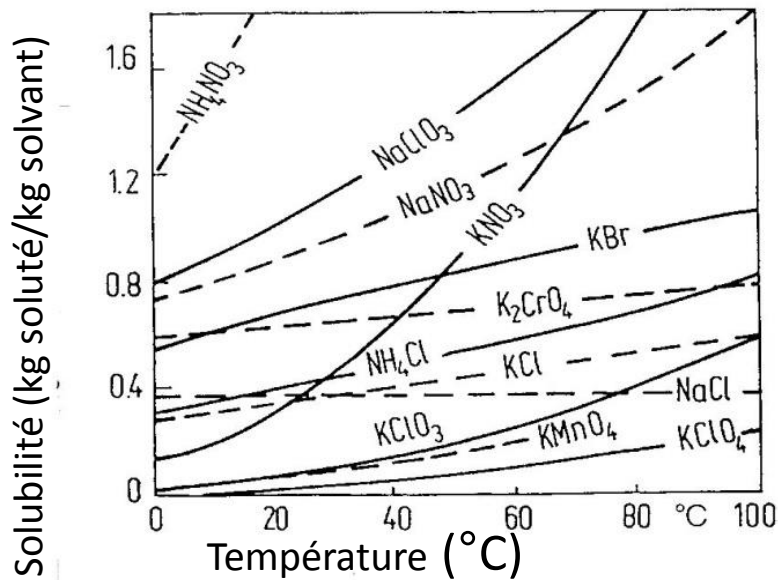
C < C_s solution sous-saturée : dissolution des cristaux

$$\sigma = \frac{C - C_s}{C_s}$$

*sursaturation
relative*

$C_s(T)$ croît généralement avec la température

Démarche de la cristallisation par refroidissement : passage par refroidissement d'un état de sous-saturation (T_1) à un état de sursaturation (T_2)



Les différentes étapes de la cristallisation

Germination (ou nucléation) : création de cristaux à partir d'une solution sursaturée

Croissance cristalline : développement de ces cristaux en solution sursaturée jusqu'à leur taille d'usage

Dissolution : en solution sous-saturée

Mûrissement (Ostwald ripening) : évolution lente d'une population de cristaux au voisinage de la saturation

Agglomération : formation d'assemblage de cristaux liés par des ponts cristallins en solution sursaturée

Adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles; c'est donc un phénomène de surface. L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface d'un solide. Ce phénomène est dû à des forces de Van Der Waals et des liaisons hydrogène entre les atomes ou les groupements d'atomes constituant la couche superficielle du solide et les molécules de la phase gazeuse ou liquide se trouvant en contact du solide

L'adsorption par un solide peut donc être définie comme étant le phénomène d'enlèvement de molécules d'une phase gazeuse ou liquide par la surface de ce solide. Le terme *surface* doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures et les pores.

Il existe 5 types d'interfaces, selon la nature des deux phases contiguës :

- ✓ Gaz/solide
- ✓ Gaz/liquide
- ✓ Liquide/liquide
- ✓ Liquide/solide
- ✓ Solide/solide

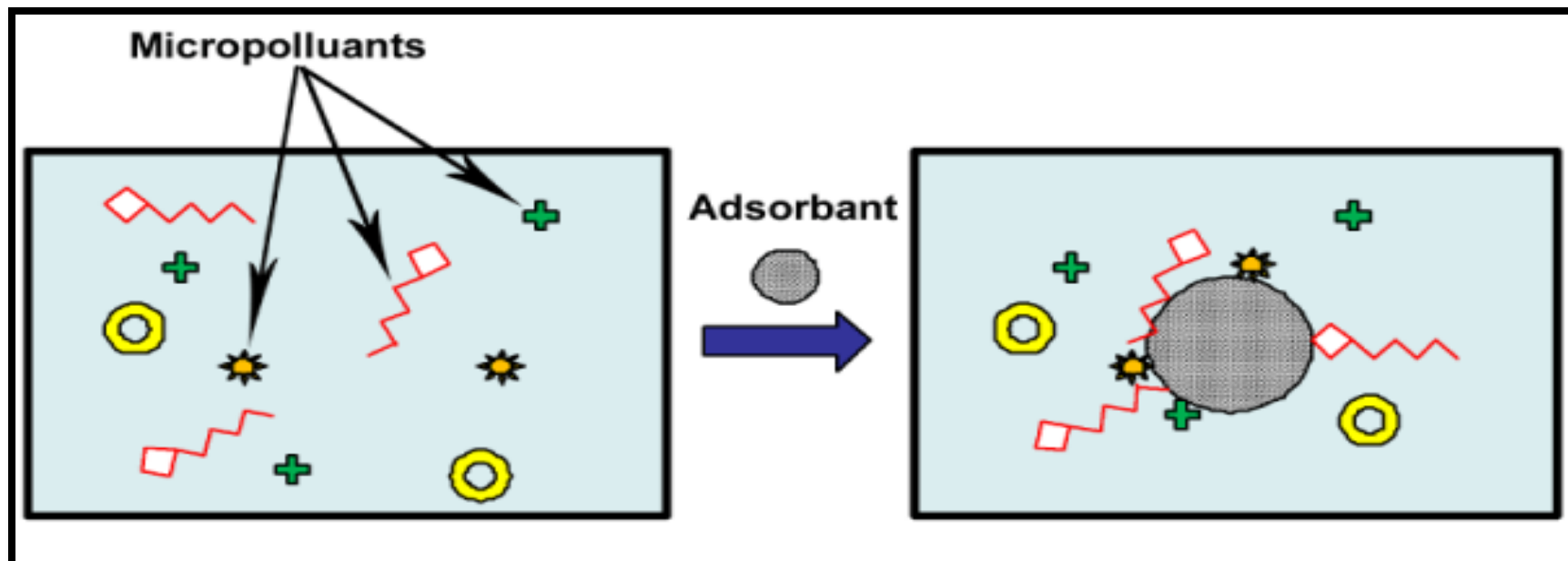
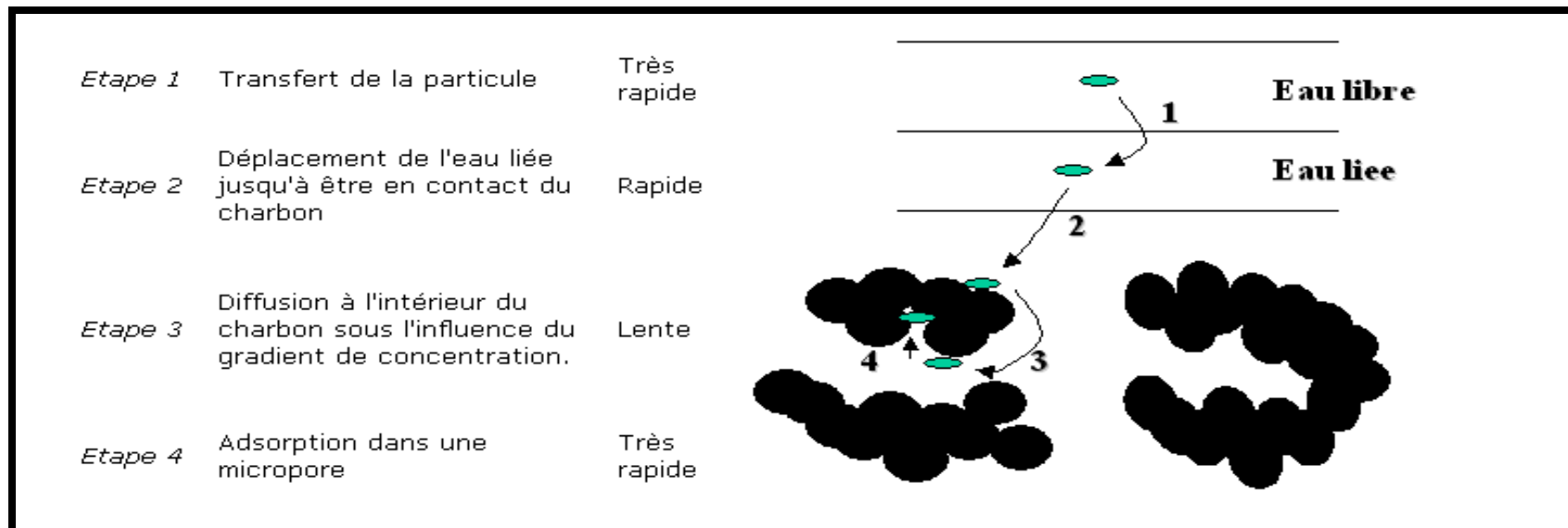
Et pour chacun de ces types d'interface, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celles où elles constituent des mélanges.

Généralement, l'adsorption se rapporte toujours à l'étude des interfaces gaz/solide et liquide/solide. Le solide qui est siège de cette adsorption est appelé « *adsorbant* »: le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé « *adsorbat* »

Principe:

L'adsorption est un phénomène de fixation de molécules sur la surface d'un solide, ce phénomène est utilisé pour *recupérer* les *molécules indésirables de fluide* (gaz ou liquide) dispersées dans un solvant.

La fixation provient de l'établissement entre le solide et les molécules, de liaisons de Van Der Waals (type électrostatique de faible intensité avec des énergies d'interaction entre 5 et 40KJ/mol).



Différents types d'adsorption :

Il existe deux types de processus d'adsorption; l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption. Ces deux types peuvent être observés dans le cas de l'adsorption d'un même gaz par certains adsorbants.

Adsorption chimique :

La chimisorption est une étape intermédiaire dans la plupart des réactions catalytiques. Un exemple de processus d'adsorption chimique est la formation du dioxyde de carbone lorsque l'oxygène s'adsorbe sur un substrat carboné. Ainsi, plus la chaleur est libérée. Lorsque la variation d'énergie est très grande et la chaleur d'adsorption de l'ordre de grandeur de celle des réactions chimiques (10 à 100 kcal et plus par mole de gaz), on a affaire au phénomène d'adsorption chimique ou *adsorption activée*.

En général, l'adsorption chimique est plus lente et très sensible à la température, elle nécessite une température plus élevée pour la désorption des gaz.

L'adsorption à lieu jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre les molécules adsorbées et celles en phase gazeuse ou liquide. L'équilibre s'établit à une vitesse qui dépend de la température, de la pression et des forces qui entrent en jeu entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Adsorption physique:

L'adsorption physique se produit lorsque les forces d'attraction secondaires dites de Van Der Waals lient la molécules qui s'adsorbe à la surface du substrat. La chaleur développée est du même ordre que celle qu'on observe dans la liquéfaction des gaz. Ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules adsorbées, elles correspondent à des ***énergies faibles***.

La physisorption est normalement un processus instantané même aux températures basses : elle ne nécessite donc pas d'énergie d'activation, et les molécules de gaz ou liquide sont retenues par la surface presque aussi rapidement qu'elles l'atteignent. Il met en jeu des chaleurs qui rapportées à une mole de gaz sont généralement comprises entre 2 et 6kcal.

Le phénomène de physisorption est non-spécifique. Tout solide a une certaine affinité pour tout gaz ou liquide. La nature des liaisons dans la physisorption est de type de ***Van Der Waals***. L'adsorption des molécules d'un liquide sur la surface d'un solide provoque la formation à la surface du solide soit une ***monocouche (couche monomoléculaire)***, soit une ***couche polymoléculaire***.

Caractérisée par une ***réversibilité rapide***.

Adsorption-désorption (si on réduit brusquement la pression régnant sur l'adsorption).

Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

- ✓ *nature du soluté*
- ✓ *caractéristiques de l'adsorbant*
- ✓ *caractéristiques physico-chimiques de la solution*
- ✓ *présence de co-adsorbats*

Adsorption en milieu aqueux

Le phénomène d'adsorption en milieu aqueux peut être étudié en différents régimes ; les plus importants sont:

- ❑ Régime statique (batch équilibration): qui repose sur l'agitation de l'adsorbant dans la solution contenant le polluant jusqu'à atteindre l'équilibre, ensuite une centrifugation de cette suspension.
- ❑ Régime dynamique (flow équilibration) : dans ce cas, on mesure après passage de liquide à travers une colonne contenant l'adsorbant, la quantité adsorbée ou bien la quantité éluée avec le solvant.

Adsorption en phase gazeuse

L'isotherme d'adsorption est obtenue en traçant la quantité adsorbée par unité de masse du solide Q_e (mg/g) en fonction de la pression relative (P/P_0).

Elle peut avoir différentes allures selon la classification de l'UPAC.