



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar- d'El Oued

Faculté de la Technologie

Département : Génie des procédés et pétrochimie

POLYCOPIE DE COURS

Génie des Séparations

Elaboré par:

Dr : BELGHIT Mohamed Yazid

Maître de Conférence classe -A-

Polycopié de cours s'adresse aux étudiants :

1^{ère} master : Spécialité Génie du Raffinage

Domain : Sciences & Technologies

Filière : Industries Pétrochimiques

Année universitaire 2022/2023

Table des matières

Liste des figures	04
Liste des tableaux	07
Introduction	08
Chapitre I. Opérations sur l'air humide (tour de refroidissement)	11
I-1 Caractéristiques de l'air humide	11
I-1-1 Températures et humidités	11
I-1-2 Enthalpie spécifique	13
I-1-3 Densité	15
I-2 Les températures caractéristiques de l'air humide	15
I-2 -1 Température sèche (θ)	15
I-2 -2 Température humide (θh)	16
I-2 -3 Température de rosée (θr)	17
I-3 Diagramme de l'air humide	18
I-3.1 Tracé de diagramme	18
I-3.2 Courbe de saturation	18
I-3.3 Courbes iso-absolues d'humidité	18
I-3.4 Courbe iso-humidité relative	18
I-3.5 Température de bulbe humide iso	18
I-3.6 Utilisation du diagramme d'air humide	18
I-4 Exemples d'évolution de l'air humide	21
I-4 .1 Chauffage à pression constante	21
I-4 .2 Refroidissement à pression constante	21
I-4 .3 Humidification adiabatique	22
I-5 Opérations élémentaires de traitement de l'air humide	22
I-5.1 Chauffage sensible	22
I-5.2 Refroidissement sensible	24
I-5.3 Chauffage avec humidification	24
I-6 Exemple d'évolution de l'air dans une tour de refroidissement	25
I-6.1 Types de tour de refroidissement	25
Chapitre II. Adsorption (déshydratation des gaz (GPL, GN))	28
Introduction	28
II-1 Thermodynamique de l'adsorption	29
II-2 Phénomènes de transfert dans les adsorbants	32
II-2.1 Modélisation des effets de transfert de masse	34
II-3 Comportement dynamique des adsorbants	36
II-4 Différents techniques de mise en œuvre de l'adsorption	38
II-4 .1 Adsorption en lit fixe	38
II-4 .2 Cycles d'adsorption de base	40
II-4 .3 Processus d'échange d'ions	45
II-5 Adsorption dans l'industrie pétrolière (déshydratation, désulfuration, séparation d'oléfines)	48

Chapitre III.	Absorption avec réaction chimique	51
Introduction		51
III-1	Transfert de matière dans les réacteurs gaz-liquide	53
III-1.1	Absorption du dioxyde de carbone avec réaction chimique	53
III-2	Aires interfaciales et Coefficient de transfert de masse en écoulement turbulent	55
	a)-Théorie d'un film	55
	b) Théorie de la pénétration	56
	c) Théorie du renouvellement de surface	57
III-2.1	Effet des réactions chimiques sur les phénomènes de transfert de masse	58
III-3	Classification des principaux types d'absorbants	60
III-3.1	Colonnes à garnissage	60
	a) Emballages aléatoires :	61
	b)- Emballages structurés	62
III-4	Absorption dans l'industrie pétrolière (lavage des gaz....)	65
III-4 .1	Procédés d'adoucissement du gaz naturel à l'aide de mea (lavage a l'amine)	65
III-4.2	Déshydratation des gaz	67
III-4.3	Réactions d'absorption de CO₂	70
	a)- Réaction du CO₂ avec l'hydroxyde	70
	b)- Réaction du CO₂ avec l'amine	73
Chapitre IV	Cristallisation	73
Introduction		73
IV-1	Equilibre liquide-solide	79
IV-1.1	Diagrammes de phase	79
IV-1.2	Prédiction des courbes de solubilité	83
IV-1.3	Mesure des courbes de solubilité	83
IV-2	Processus de cristallisation (nucléation, croissance des cristaux...)	84
IV-2.1	Paramètres de qualité cristalline	84
IV-2.2	Nucléation	85
IV-2.3	Croissance cristalline	91
IV-3	Morphologie	95
IV-3.1	Forme cristalline	96
IV-4	Techniques de cristallisation	97
IV-4.1	Refroidissement	97
IV-4.2	Évaporation	98
IV-4.3	Cristallisation sous vide	99
IV-4.4	IPrécipitations	99
IV-4.5	Cristallisation anti-solvant	101
IV-4.6	Cristallisation à l'état fondu	101
IV-4.7	Choix d'une méthode de génération de sursaturation	102
IV- 5	Techniques de purification	103
IV-5.1	Pureté	103
IV-6	Cristallisation dans l'industrie pétrolière (déparaffinage)	104
IV-6.1	Processus de déparaffinage à la paraffine	104
IV-6.1	IV-6.2. Déparaffinage au solvant	106
	Références bibliographiques	107

Liste des figures

Chapitre I.	Opérations sur l'air humide (tour de refroidissement)	
Figure 1-1	Représentation de l'état de la vapeur d'eau dans l'air dans un diagramme (p, T)	12
Figure I-2	Principe de la mesure de température à bulbe humide	13
Figure I-3	Vue schématique d'un thermomètre à bulbe humide	14
Figure I-4	Bilan énergétique sur un thermomètre à bulbe humide	14
Figure I.5	Température sèche dans un diagramme d'air humide	16
Figure I.6	Psychromètre de mesure des températures.	16
Figure I.7	Principe de la mesure de la température humide	17
Figure I.8	Obtention de la température humide à partir d'un diagramme d'air humide	17
Figure I.9.	Schéma de principe d'un thermomètre à point de rosée	17
Figure I-10	Lecture des caractéristiques de l'air sur un diagramme d'air humide	19
Figure I-11	Représentation d'un chauffage à pression constante dans un schéma d'air humide	21
Figure I-12	Schéma d'un chauffage à pression constante	21
Figure I-13	Représentation d'un refroidissement à pression constante dans un schéma d'air humide	21
Figure I-14	Schéma d'un refroidissement à pression constante	22
Figure I-15	Représentation de l'humification adiabatique de l'air sur le diagramme d'air humide	22
Figure I-16	Schéma d'humidification de l'air à pression constante	22
Figure I-17	Batterie chaude	23
Figure I-18.	Schéma du dispositif de chauffage sensible	23
Figure I.19	Évolution de chauffage sensible sur le diagramme de l'air.	23
Figure I.20	Schéma du dispositif de refroidissement sensible	24
Figure I.21	Évolution de refroidissement sensible sur le diagramme de l'air.	24
Figure I.22	Schéma du dispositif de chauffage de l'air avec humidification	25
Figure I-23	Circuit d'eau de refroidissement	25
Figure I-24	Types de tours de refroidissement	27
Chapitre II	Adsorption (déshydratation des gaz (GPL, GN))	
Figure II-1	Schéma d'un processus d'adsorption/désorption.	29
Figure II.2	Types d'isothermes d'adsorption	31
Figure II.3	Disposition typique d'une installation jumelle d'adsorption.	32
Figure II-4	Résistances au transfert de masse dans une pastille adsorbante composite	33
Figure II-5	Particule adsorbante microporeuse homogène et composite .	33
Figure II-6	Taux d'adsorption et d'absorption à l'équilibre pour les tamis	34

	moléculaires au carbone utilisés dans la séparation de l'air.	
Figure II-7	Effet du transfert de masse sur l'onde d'adsorption à travers un lit pour une	35
Figure II-8	Schéma de l'équilibre dynamique adsorption/désorption (fraction occupée $\theta = 6$ / Figure II	36
Figure II-9	The Brunauer classification of adsorption isotherms	37
Figure II-10	Front de concentration à l'équilibre stœchiométrique pour une adsorption idéale en lit fixe	39
Figure II-11	Courbe de percée pour l'adsorption réelle en lit fixe.	40
Figure II-12	Illustration schématique des cycles d'adsorption/désorption.	41
Figure II-13	Front d'onde dispersif et courbe de percée pour la désorption provoquée par une isotherme favorable.	41
Figure II-14	Adsorption modulée en température (TSA).	42
Figure II-15	Adsorption modulée en pression (PSA).	43
Figure II-16	Cycle de purge inerte.	44
Figure II-17	Cycle de purge de déplacement	45
Figure. II-18	Contacteur à lit mobile de Higgins	47
Figure. II-19	Contacteur à lit fluidisé Himsley	47
Figure II-20	Procédé de déshydratation solide-déshydratant	48
Figure II-21	Schéma d'une unité d'adsorption à deux lits. La vanne est réglée pour avoir l'absorbeur 1 dans le cycle de séchage et l'absorbeur 2 dans le cycle de régénération.	50
Chapitre III	Absorption avec réaction chimique	
Figure III.1	Schéma de principe d'une installation d'absorption avec stripage pour régénération	53
Figure III.2	Profils de concentration du composant diffusant A en phases gaz et liquide	55
Figure III-3	Théorie du film (modifiée d'Astarita et al., 1983	56
Figure III-4	Théorie de la pénétration (modifiée de Treybal, 1980).	57
Figure III-5	Profils de concentration en phase gazeuse et en phase liquide pour différents régimes cinétiques. (Levenspiel, 1972)	58
Figure III-6	Constitution d'une colonne garnie.	60
Figure III-7	Raschig-Ring, Pall-Ring et ENVIPAC: éléments de garnissage de 1ère, 2ème et 3ème génération.	61
Figure III-8	Raschig-Super-Ring comme exemple pour un élément de garnissage de 4e génération.	62

Figure III-9	Sulzer Mellapak comme exemple pour les garnissages structurés.	63
Figure III-10	Diagramme pxy pour le système chlorobenzène/éthylbenzène à $p = 100\text{mbar}$.	65
Figure III-11	Schéma de processus pour le traitement des amines à l'aide de MEA. Le contacteur fonctionne généralement à des pressions allant jusqu'à 1000 psi (70 bar). Les débits vers le récupérateur sont de 1 à 3% du taux de circulation de l'amine.	66
Figure III-12	Schéma typique d'une unité de déshydratation par le glycol.	69
Figure III-13	Comparaison entre les données k_2 et l'expression	72
Chapitre IV	Cristallisation	
Figure IV.1	Schéma d'un processus de cristallisation suivi d'une séquence de traitement des solides	74
Figure IV.2.	Schéma illustrant les phénomènes fondamentaux se produisant au cours du processus de cristallisation.	75
Figure IV.3	Stratégie de conception du système de cristallisation.	77
Figure IV.4	Schéma d'un procédé de cristallisation illustrant les interactions entre les phénomènes fondamentaux de cristallisation, les conditions du procédé et les choix de conception/opération du procédé.	78
Figure IV.5	Interdépendance de la qualité des cristaux, des phénomènes de cristallisation et de la conception du procédé.	80
Figure IV-6	(a) Diagramme de phase solide-liquide d'un système eutectique et (b) un système de solution binaire.	81
Figure IV-7	Courbe de solubilité pour divers sels et illustration du processus de cristallisation lorsqu'une solution monophasique sous-saturée est refroidie d'une température élevée, T_1 , à une température inférieure, T_2 .	82
Figure IV. 8	Résumé schématique des propriétés de qualité cristalline et des propriétés du produit que chacune influence	85
Figure IV.	Illustration du diagramme d'énergie libre pour la théorie classique de la	88
Figure IV.10	Schéma du processus de transfert de masse par croissance cristalline.	93
Figure IV.11	Illustration d'une distribution de taille de cristal montrant l'étalement de la distribution et sa moyenne.	96
Figure IV.12	Diagramme de la méthode de sélection de la génération de sursaturation.	103
Figure IV.13	Illustration de la façon dont les impuretés sont incorporées dans les cristaux.	104
Figure IV.14	Schéma de raffinage typique pour la production de cire paraffinique	104
Figure IV.15	Un organigramme simplifié du processus de déparaffinage	105

Liste des tableaux

Chapitre III	Absorption avec réaction chimique	
Tableau III-1	Données cinétiques de la réaction CO ₂ -MEA.	72

Introduction

La séparation peut être définie comme un processus qui transforme un mélange de substances en deux ou plusieurs produits qui diffèrent l'un de l'autre par leur composition. Le procédé est difficile à réaliser car il s'oppose au mélange, procédé favorisé par la seconde loi de la thermodynamique. Par conséquent, les étapes de séparation représentent souvent des coûts de production importants dans les industries chimiques et pétrochimiques. La séparation joue également un rôle clé en chimie et dans les disciplines scientifiques connexes. Grâce à l'effort de l'ingéniosité humaine, il existe une multitude de procédés industriels de séparation et de techniques de séparation en laboratoire. Ce livre se concentre sur les procédés industriels de séparation des mélanges gazeux qui sont accomplis par l'adsorption préférentielle de certains constituants du mélange.

La surface d'un solide représente une discontinuité de sa structure. Les forces agissant à la surface ne sont pas saturées. Ainsi, lorsque le solide est exposé à un gaz, les molécules de gaz forment des liaisons avec lui et s'y fixent. Ce phénomène est appelé adsorption. L'exploitation directe de ce phénomène est restée limitée, jusqu'à au début des années 1960, à l'épuration de l'air et des gaz d'évent industriels. Le tableau a cependant été radicalement modifié par deux événements majeurs : le développement d'un nouvel adsorbant et l'invention d'un nouveau cycle de procédé. Ces événements ont été suivis d'une série de développements importants au cours des deux dernières décennies qui ont fait de l'adsorption un processus clé pour la séparation des gaz dans l'industrie chimique et pétrochimique.

La cristallisation est une étape de purification, les conditions doivent donc être telles que les impuretés ne précipitent pas avec le produit. Dans la cristallisation en solution, le mélange, qui comprend un solvant, est refroidi et/ou le solvant est évaporé. Dans la cristallisation à l'état fondu, deux ou plusieurs espèces solubles sont séparées par congélation partielle. Une technique polyvalente de cristallisation à l'état fondu est la fusion ou l'affinage de zone, qui repose sur la distribution sélective des impuretés entre une phase liquide et une phase solide. Cela implique de déplacer lentement une zone fondue à travers un lingot en déplaçant le réchauffeur ou en faisant passer le lingot devant le réchauffeur. Des monocristaux de silicium de très haute pureté sont produits par cette méthode.

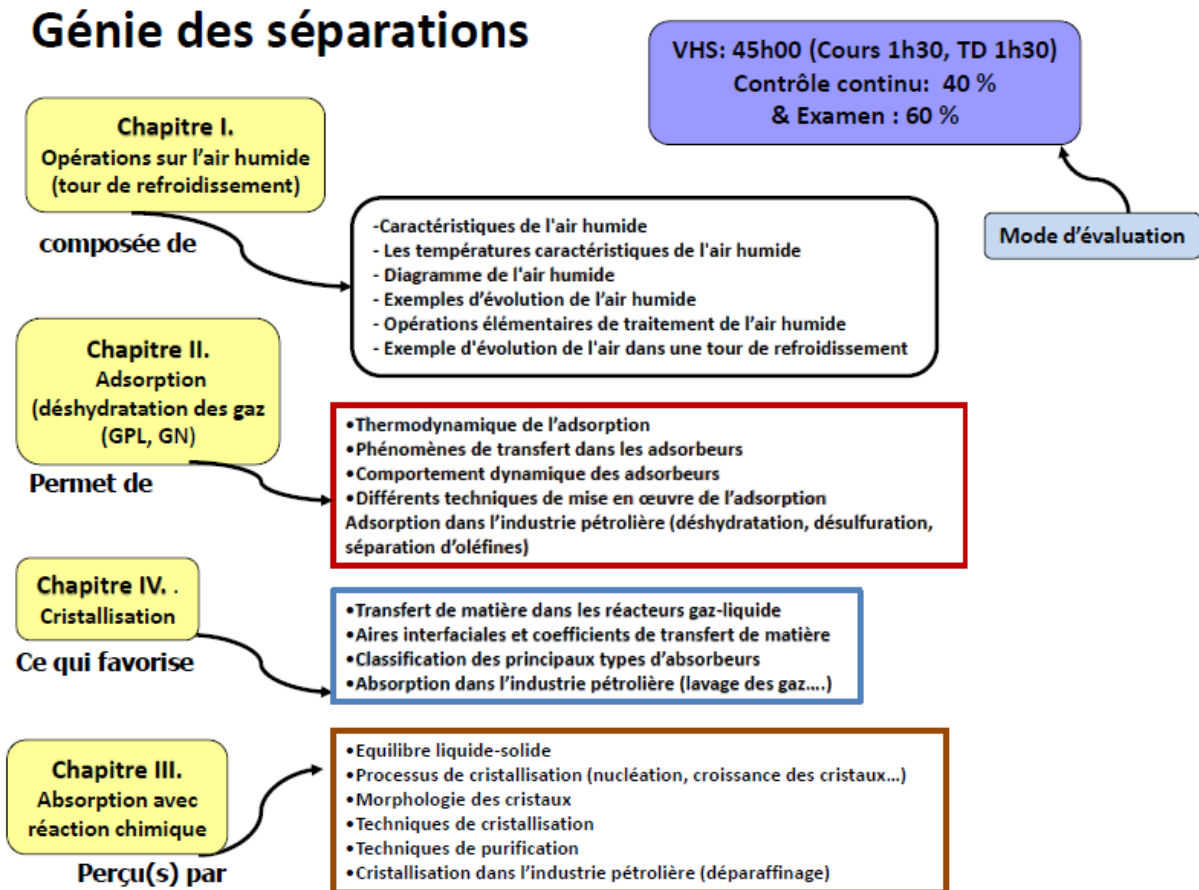
Dans le cadre de l'organisation du contenu de ce cours intitulé «Génie des Séparations». Ce polycopié de cours est destiné aux étudiants de première année master, spécialité génie du raffinage.

Il permet aux étudiants d'apprendre à définir l'aspect fondamental du processus de séparations a fin que l'étudiant doit être capable de maîtriser les techniques séparatives rencontrées dans l'industrie pétrolière. Ce support pédagogique va permettre aux étudiants d'acquérir des connaissances concernant les opérations de séparations dans le secteur des hydrocarbures et leurs paramètres influencent sur les techniques de récupération des produits chimiques. Par ailleurs, l'étudiants seront capables de comprendre des installations industrielles qui emploient méthodes de séparation qui peuvent différer considérablement de celles des techniques de laboratoire; a travers d'un ensemble d'exemples pratiques, Conformément au canevas du CPN (Comité Pédagogique National), le module est composé principalement en quatre chapitres, il s'agit de l'Unité d'enseignement fondamentale (UEF 1.1.2), ainsi que le mode d'évaluation selon un Contrôle continu: 40 % et un Examen : 60 %

Bien que l'ensemble des chapitres sont décrites ici :

1. Opérations sur l'air humide (tour de refroidissement): Cette unité donne un historique sur Opérations sur l'air humide ainsi que ses Diagramme d'évolution et s'articule autour d'un ensemble des caractéristiques de l'air humide. Cela a travers d'Exemple d'évolution de l'air dans une tour de refroidissement.
2. Adsorption (déshydratation des gaz (GPL, GN) : La compréhension du système Thermodynamique de l'adsorption et les différents Phénomènes de transfert dans les adsorbants. Dans cette partie ce qui permet l'assimilation de différentes techniques de mise en œuvre de l'adsorption avec le comportement dynamique des adsorbants, s'en basent sur Adsorption dans l'industrie pétrolière (déshydratation, désulfuration, séparation d'oléfines).
3. Absorption avec réaction chimique : il s'agit de présenter la notion de Transfert de matière dans les réacteurs gaz-liquide, en utilisant les technologies de l'aire interfaciale et coefficients de transfert de matière ainsi que les classifications des principaux types d'absorbants selon la procédure d'Absorption dans l'industrie pétrolière (lavage des gaz).
4. Cristallisation : Cette unité d'apprentissage englobe la notion d'Equilibre liquide-solide et Processus de cristallisation (nucléation, croissance des cristaux...). De plus la nature Morphologique des cristaux et les techniques de purification a travers l'opération de déparaffinage dans l'industrie pétrolière

La Figure ci-dessous représenté une carte pour le résumé de la description du module.



Chapitre I.

Opérations sur l'air humide (tour de refroidissement)

- Caractéristiques de l'air humide
 - Les températures caractéristiques de l'air humide
 - Diagramme de l'air humide
 - Exemples d'évolution de l'air humide
 - Opérations élémentaires de traitement de l'air humide
 - Exemple d'évolution de l'air dans une tour de refroidissement
-

Introduction

Les principaux composants de l'air sont l'oxygène et l'azote mais l'air contient également d'autres gaz et notamment de la vapeur d'eau. Air humide, pression totale p (N_2 , O_2 , H_2 , CO_2)

Air sec, pression partielle / H_2O Vapeur d'eau, pression partielle

La pression partielle de vapeur d'eau p_v dans l'atmosphère n'est jamais nulle quels que soient le climat et la saison, même si sa valeur peut fortement varier. A titre d'exemple, on peut considérer les valeurs moyennes suivantes observées à Ouagadougou (climat sahélien) :

$p_v = 4$ mmHg en février et $p_v = 20$ mmHg en avril

I-1 Caractéristiques de l'air humide

I-1-1 Températures et humidités

Traçons (figure I-1) sur un diagramme (p , T) le point 1 représentant la vapeur d'eau de pression partielle p_v contenue dans l'air avec une température T et une pression totale p :

$P_s(T)$ est la pression de saturation (à l'équilibre liquide-vapeur) de la vapeur d'eau à la température T . On peut trouver dans Annexe 1 un tableau donnant les propriétés physiques de l'eau. On peut aussi utiliser la relation de Dupré utile entre -50°C et $+200^\circ\text{C}$ pour calculer $P_s(T)$:

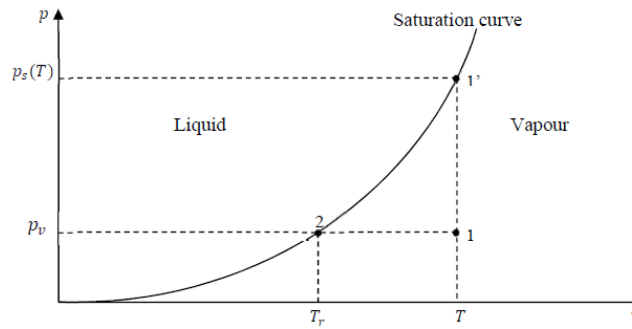


Figure 1-1 : Représentation de l'état de la vapeur d'eau dans l'air dans un diagramme (p, T)

$$p_s(T) = \exp \left[46.784 - \frac{6435}{T + 273.15} - 3.868 \ln(T + 273.15) \right]$$

T Temperature ($^{\circ}\text{C}$)

$p_s(T)$ Saturation pressure (mmHg)

L'eau contenue dans l'air est gazeuse (vapeur d'eau) si $p_v \leq p_s(T)$, on peut alors définir l'humidité relative **RH** de l'air par la relation suivante :

$$RH = \frac{p_v}{p_s(T)} \times 100 \quad \text{.....I.2} \quad (0 \leq RH \leq 100 \%)$$

Si l'air est refroidi sous pression constante, son humidité relative augmente jusqu'à atteindre la valeur 100% (point 2 sur la courbe de saturation). Un équilibre vapeur-liquide se produit et les premières gouttes d'eau condensée apparaissent de sorte que la température au point 2 est appelée température du point de rosée **T_d**. Il est défini par :

$$p_v = p_s(T_d) \quad \text{.....I.3}$$

L'humidité de l'air est également définie par un autre paramètre caractéristique qui est l'humidité absolue **x** ($\text{kg}_{\text{eau}} \cdot \text{kg}_{\text{da}}^{-1}$) définie comme la masse de vapeur d'eau contenue dans l'air pour chaque kg d'air sec :

$$x = \frac{m_v}{m_{da}} \quad \text{.....I.4}$$

Où m_v et m_{da} sont les masses de vapeur d'eau et d'air sec contenues dans un même volume V d'air humide, de sorte que $(1 + x)$ kg d'air humide contient 1 kg d'air sec et x kg de vapeur d'eau.

On a défini un dernier paramètre caractéristique qui est la température de bulbe humide **T_w** de l'air : c'est l'équilibre température d'une masse d'eau s'évaporant dans l'air dans le cas où la chaleur d'évaporation est fournie uniquement par l'air (Figure I-2).

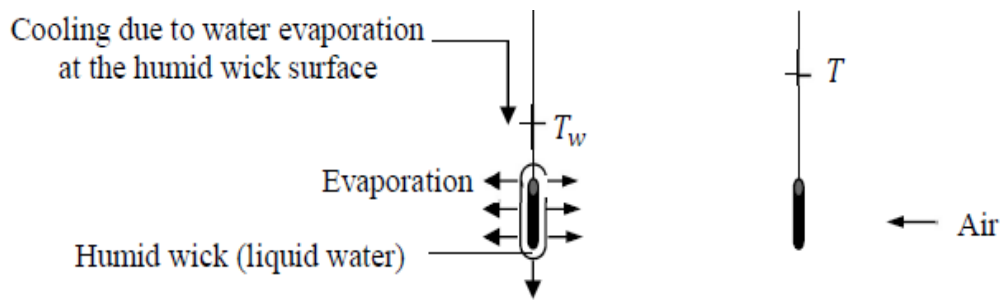


Figure I-2 : Principe de la mesure de température à bulbe humide

La différence $(T - T_w)$ est représentative de l'humidité relative de l'air RH puisque :

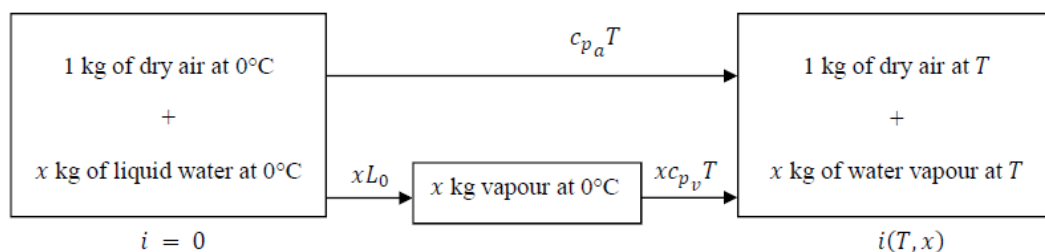
- Il est nul si l'air est saturé en vapeur d'eau correspondant à $RH = 100\%$: pas d'évaporation possible.
- Il croît avec la différence $[p_s(T) - p_v]$ qui est le terme moteur du transfert de masse donc il décroît quand RH augmente.

I-1-2 Enthalpie spécifique

C'est la chaleur globale contenue dans une masse $(1 + x)$ d'air humide, l'enthalpie étant nulle pour de l'air sec avec de l'eau liquide à 0°C . L'enthalpie spécifique i est exprimée comme

$$i(T, x) = c_{p_a} T + x (L_0 + c_{p_v} T)$$

$$i(T, x) = c_{p_a} T + x (L_0 + c_{p_v} T) \quad (2.5)$$



Où:

C_{pa} : Chaleur spécifique de l'air sec ($1006 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

C_{pv} : Chaleur spécifique de la vapeur d'eau ($1840 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

L_0 : Chaleur de vaporisation de l'eau à 0°C (2501 kJ kg^{-1})

Relations entre les paramètres caractéristiques de l'air

a)- Relation entre p_v et x

Considérons $(1 + x)$ kg d'air humide avec une humidité absolue x , une température T et une pression partielle de vapeur d'eau p_v . La pression totale est P et le volume occupé est V . La loi des gaz parfaits conduit à

$$\begin{cases} p_{da}V = 1 \frac{R}{M_{da}} T \\ p_v V = x \frac{R}{M_v} T \end{cases} \longrightarrow \begin{cases} M_{da} p_{da} = \frac{R T}{V} \\ \frac{M_v p_v}{x} = \frac{R T}{V} \end{cases}$$

Hence: $x = \frac{M_v p_v}{M_{da} p_{da}}$ with: $p_{da} = p - p_v$

Enfin: $x = \delta \frac{p_v}{p - p_v}$ OÙ: $\delta = \frac{M_v}{M_{da}} = 0.622$

Il peut aussi s'écrire $p_v = \frac{P}{\delta + x}$

b)-Relation entre p_v , T et Th

Considérons un thermomètre, dont le bulbe est recouvert d'une mèche (tissu, coton, ...) imbibée d'eau liquide et placés dans un flux d'air. Le thermomètre est protégé des transferts de chaleur externes par un écran anti-rayonnement de sorte qu'il échange de la chaleur uniquement avec l'air (figure I-3).

Par définition, la température indiquée par le thermomètre, c'est-à-dire la température de la masse d'eau liquide entourant le bulbe en équilibre avec l'air, est la température du bulbe humide de l'air T_w

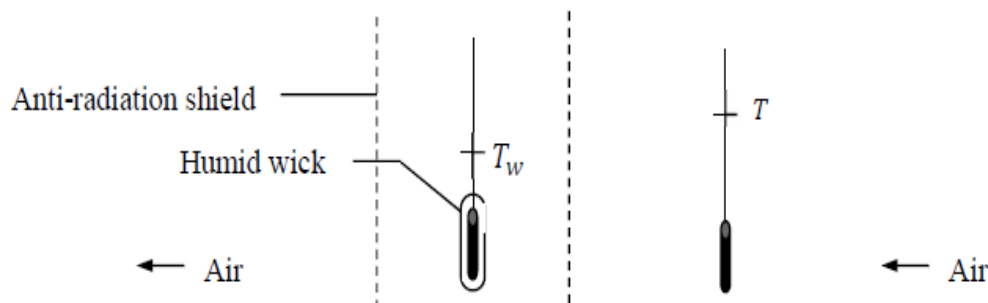


Figure I-3 : Vue schématique d'un thermomètre à bulbe humide

Appliquons un bilan énergétique sur le système liquide eau+air (saturé après l'échange) au voisinage de la mèche humide (figure I-4) :

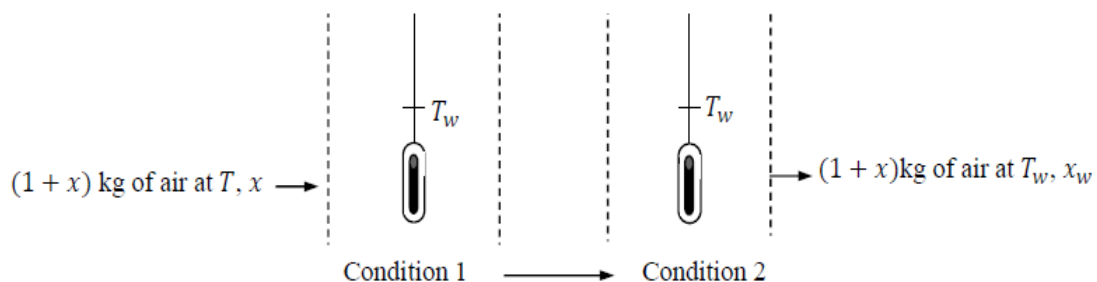


Figure I-4 : Bilan énergétique sur un thermomètre à bulbe humide

I-1-3 Densité

Considérons $(1 + x)$ kg d'air humide avec une humidité absolue x , une température T et une pression partielle de vapeur d'eau p_v . La pression totale est P et le volume occupé est V .

La masse volumique de l'air est : $\rho = 1 + x/v$

En appliquant la loi des gaz parfaits à l'air sec et à la vapeur d'eau on obtient :

$$\begin{cases} p_{da} V = 1 \frac{R}{M_{da}} T \\ p_v V = x \frac{R}{M_v} T \end{cases} \longrightarrow \begin{cases} 1 = \frac{p_{da} M_{da} V}{R T} \\ x = \frac{p_v M_v V}{R T} \end{cases}$$

L'addition de ces deux relations donne

$$1 + x = \frac{(p_{da} M_{da} + p_v M_v) V}{R T} = \frac{M_{da} V}{R T} \left(p_{da} + \frac{M_v}{M_{da}} p_v \right)$$

Avec

$$p_{as} = p - p_v \text{ and: } \frac{M_v}{M_{da}} = \delta$$

Donc

$$\rho = \frac{1+x}{V} = \frac{M_{da}}{R T} \left(p - p_v + \frac{M_v}{M_{da}} p_v \right)$$

Pour de l'air sec dans les conditions de référence, soit

$$p_0 V = \rho_0 \frac{R}{M_{da}} T_0 \text{ so: } \frac{M_{da}}{R} = \frac{\rho_0 T_0}{p_0}$$

On peut écrire :

$$\rho = \rho_0 \frac{T_0}{T} \frac{p - (1 - \delta) p_v}{p_0}$$

Et puis enfin :

$$\rho = \rho_0 \frac{T_0}{T} \frac{p}{p_0} \frac{\delta (1 + x)}{\delta + x}$$

Avec : $p_0 = 101\,325 \text{ Pa}$, $T_0 = 273,15 \text{ K} = 0^\circ\text{C}$ et $\rho_0 = 1,293 \text{ kg m}^{-3}$

La densité ρ peut aussi s'exprimer en fonction de T et x en remplaçant p_v par $x.p / \delta + x$

$$\rho = \rho_0 \frac{T_0}{T} \frac{p}{p_0} \frac{\delta (1 + x)}{\delta + x} \dots 2.13$$

I-2 Les températures caractéristiques de l'air humide

I-2 -1 Température sèche (θ)

C'est la température mesurée par un thermomètre dit « sec », elle s'exprime en degré. Celsius [$^\circ\text{C}$] et peut être assimilée à un niveau d'énergie. Sur un diagramme d'air humide, la

température sèche de l'air est indiquée sur l'axe horizontal, gradué en [°C], comme le montre la Figure I.5.

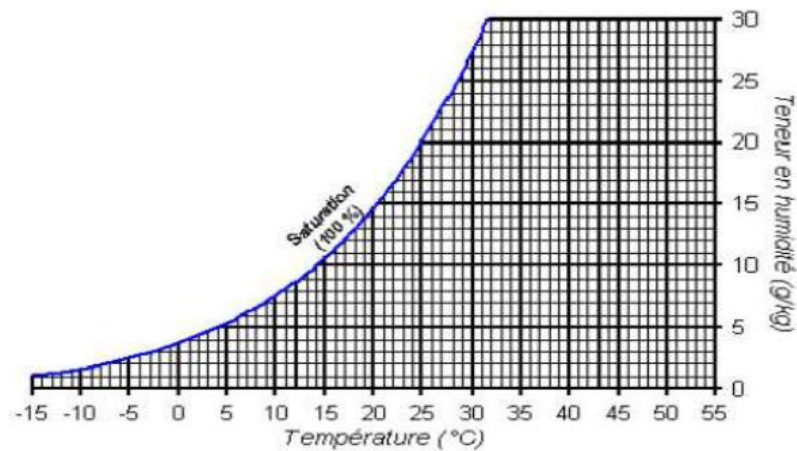


Figure I.5. Température sèche dans un diagramme d'air humide

I-2 -2 Température humide (θ_h)

C'est la température indiquée par un thermomètre dont le bulbe est entouré d'un gaz mouillé, balayé par de l'air en mouvement et protégée du rayonnement. La température humide dépend de la température sèche de l'air et de l'humidité comprise dans cet air. L'ensemble thermomètre sec plus thermomètre humide est appelé Psychromètre (figure I.6), noté θ_h en [°C] ou Th en [K].

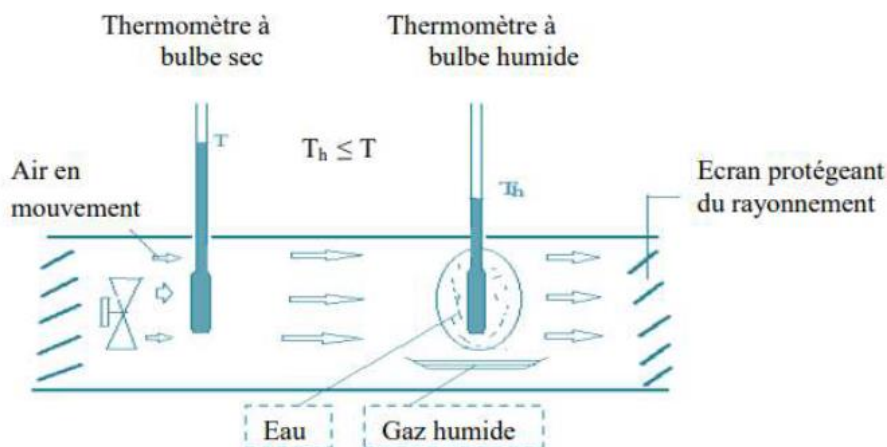


Figure I.6. Psychromètre de mesure des températures.

Sur la Figure I.7, la température sèche est de 26 °C et la température humide est de 15 °C. Cet air est relativement sec : son hygrométrie relative est de 30 %.

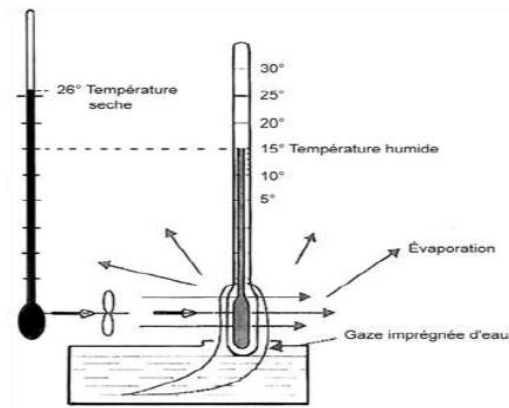


Figure I.7. Principe de la mesure de la température humide

L'exemple illustré sur le digramme d'air humide (Figure I.8) montre un air dont la température sèche est 30 °C et l'hygrométrie 30 %. Par conséquent, la température humide est de l'ordre de 18 °C (point A).

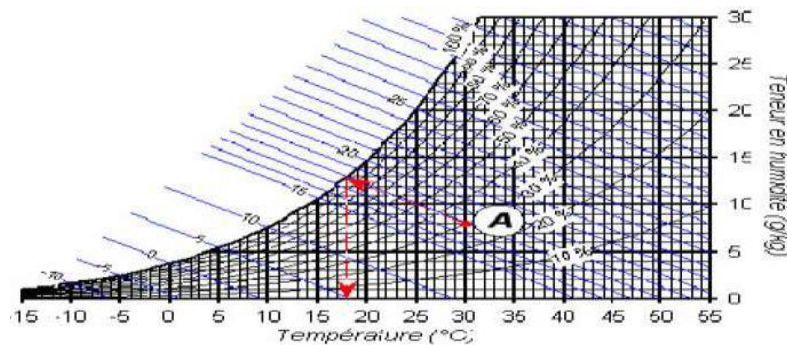


Figure I.8. Obtention de la température humide à partir d'un diagramme d'air humide

I-2 -3 Température de rosée (θ_r)

La température de rosée s'obtient en saturant l'air en le refroidissant à poids d'eau constant. Son unité de mesure est le [°C].

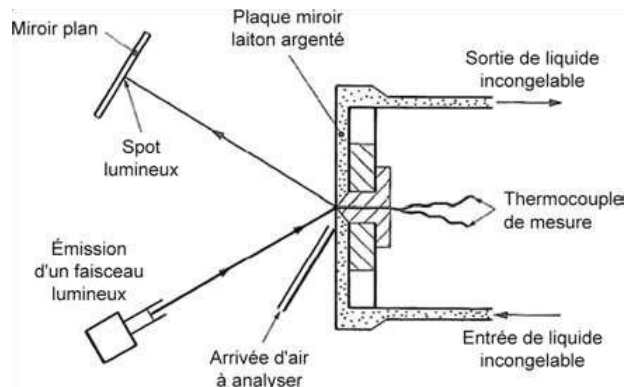


Figure I.9. Schéma de principe d'un thermomètre à point de rosée

La Figure I.9 montre un schéma de principe d'un thermomètre à point de rosée, où un faisceau lumineux est réfléchi sur un miroir plan par une plaque en laiton argenté. La plaque

de laiton est progressivement refroidie. A l'instant où se produit un début de condensation sur la plaque de laiton, le faisceau n'est plus réfléchi, la température mesurée par le thermocouple donne alors la température de rosée de l'air analysé.

I-3 Diagramme de l'air humide

Le but est de construire un schéma permettant, par une simple lecture, de déterminer tous les paramètres caractéristiques de l'air humide connaissant deux d'entre eux.

I-3.1 Tracé de diagramme

A titre d'exemple, nous allons tracer un diagramme dans un repère orthogonal (p_v , T) gradué en mmHg et °C (Annexe 2). Le graphique sera tracé pour une pression totale d'air humide égale à 760 mmHg.

I-3.2 Courbe de saturation

On commence à tracer sur le schéma la courbe de saturation qui est la courbe $RH = 100\%$ puisque $p_v = RH/100$, $p_s(T)$, en utilisant tables ou de la formule de Dupré.

I-3.3 Courbes iso-absolues d'humidité

De la relation (2.6) : $x = \delta p_v / (p - p_v)$ on en déduit que ces courbes sont des droites verticales, le diagramme étant tracé pour une pression totale constante égale à 760 mmHg. Cela revient donc à faire une double graduation de l'axe des abscisses : un en mmHg pour p_v et l'autre en $g_w \text{ kg}_{da}^{-1}$ pour x ,

I-3.4 Courbe iso-humidité relative

D'après la relation: $p_v = RH/100$, $p_s(T)$, Pour tracer, pour une température T donnée, les points correspondant aux valeurs d'humidité relative 0, 10, 20, ..., 90 et 100 %, il suffit de diviser le segment [AB] en 10 parties égales, le point A étant le point de coordonnées (T , 0) et le point B étant l'intersection de la courbe isotherme (droite verticale) T avec la courbe de saturation.

I-3.5 Température de bulbe humide iso

La pression totale p étant constante, à T_w constant. On peut s'écrire sous la forme. $p_v = a T_w + b T_w T$, les courbes de température iso-bulbe humide sont donc des droites de pente égale à b . Pour les tracer, il suffit de connaître deux points les tracer

I-3.6 Utilisation du diagramme d'air humide

Pour des raisons de commodité, nous avons tracé le diagramme de l'air humide dans un repère orthogonal correspondant au carrier diagramme. Il existe plusieurs autres types de diagramme, par exemple :

- Le diagramme de Mollier : p_v, i
- Le diagramme de Veron : T, x de coordonnées obliques à 92°
- Le diagramme de Missenard : i, x .

Un schéma de type Carrier est présenté en annexe, sa seule différence par rapport au schéma que nous avons précédemment construit est l'orientation de l'axe, le principe de construction des différentes courbes étant le même. La lecture des différents paramètres d'air humide sur le diagramme se fait comme suit

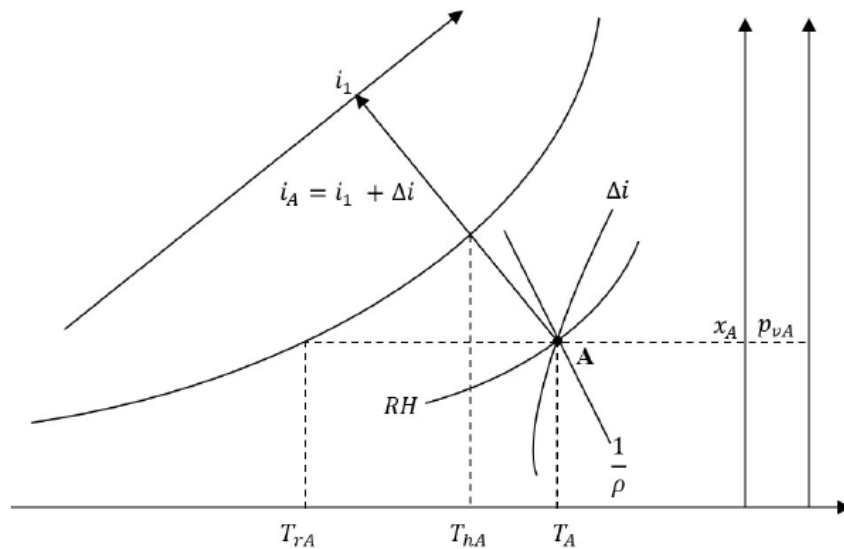
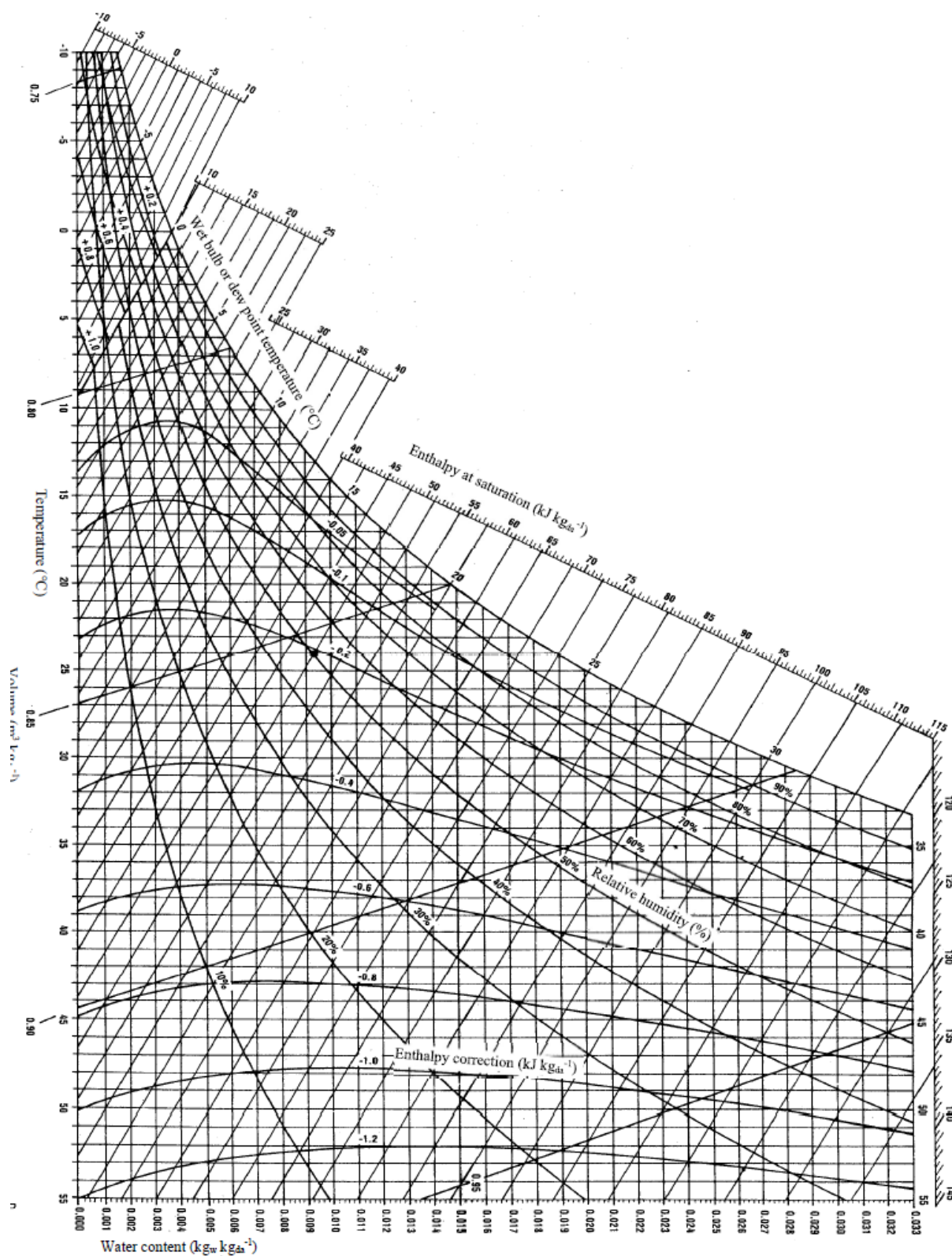


Figure I-10 : Lecture des caractéristiques de l'air sur un diagramme d'air humide

Annexe : Diagramme de l'air humide



I-4 Exemples d'évolution de l'air humide

I-4 .1 Chauffage à pression constante

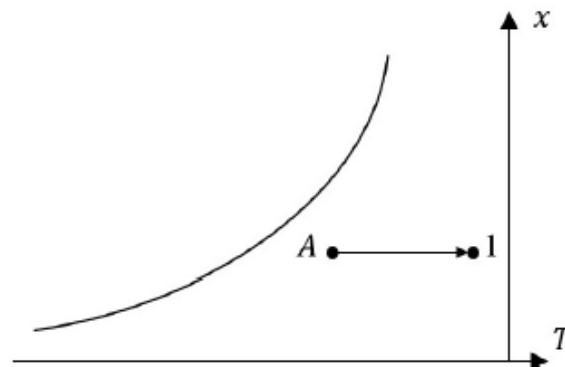


Figure I-11 : Représentation d'un chauffage à pression constante dans un schéma d'air humide

C'est la transformation typique appliquée à l'air lorsqu'il est chauffé dans un échangeur de chaleur, avec des résistances électriques ou dans un chauffe-eau solaire :

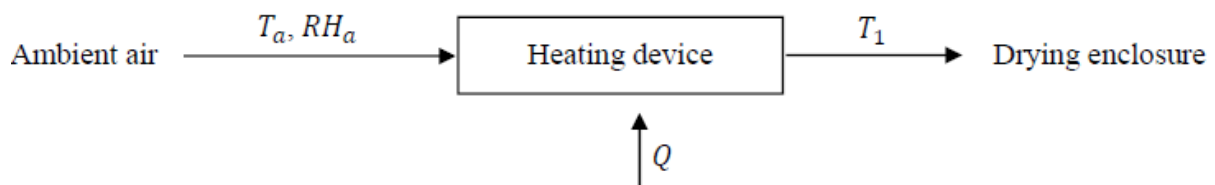


Figure I-12 : Schéma d'un chauffage à pression constante

I-4 .2 Refroidissement à pression constante

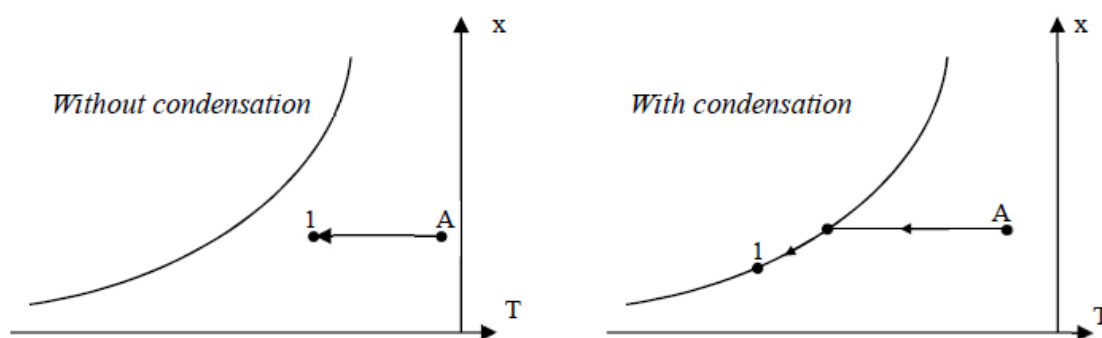


Figure I-13 : Représentation d'un refroidissement à pression constante dans un schéma d'air humide

C'est la transformation typique appliquée à l'air refroidi par l'évaporateur d'un système frigorifique, une condensation avec une diminution de l'humidité absolue de l'air peut se produire si la température finale est inférieure à la température du point de rosée :

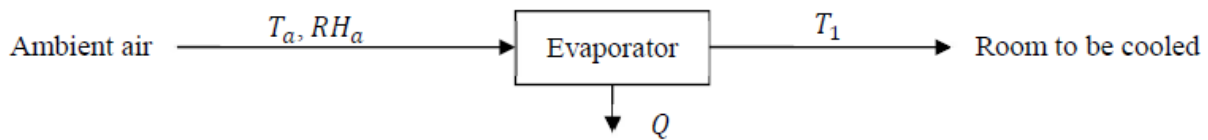


Figure I-14 : Schéma d'un refroidissement à pression constante

I-4 .3 Humidification adiabatique

C'est la transformation typique appliquée à l'air refroidi par passage dans un sécheur ou dans une tour de refroidissement :

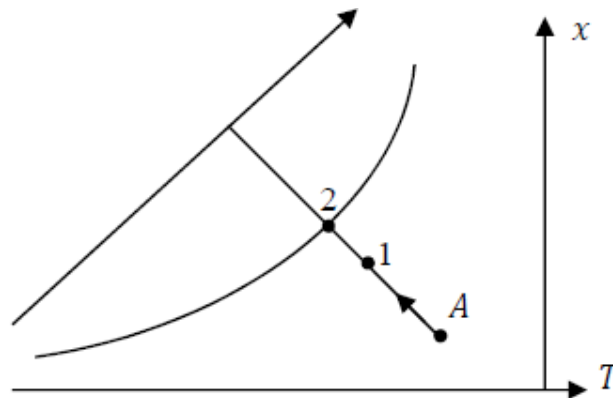


Figure I-15 : Représentation de l'humidification adiabatique de l'air sur le diagramme d'air humide

Cette transformation $A \rightarrow 1$ est aussi appelée refroidissement par évaporation directe. L'efficacité d'humidification de l'air est définie par le rapport $(T_A - T_1) / (T_A - T_2)$, qui est le rapport entre le refroidissement réel et le refroidissement maximal qui serait obtenu si l'air était saturé ($RH = 100\%$) à la fin de la transformation.

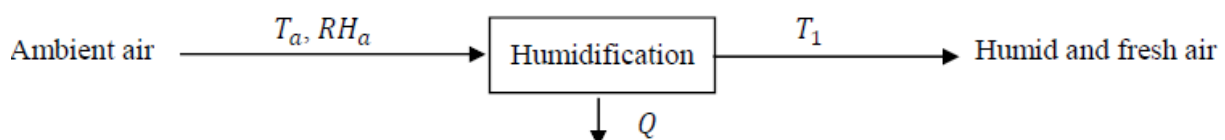


Figure I-16 : Schéma d'humidification de l'air à pression constante

I-5 Opérations élémentaires de traitement de l'air humide

I.8. Évolutions élémentaires de traitement de l'air humide Avant de concevoir un système de conditionnement d'air, il est nécessaire de déterminer les différents processus qui font changer les propriétés psychrométriques d'un air humide. Dans ce qui suit, les principales évolutions élémentaires de l'air humide seront présentées.

I-5.1 Chauffage sensible : Dans cette transformation, l'air humide subit une augmentation de sa température et de son enthalpie, mais son humidité spécifique reste constante ($r_s = \text{Cste}$). Le chauffage se fait en utilisant une batterie chaude qui peut être :

- Un échangeur alimenté par de l'eau chaude
- Une résistance électrique (pour les faibles puissances)



Figure I-17. Batterie chaude

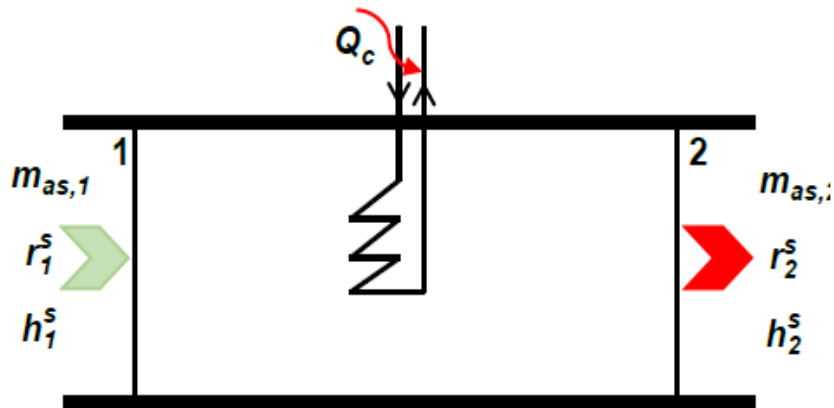


Figure I-18. Schéma du dispositif de chauffage sensible

La Figure **I-18** schématise un dispositif utilisé pour le chauffage de l'air humide à humidité spécifique constante.

L'évolution de l'air au cours de ce processus élémentaire est illustrée sur un diagramme d'air humide (Figure I.19).

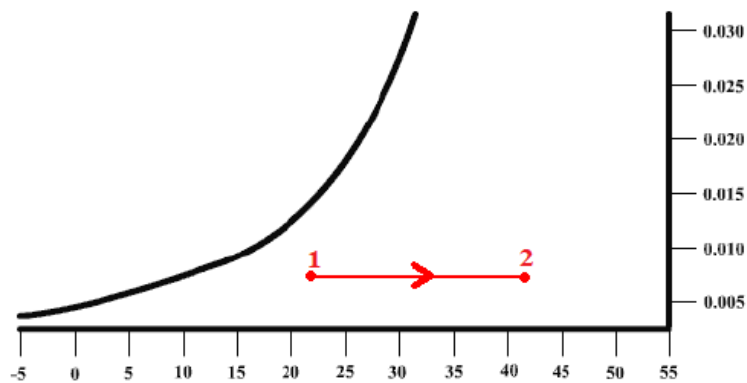


Figure I.19. Évolution de chauffage sensible sur le diagramme de l'air.

I-5.2. Refroidissement sensible

Le principe est le même que le précédent ($r_s = \text{Cste}$), sauf que dans ce cas, la température et l'enthalpie sont réduites et il n'y a pas de condensation. Autrement dit, cette opération consiste à faire passer l'air par un conduit muni d'une batterie froide dont la température de surface est supérieure à la température de rosée de l'air humide (Figure I.20).

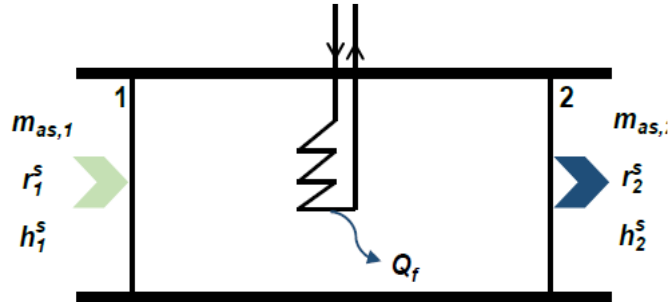


Figure I.20. Schéma du dispositif de refroidissement sensible

En suivant la même démarche que précédemment (équations du bilan), il est possible d'obtenir l'expression du taux de transfert de chaleur à extraire de l'air humide (Q_f),

$$Q_f = m_{as} * C_p^s * (\theta_1 - \theta_2) [kJ]$$

Le processus de refroidissement sensible est illustré sur le diagramme psychrométrique de la Figure I.21.

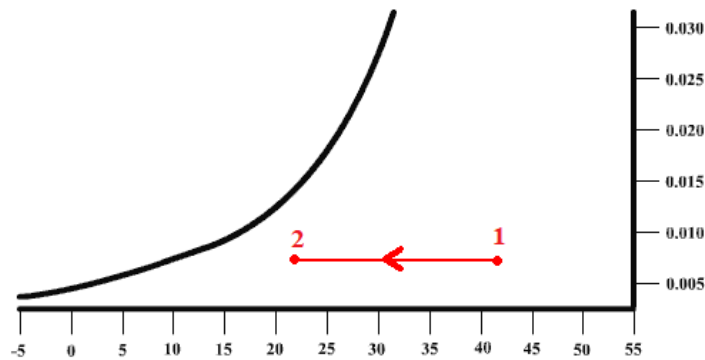


Figure I.21. Évolution de refroidissement sensible sur le diagramme de l'air.

I-5.3. Chauffage avec humidification

Dans cette transformation, on chauffe l'air humide puis on lui injecte en pulvérisant de très fines gouttelettes d'eau, ce qui entraîne une augmentation de sa température, de son humidité spécifique et de son enthalpie spécifique (Figure I.22).

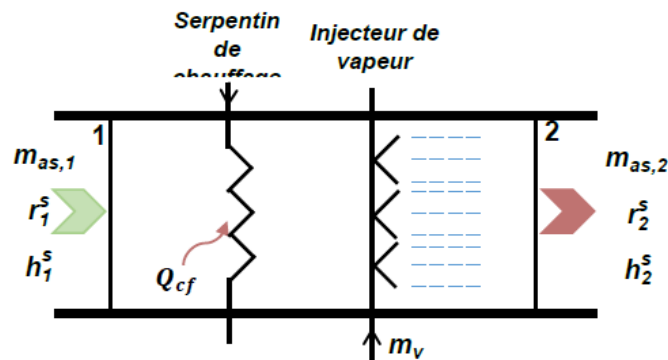


Figure I.22. Schéma du dispositif de chauffage de l'air avec humidification

I-6 Exemple d'évolution de l'air dans une tour de refroidissement

Présentation

Les tours de refroidissement sont une partie très importante de nombreuses usines chimiques. La tâche principale d'une tour de refroidissement est de rejeter la chaleur dans l'atmosphère. Ils représentent un moyen relativement peu coûteux et moyen fiable d'éliminer la chaleur de faible qualité de l'eau de refroidissement. La source d'eau d'appoint est utilisée pour reconstituer l'eau perdue par évaporation. L'eau chaude des échangeurs de chaleur est envoyée au tour de refroidissement. L'eau sort de la tour de refroidissement et est renvoyée vers les échangeurs ou vers d'autres unités pour un refroidissement supplémentaire. Un système typique de tour de refroidissement en boucle fermée est illustré à la Figure I-23

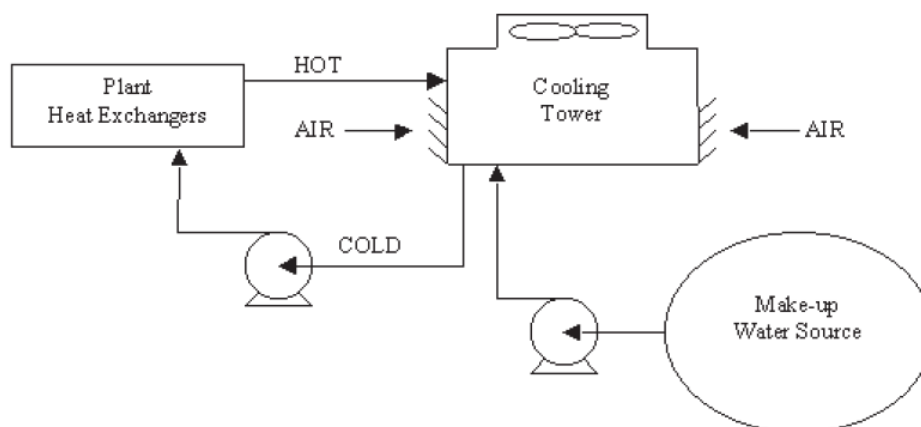


Figure I-23 : Circuit d'eau de refroidissement

I-6.1 Types de tour de refroidissement

Les tours de refroidissement se divisent en deux catégories principales : le tirage naturel et le tirage mécanique. Les tours à tirage naturel utilisent de très grandes cheminées en béton pour introduire l'air à travers les médias.

En raison de la grande taille de ces tours, elles sont généralement utilisées pour des débits d'eau supérieurs à 45 000 m³/h. Ces types de tours ne sont utilisés que par les centrales électriques. Les tours de tirage mécaniques utilisent de grands ventilateurs pour forcer ou aspirer l'air à travers l'eau en circulation. L'eau tombe sur les surfaces de remplissage, ce qui aide à augmenter le temps de contact entre l'eau et l'air - cela aide à maximiser le transfert de chaleur entre les deux. Les taux de refroidissement des tours à tirage mécanique dépendent du diamètre du ventilateur et de la vitesse de fonctionnement. Depuis, le tirage mécanique les tours de refroidissement sont beaucoup plus largement utilisées,

Tours de tirage mécanique

Les tours de tirage mécaniques sont disponibles dans les configurations de débit d'air suivantes :

1. Tirant d'eau induit à contre-courant.
2. Tirage forcé à contre-courant.
3. Tirant d'eau induit par courant transversal.

Dans la conception à tirage induit à contre-courant, l'eau chaude entre par le haut, tandis que l'air est introduit par le bas et sort par le haut. Des ventilateurs à tirage forcé et induit sont utilisés. Dans les tours à tirage induit par écoulement transversal, l'eau entre par le haut et passe par-dessus le remblai. L'air, cependant, est introduit latéralement soit d'un côté (tour à simple flux), soit des côtés opposés (tour à double flux). Un ventilateur à tirage induit aspire l'air à travers le remblai mouillé et l'expulse par le haut de la structure.

La Figure I-24 illustre différents types de tours de refroidissement. Les tours de tirage mécaniques sont disponibles dans une large gamme de capacités. Les capacités normales varient d'environ 10 tonnes, débit de 2,5 m³/h à plusieurs milliers de tonnes et m³/h. Les pylônes peuvent être soit construits en usine, soit érigés sur place - par exemple, les pylônes en béton ne sont érigés que sur place.

De nombreuses tours sont construites de manière à pouvoir être regroupées pour atteindre la capacité souhaitée. Ainsi, de nombreuses tours de refroidissement sont des assemblages de deux ou plusieurs tours de refroidissements individuels ou "cellules". Le nombre de cellules dont ils disposent, par exemple une tour à huit cellules, fait souvent référence à de telles tours. Les tours à plusieurs cellules peuvent être linéaires, carrées ou rondes selon la forme des cellules individuelles et si les entrées d'air sont situées sur les côtés ou au fond des cellules

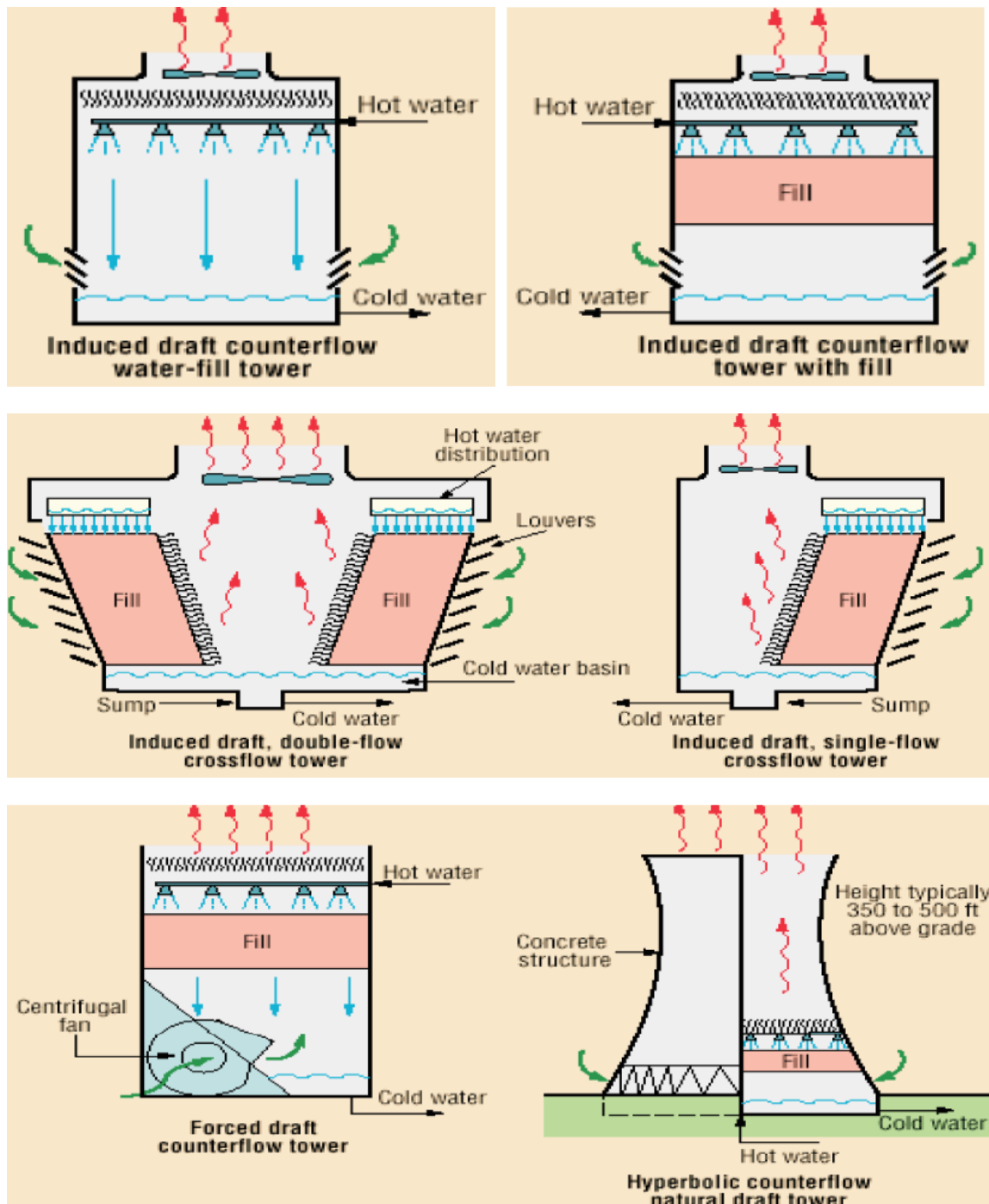


Figure I-24 : Types de tours de refroidissement

Dans certaines conceptions à contre-courant à tirage forcé, cependant, l'eau au fond du remblai est canalisée vers une auge périphérique qui fonctionne comme le bassin d'eau froide. Des ventilateurs à hélice sont montés sous le remblai pour souffler l'air à travers la tour. Avec cette conception, la tour est montée sur pieds, offrant un accès facile aux ventilateurs et à leurs moteurs.

Chapitre II.

Adsorption (déshydratation des gaz (GPL, GN)

- Thermodynamique de l'adsorption
 - Phénomènes de transfert dans les adsorbants
 - Comportement dynamique des adsorbants
 - Différents techniques de mise en œuvre de l'adsorption
 - Adsorption dans l'industrie pétrolière (déshydratation, désulfuration, séparation d'oléfines)
-

Introduction

L'adsorption et l'échange d'ions sont des opérations de sorption, dans lesquelles certains composants d'une phase fluide sont sélectivement transférés à des particules insolubles. Les procédés d'adsorption utilisent la tendance naturelle des composants liquides ou gazeux à s'accumuler à la surface d'un matériau solide. En conséquence, la concentration sélective, l'adsorption, d'un ou plusieurs composants, adsorbats, se produit à la surface d'un solide microporeux, adsorbant. Un adsorbant est un exemple d'agent de séparation de masse, qui est utilisé pour faciliter la séparation. Dans la plupart des cas, les forces d'attraction liant l'adsorbat sont plus faibles que celles des liaisons chimiques, permettant d'inverser l'adsorption soit en élevant la température de l'adsorbant, soit en diminuant la concentration ou la pression partielle de l'adsorbat. Cette combinaison d'adsorption sélective suivie d'une régénération illustrée à la Figure II-1, devient la base d'une séparation lorsque plus d'un composant est retiré d'un mélange gazeux ou liquide que des autres composants. Dans un procédé global l'étape de désorption ou de régénération est très importante. Il permet la récupération des adsorbats lorsqu'ils sont précieux et permet la réutilisation de l'adsorbant pour des cycles ultérieurs. L'inconvénient de la nécessité de régénérer l'adsorbant est que le processus global est nécessairement cyclique dans le temps. Dans quelques cas seulement, la désorption n'est pas pratique et l'adsorbat doit être éliminé par destruction thermique, une autre réaction chimique ou l'adsorbant est simplement jeté.

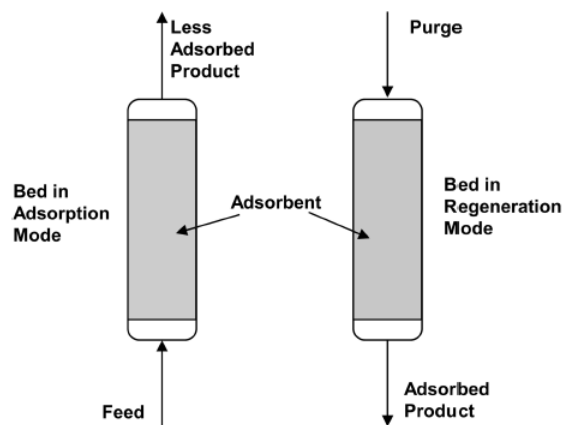


Figure II-1 : Schéma d'un processus d'adsorption/désorption.

Les processus d'adsorption peuvent être classés comme purification ou séparations en vrac, selon la concentration dans le fluide d'alimentation des composants à adsorber. De nos jours, c'est la technique non vapeur-liquide la plus largement utilisée pour les séparations moléculaires dans un large éventail d'industries. L'application doit être envisagée lorsque la séparation par distillation devient difficile ou coûteuse et qu'un adsorbant approprié existe. Approprié signifie que l'adsorbant présente une sélectivité et une capacité appropriées, peut être facilement régénéré et n'endommage pas les produits. La sélectivité entre les composants clés doit en général être supérieure à 2.

II-1 Thermodynamique de l'adsorption

Lorsque les solides entrent en contact avec des substances gazeuses ou liquides, des forces interactives se produisent, ce qui peut entraîner un moyen que ces substances soient liées au solide. Cet effet est appelé adsorption. La résistance de ces liaisons peut différer d'un composant à l'autre, ce qui peut être suffisant pour réaliser une séparation sélective. L'adsorption est utilisée pour le séchage des gaz et des solvants, pour l'élimination des composants condensables (CO_2 , H_2O , hydrocarbures) en amont de la séparation de l'air, pour le conditionnement du gaz naturel, la séparation de l'azote ou de l'oxygène de l'air, de la séparation des mélanges d'hydrocarbures et du traitement des eaux usées et de l'air d'échappement.

Les processus d'adsorption pour un composant particulier peuvent être caractérisés par leurs isothermes d'adsorption, c'est-à-dire la relation entre la quantité adsorbée et la concentration dans la phase fluide à une certaine température. Il existe cinq types particuliers, qui peuvent être physiquement interprétés. Ces isothermes d'adsorption peuvent difficilement être estimées, ce qui signifie que la qualité d'un processus d'adsorption ne peut être prédite sans

références ni expérimentations. L'équilibre d'adsorption entre les concentrations d'un composant dans la phase fluide (adsorbant) et dans la phase à la surface de l'adsorbant (adsorbat) est déterminant pour le choix de l'adsorbant et la conception de la colonne d'adsorption. La quantité adsorbée par g d'adsorbant dépend de la température, de la pression partielle ou, respectivement, de la concentration, et du type d'adsorbant, y compris le procédé de fabrication (taille de la surface interne) et l'historique (vieillessement, régénération).

Il existe un certain nombre d'équations pour l'équilibre d'adsorption isotherme des substances pures. Beaucoup d'entre eux sont basés sur l'approche de Langmuir, où certaines simplifications ont été apportées (surface homogène, pas d'interaction entre les molécules adsorbées) :

$$\frac{n_i}{n_{i,\text{mon}}} = \frac{K_i p_i}{1 + K_i p_i}$$

où n_i , mon est la charge pour le cas limite d'une couche mono-moléculaire.

Pour la corrélation des isothermes d'adsorptions multicomposantes, il existe au moins une théorie, qui est similaire à la procédure de corrélation VLE. Cependant, une méthode de prédiction comme UNIFAC fait toujours défaut. De plus, pour les applications techniques, les paramètres caractérisant l'adsorbant comme la surface spécifique, la distribution des pores, les irrégularités cristallines et les interactions avec les espèces adsorbées ne sont souvent pas reproductibles, sans parler de la cinétique et des effets de transfert de masse. Des informations plus détaillées sur les isothermes d'adsorption sont données et dérivées.

Il est obligatoire de mesurer les équilibres d'adsorption, ce qui représente généralement un effort important. Il existe cinq types d'isothermes d'adsorption (Figure II-2). Pour le type I, une couche mono-moléculaire est formée. Ce comportement peut être décrit avec l'équation pour les types II et IV, plusieurs couches se forment et une condensation dans les pores se produit. Pour les types III et V, il n'y a pas de tendance à former une couche mono-moléculaire.

Dans les applications techniques, il existe généralement des mélanges à plusieurs composants, où les composants impliqués se disputent l'espace sur la surface de l'adsorbant. Il existe des diagrammes d'équilibre de phase similaires à ceux des équilibres vapeur-liquide. Même des points azéotropiques se produisent. L'adsorption est exothermique; comme première estimation, c'est une bonne approche de supposer que l'enthalpie d'adsorption est d'environ 1,5 fois l'enthalpie de vaporisation de l'adsorbant. Les approches raccourcies et les contraintes recommandées pour la conception des adsorbants sont expliquées.

Dans la Figure II-3, la procédure d'adsorption est illustrée. La charge entre dans le lit d'adsorption en tête de colonne. L'adsorption proprement dite a lieu dans la zone d'adsorption qui progresse dans la colonne vers la sortie de l'adsorbent au cours du temps. Différents composants ont différentes zones d'adsorption. Plus le composant est fortement adsorbé, plus la zone de saturation se déplace lentement vers la sortie de l'adsorbent. Le composant ayant la plus faible adsorption peut passer le lit d'adsorption et être obtenu sous forme pure.

Lorsque la zone de saturation du composant à éliminer approche de la fin du lit d'adsorption, il est nécessaire de s'arrêter et de basculer sur un second lit d'adsorption pour éviter une percée.

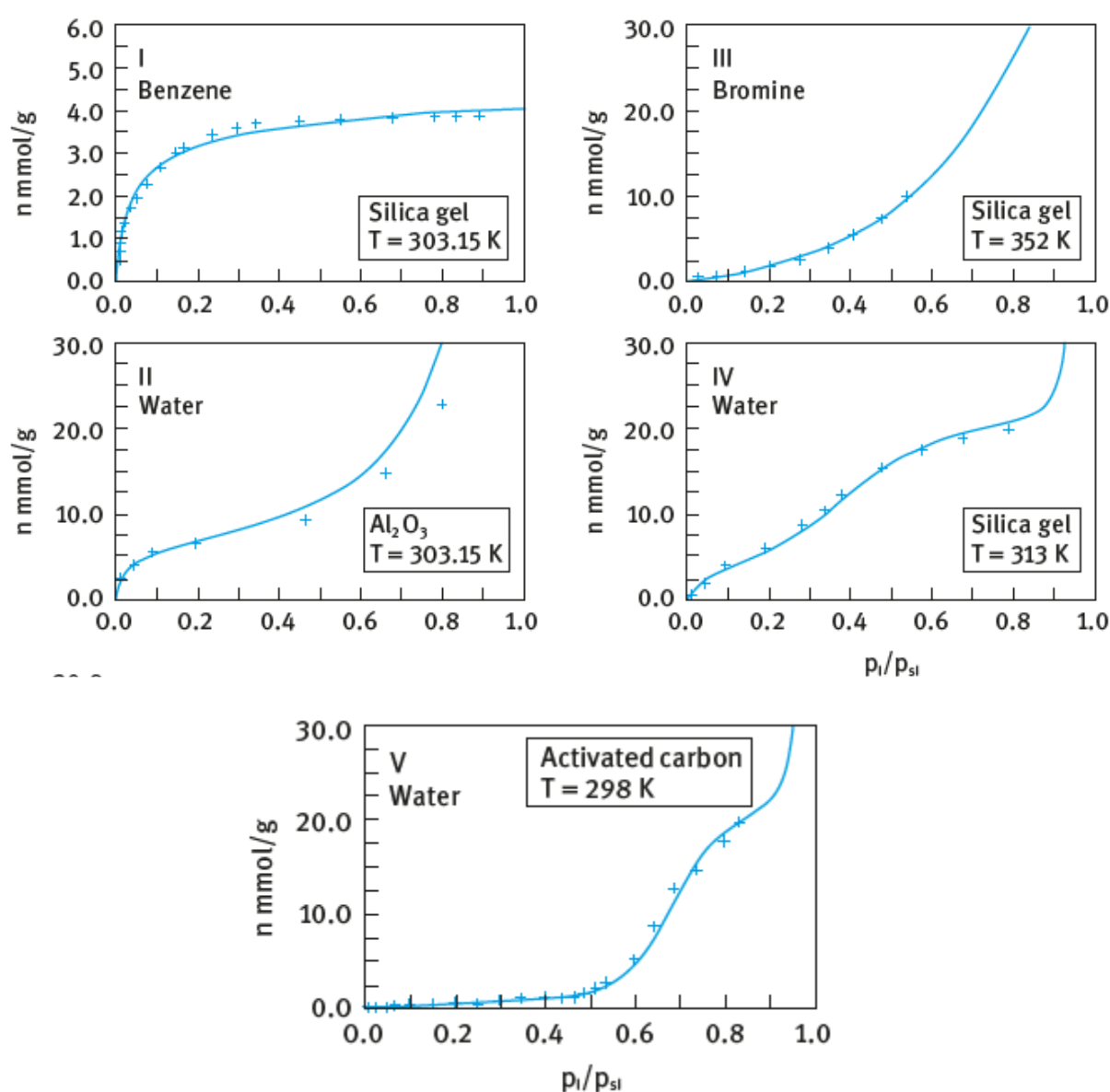


Figure II-2 : Types d'isothermes d'adsorption

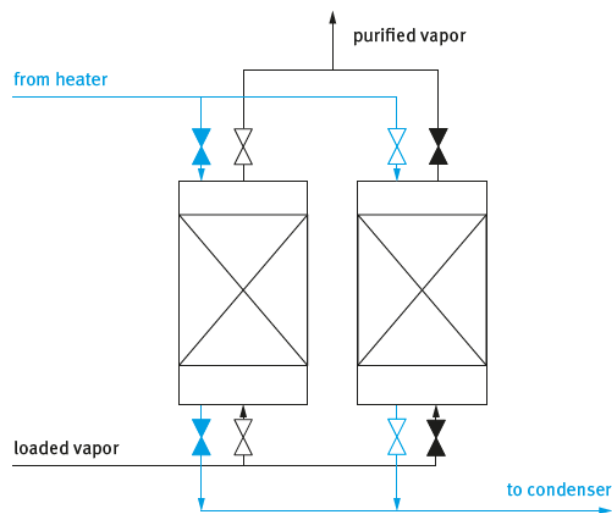


Figure II-3: Disposition typique d'une installation jumelle d'adsorption.

II-2 Phénomènes de transfert dans les adsorbants

En général, la vitesse d'adsorption physique est contrôlée par des limitations de diffusion plutôt que par la vitesse réelle d'équilibrage à l'intérieur de la particule d'adsorbant à la surface des pores, qui est un processus très rapide. Comme illustré schématiquement sur la figure II-4, l'adsorption d'un soluté sur la surface poreuse d'un adsorbant nécessite les étapes suivantes :

1. Transfert de masse externe du soluté du fluide en vrac à travers un film mince ou une couche limite, vers la surface solide externe de l'adsorbant.
2. Transfert de masse interne du soluté par diffusion poreuse de la surface externe de l'adsorbant vers la surface interne de la structure poreuse interne.
3. Diffusion superficielle le long de la surface poreuse.
4. Adsorption du soluté sur la surface poreuse.

Lors de la régénération de l'adsorbant, l'inverse des quatre étapes se produit. Cependant, dans la plupart des conditions pratiques, la résistance du film externe limite rarement la vitesse, de sorte que le transfert de masse interne contrôle généralement la vitesse d'adsorption/désorption. De ce point de vue, les adsorbants peuvent être divisés en deux grandes classes : Homogène et composite. Figure II-5 montre que dans les adsorbants homogènes (alumine activée, gel de silice), la structure poreuse persiste dans toute la particule, tandis que les particules d'adsorbant composites (zéolithes, tamis moléculaires de carbone) sont formé par agrégation de petites microparticules microporeuses. En

conséquence, la distribution de la taille des pores dans les particules composites a un caractère bimodal bien défini avec des micropores à l'intérieur des microparticules reliés par des macropores à l'intérieur de la pastille. Le transport dans un macropore peut se produire par diffusion moléculaire en masse, diffusion de Knudsen, diffusion de surface et/ou flux de Poiseuille. Dans les systèmes liquides, la diffusion moléculaire en vrac est généralement dominante, mais dans la phase vapeur, les contributions de Knudsen et de la diffusion de surface peuvent être importantes, voire dominantes. La diffusion de Knudsen devient dominante lorsque les collisions avec la paroi des pores se produisent plus fréquemment que les collisions avec les molécules diffusantes. Dans les micropores, la molécule diffusante ne s'échappe jamais du champ de force de la paroi des pores et le mécanisme de Knudsen ne s'applique plus. La diffusion se produit par sauts de site en site, tout comme dans la diffusion de surface, et la diffusivité devient fortement dépendante à la fois de la température et de la concentration.

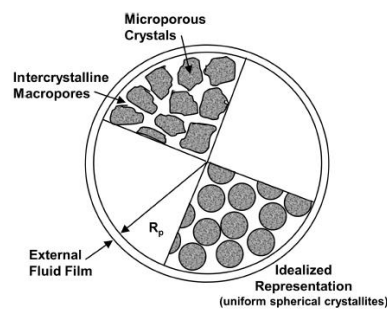


Figure II-4: Résistances au transfert de masse dans une pastille adsorbante composite

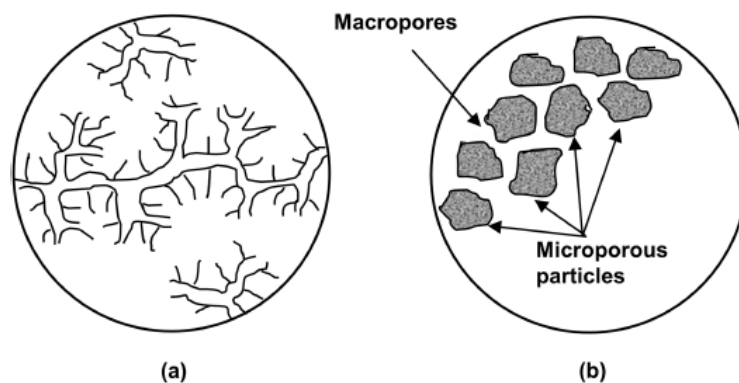


Figure II-5: Particule adsorbante microporeuse homogène et composite.

La sélectivité dans un processus d'adsorption cinétiquement contrôlé dépend à la fois des effets cinétiques et d'équilibre. Cette sélectivité cinétique peut être approchée lorsque deux espèces (A et B) diffusent indépendamment avec les diffusivités D_A et D_B , respectivement et

leurs isothermes sont également indépendants. Dans ces conditions le rapport de leurs absorptions à tout moment sera donné par :

$$\alpha_{AB} = \frac{\frac{q_A}{P_A}}{\frac{q_B}{P_B}} = \frac{b_A}{b_B} \sqrt{\frac{D_A}{D_B}}$$

Un exemple typique est illustré à la figure II-6, où les courbes d'adsorption à l'équilibre et de chargement d'oxygène et d'azote sur des tamis moléculaires en carbone sont présentées. La différence dramatique entre les taux d'absorption est causée par le fait que le diamètre des pores du carbone est juste très légèrement plus grand que les diamètres des deux gaz. En conséquence, l'azote a beaucoup plus de difficulté à traverser un pore que l'oxygène. Ainsi, même s'il n'y a pratiquement pas de sélectivité à l'équilibre, le fonctionnement dans le domaine cinétique conduit à une très grande sélectivité pour la séparation oxygène/azote.

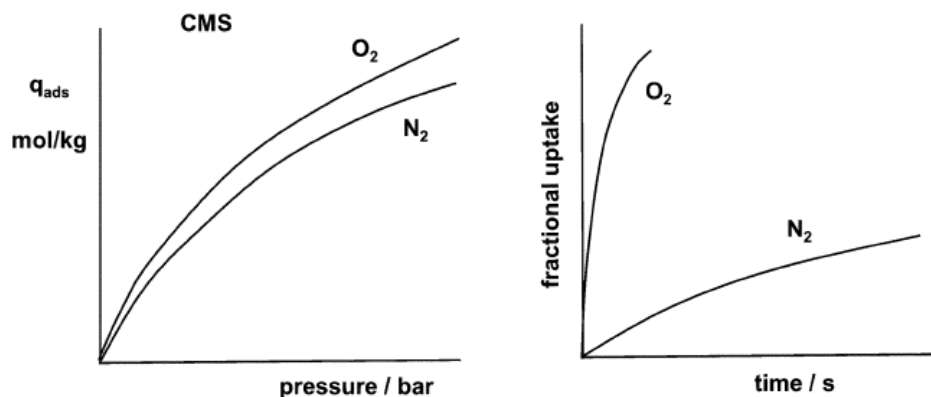


Figure II-6 : Taux d'adsorption et d'absorption à l'équilibre pour les tamis moléculaires au carbone utilisés dans la séparation de l'air.

II-2.1 Modélisation des effets de transfert de masse

Dans un système réel, la résistance finie au transfert de masse et au mélange axial dans la colonne conduit à des écarts par rapport à la réponse idéalisée prédite par la théorie de l'équilibre. Dans le cas d'une isotherme favorable, le profil de concentration se propage dans la région initiale jusqu'à ce qu'une situation stable soit atteinte dans laquelle le taux de transfert de masse est le même en tous points le long du front d'onde et correspond exactement à la vitesse du choc. Cela représente une situation stable et le profil se propage sans autre changement de forme, comme illustré à la Figure II-7. La distance nécessaire pour approcher la limite de modèle constant diminue à mesure que la résistance de transfert de masse diminue

et la non-linéarité de l'isotherme d'équilibre augmente. L'établissement de la forme du profil de concentration dans ces conditions de modèle constant nécessite l'extension du modèle avec des résistances de transfert de masse à l'extérieur et à l'intérieur de la particule d'adsorbant. Un modèle qui inclut toutes ces étapes de transfert de masse nécessite des solutions simultanées des équations de bilan de masse à l'intérieur de la particule ainsi que dans le lit ou pour l'écoulement en vrac. Cette solution simultanée est une tâche redoutable, qui peut être évitée en utilisant le modèle de force motrice linéaire (LDF). Dans ce modèle, qui est largement utilisé pour simuler et concevoir l'adsorption en lit fixe, l'équation du bilan massique à l'intérieur de la particule est éliminée en rapportant le taux d'absorption global dq_A/dt dans la particule à la concentration du débit volumique C_A . De cette façon, l'équation du bilan massique des particules est éliminée du modèle et le taux de transfert de masse peut être exprimé en termes d'une simple expression de taux linéaire :

$$\frac{\partial \bar{q}_A}{\partial t} = f(q_A^*) = k (q_A^* - \bar{q}_A)$$

Où

q_A = la quantité moyenne ou globale adsorbée dans la particule

q_{A^*} = la quantité adsorbée en équilibre avec la concentration d'adsorbat C_A .

k = constante de vitesse du 1er ordre

La constante de vitesse k comprend à la fois les résistances de transport externes et internes :

$$\frac{1}{k} = \frac{a}{k_f} + \frac{d_{part}^2}{60 D_{eff}}$$

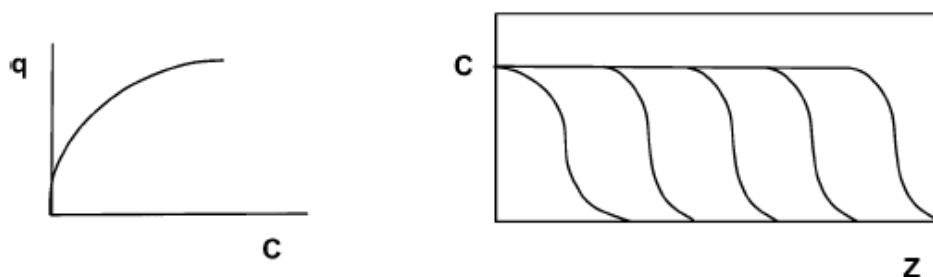


Figure II-7 Effet du transfert de masse sur l'onde d'adsorption à travers un lit pour une isotherme favorable.

Où

k_f = coefficient de transfert de masse externe, $a = V_{part} / A_{part} = d_{part} / 6$ (particules sphériques)

D_{eff} = coefficient effectif de diffusion à l'intérieur de la particule.

Incorporation des équations. 6.24, dans le bilan massique obtenu précédemment et en tenant compte de la dispersion axiale (représentée par le terme avec le coefficient de dispersion axiale, D_{ax}) donne :

$$k (1 - \varepsilon_{bed}) \rho_{part} (q_A^* - \bar{q}_A) = - u_{carrier} \frac{\partial c_A}{\partial z} + D_{ax} \frac{d^2 c_A}{dz^2}$$

Cette équation fournit la relation de base qui peut être intégrée pour calculer l'effet des résistances de transfert de masse sur la forme des courbes de percée selon le modèle LDF.

II-3 Comportement dynamique des adsorbateurs

Dans l'adsorption, un équilibre dynamique est établi pour la distribution du soluté entre le fluide et la surface solide, voir Figure II-8. Cet équilibre est couramment exprimé sous la forme d'une isotherme, qui est un diagramme montrant l'évolution de la concentration ou de la charge en phase adsorbée à l'équilibre avec la concentration ou la pression partielle en phase fluide à une température fixe. Pour les gaz purs, les isothermes d'adsorption physique expérimentales, en quantité adsorbée q en fonction de la pression partielle p ou de la concentration c , ont des formes classées en cinq types par Brunauer, comme le montre la figure II-9. Les types I et II sont des isothermes souhaitables,

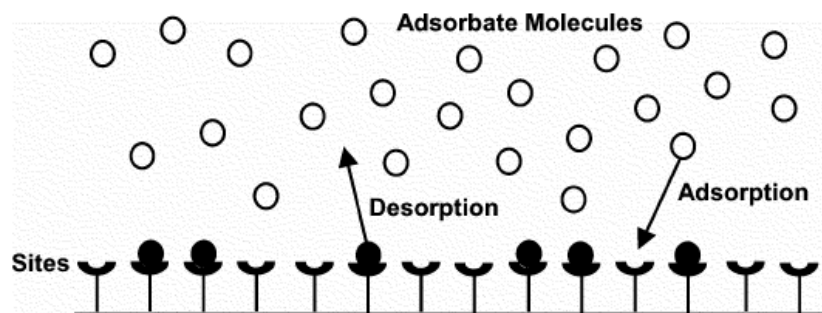


Figure II-8 : Schéma de l'équilibre dynamique adsorption/désorption (fraction occupée $\theta = 6/14$; fraction non occupée $1 - \theta = 8/14$).

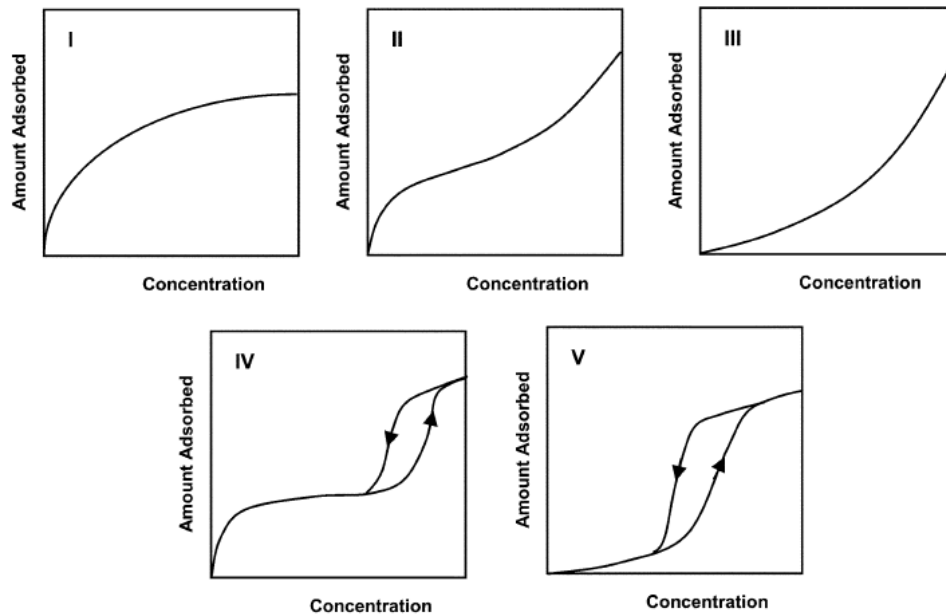


Figure II-9: The Brunauer classification of adsorption isotherms.

Présentant une forte adsorption, même à des concentrations plus faibles. L'isotherme la plus simple et toujours la plus utile est l'isotherme de Langmuir Type I :

$$\theta_A = \frac{q_A}{q_{\max,A}} = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A} = \frac{b'_A c_A}{1 + b'_A c_A}$$

Où

θ = fraction de sites occupés (voir Fig. II.8),

q = quantité adsorbée par unité de volume ou unité de poids d'adsorbant,

$q_{\max}$ = capacité monocouche, se référant à l'occupation maximale ou $\theta = 1$, et b = constante d'adsorption de Langmuir en unités de pression ou de concentration réciproques.

La Figure II.9 montre les deux cas limites d'un isotherme de type I : comportement linéaire à basses pressions (relatives) ($b_A P_A \ll 1$) et occupation maximale à des concentrations plus élevées ($b_A P_A \gg 1$). Pour $b_A P_A \ll 1$, l'isotherme de Langmuir se réduit à une forme linéaire et la forme suivante de la loi de Henry¹, appelée isotherme linéaire, est respectée :

$$q_A = q_{\max,A} b_A p_A$$

La dérivation de l'expression de Langmuir est basée sur quatre hypothèses :

1. Les molécules ou atomes adsorbés sont maintenus en des sites définis et localisés
2. Chaque site ne peut accueillir qu'une seule molécule ou atome
3. L'énergie d'adsorption est constante sur tous les sites, et
4. Il n'y a pas d'interaction entre les adsorbats voisins

Bien que la dérivation détaillée de l'équation ci-dessous découle d'un raisonnement thermodynamique solide, il peut également être obtenu en réalisant que l'adsorption est le résultat d'une adsorption et d'une désorption rapide et simultanée et qu'à l'équilibre les taux d'adsorption et de désorption sont égaux. Le taux d'adsorption, r_{ads} est proportionnel à la pression partielle, P_A ainsi qu'à la fraction de sites vides, $1 - \theta$, tandis que le taux de désorption, r_{des} , est proportionnel à la fraction de sites occupés, θ . A l'équilibre :

$$r_{ads} - r_{des} = k_{ads} p_A (1 - \theta) - k_{des} \theta = 0$$

Où k_{ads} est une constante de taux de premier ordre et k_{des} une constante rare d'ordre zéro. Réarrangement de l'équation et introduction

$$b_A = \frac{k_{ads}}{k_{des}}$$

Donne l'équation de Langmuir pour l'adsorption à partir de la phase gazeuse sous forme non dimensionnelle comme dans l'équation ci-dessous; il prend souvent la forme dimensionnelle suivante :

$$q_A = q_{\max,A} \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}$$

La constante d'adsorption b_A dépend de la température d'une manière qui est liée à l'énergie d'activation de l'adsorption par une équation de type Arrhenius :

$$b_A = b_A^0 e^{-\Delta E_{ads}/RT}$$

Pour un processus exothermique, ΔE_{ads} est négatif et la constante d'adsorption diminue avec l'augmentation de la température.

II-4 Différents techniques de mise en œuvre de l'adsorption

II-4 .1 Adsorption en lit fixe

Profils de lit et courbes de percée

Dans un lit fixe, un effluent liquide ou gazeux presque exempt de soluté peut être obtenu jusqu'à ce que l'adsorbant dans le lit approche de la saturation. Dans des conditions où les résistances de transfert de masse externes et internes sont très faibles, l'écoulement piston est atteint, la dispersion axiale est négligeable, l'adsorbant est initialement exempt d'adsorbat et l'isotherme d'adsorption commence à l'origine, l'équilibre entre le fluide et l'adsorbant est atteint instantanément. Dans ces conditions idéales d'adsorption en lit fixe, l'équilibre

instantané se traduit par une onde de type choc, le front stœchiométrique (Figure II-10) se déplaçant comme une étape de concentration nette à travers le lit. En amont du front, l'adsorbant est saturé en adsorbat et la concentration en soluté dans le fluide est celle de la charge. Dans la région en amont, l'adsorbant est épuisé. En aval du front stœchiométrique et dans le fluide de sortie, la concentration du soluté dans le fluide est nulle, et l'adsorbant est toujours exempt d'adsorbat. Après un laps de temps, appelé temps stœchiométrique, le front d'onde stœchiométrique atteint la fin du lit et la concentration du soluté dans le fluide monte brusquement jusqu'à la valeur d'entrée. Puisqu'aucune autre adsorption n'est possible, ce point est appelé point de rupture.

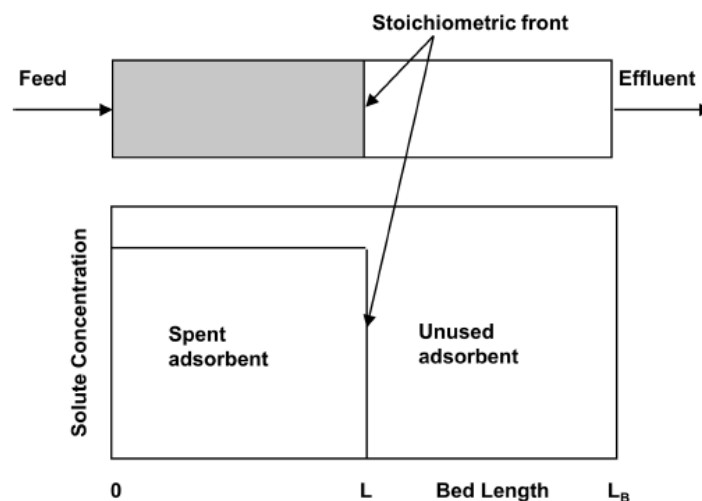


Figure II-10 : Front de concentration à l'équilibre stœchiométrique pour une adsorption idéale en lit fixe

Dans un véritable adsorbeur à lit fixe, les résistances de transport interne et externe sont finies et la dispersion axiale peut être importante. Ces facteurs contribuent au développement de fronts de concentration en forme de S plus larges, comme celui illustré à la Figure II-11. A l'entrée du lit l'adsorbant est devenu saturé et en équilibre avec l'adsorbat dans le fluide d'entrée. En sortie, la teneur en adsorbat est toujours à sa valeur initiale. Entre les deux, il y a une zone de transfert de masse raisonnablement bien définie dans laquelle la concentration de l'adsorbat chute de la valeur d'entrée à la valeur de sortie. Cette zone progresse à travers le lit au fur et à mesure de l'exécution. Au temps d'arrêt t_{bp} la zone commence à sortir de la colonne. Si l'essai est prolongé, la concentration de l'effluent augmente brusquement jusqu'à ce que tout le lit soit saturé, t_{sat} , et la concentration de l'effluent soit égale à la concentration d'entrée.

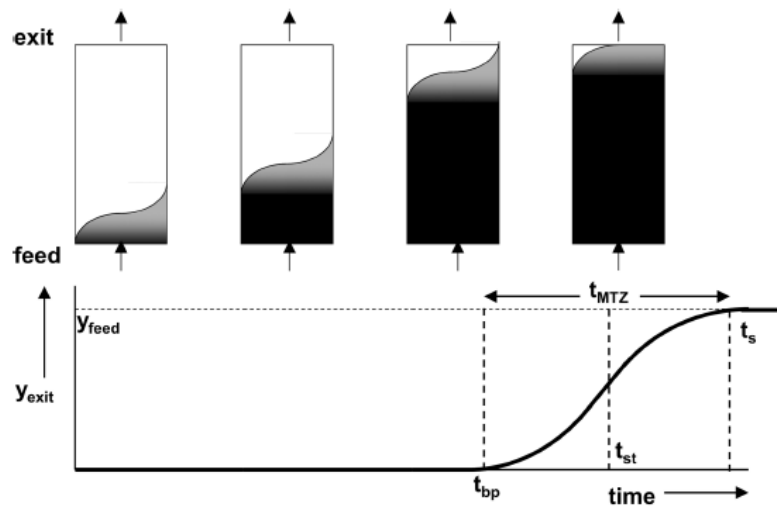


Figure II-11 : Courbe de percée pour l'adsorption réelle en lit fixe.

La courbe en forme de S est appelée courbe de percée, représentant la concentration de soluté de sortie à entrée dans le fluide en fonction du temps depuis le début de l'écoulement. La région entre t_{bp} et t_{sat} est la zone de transfert de masse, MTZ, où l'adsorption a lieu. Au point de percée t_{bp} , le point d'attaque de la MTZ atteint juste la fin du lit. Pour un débit Q , la capacité utile du lit, Q_{uc} , et sa capacité totale Q_{tot} sont respectivement :

$$Q_{uc} = \int_0^{t_{bp}} Q (c_f - c_{out}) dt \quad \text{et} \quad Q_{tot} = \int_0^{\infty} Q (c_f - c_{out}) dt$$

II-4 .2 Cycles d'adsorption de base

Les adsorptions commerciales peuvent être divisées en séparations en vrac, dans lesquelles environ 10 % en poids ou plus d'un flux doivent être adsorbés, et en purifications, dans lesquelles généralement considérablement moins de 10 % en poids d'un flux doivent être adsorbés. Une telle différenciation est souhaitable car, en général, des cycles de processus différents sont utilisés pour les deux catégories. Comme l'illustre schématiquement la Figure II-12, il existe trois manières fondamentales d'influencer le chargement d'un adsorbat sur un adsorbant :

1. Changement de température
2. Modification de la pression (partielle) dans un gaz ou de la concentration dans un liquide
3. Ajout d'un composant qui s'adsorbe de manière compétitive avec l'adsorbat d'intérêt

Une différence majeure entre les procédés basés sur le changement de température et ceux basés sur le changement de pression ou de concentration est le temps nécessaire pour changer le lit d'un état d'adsorption à un état de désorption ou de régénération. En bref, la pression et la concentration peuvent être modifiées beaucoup plus rapidement que la température. La conséquence est que les processus d'oscillation de température sont limités presque exclusivement à de faibles concentrations d'adsorbat dans l'alimentation. Pour des concentrations d'alimentation d'adsorbat plus élevées, le temps d'adsorption deviendrait trop court par rapport au temps de régénération.

En revanche, les processus de variation de pression ou de concentration sont beaucoup plus adaptés aux séparations en vrac car ils peuvent accepter l'alimentation, passer à la régénération et revenir à l'état d'alimentation dans une fraction raisonnable du temps de cycle.

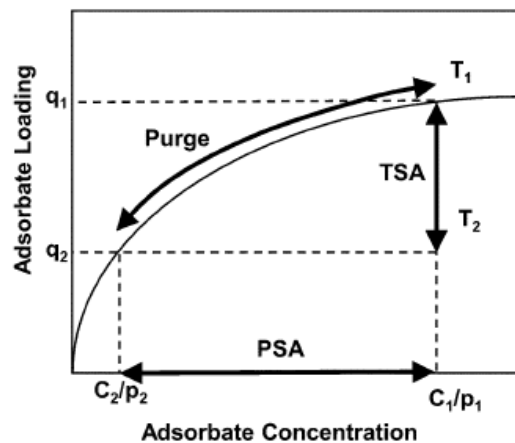


Figure II-12 : Illustration schématique des cycles d'adsorption/désorption.

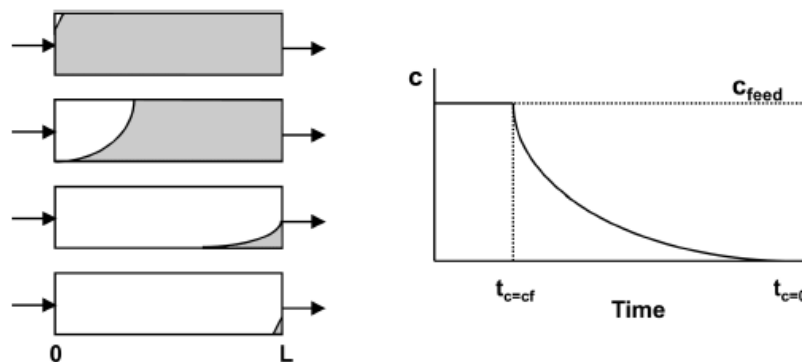


Figure II-13 : Front d'onde dispersif et courbe de percée pour la désorption provoquée par une isotherme favorable.

Les principales quantités d'intérêt dans la régénération sont le temps de désorption requis, t_{des} , pour atteindre une concentration de sortie souhaitée et la consommation d'alimentation de purge correspondante.

La désorption d'une espèce selon une isotherme de Langmuir est équivalente à l'adsorption d'une espèce avec une isotherme défavorable. L'entrée est maintenant une étape négative, qui est illustrée à la Figure II-13 avec les profils de concentration dans le lit et la courbe de percée de la désorption. Étant donné que les fortes concentrations se déplacent plus rapidement que les faibles concentrations, la courbe de percée est maintenant de nature dispersive. Le temps de désorption, t_{des} , est donné par la hauteur du lit, L , divisée par la vitesse de propagation du front d'onde de la concentration à laquelle la désorption a lieu. Selon la théorie de l'équilibre, il résulte de l'équation suivante :

$$t_{des} = \frac{L}{v_{c_{des}}} \approx \frac{L}{u_{carrier}} (1 - \epsilon_{bed}) \rho_{part} \left. \frac{dq}{dc} \right|_{c_{des}}$$

For desorption with $c_{des} = 0$, $\left. \frac{dq}{dc} \right|_{c=0}$ represents the initial slope of the isotherm.

Pour la désorption avec $C_{des} = 0$, $\left. \frac{dq}{dc} \right|_{c=0}$ représente la pente initiale de l'isotherme.

a)- Variation de température

Un cycle d'adsorption à oscillation de température ou à oscillation thermique (TSA) est un cycle dans lequel la désorption a lieu à une température beaucoup plus élevée que l'adsorption. Dans ce cycle, illustré à la Figure II-14, un flux contenant une petite quantité d'adsorbat à la concentration c_1 est passé à travers le lit d'adsorbant à la température T_1 .

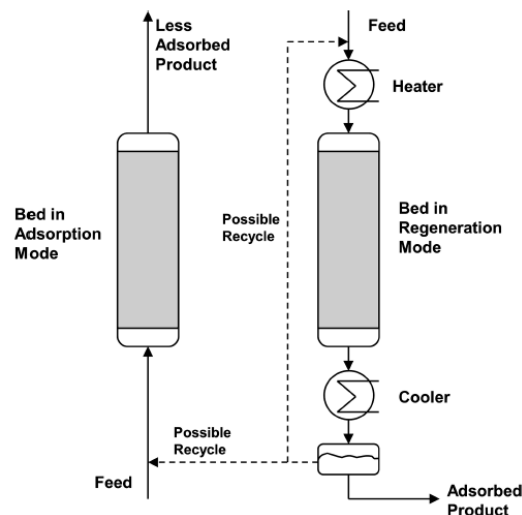


Figure II-14: Adsorption modulée en température (TSA).

Après l'équilibre entre l'adsorbat dans l'alimentation et sur l'adsorbant est atteint, la température du lit est portée à T_2 et la désorption se produit par un flux d'alimentation continu à travers le lit. En général, la régénération est plus efficace à des températures plus élevées.

Le chauffage, la désorption et le refroidissement du lit prennent généralement entre quelques heures et plus d'une journée, ce qui fait de l'étape de désorption le facteur déterminant le coût de la séparation. Par conséquent, les procédés à variation de température sont utilisés presque exclusivement pour éliminer de petites concentrations d'adsorbats afin de maintenir le temps de fonctionnement à une fraction significative du temps de cycle total du procédé. L'application la plus courante de TSA est le séchage, les zéolites, le gel de silice et les alumines activées sont largement utilisés dans les industries du gaz naturel, de la chimie et de la cryogénie pour assécher les flux. Parmi ces adsorbants, le gel de silice nécessite les températures les plus basses pour la régénération. D'autres applications TSA vont de l'élimination du CO₂ aux séparations d'hydrocarbures, et incluent l'élimination des polluants, des odeurs et des contaminants avec du charbon actif.

b)- Variation de pression

Dans un cycle d'adsorption modulée en pression (PSA), la désorption est effectuée à une pression bien inférieure à l'adsorption. Le schéma de traitement le plus courant comporte deux, illustrés à la Fig. II-15, ou trois adsorbours à lit fixe alternant entre l'étape d'adsorption et les étapes de désorption. Un cycle complet comprend au moins trois étapes :

Adsorption, purge et repressurisation. Pendant l'adsorption, les composants moins sélectivement adsorbés sont récupérés en tant que produit. Les composants sélectivement adsorbés sont éliminés de l'adsorbant par une réduction adéquate de la pression partielle. Lors de cette étape de dépressurisation à contre-courant (blow down), les espèces fortement adsorbées sont désorbées et récupérées à l'entrée d'adsorption du lit. L'étape de repressurisation ramène l'adsorbours à la pression d'alimentation et peut être réalisée avec du produit ou de la charge

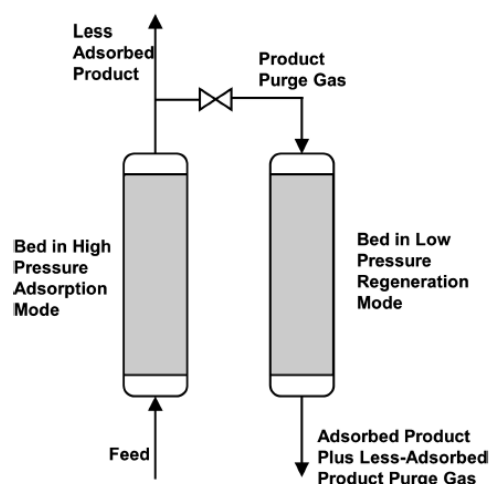


Figure II-15 : Adsorption modulée en pression (PSA).

Les cycles PSA fonctionnent à une température presque constante et ne nécessitent aucune étape de chauffage ou de refroidissement. Ils utilisent la chaleur exothermique d'adsorption restant dans l'adsorbant pour fournir la chaleur endothermique de désorption.

L'application principale du PSA est pour les séparations en vrac où les contaminants sont présents à une concentration élevée. Heureusement, les lits garnis d'adsorbant réagissent rapidement aux changements de pression. Dans la plupart des applications, l'adsorption à l'équilibre est utilisée pour obtenir la séparation souhaitée. Cependant, dans les procédés PSA de séparation de l'air, la séparation par adsorption est basée sur des systèmes cinétiquement limités où l'oxygène est préférentiellement adsorbé sur la zéolithe 4A lorsque la sélectivité à l'équilibre favorise l'adsorption de N_2 . Les principales applications de purification du PSA concernent l'hydrogène, le méthane et le séchage. Séparation de l'air, enrichissement en méthane et séparations iso/normales sont les principales séparations en vrac pour PSA.

c)- Cycles de purge inerte et de déplacement

Dans un cycle d'adsorption modulée par purge, l'adsorbat est éliminé en faisant passer un gaz ou un liquide non adsorbant, contenant très peu ou pas d'adsorbat, à travers le lit. La désorption se produit parce que la pression partielle ou la concentration de l'adsorbat autour des particules est abaissée. Si suffisamment de gaz ou de liquide de purge traverse le lit, l'adsorbat sera complètement éliminé. La plupart des applications de purge-oscillation utilisent deux adsorbeurs à lit fixe pour fournir un flux continu d'alimentation et de produit (Figure II-16).

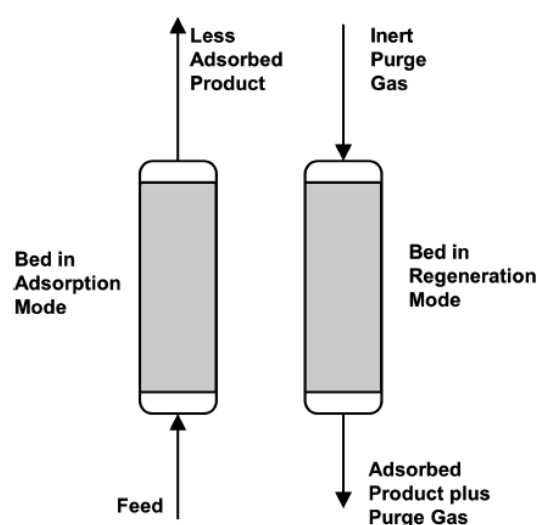


Figure II-16 : Cycle de purge inerte.

Son application principale est pour les séparations en vrac lorsque les contaminants sont à forte concentration. Les applications incluent la séparation des hydrocarbures normaux des hydrocarbures ramifiés et cycliques, la récupération des vapeurs d'essence et le séchage en vrac des matières organiques.

Le cycle de purge par déplacement diffère du cycle de purge inerte en ce qu'un gaz ou un liquide qui s'adsorbe à peu près aussi fortement que l'adsorbat est utilisé pour éliminer l'adsorbat. La désorption est ainsi facilitée par la réduction de la pression partielle ou de la concentration de l'adsorbat dans le fluide autour des particules en combinaison avec une adsorption compétitive du milieu de déplacement. L'utilisation d'un déplacement adsorbant le fluide de purge provoque une différence majeure dans le processus. Puisqu'il est effectivement absorbé, il sera présent au début du cycle d'adsorption et contaminera donc le produit le moins adsorbé. Cela signifie que le fluide de purge de déplacement doit être récupéré des deux flux de produit, comme illustré par la Figure. II-17.

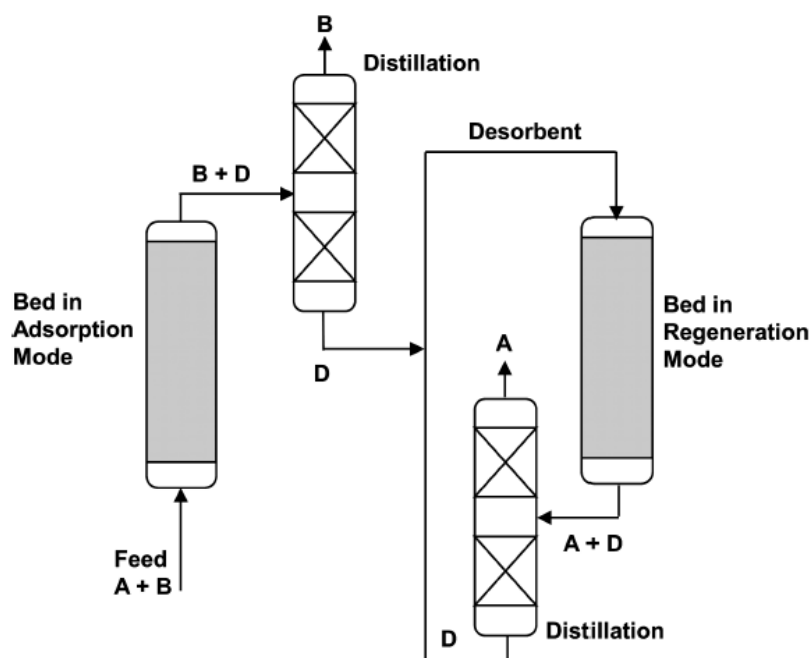


Figure II-17: Cycle de purge de déplacement.

II-4 .3 Processus d'échange d'ions

Les cycles d'échange d'ions consistent en deux étapes principales, l'adsorption et la régénération. Pendant l'adsorption, les impuretés sont éliminées ou des constituants précieux sont récupérés. La régénération est en général de durée beaucoup plus courte que l'étape d'adsorption. Les systèmes industriels peuvent être discontinus, semi-continus ou continus.

Ils varient de simples unités à une colonne à de nombreux réseaux d'échangeurs de cations et d'anions, en fonction de l'application requise et de la qualité de l'effluent. Une installation mono-colonne est satisfaisante si l'unité peut être arrêtée pour régénération. Cependant, pour le traitement de flux continus, deux ou plusieurs colonnes de la même résine doivent être installées en parallèle. La plupart des colonnes d'échange d'ions fonctionnent simultanément avec le flux de traitement et la solution de régénération s'écoulant à travers le lit de résine pour éviter une éventuelle fluidisation des particules de résine.

Les processus de dés-ionisation nécessitent deux colonnes, l'une contenant un échangeur de cations et l'autre un échangeur d'anions. L'unité d'échange de cations doit être une résine de type acide fort et elle doit précéder l'unité d'échange d'anions. Placer l'échangeur d'anions en premier pose généralement des problèmes de précipités d'hydroxydes métalliques. Une colonne contenant un mélange de résines échangeuses de cations et d'anions est appelée lit mixte. La majorité des résines utilisées sont constituées d'échangeurs de cations acides forts et d'anions basiques forts. Les systèmes à lit mélangé produisent de l'eau déminéralisée ou des flux de traitement de meilleure qualité que lorsque les mêmes résines sont utilisées dans des colonnes séparées. Cependant, la régénération d'un lit mixte est plus compliquée que celle d'un système à deux lits.

Pour augmenter l'utilisation de la résine et obtenir une efficacité de réaction d'échange d'ions élevée, de nombreux efforts ont été faits pour développer des contacteurs d'échange d'ions continus. Deux exemples en sont montrés sur les Fig. II-18 et II-19. Le contacteur Higgins Loop fonctionne comme un lit tassé mobile en utilisant des impulsions hydrauliques intermittentes pour déplacer des parties incrémentielles du lit de la section de contact à la section de régénération. Dans d'autres systèmes continus, comme le contacteur Himsley, des colonnes à plaques perforées sont utilisées. Le liquide est pompé dans le fond et s'écoule vers le haut à travers la colonne pour fluidifier les perles de résine sur chaque plaque. Périodiquement, le flux est inversé pour déplacer des quantités incrémentielles de résine vers l'étage inférieur. La résine au fond est soulevée via la colonne de lavage vers la colonne de régénération. Une approche plus récente consiste à placer un certain nombre de colonnes sur un carrousel qui tourne constamment à une vitesse réglable.

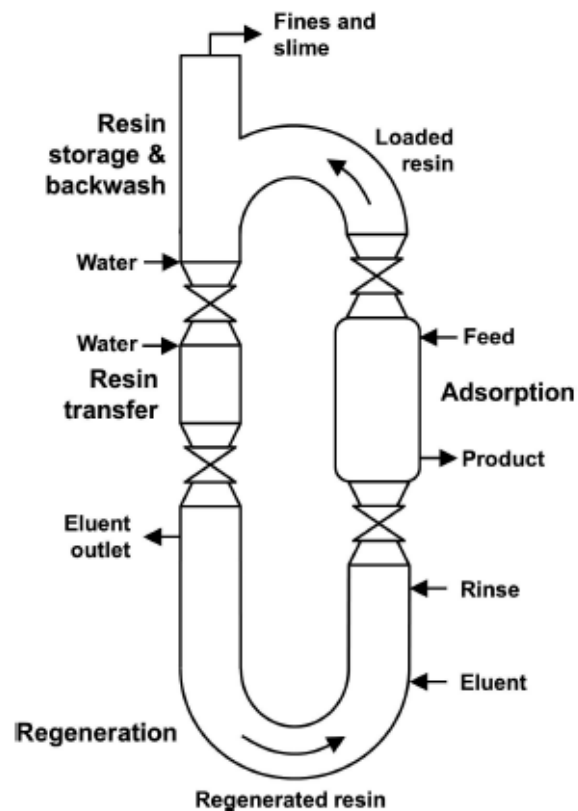


Figure. II-18: Contacteur à lit mobile de Higgins

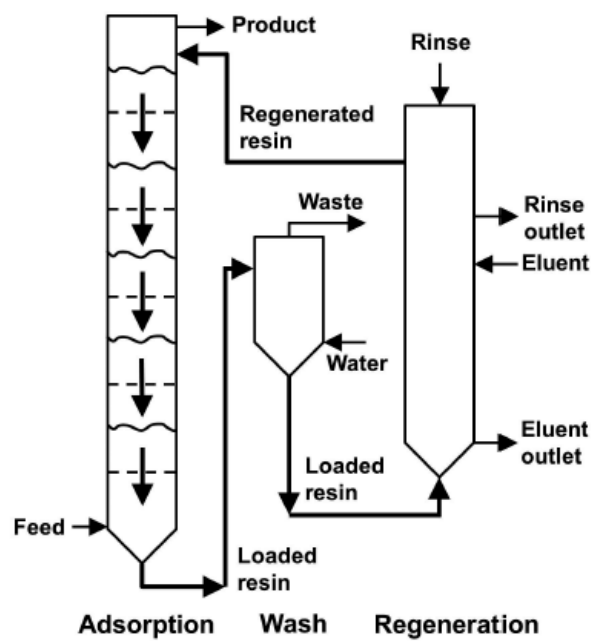


Figure. II-19 : Contacteur à lit fluidisé Himsley

II-5 Adsorption dans l'industrie pétrolière (déshydratation, désulfuration, séparation d'oléfines)

La condensation de l'eau est problématique, car l'eau peut augmenter la chute de pression dans la conduite et entraîne souvent des problèmes de corrosion. Ainsi, l'eau doit être retirée du gaz naturel avant qu'il ne soit vendu à la société pipelinière ou ces raisons, la teneur en eau du gaz naturel et du gaz acide est une considération technique importante.

Les hydrates se forment lorsqu'un gaz ou un liquide contenant de l'eau libre subit des conditions de température/pression spécifiques. La déshydratation est l'élimination de cette eau du gaz naturel produit et est réalisée par plusieurs méthodes. Parmi celles-ci l'utilisation de systèmes d'éthylène glycol (injection de glycol) comme processus d'absorption. Le processus élimine l'eau et les autres solides du flux de gaz. Alternativement, la déshydratation par adsorption peut être utilisée, en utilisant des tours de déshydratation à lit sec, qui contiennent des déshydratants tels que le gel de silice et l'alumine activée, pour effectuer l'extraction. (Fig. II-20).

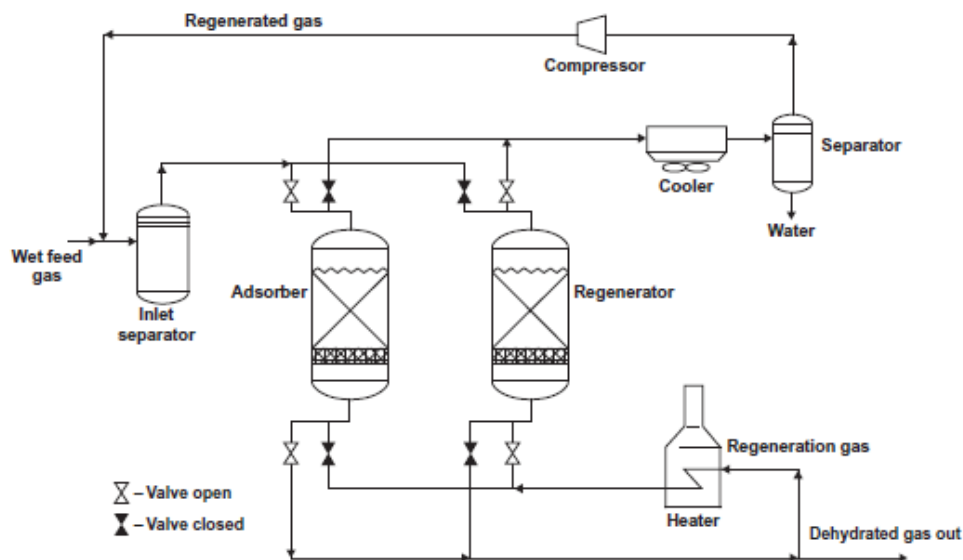


Figure II-20: Procédé de déshydratation solide-déshydratant (GPSA, 1998).

La déshydratation est le processus par lequel l'eau doit éliminer le gaz naturel et les LGN et est nécessaire pour (1) empêcher la formation d'hydrates de gaz et la condensation de l'eau libre dans les installations de traitement et de transport, (2) respecter une spécification de teneur en eau et (3) prévenir la corrosion. Dans la majorité des cas de déshydratation du gaz naturel, le refroidissement seul est insuffisant et, pour la plupart, impraticable pour une utilisation dans les opérations sur le terrain.

D'autres procédés d'élimination de l'eau utilisent **(1)** des liquides hygroscopiques, tels que le diéthylène glycol (DEG) ou le triéthylène glycol (TEG) en fait, l'éthylène glycol peut être directement injecté dans le flux de gaz dans les installations de réfrigération et **(2)** des adsorbants solides ou desséchants, dont alumine, Al_2O_3 , gel de silice, SiO_2 et tamis moléculaires. La formation d'hydrates peut être évitée en déshydratant le gaz ou le liquide pour éliminer la formation d'une phase aqueuse condensée (liquide ou solide). Dans certains cas, cependant, la déshydratation peut ne pas être pratique ou économiquement faisable. Dans ces cas, l'inhibition chimique peut être une méthode efficace pour prévenir la formation d'hydrates et utilise l'injection d'inhibiteurs thermodynamiques ou d'inhibiteurs d'hydrates à faible dose (LDHI).

En adsorption physique, la liaison entre les espèces adsorbées et la phase solide est appelée forces de van der Waals, les forces attractives et répulsives qui maintiennent les liquides et les solides ensemble et leur donnent leur structure. Dans la chimisorption, une liaison chimique beaucoup plus forte se produit entre la surface et les molécules adsorbées.

Bien que cette discussion utilise un tamis moléculaire comme exemple d'un adsorbant pour éliminer l'eau, à l'exception des températures de régénération, le processus de base est le même pour tous les processus d'adsorption de gaz. La **figure II-21**, montre un schéma d'un système adsorbant à deux lits. Un lit, l'adsorbant 1, sèche le gaz tandis que l'autre lit, l'adsorbant 2, passe par un cycle de régénération. L'alimentation humide passe par un séparateur d'entrée qui capturera tous les liquides entraînés avant que le gaz ne pénètre dans le haut du lit actif. Le débit est descendant pour éviter la fluidisation du lit. Le gaz séché passe ensuite à travers un filtre à poussière qui retiendra les fines avant que le gaz ne sorte de l'unité. Ce filtre doit continuer à fonctionner correctement, en particulier si le gaz passe dans une section cryogénique avec des échangeurs de chaleur à plaques-ailettes, car la poussière peut s'accumuler dans les échangeurs et réduire le transfert de chaleur et augmenter considérablement la perte de charge.

Bien que, le courant glissant de gaz sec retournant au lit qui est régénéré. (Le gaz de vente est parfois utilisé à la place d'un flux de glissement. Le flux de gaz de vente a l'avantage d'être exempt d'hydrocarbures plus lourds qui peuvent provoquer la cokéfaction.) Ce gaz représente généralement environ 5 à 10% du débit de gaz. La régénération implique le chauffage du lit, l'élimination de l'eau et le refroidissement.

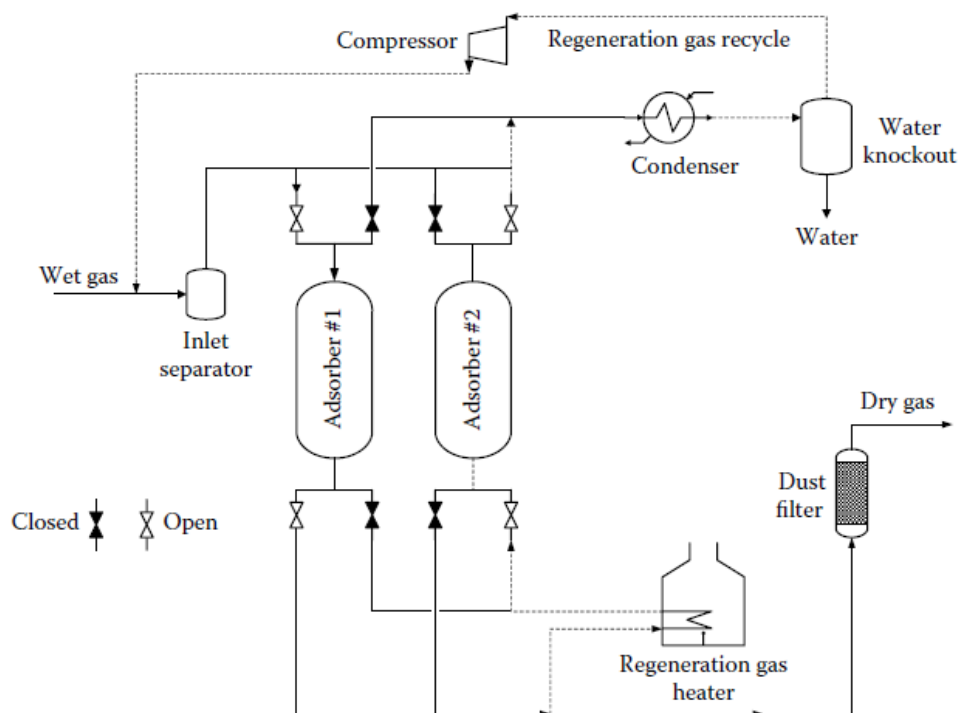


Figure II-21: Schéma d'une unité d'adsorption à deux lits. La vanne est réglée pour avoir l'absorber 1 dans le cycle de séchage et l'absorber 2 dans le cycle de régénération.

Pour les deux premières étapes, le gaz de régénération est chauffé à environ 600 °F (315 °C) pour à la fois chauffer le lit et éliminer l'eau adsorbée de l'adsorbant. Si la formation de COS est un problème, elle peut être atténuée en abaissant les températures de régénération à 400 à 450 °F (200 à 230 °C) ou moins, à condition que suffisamment de temps pour la régénération soit disponible, ou en passant à 3A. Le gaz de régénération entre au fond du lit (à contre-courant pour s'écouler pendant l'adsorption) pour s'assurer que la partie inférieure du lit est la plus sèche et que les contaminants emprisonnés dans la partie supérieure.

Le lit reste hors de la partie inférieure. La température élevée requise rend cette étape consommatrice d'énergie et, en plus des fours, d'autres sources de chaleur (par exemple, la chaleur résiduelle des turbines à gaz qui entraînent les compresseurs) sont utilisées lorsque cela est possible. Le gaz de régénération chaud et humide passe ensuite à travers un refroidisseur et un séparateur d'entrée pour éliminer l'eau avant d'être ré-comprimé et mélangé avec l'alimentation humide entrante. Pour terminer la régénération, le gaz de régénération non chauffé traverse le lit pour se refroidir avant d'être mis en service de séchage. Le débit de gaz pendant cette étape peut être simultané ou à contre-courant.

Chapitre III.

Absorption avec réaction chimique

- Transfert de matière dans les réacteurs gaz-liquide
 - Aires interfaciales et coefficients de transfert de matière
 - Classification des principaux types d'absorbants
 - Absorption dans l'industrie pétrolière (lavage des gaz....)
-

Introduction

Généralement, l'objectif commercial des procédés d'absorption peut être divisé en purification de gaz ou récupération de produit, selon que la partie absorbée ou non absorbée du gaz d'alimentation a la plus grande valeur. L'élimination du CO_2 de l'hydrogène gazeux dans la production d'ammoniac et l'élimination des gaz acides (CO_2 , H_2S) du gaz naturel sont quelques-unes des applications les plus répandues qui sont continuellement améliorées par le développement de nouveaux solvants, configurations de processus et techniques de conception. Dans les deux applications, le décapage est utilisé pour la régénération des absorbants.

L'absorption de SO_3 et de NO_x dans l'eau pour fabriquer de l'acide sulfurique respectivement nitrique concentré sont probablement les applications de récupération de produit d'absorption les plus largement utilisées. D'autres exemples fréquemment rencontrés sont la récupération de divers produits à partir d'un flux de produits gazeux par des absorbants inertes tels que l'eau. Dans certains cas, l'absorbant est utilisé comme réacteur où le composé chimique souhaité est obtenu par une réaction en phase liquide des gaz absorbés. Une illustration d'un tel processus est la production d'urée à partir de CO_2 et d'ammoniac.

Lors de l'absorption (également appelée absorption de gaz, lavage de gaz et lavage de gaz), un mélange gazeux est mis en contact avec un liquide (l'absorbant ou le solvant) pour dissoudre sélectivement un ou plusieurs composants par transfert du gaz au liquide. Les composants transférés au liquide sont appelés solutés ou absorbants.

L'opération d'absorption peut être classée sur la base de la nature de l'interaction entre l'absorbant et l'absorbé dans les trois types généraux suivants :

1. Solution physique. Dans ce cas, le composant absorbé est plus soluble dans l'absorbant liquide que les autres gaz avec lesquels il est mélangé mais ne réagit pas chimiquement avec l'absorbant. Par conséquent, la concentration à l'équilibre dans la phase liquide est principalement fonction de la pression partielle dans la phase gazeuse et de la température. Des exemples sont le séchage du gaz naturel avec du diéthylène glycol ou la récupération de l'oxyde d'éthylène et de l'acrylonitrile avec de l'eau à partir du courant de produit du réacteur.

2. Réaction réversible. Ce type d'absorption se caractérise par l'apparition d'une réaction chimique entre le composant gazeux absorbé et un composant en phase liquide pour former un composé qui exerce une pression de vapeur importante du composant absorbé. L'exemple industriel le plus important est l'élimination des gaz acides (CO_2 , H_2S) avec des solutions de mono- ou de diéthanamine.

3. Réaction irréversible. Dans ce cas, une réaction se produit entre le composant absorbé et un composant en phase liquide, qui est essentiellement irréversible. La production d'acide sulfurique et d'acide nitrique par absorption de SO_3 et de NO_2 dans l'eau est l'exemple le plus largement utilisé de cette application.

L'absorption chimique a généralement une relation d'équilibre beaucoup plus favorable que l'absorption physique et est donc souvent préférée lorsque les composants à séparer des gaz d'alimentation sont présents en petites concentrations et à de faibles pressions partielles. L'absorption de gaz est généralement effectuée dans des colonnes à contre-courant verticales comme indiqué dans Figure III.1. Le solvant est introduit par le haut alors que le mélange gazeux entre par le bas. La substance absorbée est lavée par le solvant pauvre et quitte l'absorbeur au fond sous forme de solution liquide.

Habituellement, la colonne d'absorption fonctionne à une pression supérieure à la pression atmosphérique, profitant du fait que la solubilité des gaz augmente avec la pression. Le solvant chargé est souvent récupéré lors d'une opération ultérieure d'épuration ou de désorption. Après préchauffage, le solvant riche est transporté en tête d'une colonne de désorption qui fonctionne généralement sous une pression plus faible que dans la colonne d'absorption. Cette deuxième étape est essentiellement l'inverse de l'absorption dans laquelle l'absorbant est éliminé du solvant.

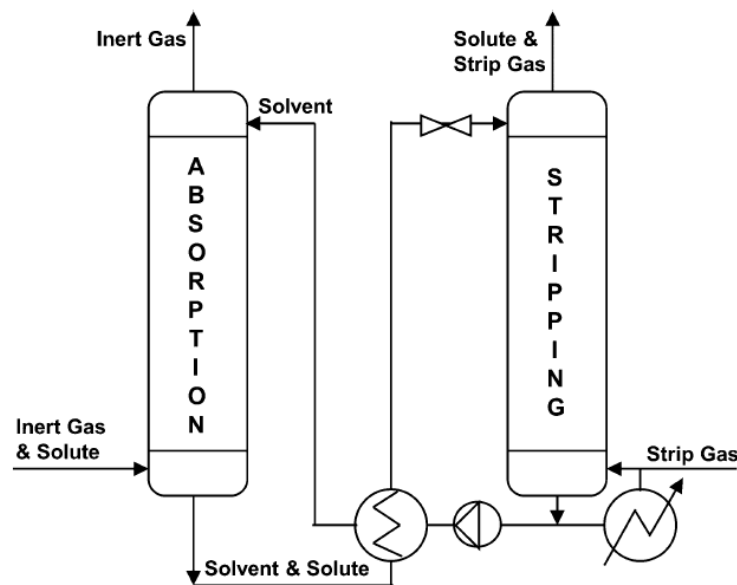


Figure III.1. Schéma de principe d'une installation d'absorption avec stripage pour régénération

La désorption peut être obtenue par une combinaison de méthodes :

1. Flasher le solvant pour abaisser la pression partielle des composants dissous
2. Refaire bouillir le solvant, pour générer de la vapeur d'extraction par évaporation d'une partie du solvant
3. Décapage avec un gaz inerte ou de la vapeur

III-1 Transfert de matière dans les réacteurs gaz-liquide

III-1.1 Absorption du dioxyde de carbone avec réaction chimique

Ce chapitre passe en revue les principes de base du transfert de masse ayant lieu dans le processus d'absorption de gaz et discute de l'effet de la réaction chimique sur les performances d'absorption d'un point de vue quantitatif. La nécessité de l'utilisation de ces principes pour la conception de colonnes d'absorption de gaz est illustrée.

Phénomènes de transfert de masse

Le transfert de masse est le phénomène caractérisé par le mouvement d'une substance à travers d'autres sur une base moléculaire. Le processus de transport moléculaire peut être exprimé par l'équation générale suivante (Geankoplis, 1993 ; Treybal, 1980) :

$$\text{Vitesse d'un processus de transport} = \frac{\text{force motrice}}{\text{La résistance}} = (\text{coefficient}) (\text{force motrice})$$

Le processus se déroule au moyen d'une diffusion entraînée par une différence de concentration.

La vitesse du processus de transport est le flux de transfert de masse et la force motrice du processus est le gradient de concentration. Le flux d'un composant A dans une seule phase (liquide, par exemple) peut s'écrire

$$N_A = k_L^o (C_{A,1} - C_{A,2})$$

Où

N_A = flux de transfert de masse du composant A

k_L^o = coefficient de transfert de masse liquide

$C_{A,1}$ = concentration du composant A au début du chemin de transfert

$C_{A,2}$ = concentration du composant A à la fin du trajet de transfert

Dans la plupart des cas d'opérations de transfert de masse, deux phases insolubles sont mises en contact pour permettre le transfert de masse d'un troisième composant entre elles. Considérons le cas de l'absorption gazeuse, où le composant A en phase gazeuse est transféré dans la phase liquide par mise en contact. Par souci de simplicité, on suppose d'abord qu'il n'y a pas de réaction chimique associée au processus de transfert. Ainsi, la diffusion du composant A à travers l'interface gaz-liquide, se produisant en raison d'une condition de non-équilibre, peut se produire (Figure III.2). Dans la figure, la concentration de A dans le corps principal du gaz est $y_{A,g}$ fractions molaire, et tombe à $y_{A,i}$ à l'interface gaz-liquide. Dans le liquide, la concentration de A chute de $C_{a,i}$ à l'interface à $C_{a,l}$ dans le corps principal liquide. Les seules résistances à la diffusion des composants sont celles résidant dans les fluides eux-mêmes ; il n'y a alors aucune résistance au transfert à travers l'interface (Treybal, 1980). Ceci suggère que la concentration $y_{A,i}$ dans la phase gazeuse est en équilibre avec la concentration $C_{a,i}$ dans la phase liquide. Le comportement à l'équilibre pourrait être représenté par la loi de Henry (Perry et Green, 1984) :

$$Py_{A,i} = HC_{A,i}$$

Où P et H sont respectivement la pression totale du système et le coefficient de la loi de Henry.

D'après la figure III.2, le flux massique du composant A à travers l'interface peut s'écrire :

$$N_A = k_G P (y_{A,G} - y_{A,i}) = k_L^o (C_{A,i} - C_{A,L})$$

Où

k_G désigne le coefficient de transfert de masse du gaz.

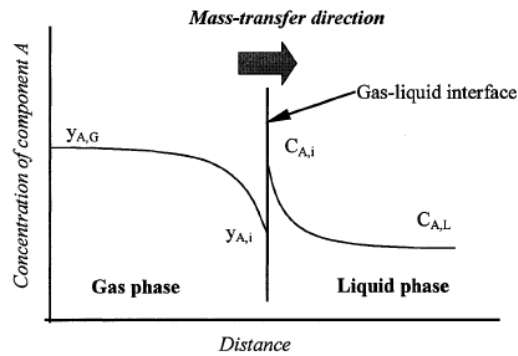


Figure III.2: Profils de concentration du composant diffusant A en phases gaz et liquide

En effet, les gradients de concentration ($y_{A,g} - Y_{a,i}$) et ($C_{a,i} - C_{a,l}$) s'effectuent sur des distances extrêmement faibles, ce qui rend pratiquement difficile la détermination de la concentration des composants au interface gaz-liquide. Par contre, il est assez facile de déterminer les concentrations dans le corps principal des deux phases. Dans ces circonstances, il est plus pratique d'exprimer le flux de masse en termes de coefficients de transfert de masse globaux, K_G ou K_L , et des forces motrices globales sur les deux phases :

$$N_A = K_G (Py_{A,G} - HC_{A,L}) = K_L \left(\frac{Py_{A,G}}{H} - C_{A,L} \right)$$

Les relations entre les coefficients de transfert de masse globaux et les coefficients de phase individuelle peuvent être données comme

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L} \quad \frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{Hk_G}$$

III-2 Aires interfaciales et Coefficient de transfert de masse en écoulement turbulent

Le phénomène de transfert de masse se produit dans des conditions d'écoulement turbulent pour la plupart des opérations. Plusieurs théories ont été établies pour expliquer les variations du coefficient de transfert de masse dans ces cas (Ruthven, 1997).

a)-Théorie d'un film

La théorie du film, établie par Lewis et Whitman (1924), est considérée comme l'image la plus ancienne et la plus évidente de la signification du coefficient de transfert de masse (Treybal, 1980). La théorie implique l'hypothèse que le transfert de masse du composant de la phase gazeuse à la phase liquide n'a lieu que par diffusion moléculaire à travers un film stagnant de liquide situé à l'interface gaz-liquide.

Pour le reste du liquide, la composition est homogène grâce à un mélange parfait. Le concept de la théorie du film est illustré à la figure III-3

Il convient de noter que cette théorie est basée sur une condition de régime permanent et que le profil de concentration du composant transféré dans le film est linéaire. En l'absence de réaction chimique, l'équation différentielle du transfert de masse en régime permanent peut s'écrire :

$$D_{A,L} \frac{d^2 C_A}{dx^2} = 0$$

Sur la base des conditions aux limites de la figure III-3, le flux de transfert de masse (N_A) est :

$$N_A = D_{A,L} \frac{C_{A,i} - C_{A,L}}{\lambda}$$

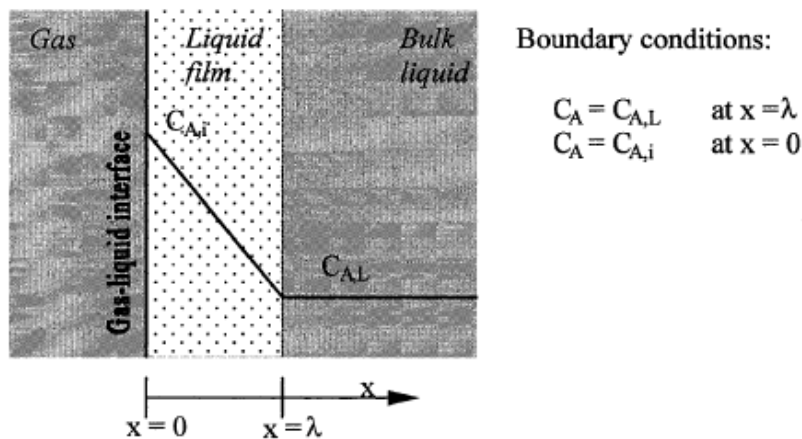


figure III-3: Théorie du film (modifiée d'Astarita et al., 1983)

Où $D_{A,L}$ et λ désignent respectivement le coefficient de diffusion de A dans le liquide et l'épaisseur du film liquide. Une comparaison des équations mentionnées ci-dessus montrent que le coefficient de transfert de masse est proportionnel au coefficient de diffusion :

$$k_L^\circ = \frac{D_{A,L}}{\lambda}$$

Selon Astarita et al. (1983), les prédictions de transfert de masse basées sur la théorie du film étaient discutables car les corrélations expérimentales du coefficient de transfert de masse disponibles dans la littérature pour un liquide en contact avec un gaz donnent systématiquement un k_L° proportionnel à la racine carrée du coefficient de diffusion $D_{A,L}$

b) Théorie de la pénétration

Contrairement à la théorie du film, la théorie de la pénétration proposée par Higbie en 1935 implique le mouvement du liquide à l'interface gaz-liquide (figure III-4).

On suppose que de petits éléments liquides sont amenés en continu du liquide en vrac à l'interface, exposés au transfert de masse pendant une période de temps appelée temps de contact (t), puis renvoyés vers le liquide en vrac. Les éléments liquides à l'interface se comportent essentiellement comme des corps rigides sans mouvement interne, permettant le transfert de masse par diffusion moléculaire seule. Le temps de contact dans ce cas est si court que le gradient de concentration au sein des éléments liquides n'aurait pas le temps de se développer. Ainsi, le phénomène de diffusion est instable, plutôt que stable comme dans la théorie du film. L'équation différentielle de la diffusion instationnaire, en l'absence de toute réaction chimique, peut s'écrire (Higbie, 1935) :

$$D_{A,L} \frac{d^2 C_A}{dx^2} = \frac{dC_A}{dt}$$

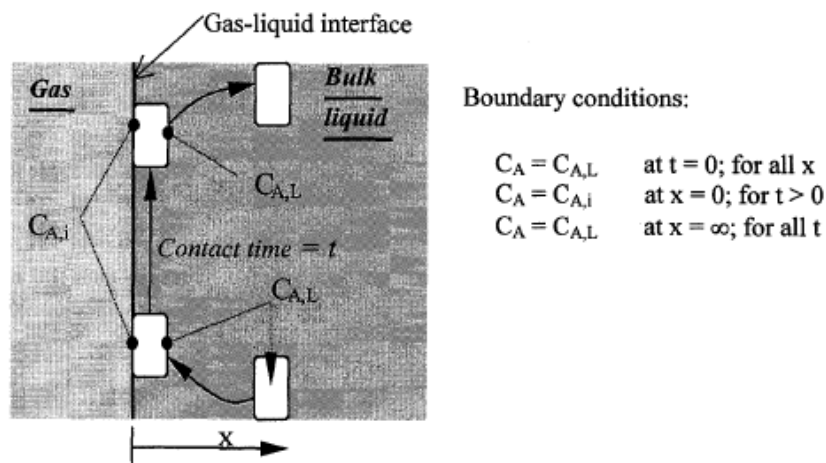


Figure III-4: Théorie de la pénétration (modifiée de Treybal, 1980).

Il convient de noter que tous les éléments de surface sont supposés rester à l'interface pendant la même durée de contact t . Avec cette hypothèse et les conditions aux limites présentées à la figure III-4, le coefficient de transfert de masse est donné par (Drew et Hoopes, 1956) :

$$k_L^o = 2\sqrt{\frac{D_{A,L}}{\pi t}}$$

c) Théorie du renouvellement de surface

Danckwerts a proposé en 1951 une extension de la théorie de la pénétration connue sous le nom de théorie du renouvellement de surface. La théorie est basée sur l'hypothèse que les éléments liquides sont exposés à un transfert de masse pendant des durées variables. La distribution du temps de contact dans ce cas est caractérisée par la fraction de surface liquide renouvelée par unité de temps (s). Cette théorie est également considérée comme la forme instationnaire du transfert de masse. La relation entre le transfert de masse et le coefficient de diffusion est :

$$k_L^o = \sqrt{D_{A,L}s}$$

III-2.1 Effet des réactions chimiques sur les phénomènes de transfert de masse

Les réactions chimiques commencent à jouer un rôle dans le processus de transfert de masse si le gaz est amené composant 4. Si le composant B est non volatil, toutes les réactions associées auront lieu uniquement du côté liquide. Selon Levenspiel (1972), les réactions chimiques en phase liquide peuvent être classées en huit régimes cinétiques différents résumés ci-dessous. Les profils de concentration en contact avec une solution liquide contenant un composant B susceptible de réagir avec la diffusion des composants A et B dans la phase liquide pour chaque régime cinétique sont donnés sur la Figure III-5

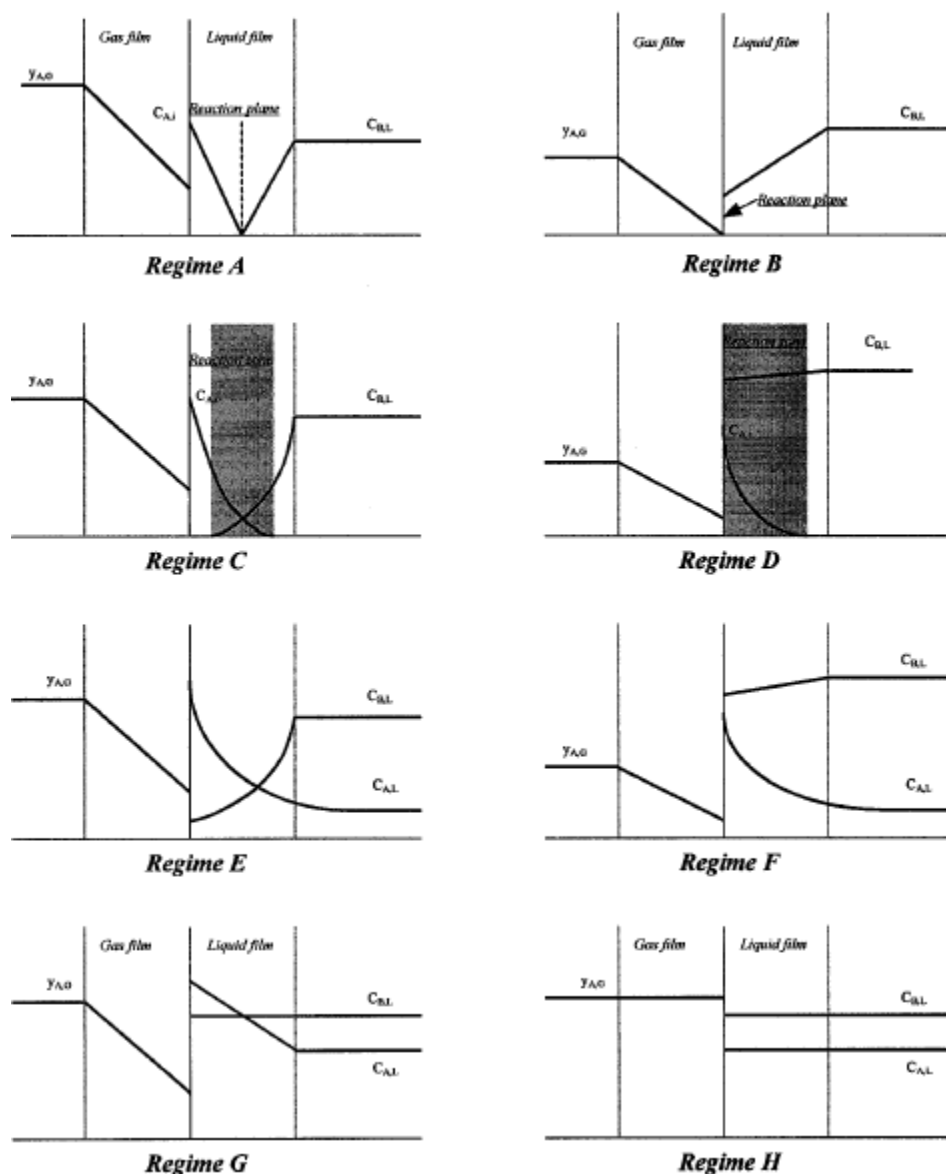


Figure III-5: Profils de concentration en phase gazeuse et en phase liquide pour différents régimes cinétiques. (Levenspiel, 1972)

Régimes A et B : Réaction instantanée

La vitesse de la réaction instantanée est si grande que la réaction se produit dans un plan à l'intérieur du film liquide, à l'interface gaz-liquide. Chaque portion du liquide peut contenir soit le composant A, soit le composant B, mais pas les deux.

Régimes C et D : Réaction rapide

En raison d'une vitesse de réaction plus faible, le plan de réaction des régimes A et B précédents s'étend maintenant dans une zone de réaction où les deux composants A et B peuvent être présents. Cependant, la réaction est suffisamment rapide pour confiner cette zone de réaction à la limite du film liquide. Ainsi, il n'y a pas de composant A entrant dans le liquide en vrac.

Régimes E et F : Réaction intermédiaire

Dans ces cas, la réaction est suffisamment lente pour permettre à la zone réactionnelle de s'étendre au-delà du film liquide. Cela permet à une partie du composant A de se diffuser à travers le film dans le liquide en vrac.

Régimes G et H : Réaction lente

La réaction dans ces cas est si lente que la majeure partie du composant A peut traverser le film et pénétrer dans le liquide en vrac. Par conséquent, la réaction a lieu principalement dans le liquide en vrac.

Généralement, la réaction chimique influencera le comportement de transfert de masse du système de deux manières. Tout d'abord, le composant A transféré est consommé par la réaction chimique en phase liquide, ce qui entraîne une faible concentration de A dans le corps principal liquide ($D_{A,L}$) - La force motrice pour le transfert de masse chimique devient alors supérieure à elle serait en l'absence de réaction chimique. Deuxièmement, à un niveau donné de la force motrice, le taux réel de transfert de masse avec réaction chimique peut être considérablement plus important que celle sans réaction chimique. Selon Astarita et al. (1983), le rapport de la vitesse réelle avec réaction chimique à celle qui se produit sans la réaction sous la même force motrice est défini comme une amélioration Facteur I :

$$I = \frac{k_L}{k_L^o} \geq 1$$

k_L et k_L^o désignent respectivement le coefficient de transfert de masse liquide avec réaction chimique et celui sans réaction chimique. Le taux de transfert de masse avec réaction chimique peut s'écrire comme suit :

$$N_A = Ik_L^o (C_{A,i} - C_{A,L})$$

Alors, les équations précédentes peuvent être respectivement réécrites comme :

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H}{Ik_L^o} \quad \frac{1}{K_L} = \frac{1}{Ik_L^o} + \frac{1}{Hk_G}$$

Pour déterminer le facteur d'amélioration I , plusieurs solutions numériques et analytiques approchées ont été proposées. Des scénarios supplémentaires et des équations de facteur d'amélioration peuvent être trouvés dans la littérature

III-3 Classification des principaux types d'absorbeurs

III-3.1 Colonnes à garnissage

Dans les colonnes à garnissage, un volume de garnissage répartit le liquide entrant dans le lit par le haut et crée une grande zone de transfert de masse entre le liquide et la vapeur, qui circulent à contre-courant. Les grands volumes d'emballage sont divisés en plusieurs lits. Entre les lits, le liquide est collecté et redistribué par un ensemble collecteur/distributeur. Ceci est nécessaire car le liquide a tendance à s'accumuler dans le garnissage et à se concentrer près de la paroi de la colonne. La figure III-6 montre la constitution principale d'une colonne à garnissage

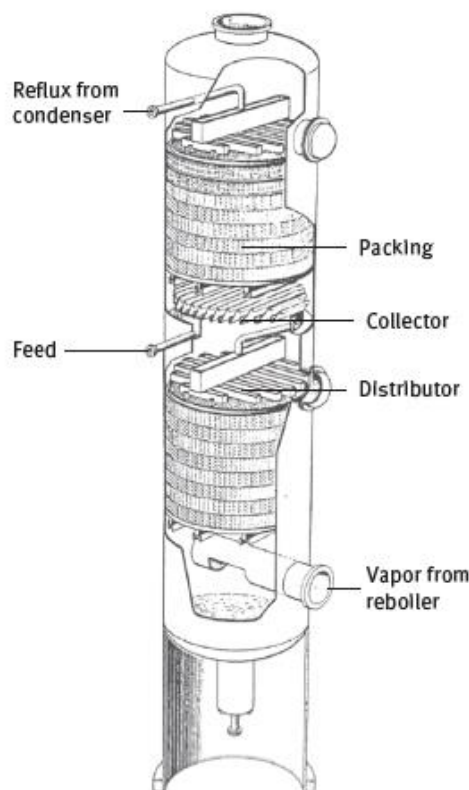


Figure III-6: Constitution d'une colonne garnie.

Les colonnes garnies sont principalement utilisées à basse pression, où de nombreux systèmes présentent des facteurs de séparation plus importants³, ce qui rend possible une conception avec une hauteur de tour inférieure. En raison de la faible perte de charge, une pression plus faible peut être obtenue dans la section de stripage de la colonne et il est possible de limiter la température de fond. Pour les substances sensibles à la température, cela est souvent important pour éviter la décomposition. Les colonnes garnies sont sensibles à l'encrassement mais moins sensibles aux systèmes moussants que les colonnes à plateaux (au moins emballages aléatoires). En raison de la faible rétention, ils sont plus sensibles aux changements de fonctionnement. L'efficacité de la séparation dépend de la surface spécifique, du type de garnissage, le matériau d'emballage et le type de système. Les garnitures peuvent être en métal, en plastique, en verre, en graphite ou en céramique

Il existe deux types de colonnes à garnissage.

a) Emballages aléatoires :

Le développement des éléments de garnissage aléatoire au cours des dernières décennies se caractérise par l'aspiration à créer des structures de plus en plus ouvertes (**Figure III-7**)



Figure III-7: Raschig-Ring, Pall-Ring et ENVIPAC: éléments de garnissage de 1ère, 2ème et 3ème génération.

Les éléments de garnissage de la 1ère génération étaient des sphères, des anneaux cylindriques (« anneaux de Raschig ») ou des selles. Ils étaient faciles à fabriquer, mais leur perte de charge était encore élevée. De plus, les éléments de garnissage de la 1ère génération souffraient souvent d'une mauvaise distribution, et leur utilisation était limitée à de petites colonnes de diamètres inférieurs à 500 mm. Dans la 2ème génération, les zones de coque ont été pénétrées, ce qui avait déjà un effet drastique sur la perte de charge.

Le plus populaire l'élément de garniture de cette génération est l'anneau Pall, qui est toujours utilisé. Dans les années 1970 et 1980, les éléments de garnissage de la 3ème génération sont apparus, qui se composent uniquement de l'ossature, et en raison de la grande surface de section libre, leur perte de charge est encore plus faible. Le progrès de ce développement est que la charge de vapeur à diamètre de colonne constant peut être significativement plus élevée pour les éléments de garnissage modernes. Par conséquent, le changement de garniture est devenu une option standard pour une augmentation de capacité. La progression de l'efficacité de séparation était relativement faible. La tendance s'est poursuivie dans les années 1990 avec le développement de la 4ème génération des éléments de garnissage (**Figure III-8**), aux formes totalement inédites, donnant des pertes de charge extrêmement faibles et des points d'engorgement élevés. Il faut souligner que l'importance de la performance du distributeur a augmenté, car les éléments de garniture de 4ème génération n'ont pratiquement pas d'auto-distribution.

Plus la taille nominale d'un élément de garnissage est grande, plus sa perte de charge est faible, mais aussi sa surface spécifique et donc son efficacité de séparation. La taille nominale d'un élément de garnissage doit être inférieure à 10 % du diamètre de la colonne. Sinon, il y a trop de volumes vides dans la zone proche de la paroi, où le liquide n'a pas un contact suffisant avec la phase vapeur.



Figure III-8: Raschig-Super-Ring comme exemple pour un élément de garnissage de 4e génération.

b)- Emballages structurés :

Les garnissages structurés ont une géométrie régulière. Ils ont besoin de distributeurs appropriés ; si cela est assuré, il n'y a pratiquement pas de formation de cours d'eau ou d'effet de mur. A faible charge liquide ($< 20 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ h})$) les garnissages structurés sont plus efficaces que les garnissages aléatoires.

L'efficacité de séparation ne dépend pas du diamètre de la colonne. Les garnitures structurées ont une charge maximale plus importante, une meilleure efficacité et des pertes de charge plus faibles que les garnitures aléatoires. Un exemple est le Sulzer Mellapak (**Figure III-9**). À des charges de liquide $< 10 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ h})$, les garnitures câblées (par exemple Montz A3, Sulzer BX) sont une autre alternative, ayant une valeur HETP encore plus faible (0,1–0,2 m, c'est-à-dire 5–8 étages théoriques perm) et encore moins de perte de charge. D'autre part, les garnitures câblées doivent être bien mouillées, ce qui n'est souvent pas le cas pour les systèmes aqueux. De plus, ils sont nettement plus chers et extrêmement sensibles à l'encrassement. À des charges de liquide plus élevées, leur application n'a pas de sens ; leurs avantages ne deviennent pas efficaces. Il est à noter que les garnissages structurés ne sont en général pas plus efficaces. Un garnissage aléatoire est clairement le meilleur choix pour des charges de liquide élevées et si une rétention plus importante est nécessaire pour générer un temps de séjour sur le garnissage.



Figure III-9: Sulzer Mellapak comme exemple pour les garnissages structurés.

Les colonnes à garnissages peuvent tomber en panne si la charge de vapeur est trop élevée ou si la charge de liquide est trop faible. La limite supérieure de la charge de vapeur est le point d'inondation, où le flux à contre-courant entre la vapeur et le liquide s'interrompt. Dans ce cas, une couche de mousse se forme, le liquide s'accumule et est finalement transporté vers le haut. Le point d'inondation diminue avec l'augmentation de la charge de liquide, car la section libre pour le flux de vapeur est de plus en plus remplie de liquide. La charge liquide minimale est un critère moins strict. S'il n'est pas atteint, le mouillage du garnissage est si mauvais que l'efficacité diminue significativement. En règle générale, pour les garnissages aléatoires, des charges liquides de $10 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ h})$ pour les systèmes aqueux et de $5 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ h})$ pour les systèmes organiques peuvent être considérées comme des valeurs limites.

Pour les garnissages structurés, de très faibles charges de liquide jusqu'à $0,2 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{h})$ peuvent être réalisées de nos jours. Le facteur limitant est la qualité du distributeur. Il faut toujours garder à l'esprit que le distributeur et l'emballage forment un ensemble qui doit être entre les mains d'un seul vendeur. Un type de distributeur mal choisi peut avoir une influence significative sur les performances du garnissage.

Pour la conception des colonnes à garnissage, leur efficacité de séparation doit être considérée en premier. Les fabricants donnent généralement des valeurs HETP en fonction de la vapeur et de la charge liquide. Souvent, HETP dépend également de la pression et du type de système. Kister donne les règles empiriques suivantes pour estimer HETP.

- Pour les emballages aléatoires :

$$\text{HETP} = 93/a_p . \dots(1)$$

- Pour les garnissages structurés :

$$\text{HETP} = 0.1 \text{ m} + \frac{100}{a_p} , \dots\dots(2)$$

Où a_p la surface spécifique.

L'équation ci-dessus (1) est valable pour les garnitures aléatoires modernes (c'est-à-dire au moins les anneaux de Pall) avec des diamètres nominaux de $1''^6$ ou plus. De manière inattendue, il a été découvert que les éléments de garnissage aléatoires inférieurs à $1''$ n'ont pas nécessairement une valeur HETP inférieure, probablement en raison d'effets de mauvaise distribution. L'équation ci-dessus (2) est valable pour les garnitures structurées en Y (par exemple Sulzer Mellapak 250 Y, inclinaison de 45° par rapport à l'horizontale), tandis que pour les garnitures structurées en X (inclinaison de 60° , par exemple Sulzer Mellapak 250 X), le HETP résultant doit être multiplié par 1,45. Les deux équations (5.2) et (5.3) sont valables pour de faibles tensions superficielles $\sigma < 25 \text{ mN/m}$, ce qui est typique pour un système organique. Dans les systèmes aqueux ($\sigma \approx 70 \text{ mN/m}$) les résultats doivent être multipliés par 2, pour les systèmes amine et glycol ($\sigma \approx 40 \text{ mN/m}$) par 1,5. L'effet de la pression sur l'efficacité de l'emballage est largement discuté mais mal compris, car des effets de mauvaise distribution peuvent toujours être également impliqués. L'opinion dominante est que l'effet de la pression est faible au moins à des pressions $p > 100 \text{ mbar}$. En dessous de cette valeur, on soupçonne que l'efficacité diminue pour les garnissages aléatoires, alors que pour les garnissages structurés une diminution pour les hautes pressions ($p > 15\text{--}20 \text{ bar}$) a été observée.

Avec la valeur HETP, on peut attribuer des étages théoriques aux sections particulières de la colonne et la simuler avec un modèle d'équilibre.

Il faut garder à l'esprit qu'il existe des influences sur les performances de garnissage qui ne sont couvertes par aucun calcul. La valeur HETP peut être plus élevée en raison de couches sur le garnissage ou d'une mauvaise mouillabilité, ce qui est souvent le cas pour les systèmes aqueux. Après avoir fait une première estimation, les résultats doivent être discutés avec le fournisseur d'emballage pour s'assurer que le nombre requis d'étages par m est respecté. Les valeurs HETP sont déterminées au moyen de mesures d'essai avec un mélange binaire à point d'ébullition étroit presque idéal, par ex. chlorobenzène/éthylbenzène (Figure III-10), cyclohexane/n-heptane ou isobutane/n-butane. Les séparations de ces mélanges sont sensibles au nombre d'étages de sorte qu'il n'est pas difficile à évaluer.

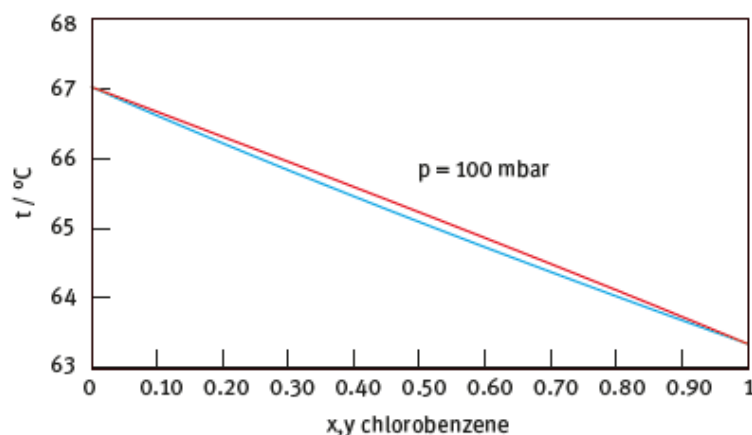


Figure III-10: diagramme pxy pour le système chlorobenzène/éthylbenzène à $p = 100\text{mbar}$.

À partir de la simulation de processus, on obtient les flux de liquide et de vapeur qui se rencontrent entre les étapes, y compris leurs propriétés telles que la densité et la viscosité. Ils sont à la base du calcul hydrodynamique, qui détermine le diamètre de la colonne.

III-4 Absorption dans l'industrie pétrolière (lavage des gaz....)

III-4 .1 Procédés d'adoucissement du gaz naturel à l'aide de mea (lavage a l'amine)

Les processus de réaction chimique éliminent le H_2S et / ou le CO_2 du flux gazeux par réaction chimique avec un matériau dans la solution de solvant. Les alcanolamines sont les plus généralement acceptées et largement utilisées des nombreux solvants disponibles en raison de leur réactivité et de leur disponibilité à faible coût.

Les procédés d'alcanolamine sont particulièrement applicables lorsque les pressions partielles de gaz acide sont faibles ou de faibles niveaux de gaz acide sont considérés dans le gaz doux. Les alcanolamines sont des liquides clairs et incolores qui ont une odeur légèrement piquante.

Tous, sauf la triéthanolamine, sont considérés comme des matériaux stables, car ils peuvent être chauffés à leur point d'ébullition sans décomposition. La triéthanolamine se décompose en dessous de son point d'ébullition normal.

Un diagramme typique pour l'élimination des gaz acides du gaz naturel à l'aide de MEA est présenté à la **figure III-11**.

Le schéma est simplifié et toutes les conditions de fonctionnement sont représentatives et non définitives. L'alimentation en gaz corrosif entre par le bas du contacteur à des pressions de 1 000 psi (70 bar) et à des températures dans la plage de 90 ° F (32 ° C).

Le gaz acide s'écoule vers le haut, à contre-courant de la solution d'amine pauvre qui coule du haut. L'amine pauvre qui retourne au contacteur est maintenue à une température supérieure à la vapeur qui sort du contacteur pour éviter toute condensation d'hydrocarbures liquides plus lourds. Contact intime entre le gaz et la solution d'amine est obtenu en utilisant soit des plateaux, soit un emballage dans le contacteur.

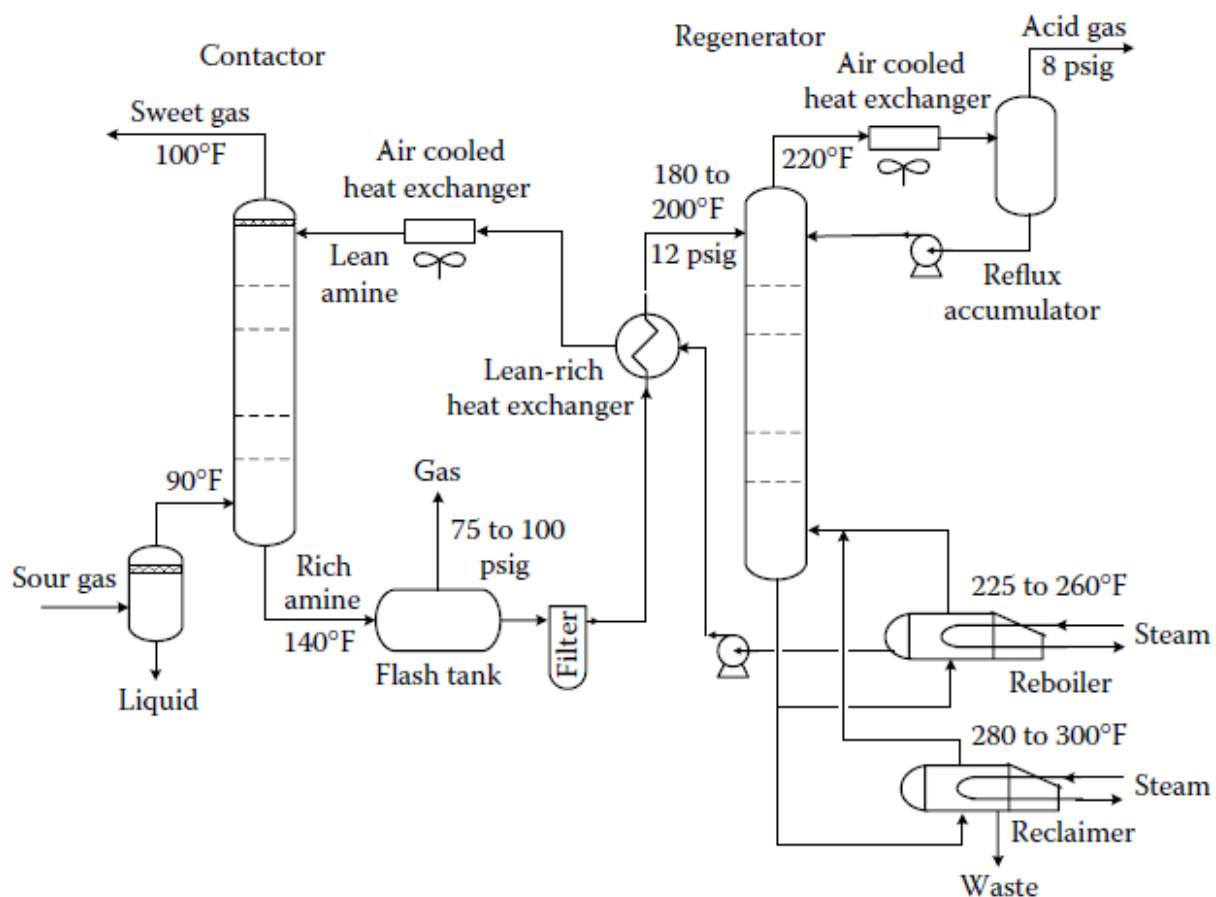


Figure III-11 : Schéma de processus pour le traitement des amines à l'aide de MEA. Le contacteur fonctionne généralement à des pressions allant jusqu'à 1000 psi (70 bar). Les débits vers le récupérateur sont de 1 à 3% du taux de circulation de l'amine.

Le contacteur fonctionne au-dessus de la température ambiante en raison de la chaleur exothermique combinée d'absorption et de réaction. La température maximale se situe dans la partie inférieure de la tour car la majorité de l'absorption et de la réaction se produit près du bas de l'unité. Le «renflement» de température dans la tour peut atteindre environ 80 ° C (180 °F). Le gaz traité quitte le sommet de la tour en eau saturée et à une température contrôlée par la température de l'amine pauvre qui entre, généralement autour de 100 ° F (38 °C).

L'aminé riche quitte le bas de l'unité à des températures proches de 140 ° F (60 ° C) et pénètre dans un réservoir flash, où sa pression est réduite à 75 à 100 psi (5 à 7 bar) pour éliminer (flash) tous les hydrocarbures dissous. Les hydrocarbures dissous sont généralement utilisés comme combustible d'usine. Si nécessaire, un petit courant d'amine pauvre est mis en contact avec le gaz combustible pour réduire la concentration de H₂S. L'aminé riche passe ensuite à travers un échangeur de chaleur et entre dans le régénérateur de solvant (stripper) à des températures dans la plage de 180 à 220 °F (80 à 105 °C). Le rebouilleur du stripper utilise généralement de la vapeur à basse pression. La vapeur générée au fond s'écoule vers le haut à travers des plateaux ou des garnitures, où elle entre en contact avec l'amine riche et élimine les gaz acides du liquide qui s'écoule vers le bas. Un courant d'amine pauvre est retiré du stripper, refroidi à environ 110 °F (45 °C) et rentre dans le contacteur en haut pour refroidir et condenser le courant de vapeur qui s'écoule vers le haut.

La vapeur, qui se compose principalement de gaz acides et de vapeur d'eau, sort par le haut du stripper et est généralement traitée pour la récupération du soufre.

L'amine maigre sort par le bas du stripper à environ 260 ° F (130 ° C) et est pompée à la pression du contacteur, échange de la chaleur avec le courant d'amine riche et est davantage refroidie avant d'entrer dans le haut du contacteur. Le gaz traité qui quitte le contacteur de gaz et le gaz acide vers l'unité Claus sont saturés en eau.

III-4.2 Déshydratation des gaz

En règle générale, la déshydratation est importante dans trois domaines:

- Collecte de gaz. L'eau doit être éliminée pour réduire la corrosion des canalisations et éliminer le blocage des conduites causé par la formation d'hydrates. Le point de rosée de l'eau doit être inférieur à la température la plus basse du pipeline pour empêcher la formation d'eau libre.
- Déshydratation du produit. Les produits gazeux et liquides ont des spécifications sur la teneur en eau. Le gaz de vente qui quitte une usine est généralement sec si la récupération

cryogénique des hydrocarbures liquides est utilisée. Les flux liquides et gazeux peuvent être saturés en eau après traitement aux amines ou provenir d'un stockage souterrain. La plupart des spécifications des produits, à l'exception du propane, exigent qu'il n'y ait pas d'eau.

- Récupération d'hydrocarbures. La plupart des usines utilisent des procédés cryogéniques pour récupérer la fraction C₂+ du gaz d'entrée. Si les gaz acides sont éliminés par l'utilisation de procédés aminés, le gaz de sortie laisse l'eau saturée. Pour empêcher la formation d'hydrates dans la section cryogénique de la récupération d'hydrocarbures, la concentration en eau doit être de 0,1 ppm ou moins.

Procédés de déshydratation du gaz : Cette section traite des méthodes conventionnelles de séchage du gaz naturel, puis décrit brièvement certaines méthodes moins conventionnelles. Deux processus, l'absorption et l'adsorption, sont les plus courants et sont discutés plus en détail.

Processus d'absorption

Les niveaux d'eau dans le gaz naturel peuvent être réduits à la plage de 10 ppm dans un processus d'absorption physique dans lequel le gaz est mis en contact avec un liquide qui absorbe préférentiellement la vapeur d'eau. Le solvant utilisé pour l'absorption doit avoir les propriétés suivantes:

- Une affinité élevée pour l'eau et une faible affinité pour les hydrocarbures
- Une faible volatilité à la température d'absorption pour réduire les pertes de vaporisation
- Une faible viscosité pour une facilité de pompage et un bon contact entre les phases gaz et liquide
- Une bonne stabilité thermique pour éviter la décomposition lors de la régénération
- Un faible potentiel de corrosion En pratique, les glycols, l'éthylène glycol (EG), le diéthylène glycol (DEG), le triéthylène glycol (TEG), le tétraéthylène glycol (TREG) et le propylène glycol sont les absorbants les plus couramment utilisés; le triéthylène glycol est le glycol de choix dans la plupart des cas. Pour les opérations dans lesquelles un transfert de saumure fréquent dans le contacteur se produit, les opérateurs utilisent l'EG car il peut contenir plus de sel que les autres glycols. La solubilité du chlorure de sodium dans les mélanges d'eau EG est d'environ 20% en poids, alors qu'elle n'est que d'environ 5% en poids dans TEG.

La figure III-12 montre un schéma de principe simplifié typique pour une unité d'absorption de glycol. Le gaz humide passe à travers un épurateur d'entrée pour éliminer les solides et les liquides libres, puis pénètre dans le bas du contacteur de glycol. Le gaz s'écoule vers le haut

dans le contacteur, tandis qu'une solution de glycol pauvre (glycol avec peu ou pas d'eau) s'écoule sur les plateaux. Le glycol riche absorbe l'eau et sort en bas de la colonne tandis que le gaz sec sort par le haut. Le glycol riche s'écoule à travers un échangeur de chaleur au sommet de l'alambic où il est chauffé et fournit le liquide de refroidissement pour le condenseur de l'alambic. Ensuite, la solution chaude va dans un réservoir flash, où le gaz dissous est éliminé. Le glycol riche du réservoir flash est en outre chauffé par échange de chaleur avec les fonds de l'alambic, puis devient l'alimentation de l'alambic. L'alambic produit de l'eau en haut et un glycol maigre en bas, qui va vers un réservoir d'équilibre avant d'être renvoyé au contacteur.

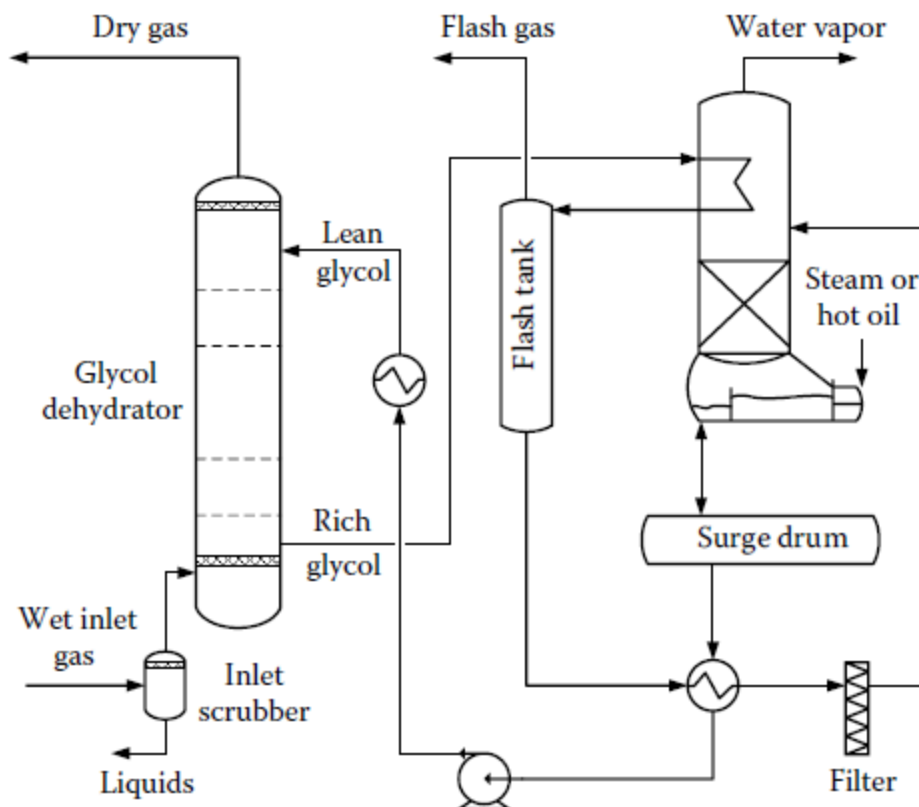


Figure III-12 : Schéma typique d'une unité de déshydratation par le glycol.

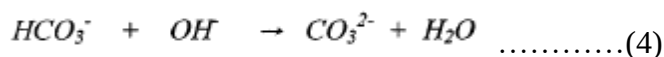
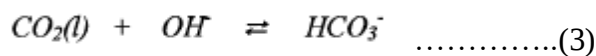
Les conditions de fonctionnement des unités de glycol sont régies principalement par le degré de déshydratation requis, les propriétés physiques des solutions de glycol et la pression d'entrée du gaz dans l'unité de traitement. Certaines conditions de fonctionnement typiques des absorbeurs TEG sont données dans la section suivante, ainsi que l'Engineering Data Book fournissent des informations détaillées sur la conception et le fonctionnement des absorbeurs. Bien que de nombreuses références de conception se réfèrent à des plateaux, la plupart des absorbeurs TEG modernes utilisent un garnissage structuré au lieu de plateaux.

III-4.3 Réactions d'absorption de CO₂

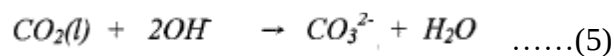
Les solutions aqueuses d'hydroxyde et d'amines sont les solvants d'absorption les plus largement utilisés dans les procédés de séparation et de purification des gaz (Maddox, 1984). Puisqu'ils ont été utilisés dans la présente étude, il est nécessaire à la fois de comprendre le mécanisme de la réaction avec le CO₂ et de quantifier la vitesse à laquelle la réaction se déroule. Par conséquent, la cinétique de réaction de ces solvants est brièvement décrite dans la section suivante.

a)- Réaction du CO₂ avec l'hydroxyde

L'absorption de CO₂ dans des solutions d'hydroxyde a été largement étudiée. Selon Astarita et al. (1983), la réaction d'absorption en phase liquide se déroule en deux étapes :



La réaction (4) est instantanée alors que la réaction (3) se déroule à une vitesse finie. Dans ces circonstances, la concentration de l'ion bicarbonate (HCO₃⁻) est négligeable tant qu'il y a une quantité appréciable d'hydroxyde libre disponible dans le système d'absorption. Ainsi, l'équation stœchiométrique de la réaction du CO₂ avec les solutions d'hydroxyde peut s'écrire :



La vitesse de réaction est normalement donnée par

$$r = k_2[\text{CO}_2][\text{OH}^-] \quad \dots\dots\dots(6)$$

La constante de vitesse de second ordre (k) pour le système CO₂-NaOH a été corrélée en fonction de l'énergie d'activation par Pinsent et al. (1956) et plus tard corrigé pour la force ionique (I_c) par Astarita et al. (1983):

$$\log(k_2) = 13.635 - \frac{2895}{T} + 0.08I_c \quad \dots\dots\dots(7)$$

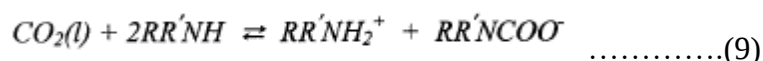
Plus récemment, Pohorecki et Moniuk (1988) ont proposé une autre corrélation constante de taux pour ce système particulier

$$\log(k_2) = 11.895 - \frac{2382}{T} + 0.221I_c - 0.016I_c^2 \quad \dots\dots\dots(8)$$

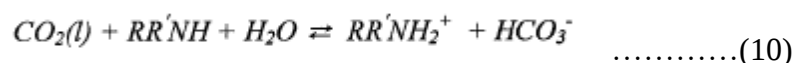
b)- Réaction du CO₂ avec l'amine

Les réactions lors de l'absorption de CO₂ dans des solutions aqueuses d'amines sont remarquablement complexes. Selon Astarita et al. (1983), les trois principales réactions suivantes doivent être prises en compte.

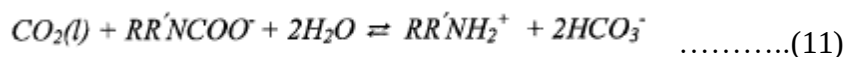
Formation de carbamates :



Formation de bicarbonate :

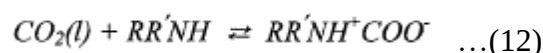


Réversion carbamate :



Où R représente -C₂H₄OH et R' représente -H et -C₂H₄OH pour les amines primaires et secondaires, respectivement. L'importance relative des réactions (10) à (11) dépend de leurs constantes de vitesse et des concentrations de réactifs. Généralement, la réaction de formation de carbamate prédomine lorsque la charge en CO₂ est inférieure à 0,5 mole de CO₂/ mole d'amine, et la réversion du carbamate joue le rôle majeur lorsque la charge en CO₂ dépasse 0,5 mole de CO₂/ mole d'amine. L'importance de la formation de bicarbonate est inversement proportionnelle à la stabilité du carbamate (RR'NCOO⁻).

Pour le système CO₂-MEA (utilisé dans cette étude), la formation de carbamate est considérée comme la réaction principale puisque le carbamate MEA est assez stable (Sartori et Savage, 1983). On pense que le mécanisme de formation est composé de deux étapes : (Astarita et al., 1983).



La réaction (12) est l'étape déterminant la vitesse. Par conséquent, la vitesse de réaction est du premier ordre par rapport au CO₂ et à l'amine et est donnée par

$$r = k_2[CO_2][RR'NH] \dots\dots\dots(14)$$

En utilisant différentes techniques expérimentales, un certain nombre de chercheurs ont déterminé les valeurs de la constante de vitesse de réaction (k₂) pour le système CO₂-MEA, comme résumé dans le tableau III-1. Selon Blauwhoff et al. (1984), ces données cinétiques peuvent être caractérisées par le taux d'expression de Hikita et al. (1977):

$$\log(k_2) = 10.99 - \frac{2152}{T} \dots\dots\dots(15)$$

Tableau III-1 : Données cinétiques de la réaction CO₂-MEA.

Reference	Temperature (K)	MEA Concentration (kmol/m ³)	P _{CO2} (atm)	k ₂ (m ³ /kmol-sec)
Clarke, 1964	298	1.60 – 4.80	1.0	7500
Leder, 1971	353	-	-	94000
Sada et al., 1976	298	0.25 – 1.90	-	8400
Alvarez-Fuster et al., 1980	293	0.2 – 2.0	0.025 – 0.074	4300
Donaldson and Nguyen, 1980	298	0.027 – 0.083	-	6000
Laddha and Danckwerts, 1981	298	0.49 – 1.71	0.01	5715
Alper et al, 1990a; Alper et al., 1990b	278 288 298	-	-	1435 2867 5545
Little et al., 1992	318 333	-	0.005 – 0.050	10400 25700

Le bon accord entre l'expression et les constantes de vitesse est illustré à la **Figure III-13**.

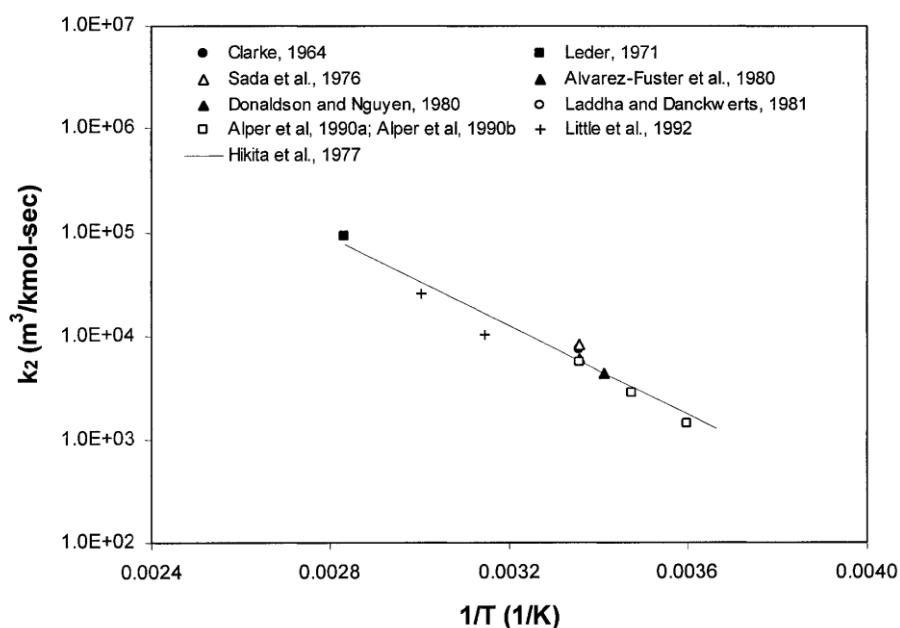


Figure III-13.: Comparaison entre les données k₂ et l'expression

Chapitre IV : Cristallisation

- Equilibre liquide-solide
 - Processus de cristallisation (nucléation, croissance des cristaux...)
 - Morphologie des cristaux
 - Techniques de cristallisation
 - Techniques de purification
 - Cristallisation dans l'industrie pétrolière (déparaffinage)
-

Introduction

La cristallisation est présente partout dans la nature, de la formation des flocons de neige à la matérialisation de nos dents et de nos os. Dans la pratique industrielle, on estime que 70 % de tous les produits chimiques fins produits sont solides. Par conséquent, la cristallisation, formation d'un solide à partir d'une phase mère en solution ou en fusion, fait partie des opérations unitaires les plus couramment rencontrées dans le portefeuille des séparations industrielles. La cristallisation d'une molécule cible à partir d'une phase mère accomplit simultanément deux tâches critiques, à savoir la séparation et la purification. De plus, la formation de la phase cristalline purifie la molécule cible car la forme cristalline constitue par conséquent de manière prédominante les molécules cibles; il a une grande pureté par rapport à la phase mère. Une fois qu'un composé cible est cristallisé sous forme solide, il peut être séparé du solvant par des méthodes de séparation solide-liquide telles que la filtration ou la sédimentation en raison de la différence de densité entre le cristal et la phase mère, comme le montre la figure IV.1.

Les cristaux séparés du solvant peuvent être lavés et séchés selon les spécifications du produit. De grandes quantités de produits cristallins sont fabriqués commercialement tels que le sel de table (chlorure de sodium), les sels industriels (saumure d'électrolyse), le saccharose, les matériaux de batterie (sels de lithium), les polymères commerciaux polyacide lactique, polyacide vinylique et les engrais chimiques (nitrate d'ammonium, phosphates d'ammonium, urée). Dans la production de produits chimiques organiques tels que les produits pharmaceutiques, les produits chimiques fins et les polymères, la cristallisation est utilisée

pour récupérer le produit, affiner les produits chimiques intermédiaires et éliminer les sels indésirables. Les produits cristallins provenant des industries pharmaceutiques, de la chimie fine et des colorants sont produits en quantités relativement faibles mais représentent un secteur industriel précieux et important. Au-delà des applications axées sur la fabrication de produits chimiques fins, la cristallisation est également utilisée pour séparer et purifier comme dans le dessalement et la réutilisation de l'eau.

La cristallisation réalise la séparation par transition de phase liquide à solide. Une fois la cristallisation effectuée, les molécules de soluté dissoutes dans le solvant forment une phase cristalline solide. Analogue à la distillation ou à l'extraction, la nouvelle phase cristalline créée à partir de la solution contient des solutés concentrés. Une caractéristique unique de la cristallisation est que des puretés extrêmement élevées ($> 99\%$ voire $99,9\%$) peuvent être atteintes comme dans la phase cristalline. Dans la cristallisation à l'état fondu, une seule espèce chimique est considérée, par exemple, la cristallisation d'une masse fondue d'urée en cristaux d'urée. Dans un procédé de cristallisation en solution, la charge consiste en une solution homogène de différentes espèces chimiques, à savoir un soluté dissous et un solvant. Les impuretés, c'est-à-dire les substances étrangères différentes du soluté ou du solvant, sont toujours présentes à la fois dans la cristallisation en fusion et en solution. Afin de cristalliser un soluté, une sursaturation dans la phase mère (solution ou fusion) est nécessaire.

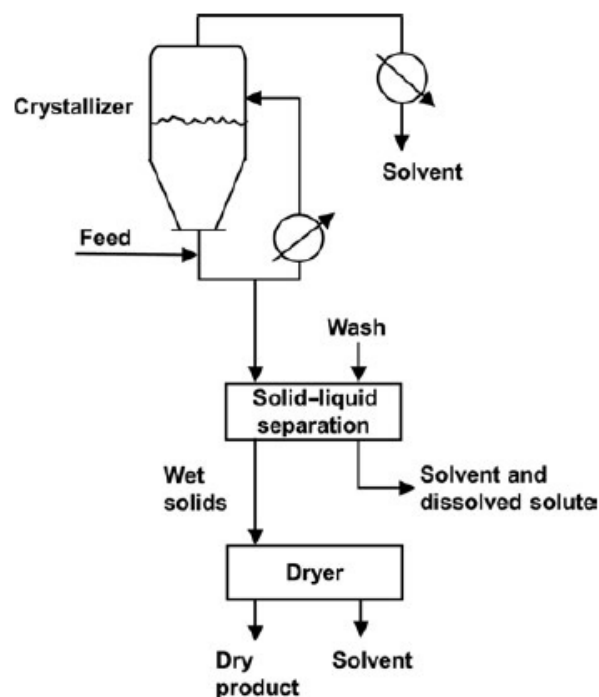


Figure IV.1 : Schéma d'un processus de cristallisation suivi d'une séquence de traitement des solides.

La performance d'un processus de cristallisation est également caractérisée par des paramètres de qualité cristalline, la morphologie cristalline, la distribution de taille, le polymorphisme et la pureté. La production constante de produits cristallins avec les paramètres de qualité cristalline souhaités est essentielle dans la pratique industrielle. Les paramètres de qualité cristalline susmentionnés sont également appelés quatre piliers de cristallisation. Ces propriétés de phase solide sont particulièrement importantes car la cristallisation est souvent l'étape initiale d'une séquence de traitement solide supplémentaire telle que la filtration, similaire à celle illustrée à la figure IV.1. Après la cristallisation, les solides sont normalement séparés du liquide du cristalliseur, lavés et évacués vers un équipement de séchage en aval. Étant donné que la taille du produit et la concentration des solides en suspension sont contrôlées dans une large mesure dans le cristalliseur, des performances prévisibles et fiables du cristalliseur sont essentielles pour un fonctionnement sans heurt du système en aval.

Une solution sursaturée contient plus de soluté que la valeur d'équilibre thermodynamique. La sursaturation est créée soit par refroidissement, soit par évaporation du solvant, soit par addition d'un anti-solvant pour obtenir le soluté souhaité sous forme solide. Il est également possible d'utiliser ces méthodes en tandem. Le processus de formation de la phase solide est appelé cristallisation et l'opération se produit dans un récipient appelé cristalliseur, comme illustré à la figure IV.1. La cristallisation consiste en deux phénomènes fondamentaux, la nucléation et la croissance (Figure IV.2). Lors de la nucléation, les molécules de soluté dissoutes dans le solvant se rassemblent et forment les structures solides de premier ordre appelées noyaux.

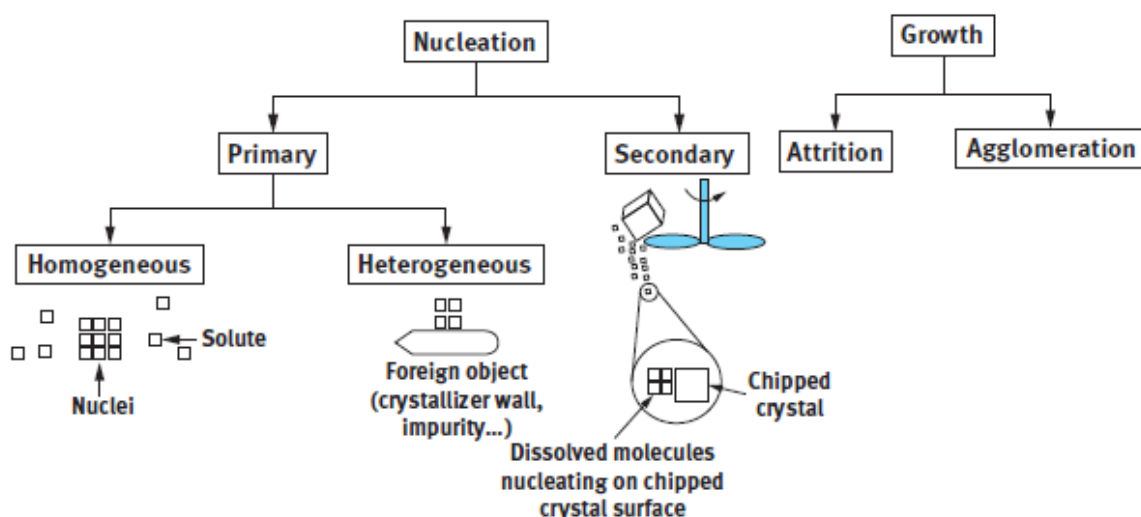


Figure IV.2: Schéma illustrant les phénomènes fondamentaux se produisant au cours du processus de cristallisation.

L'événement de nucléation impliquant uniquement les molécules de soluté est appelé nucléation homogène (Figure IV.2). Si la nucléation commence à la surface d'un corps étranger tel que des impuretés ou des parois de cristalliseur, on parle de nucléation hétérogène. En plus de la nucléation homogène et hétérogène, un phénomène de nucléation ayant une forte influence sur la qualité cristalline est la nucléation secondaire. Lors de la nucléation secondaire, des morceaux de cristaux précédemment "ébréchés" se forment en raison de collisions de cristaux déjà nucléés avec la roue, les parois du cristalliseur ou des collisions entre cristaux. Les cristaux ébréchés agissent comme des hétéronucléants favorisant la nucléation du soluté dissous à leur surface (Figure IV.2).

Après la nucléation, les noyaux se développent en ajoutant plus de soluté aux noyaux existants et deviennent plus gros jusqu'à ce qu'ils soient retirés (récoltés) du cristalliseur. Les cristaux en croissance peuvent simultanément subir une aggrégation et une attrition lorsqu'ils atteignent leur taille finale.

La conception finale du cristalliseur est l'aboutissement de la stratégie de conception illustrée à la figure IV.3. Au stade de la conception de base, la conception et les spécifications du produit ainsi que les données thermodynamiques et cinétiques à l'échelle du laboratoire sont utilisées pour prendre des décisions sur le choix du solvant, les conditions du procédé, la méthode de génération de la sursaturation, le mode de fonctionnement (continu ou discontinu), le nombre d'étapes (simple ou multiétagé) et le type de cristalliseur à utiliser. Les décisions prises sont rationalisées par des calculs. Après avoir finalisé le type de cristalliseur, la conception finale du cristalliseur est enfin conclue en tenant compte de l'analyse détaillée des coûts et des données cinétiques à grande échelle telles que des données expérimentales à l'échelle pilote ou des simulations à l'échelle des opérations informatiques. L'utilisation de modèles mathématiques pour la conception de cristalliseurs industriels a pris du retard par rapport à d'autres opérations unitaires en raison des complexités associées à la description rationnelle et à la connexion de la cinétique fondamentale des phénomènes de cristallisation (nucléation, croissance) avec la configuration du procédé et les caractéristiques mécaniques du cristalliseur. Pourtant, des progrès significatifs ont été réalisés ces dernières années. Au cours de l'opération, ces complexités influencent significativement la qualité du produit et elles sont résumées dans la Figure IV.4.

Dans le fonctionnement d'un cristalliseur, les paramètres de qualité du produit et les conditions de traitement sont étroitement surveillés par des outils d'analyse de processus (PAT) tels que des analyseurs de taille de particules en ligne. Les informations recueillies à

partir de ces capteurs sont collectées et des décisions sur les conditions de traitement sont prises pour garantir la qualité requise du produit. L'efficacité des décisions prises est intimement liée à notre compréhension fondamentale des phénomènes illustrés à la figure IV.4. La qualité cristalline est le résultat des phénomènes constitutifs, à savoir la nucléation primaire et secondaire, la croissance, l'agglomération et l'attrition ainsi que la conception du cristalliseur, la méthode de génération de sursaturation, l'hydrodynamique à l'intérieur du cristalliseur et les conditions de traitement comme illustré à la figure 8.4 et c'est une zone active De la recherche.

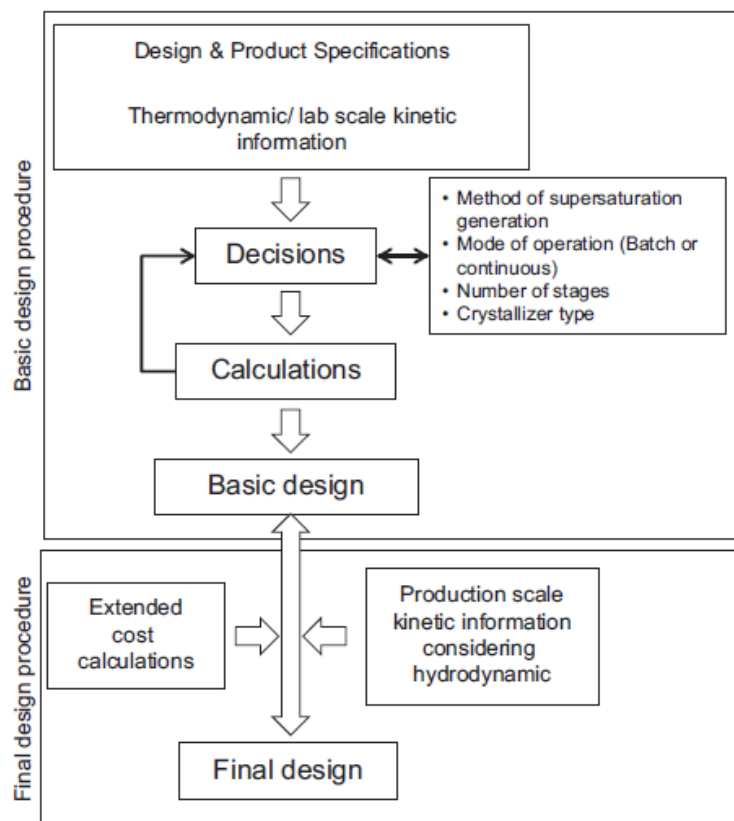


Figure IV.3 : Stratégie de conception du système de cristallisation.

La conception et l'analyse des processus de cristallisation du type suspension continue bien mélangée se sont développées en algorithmes de conception formels, qui peuvent maintenant être appliqués dans des situations d'importance industrielle. Des exemples de configurations de processus spécifiques pouvant être modélisées de manière rigoureuse incluent la destruction des fines, l'avance de la liqueur claire, l'élimination des produits classifiés, l'étagement des navires et l'ensemencement. L'exigence de base pour ces modèles de configuration de processus rigoureux est un algorithme de répartition de la taille des cristaux

(CSD) d'équilibre de population, mais d'autres paramètres de qualité des cristaux doivent également être optimisés.

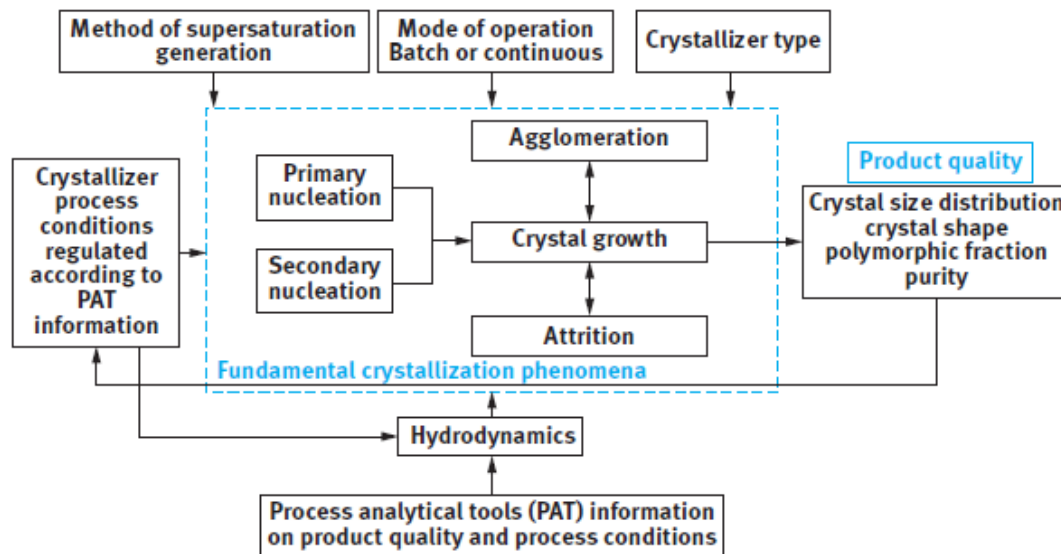


Figure IV.4 : Schéma d'un procédé de cristallisation illustrant les interactions entre les phénomènes fondamentaux de cristallisation, les conditions du procédé et les choix de conception/opération du procédé.

Les principaux avantages de la cristallisation sont les suivants. Tout d'abord, un produit solide presque pur peut être récupéré dans les paramètres de qualité cristalline souhaités tels que la taille et la morphologie en une seule étape de séparation. Avec une conception et un fonctionnement optimisés tout en surveillant les impuretés du flux d'alimentation, une pureté de produit supérieure à 99,0 % peut être atteinte en une seule séquence de cristallisation, de séparation et de lavage. Ce grand facteur de séparation est l'une des raisons qui font de la cristallisation une méthode de séparation souhaitable. De plus, la cristallisation peut produire des cristaux uniformes de la morphologie, de la distribution de taille, de la forme polymorphe et de la pureté souhaitées. Pendant la cristallisation, ces paramètres de qualité cristalline peuvent être contrôlés et optimisés afin que les cristaux aient la qualité cristalline souhaitée pour le conditionnement et la vente directs. Dans la pratique industrielle, il est difficile de dicter les qualités cristallines requises en raison des fluctuations des paramètres de processus tels que les niveaux d'impuretés et la température des flux d'alimentation. Les principaux inconvénients de la cristallisation sont que la purification de plus d'un composant et/ou la récupération complète du soluté ne sont pas réalisables en une seule étape. Ainsi, un équipement de séparation solide-liquide supplémentaire (filtration, lavage, séchage...) est nécessaire pour éliminer complètement le soluté de la solution de cristallisateur restante, comme illustré à la figure IV.1. Étant donné que la cristallisation implique le traitement et la

manipulation d'une phase solide, l'opération est normalement appliquée lorsqu'aucune technique de séparation alternative n'est discernable et en tant que processus final avant que le produit ne rencontre les consommateurs.

Certaines considérations importantes qui peuvent favoriser le choix de la cristallisation par rapport à d'autres techniques de séparation telles que la distillation sont :

-Si le soluté est sensible à la chaleur et/ou à point d'ébullition élevé qui se décompose aux températures élevées requises pour la distillation.

-Si la volatilité relative entre le soluté et les contaminants est faible ou inexistante et/ou l'existence d'azéotropes entre le soluté et les contaminants.

- Si l'état souhaité du produit final est solide. Après purification par distillation, le soluté doit être solidifié avec des processus supplémentaires tels que la desquamation ou le prilling. Cela peut introduire des coûts d'exploitation et d'investissement supplémentaires, faisant de la cristallisation le choix le plus pratique et le plus économique.

- Si l'économie comparée privilégie la cristallisation à la distillation. Si la distillation nécessite des températures et une consommation d'énergie élevées, la cristallisation peut offrir des incitations économiques.

La précipitation, également appelée cristallisation réactive, est une méthode de séparation importante dans la production de nombreux produits chimiques fins, dans le traitement de l'eau et des minéraux. Elle est intimement liée à la cristallisation puisque les solutés dissous dans un solvant précipitent. Cependant, le précipité peut être amorphe et avoir une forme et une taille mal définies. Les précipités sont souvent des agrégats de plusieurs espèces et peuvent comprendre des sels ou un solvant occlus. Ainsi, la précipitation sert de « coupe grossière » soit pour éliminer les impuretés, soit pour concentrer et purifier partiellement le produit.

IV-1 Equilibre liquide-solide

IV-1.1 Diagrammes de phase

Comprendre la cristallisation commence par explorer le comportement à l'équilibre ou la thermodynamique des solutions. La thermodynamique des solutions peut être considérée comme un équilibre entre les interactions intermoléculaires. En modifiant l'état thermodynamique, nous modifions la façon dont les molécules interagissent entre elles et leur phase préférée. Par exemple, un mélange de composés A et B formera une solution homogène à une phase si les interactions intermoléculaires entre A et B à un état thermodynamique (à

température et pression et composition données) sont beaucoup plus fortes que les interactions entre A-A et B-B. En d'autres termes, A se dissoudra dans B et formera une solution homogène car les molécules A et B préfèrent être en présence l'une de l'autre plutôt qu'en leur propre espèce. Cette situation peut changer si les paramètres d'état thermodynamique sont modifiés. En cristallisation, on modifie les paramètres d'état thermodynamique (température et/ou pression) ; de sorte que la phase du système se sépare et forme deux phases (solide et liquide) à partir d'une solution homogène ou d'une phase fondue. Dans la cristallisation, au moins une des phases est cristalline avec haute pureté.

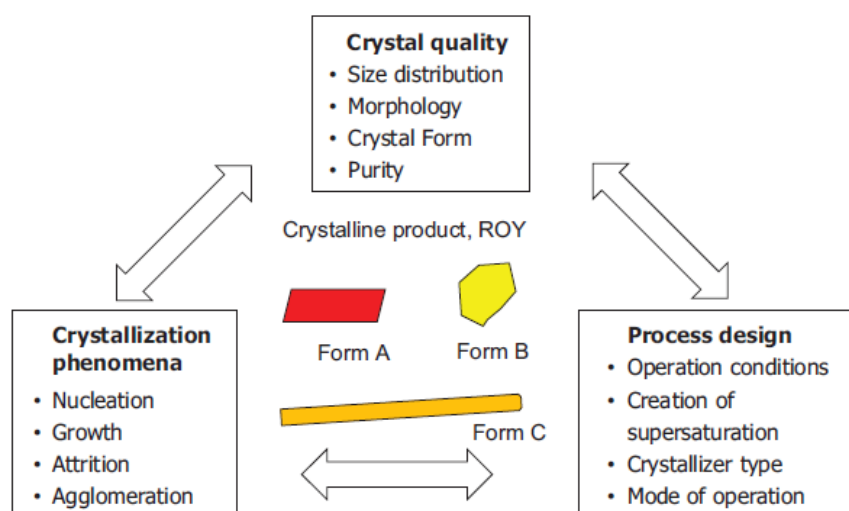


Figure IV.5: Interdépendance de la qualité des cristaux, des phénomènes de cristallisation et de la conception du procédé.

La cristallisation est la formation d'une phase cristalline solide à partir d'une phase mère sursaturée. Le succès du processus de cristallisation dépend du diagramme de phase et l'état thermodynamique est choisi comme conditions de fonctionnement. Un diagramme de phases peut être considéré comme une carte décrivant les conditions thermodynamiques des phases stables. La figure IV.6 montre un eutectique binaire à pression constante. Le diagramme de phase des points, $T_{m,A}$ et $T_{m,B}$, correspondent aux températures de fusion des composés cristallins purs de A et B. Les courbes $T_{m,A-E}$ et $T_{m,B-E}$ indiquent l'équilibre entre la solution et le solide cristallin de A et B, respectivement. Le point E est le point eutectique où les composés cristallins A et B et les phases de solution existent en équilibre.

Les diagrammes de phases eutectiques sont rencontrés dans la plupart des composés inorganiques et de nombreux composés organiques produits dans la cristallisation industrielle. Dans un eutectique binaire, illustré à la figure IV.6a, un composant solide pur est formé en

refroidissant une solution insaturée jusqu'à ce que des solides apparaissent. Un refroidissement continu augmentera le rendement en composant pur. Au point eutectique, les deux composants se solidifient et une purification supplémentaire n'est pas possible.

La figure IV.6b, montre un autre diagramme de phase pour les solutions solides couramment rencontrées dans la cristallisation à l'état fondu. Ces diagrammes de phase sont interprétés comme les deux composés A et B s'emboîtent dans le réseau cristallin de l'autre de sorte que la cristallisation ne produit pas le composé pur A ou B.

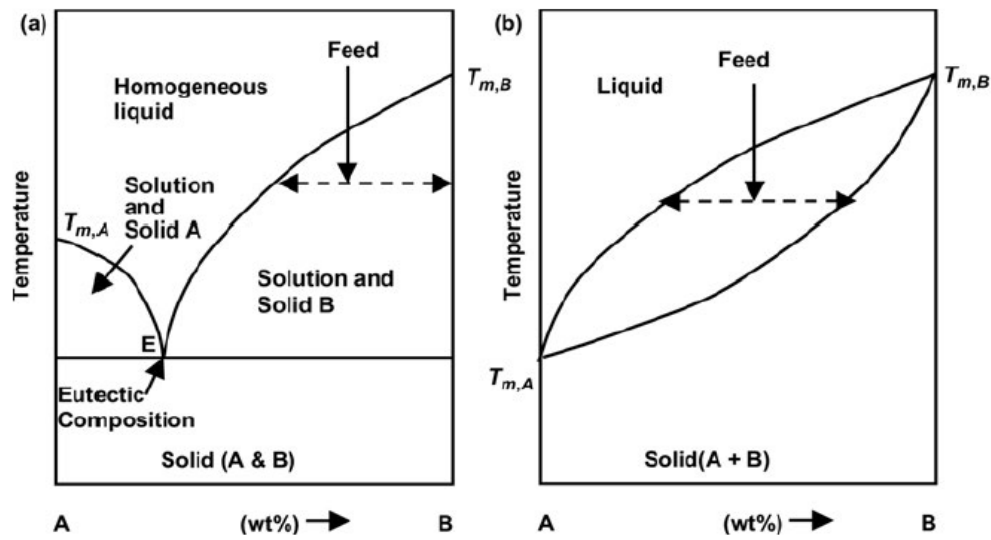


Figure IV-6 : (a) Diagramme de phase solide-liquide d'un système eutectique et (b) un système de solution binaire.

Pour la cristallisation à partir d'une solution, les diagrammes de phase sont souvent présentés à pression constante comme le montre la figure IV-7. Une solution avec des paramètres thermodynamiques donnés (composition et température dans ce cas) qui se situe en dessous de la courbe de solubilité est dit sous-saturée. Une solution dont la composition et la température correspondent à la ligne de solubilité est appelée solution saturée. Si les paramètres thermodynamiques placent une solution au-dessus de la ligne de solubilité, cette solution est désignée comme une solution sursaturée. Pour cristalliser une solution, les paramètres thermodynamiques doivent être manipulés de sorte que la solution réside dans la région sursaturée. Une solution sous-saturée ou saturée ne cristallisera pas à moins que la composition et la température ne soient modifiées. Les systèmes thermodynamiques passent spontanément à l'état d'énergie minimale. Amener la solution dans un état sursaturé provoque une cristallisation car la suspension de cristaux et de solution sursaturée est thermodynamiquement favorisée par rapport à une solution sursaturée.

Pour illustrer l'utilité d'un diagramme de phase, nous pouvons nous concentrer sur un exemple spécifique de KNO_3 dans la figure IV-7.

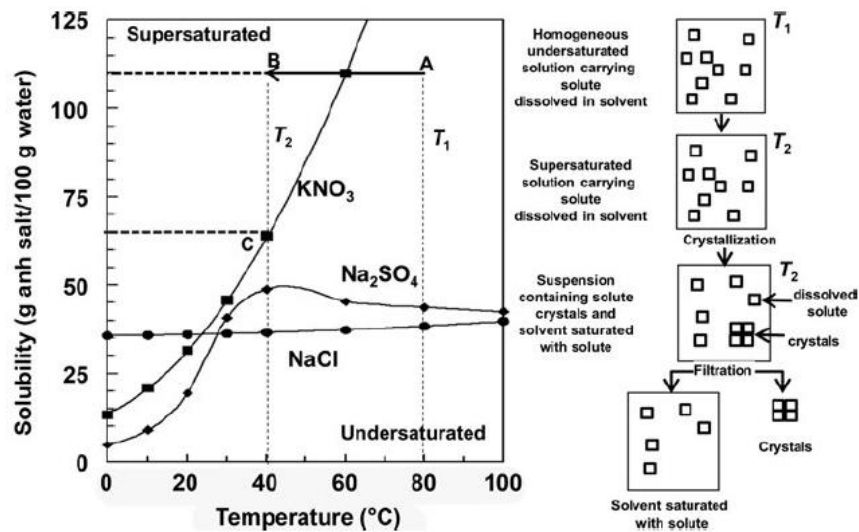


Figure IV-7 : Courbe de solubilité pour divers sels et illustration du processus de cristallisation lorsqu'une solution monophasique sous-saturée est refroidie d'une température élevée, T_1 , à une température inférieure, T_2 .

Une solution homogène sous-saturée de KNO_3 peut être préparée en ajoutant une quantité connue de KNO_3 dans un solvant. Dans ce cas particulier, ajouter 110 gr de KNO_3 à 100 gr d'eau à 80 $^{\circ}\text{C}$ placera la solution au point A. A ce stade, toutes les molécules de soluté sont dissoutes dans l'eau et une solution homogène est observée. En diminuant la température à 40 $^{\circ}\text{C}$, crée une solution sursaturée. Le système sursaturé à 40 $^{\circ}\text{C}$ finira par cristalliser en formant une nouvelle phase solide ordonnée. À 40 $^{\circ}\text{C}$, la solution sursaturée cristallisera car la suspension contenant des cristaux et une solution saturée est thermodynamiquement favorisée par rapport à une solution sursaturée à 40 $^{\circ}\text{C}$. Les cristaux se développeront et consommeront la sursaturation jusqu'à ce que la solution devienne saturée. En d'autres termes, la solution sursaturée se séparera en cristaux de KNO_3 et en une solution saturée. Sur le diagramme de phases, cela peut être considéré comme un déplacement vers le point C à partir du point sursaturé B. Pour une solution contenant 100 gr d'eau et 110 gr de KNO_3 , le refroidissement du système de 80 $^{\circ}\text{C}$ à 40 $^{\circ}\text{C}$ créera une suspension contenant les cristaux et une solution saturée de solubilité 65 gr/100 gr d'eau. Pour 100 gr de solution aqueuse, la quantité de cristaux peut alors être calculée à partir d'un simple bilan massique. 110 gr de soluté seront répartis entre les cristaux et la solution. Comme la solution saturée peut contenir 65 gr/100 gr d'eau, la masse cristalline totale doit être de 110-65 gr, soit 45 grammes.

IV-1.2 Prédiction des courbes de solubilité

La conception d'un cristalliseur est fortement influencée par le diagramme de phase. Le diagramme de phase dicte les exigences d'équilibre matériel et énergétique de la conception. Par conséquent, des données précises sur l'équilibre solide-liquide sont essentielles pour faire les bons choix dans la conception du processus de cristallisation. Une solution saturée est une solution qui est en équilibre thermodynamique avec la phase solide de son soluté à une température spécifiée. La solubilité à saturation d'un solide est donnée par les relations thermodynamiques fondamentales pour l'équilibre entre une phase solide et une phase liquide. Lorsque l'effet des différences entre les capacités calorifiques du liquide et du solide est négligé, la solubilité à saturation est donnée par :

$$\ln(\gamma_s x_s) = \frac{\Delta H_{\text{melt}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{melt}}} \right)$$

Où x_s est la solubilité du solide (fraction molaire) dans le solvant, γ_s est le coefficient d'activité de la phase liquide, ΔH_{melt} est l'enthalpie de fusion, T_{melt} est la température de fusion du solide et T est la température du système en Kelvin. Pour des solutions idéales, l'équation ci-après se réduit à la relation de Van't Hoff :

$$\ln x_s = \frac{\Delta H_{\text{melt}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{melt}}} \right)$$

Avec cette équation, la solubilité du soluté pour une solution idéale peut être calculée à partir de la chaleur de fusion et de la température de fusion du solide pur uniquement, car γ_s est l'unité pour une solution idéale. Dans ce cas, la solubilité ne dépend que des propriétés du soluté et est indépendante de la nature du solvant.

IV-1.3 Mesure des courbes de solubilité

Dans la pratique industrielle, très peu de systèmes sont des solutions idéales et le solvant joue un rôle critique dans la détermination de la solubilité. De plus, les impuretés provenant à la fois des alimentations en solvant et en soluté peuvent également influencer la solubilité si elles sont présentes. Par conséquent, la mesure de la solubilité est essentielle pour la conception des procédés. L'approche la plus élémentaire est la méthode gravimétrique. Dans cette méthode, une quantité connue de cristaux de soluté, m_c , et de solvant, m_s , est mise en contact dans un récipient chemisé à température contrôlée. Le système est autorisé à s'équilibrer sur une durée prolongée à une température et une pression constantes.

Les molécules de soluté sous forme cristalline se dissolvent dans le solvant jusqu'à ce que le solvant soit saturé. A ce moment, le système est considéré comme étant en équilibre. En d'autres termes, le taux de transfert de masse du soluté de l'état cristallin à l'état dissous et de l'état dissous à l'état cristallin s'équilibre. Après filtration, la variation de masse du cristal, Δm_c , au contact du solvant est enregistrée avec une balance analytique.

La solubilité mesurée par la méthode gravimétrique est classiquement rapportée par $\Delta m_c / m_s$. Cependant, les mesures gravimétriques fonctionnent raisonnablement bien pour les systèmes à haute solubilité ; il se débat avec des solutés à faible solubilité en raison de difficultés à mesurer un petit Δm_c avec une balance analytique. Pour les systèmes à faible solubilité, analyse des méthodes chimiques telles que la chromatographie liquide à haute performance (HPLC), l'absorption atomique, la spectroscopie de masse et la spectroscopie UV-vis sont utilisées pour caractériser la quantité de soluté dissous dans le solvant. Pour construire un diagramme de phases comme le montre la figure IV-7, à pression constante, la méthode gravimétrique est répétée à différentes températures. Les résultats sont répétés et tracés avec des barres d'erreur indiquant la répétabilité des mesures.

IV-2 Processus de cristallisation (nucléation, croissance des cristaux...)

IV-2.1 Paramètres de qualité cristalline

Dans les processus de cristallisation, les exigences du produit sont un élément clé pour déterminer le succès final de l'opération. Paramètres clés de la qualité cristalline, également appelés piliers de la cristallisation industrielle ; sont la distribution de taille (y compris la moyenne et l'étalement), la morphologie (y compris l'habitude ou la forme), la forme cristalline (polymorphisme, solvates, hydrates) et la pureté, comme illustré à la figure IV.8. Les paramètres de qualité cristalline dictent la qualité du produit et sont façonnés par les exigences et les réglementations des consommateurs.

De plus, les paramètres de qualité cristalline souhaités peuvent varier en fonction de l'industrie. Par exemple, dans la fabrication de peinture, les exigences de pureté pour le même matériau cristallin peuvent être moins pertinentes que dans l'industrie alimentaire et pharmaceutique. Cela est dû au fait que les produits alimentaires et pharmaceutiques sont consommés par voie orale ; par conséquent, les impuretés sont étroitement réglementées par les agences de santé publique.

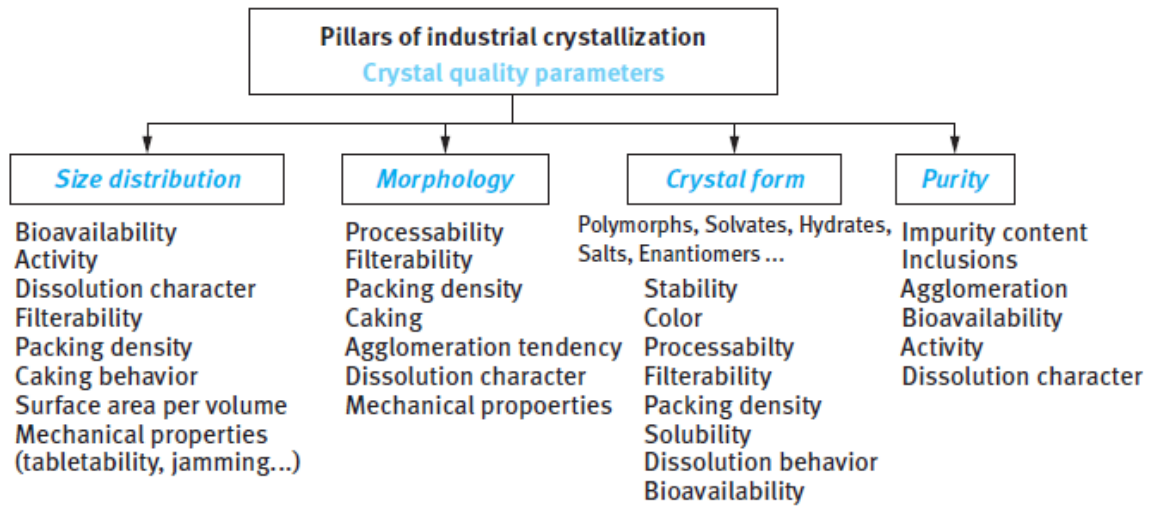


Figure IV. 8: Résumé schématique des propriétés de qualité cristalline et des propriétés du produit que chacune influence.

Les phénomènes illustrés à la figure IV. 8, à savoir la nucléation, la croissance, l'attrition et l'agglomération influencent plusieurs paramètres de qualité cristalline simultanément et de manière interconnectée. Par conséquent, les décisions prises sur la conception de la cristallisation et les conditions de fonctionnement doivent être optimisées en fonction de paramètres spécifiques de qualité cristalline pour chaque processus.

IV-2.2 Nucléation

Dans la cristallisation, la nucléation est la première étape de formation d'une phase solide à partir d'une phase mère (liquide ou fondue). Il définit le caractère du processus de cristallisation, et c'est donc le composant le plus critique pour relier la conception et le fonctionnement du cristalliseur aux paramètres de qualité cristalline. La nucléation peut être classée en deux catégories mécanistiquement différentes :

- Nucléation primaire
- Nucléation primaire homogène
- Nucléation primaire hétérogène
- Nucléation secondaire

Dans la nucléation primaire, une collection de molécules de soluté vibrant de manière aléatoire se rassemblent et forment des corps ou des amas pré-cristallins qui donnent finalement naissance à des noyaux cristallins. Les cristaux existants ne sont pas impliqués dans le processus de nucléation primaire.

La nucléation primaire est classée en deux sous-catégories : la nucléation primaire homogène et hétérogène. La nucléation primaire homogène se produit dans la phase liquide en vrac en l'absence de tout corps étranger. La formation de noyaux implique uniquement les molécules de soluté. La nucléation primaire hétérogène se produit sur des surfaces d'impuretés telles qu'une particule de poussière ou la paroi du vaisseau. Tout comme les autres, on émet l'hypothèse que la nucléation hétérogène commence par l'adsorption du soluté à la surface de l'impureté où le soluté diffuse et rencontre d'autres molécules de soluté pour former un noyau. En plus de la nucléation primaire, la nucléation secondaire joue un rôle critique en dictant les paramètres de qualité cristalline finale. Dans la nucléation secondaire, les molécules de soluté forment des noyaux à la surface d'un cristal préexistant. Essentiellement, la nucléation secondaire est une nucléation hétérogène induite par des cristaux existants.

La nucléation primaire homogène implique uniquement des molécules de soluté. Dans la pratique industrielle, cependant, les fluides de travail contiennent souvent des impuretés. De plus, l'équipement de traitement est souvent en contact avec des fluides de travail. Dans la théorie classique de la nucléation homogène, un grand nombre d'unités de soluté (atomes, molécules ou ions) peuvent se réunir dans une solution sursaturée pour former des amas en raison des fluctuations de concentration. Pour contrôler la cinétique de cristallisation par conséquent les paramètres de qualité cristalline, une théorie reliant la sursaturation et la vitesse de nucléation est précieuse. La théorie classique de la nucléation (CNT) fournit un tel cadre.

Le CNT considère la nucléation comme une compétition entre formation de surface et formation de volume. Si une molécule de soluté est ajoutée à un cluster de prénucléation, le volume et la surface augmentent. Le volume et la formation de surface fonctionnent l'un contre l'autre en termes d'énergie libre. La formation d'un volume diminue l'énergie libre car la phase solide est favorisée thermodynamiquement. En d'autres termes, la phase cristalline a une énergie libre plus faible et les systèmes thermodynamiques ont tendance à passer à un état de basse énergie. Cela ressort également de la chaleur dégagée lors de la cristallisation. Cependant, la formation d'une surface augmente l'énergie libre. Essentiellement, en augmentant la surface, le nombre de molécules de soluté augmente en interagissant avec les molécules de solvant et de soluté en solution. Comme les interactions soluté-solvant sont moins favorables que les interactions soluté-soluté, comme en témoigne la chaleur dégagée lors de la cristallisation, la formation d'une surface augmente l'énergie libre.

Compte tenu de cet équilibre entre l'énergie impliquée dans la formation de la phase solide, ΔG_v et dans la création de la surface, ΔG_s d'un cristal sphérique arbitraire de rayon r dans un fluide sursaturé conduit à la relation :

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta \mu + 4\pi r^2 \gamma$$

Où ΔG est l'énergie libre excédentaire globale associée à la formation du corps cristallin et $\Delta \mu$ est le changement d'énergie libre associé au changement de phase. Le ΔG_v peut s'écrire comme le volume d'un noyau sphérique, $\frac{4\pi r^3}{3}$ multiplié par $\Delta \mu$. ΔG_s est représenté comme la surface d'un noyau sphérique, $4\pi r^2$ multiplié par l'énergie inter-faciale entre le noyau cristallin et la solution environnante, γ . γ est également appelée tension inter-faciale solide-liquide. Il est important de réaliser que le terme de volume est négatif et proportionnel à r^3 alors que le terme de surface est positif et proportionnel à r^2 .

Le signe des termes est déterminé par convention. La proportionnalité des termes de volume et de surface par rapport au rayon des noyaux donne des déductions intéressantes. Pour les petites tailles de noyau, le terme de surface domine, alors qu'aux plus grandes tailles, le terme de volume domine. Une fois que ΔG est tracé en fonction du rayon ou de la taille du cluster, on observe que ΔG augmente d'abord avec l'augmentation de la taille du cluster, atteint un maximum puis diminue. Dans le cadre de CNT, ce comportement est interprété comme une barrière énergétique notée W^* sur la figure IV.9. Grâce aux fluctuations thermiques toujours présentes au-dessus de 0 K absolu, les molécules de soluté forment une collection de molécules à haute densité appelée amas ou corps amorphes. Si ces clusters dépassent une taille critique, ils peuvent former un noyau et se développer sans entrave. Cette taille critique est notée r^* ou n^* et correspond au W^* de la figure IV.9. Tout cluster plus petit que la taille critique se dissout dans ses constituants. Compte tenu de l'échelle de temps de la diffusion moléculaire, cette situation doit être vue comme un équilibre dynamique où des amas de toutes tailles se forment et se dissolvent constamment. De temps en temps, les clusters au-dessus de la taille critique émergent et la probabilité de se dissoudre devient négligeable. Cela peut être considéré comme un processus statistique activé.

D'un point de vue pratique, nous aimerions savoir à quelle fréquence les clusters se développent et comment cette fréquence dépend de la sursaturation. CNT permet de prédire le taux de nucléation en fonction de la sursaturation en faisant l'hypothèse que le taux de nucléation se produira est de connecter W^* avec une relation de type Arrhenius donnée ci-dessous.

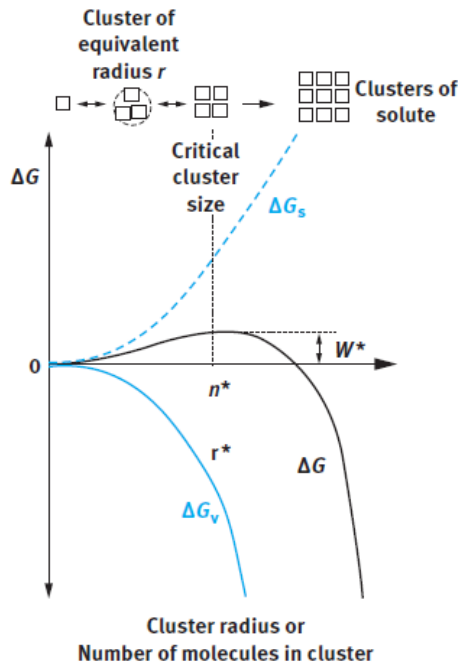


Figure IV.9: Illustration du diagramme d'énergie libre pour la théorie classique de la nucléation et la formation d'amas constitués de molécules de soluté.

$$J = A \exp\left(-\frac{W^*}{k_b T}\right) \dots\dots\dots(16)$$

Où J est le taux de nucléation donnant le nombre de noyaux se formant par volume et par temps, A est un préfacteur avec les mêmes unités de J, k_b est la constante de Boltzmann en Joule/K et T est la température de l'échelle Kelvin en unités de K. $k_b T$ est l'énergie cinétique moyenne des molécules a en Joules. Essentiellement, $W^* = k_b T$ peut être interprété comme la hauteur relative de la barrière d'énergie d'activation par rapport à l'énergie cinétique disponible pour une molécule de soluté en raison de la fluctuation thermique. L'équation (16) indique que lorsque W^* augmente la probabilité qu'un amas dépasse la taille critique, le taux de nucléation diminue. Relier le W^* à la force motrice derrière la cristallisation, la sursaturation

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho \ln S + 4 \pi r^2 \gamma \dots\dots\dots(17)$$

Réécriture éq. (8.15) en termes de nombre d'unités de soluté dans un cluster donne

$$\Delta G(n) = \Delta G_v + \Delta G_s = -nRT \ln S + c(vn)^{2/3} \gamma \dots\dots\dots(18)$$

Où c est une constante tenant compte de la géométrie du cluster et v est le volume moléculaire. Pour trouver W^* , on prend la dérivée de l'éq. (18) et le mettre à zéro conduirait à W^* en termes de n. Cela s'exprime mathématiquement par

$$\frac{\partial \Delta G(n)}{\partial n} = 0 \text{ at } n = n^* \text{ and } \frac{\partial \Delta G(n^*)}{\partial n} = W^* \dots\dots\dots(19)$$

Effectuer l'opération suggérée dans l'éq. (19) pour les molécules sphériques conduit à

$$W^* = \frac{16\pi v^2}{3k^2 T^2} \frac{\gamma^3}{\ln^2 S} \dots\dots(20) \quad \text{et} \quad n^* = \frac{32\pi v^2}{3k^2 T^2} \frac{\gamma^3}{\ln^3 S} \dots\dots\dots(21)$$

En remplaçant W^* dans l'éq. (20) à l'éq. (16), relie le taux de nucléation à la sursaturation

$$J = A \exp\left(-\frac{W^*}{k_b T}\right) = A \exp\left(-\frac{16\pi v^2}{3k_b^3 T^3} \frac{\gamma^3}{\ln^2 S}\right) \dots\dots\dots(22)$$

C'est le taux d'expression le plus simple pour une nucléation primaire homogène. La dépendance d'ordre élevé à la sursaturation est particulièrement importante car une petite variation de la sursaturation peut produire un énorme changement du taux de nucléation et peut conduire à la production de fines excessives lorsque les mécanismes de nucléation primaires sont importants. Expérimentalement, la tension inter-faciale solide-liquide n'est pas facilement mesurée par conséquent; une version simplifiée donnée ci-dessous est utilisée où tous les paramètres moléculaires sont déversés dans B, ce que l'on appelle le facteur thermodynamique :

$$J = A \exp\left(-\frac{B}{\ln^2 S}\right) \dots\dots\dots(23)$$

A est appelé paramètre cinétique ou facteur de fréquence avec environ $A \approx 10^{30}$ noyaux/s·cm³ pour la plupart des composés organiques.

Dans la nucléation primaire hétérogène, le cristal se forme autour d'un objet étranger tel qu'une particule de poussière ou une fissure dans la paroi du vaisseau. L'objet étranger diminue l'énergie de surface en modifiant γ dans l'éq. (23) ainsi que A. Pour la nucléation hétérogène, le taux de nucléation hétérogène J_{HET} est défini comme

$$J_{HET} = A_{HET} \exp\left(-\frac{16\pi v^2}{3k_b^3 T^3} \frac{\gamma_{eff}^3}{\ln^2 S}\right) \dots\dots\dots(24)$$

Où A_{HET} et γ_{eff} sont le facteur de fréquence et la tension interfaciale effective. Le facteur de fréquence pour la nucléation hétérogène est généralement de 4 à 5 ordres de grandeur plus grand que le facteur de fréquence pour la nucléation homogène. Cela augmente considérablement le taux de nucléation à des valeurs de sursaturation beaucoup plus faibles, ce qui est de la plus haute importance dans les systèmes industriels qui ne sont jamais complètement exempts de solides en suspension, d'impuretés et de surfaces de confinement.

Mesurer le taux primaire de nucléation est une tâche difficile. Cela est dû à deux défis fondamentaux. Premièrement, aucune méthode expérimentale n'offre une résolution atomistique à la vitesse des molécules diffusant en solution. Deuxièmement, la nucléation est un événement rare et par conséquent il est difficile de prédire et de capturer l'émergence des premiers noyaux. Au lieu de cela, l'expérimentateur mesure un temps de retard appelé temps d'induction. Une fois qu'une solution est amenée à une sursaturation, la nucléation ne se produit pas instantanément. Le délai entre le moment où la température atteint une valeur souhaitée et l'observation du premier cristal est appelé temps d'induction (τ). L'expérimentateur mesure le temps d'induction dans un volume de solution donné, puis relie ce temps d'induction au taux de nucléation, J , par l'équation suivante $\tau = 1 / JV$ où V est le volume du système. Le taux de nucléation est défini comme le nombre de noyaux par temps et par volume. Le taux de nucléation est mesuré par la procédure suivante :

(a) un nombre statistiquement significatif de flacons (200 ou plus) sont préparés en ajoutant une quantité connue de soluté à un volume connu de solvant ; (b) les flacons sont chauffés au-dessus de la température de saturation et maintenus à une température fixe jusqu'à ce que le soluté soit dissous ; (c) les flacons sont refroidis très rapidement jusqu'à une température souhaitée et l'émergence des premiers cristaux dans les flacons est enregistrée en fonction du temps. Le taux de nucléation est calculé soit à partir du temps d'induction moyen, soit en construisant une fonction de probabilité d'induction cumulée et en ajustant cette fonction avec $P(t) = \exp(-t/\tau)$ pour extraire le taux primaire de nucléation.

La nucléation secondaire est la formation de nouveaux cristaux résultant de la présence d'autres cristaux de soluté par un mécanisme tel que la reproduction initiale, la nucléation par contact et la reproduction pure. Dans la plupart des cristalliseurs industriels, la nucléation secondaire est beaucoup plus importante que la nucléation primaire. Cela est dû à l'existence de cristaux qui peuvent participer aux mécanismes de nucléation secondaire dans les cristalliseurs discontinus continus etensemencés largement utilisés. De plus, ces cristalliseurs fonctionnent généralement à faible sursaturation pour obtenir un produit régulier et pur. La présence de cristaux et une faible sursaturation ne peuvent favoriser que la nucléation secondaire et non la nucléation primaire. La reproduction initiale résulte de l'ajout de germes cristallins à une solution sursaturée pour induire la nucléation. La présence de cristaux en croissance peut également contribuer à la nucléation secondaire par plusieurs mécanismes différents. La nucléation par contact résulte de noyaux formés par des collisions de cristaux les uns contre les autres, contre les composants internes du cristalliseur ou avec une turbine,

un agitateur ou une pompe de circulation. La reproduction pure se produit lorsqu'une solution sursaturée s'écoule cisaille une surface cristalline et entraîne des précurseurs cristallins formés dans la région de la surface cristalline en croissance.

De nombreux cristalliseurs commerciaux fonctionnent dans la plage de nucléation secondaire et la nucléation par contact est le mécanisme de nucléation secondaire le plus couramment rencontré dans la pratique. Sur la base d'observations expérimentales, il a été proposé que le taux de nucléation par contact suive une fonction exponentielle de l'énergie d'impact E moins une énergie de collision minimale requise. Et pour briser les petits noyaux des cristaux en croissance :

$$B^o = k_N \exp(E - E_t) \quad E > E_t \quad \dots\dots(25)$$

Bien que cette équation puisse être dérivée de principes fondamentaux, elle n'est précise que dans un ordre de grandeur. À des fins de conception, la limite métastable peut fournir une approche semi-empirique utile pour corréler le taux de nucléation hétérogène et secondaire effectif ou apparent :

$$B^o = k_n (c - c_m)^n \approx k_n (c - c^*)^n \quad c^* < c_m \quad \dots\dots\dots(26)$$

où c est la concentration de soluté, c_m est la concentration de soluté à laquelle se produit la nucléation spontanée et c^* est la concentration de soluté à saturation. La limite métastable doit être déterminée par l'expérimentation. Heureusement, c_m est très proche de c^* pour de nombreux systèmes inorganiques. Les paramètres k_n et n doivent être évalués à partir de données expérimentales. L'ordre de nucléation hétérogène peut aller de 2 à 9. Pour la nucléation secondaire, l'ordre est nettement inférieur et compris entre 0 et 3. Une grande partie des données expérimentales sont corrélées par une fonction de loi de puissance empirique :

$$B^o = k'_n M_T^n G^m \quad \dots\dots\dots(27)$$

Où M_T = concentration de magma (poids des cristaux par unité de volume de suspension) et G = taux de croissance des cristaux (m par unité de temps). Les ordres m et n peuvent être déterminés à partir d'expériences à petite échelle ; une valeur fiable de k'_n doit cependant être déterminée à partir des données des cristalliseurs commerciaux.

IV-2.3 Croissance cristalline

Étendre notre compréhension actuelle de la croissance des cristaux est un défi scientifique permanent avec d'immenses conséquences industrielles, tout comme la nucléation. La croissance peut être exprimée de trois des manières suivantes :

- vitesse d'avance linéaire d'une face cristalline individuelle ;
- modification d'une dimension caractéristique d'un cristal ;
- vitesse de variation de masse d'un cristal.

Les théories de la couche d'adsorption ou de la cinétique se sont avérées très fructueuses pour expliquer la croissance des cristaux. Il est postulé qu'il existe une couche "adsorbée" de molécules de soluté, qui est lâchement maintenue sur la face cristalline. Ces unités adsorbées sont libres de se déplacer sur la surface bidimensionnelle, mais elles ont essentiellement perdu un degré de liberté. Ainsi, les molécules doivent cristalliser par nucléation bidimensionnelle. À de faibles sursaturations, l'énergie requise pour la nucléation bidimensionnelle est considérablement inférieure à la nucléation normale. Ainsi, les cristaux existants peuvent se développer dans des conditions où la nucléation tridimensionnelle ne se produira pas.

La croissance cristalline se produira généralement à des niveaux de sursaturation inférieurs à ceux qui peuvent être expliqués par la théorie de la nucléation bidimensionnelle. Cela se produit parce que la croissance est beaucoup plus rapide à toute imperfection où la surface n'est pas un plan géométriquement lisse. Étant donné que les cristaux ne sont généralement pas géométriquement lisses, la croissance procède généralement par un processus de «remplissage». Les petits cristaux sont plus susceptibles d'être géométriquement lisses que les grands cristaux et donc plus susceptibles de croître par nucléation bidimensionnelle. Les gros cristaux sont moins susceptibles d'être géométriquement lisses et sont plus susceptibles d'être endommagés par la roue ou les chicanes. Ainsi, les gros cristaux peuvent se développer en guérissant les plis, les creux et les dislocations. Ces imperfections sont également la raison pour laquelle même deux cristaux de même taille peuvent avoir des taux de croissance différents bien que toutes les conditions semblent être les mêmes. C'est ce qu'on appelle la dispersion du taux de croissance. Si l'un des cristaux est plus lisse géométriquement que l'autre, il aura un taux de croissance plus faible.

La théorie de l'adsorption qui explique la cristallisation une fois qu'une molécule de soluté est à la surface est souvent incorporée dans les théories de transfert de masse qui décrivent le mouvement de l'unité vers la surface. Dans la cristallisation, l'image du processus de transfert de masse est quelque peu différente des théories de transfert de masse pour d'autres processus et différentes expressions empiriques sont utilisées. La figure IV.10 montre un schéma du processus de transfert de masse qui peut être décomposé en sept étapes suivantes :

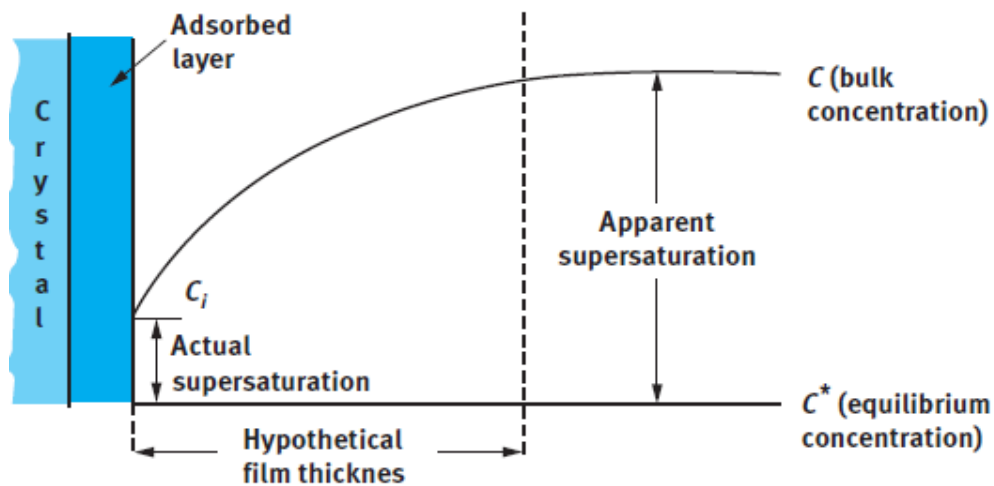


Figure IV.10: Schéma du processus de transfert de masse par croissance cristalline.

1. Diffusion en masse du soluté dissous à travers le film
2. Diffusion du soluté dissous dans la couche adsorbée
3. Dé-solvatation partielle ou totale
4. Diffusion en surface des unités de soluté vers le site de croissance
5. Incorporation dans le treillis
6. Contre-diffusion du solvant à travers la couche adsorbée
7. Contre-diffusion du solvant à travers le film.

Puisqu'il est difficile d'inclure toutes ces étapes dans une théorie, on utilise généralement un modèle simplifié qui inclut l'étape 1, combine les étapes 2 à 5 et ignore les deux dernières étapes. Le transfert de masse à travers le film est pour l'étape 1 qui est donné par :

$$\frac{dm}{dt} = k_f A (c - c_i) \quad \dots(28)$$

Où k_f est le coefficient de transfert de masse du film et A la surface cristalline. Parce que m représente la masse de soluté transféré à travers le film, m est également égal à la masse de solide déposé. Ensuite, les étapes 2 à 5 sont combinées en une seule "réaction" de surface "d'ordre" n avec une constante de vitesse k_r par la relation empirique :

$$\frac{dm}{dt} = k_r A (c_i - c^*)^n \quad \dots(29)$$

En général, il est extrêmement difficile de déterminer la concentration interfaciale c_i . Pour une réaction de surface du premier ordre ($n = 1$), les deux équations peuvent être combinées pour supprimer c_i de la même manière que celle indiquée au chapitre 4 pour les contacteurs gaz/liquide :

$$\frac{dm}{dt} = k_{OG} A (c - c^*) \quad \dots\dots\dots(30)$$

Où k_{OG} est la constante de vitesse globale. Pour les cristaux où les faces croissent à la même vitesse, la masse et la surface du cristal peuvent être écrites comme

$$m = k_v L^3 \rho_c \quad A = k_A L^2 \quad \dots\dots(31)$$

Où k_v et k_A sont des facteurs de forme. On obtient le taux de croissance linéaire G du cristal, qui est égal dans les trois dimensions :

$$G = \frac{dL}{dt} = \left(\frac{k_A}{3\rho_c k_v} \right) k_{OG} (c - c^*) \quad \dots\dots\dots(32)$$

Qui peut être simplifiée par l'introduction de la constante de vitesse de croissance combinée k_G à :

$$G = \frac{dL}{dt} = k_G (c - c^*) \quad \dots\dots\dots(33)$$

Lorsque le taux de croissance linéaire est indépendant de la taille des cristaux et que la sursaturation est constante, cela se réduit à une loi ΔL très simple, qui sera utilisée dans la section suivante :

$$G = \frac{\Delta L}{\Delta t} \quad \dots\dots\dots(34)$$

En raison des hypothèses impliquées, il ne devrait pas être surprenant que de nombreux systèmes ne satisfassent pas à cette loi. En plus de la sursaturation, la température affectera également le taux de croissance des cristaux par diffusion et le processus de réarrangement des cristaux. Si le transfert de masse ou la réaction de surface contrôle la température, la dépendance de la cinétique de croissance peut souvent être exprimée en termes d'expression d'Arrhenius

$$k_G = k_G^o \exp\left(-\frac{\Delta E_G}{RT}\right) \quad \dots\dots\dots(35)$$

Lorsque les deux mécanismes sont importants, cette équation n'est pas valide et les tracés d'Arrhenius pour les données de croissance cristalline ont tendance à donner des courbes au lieu de lignes droites. Lorsque n n'est pas un entier simple, il n'est pas possible de résoudre explicitement le taux de croissance. Dans ces cas, une approche courante consiste à introduire un « ordre du taux de croissance global » empirique n pour relier la cinétique de croissance à la sursaturation :

$$\frac{dm}{dt} = k_{OG} A (c - c^*)^n \dots\dots\dots(36)$$

Donnant pour le taux de croissance, une fonction de loi de puissance dans laquelle les constants k_G et n sont déterminées en ajustant les données expérimentales de croissance cristalline :

$$G = \frac{dL}{dt} = k_G (c - c^*)^n \dots\dots\dots(37)$$

Une telle approche ne sera valable que sur de petites plages de sursaturation.

IV-3 Morphologie

Chaque composé chimique a une forme cristalline unique qui résulte de sa cellule unitaire et de sa cinétique de croissance dictée par les conditions du cristalliseur. La forme générale d'un cristal est appelée habitude. Une forme cristalline caractéristique résulte de la cellule unitaire (structure interne régulière dictée thermodynamiquement du solide) avec des surfaces cristallines se formant parallèlement aux plans formés par les unités constitutives. L'aspect unique du cristal est que les angles entre les faces adjacentes sont constants. Les surfaces (faces) d'un cristal peuvent présenter divers degrés de croissance, mais pas les angles. Avec des angles constants mais des tailles de faces différentes, la forme d'un cristal peut varier énormément. Ceci est illustré sur la figure IV.11 pour trois cristaux hexagonaux. La forme cristalline finale est déterminée par les taux de croissance relatifs des faces cristallines. Les faces à croissance plus rapide deviennent plus petites que les faces à croissance plus lente et peuvent disparaître complètement du cristal à l'extrême. Le processus de croissance relatif des faces et ainsi la forme cristalline finale sont affectés par de nombreuses variables telles que la vitesse de cristallisation, les impuretés, l'agitation, le solvant utilisé et le degré de sursaturation.

En particulier, la présence d'impuretés peut modifier considérablement les taux de croissance des matériaux cristallins. Le plus courant est une diminution du taux de croissance, qui est considérée comme impliquant l'adsorption de l'impureté sur la surface du cristal. Une fois localisée sur la surface, l'impureté forme une barrière au transfert de soluté de la solution au cristal. Un autre effet important associé à la présence d'impuretés est qu'elles peuvent modifier la forme cristalline (habitude).

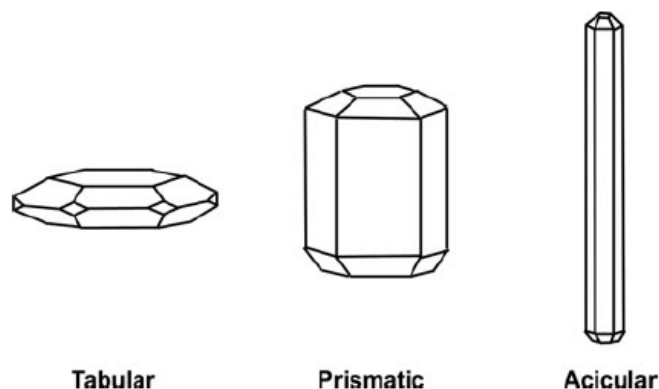


Figure IV.11 : Illustration d'une distribution de taille de cristal montrant l'étalement de la distribution et sa moyenne.

L'altération de l'habitude affecte l'apparence du produit cristallin, la pureté et ses caractéristiques de traitement (telles que le lavage et la filtration) et est considéré comme résultant de changements inégaux dans les taux de croissance des différentes faces cristallines.

IV-3.1 Forme cristalline

Un soluté à l'état fondu ou dissous dans un solvant peut cristalliser en différentes formes cristallines avec des propriétés physiques et une apparence radicalement différentes. Ces formes peuvent être classées en deux groupes selon le nombre d'espèces impliquées dans la forme cristalline finale à savoir, le polymorphisme/allotropie et les co-cristaux. Dans le polymorphisme, une espèce, c'est-à-dire que seules les molécules de soluté sont présentes sous la forme cristalline finale. Le polymorphisme est défini comme les mêmes blocs de construction moléculaires disposés dans différentes structures d'unités cristallines en trois dimensions. La terminologie allotropie est utilisée exclusivement pour définir le bloc de construction atomique, tandis que le polymorphisme est utilisé pour les molécules selon la définition IUPAC. Malgré une légère différence de définition, les polymorphes et les allotropies présentent des propriétés physiques radicalement différentes.

Un exemple d'allotropie couramment rencontré est le carbone, qui peut cristalliser en graphite et en diamant entre autres formes. Le graphite est utilisé dans les crayons et il est cassant et de couleur noire, tandis que le diamant composé d'atomes chimiquement identiques disposés différemment dans l'espace présente une dureté extrême ainsi qu'un aspect brillant. Si plus d'une molécule est impliquée dans la structure unitaire du solide cristallisé, la forme cristalline est appelée solvate, hydrate ou co-cristal selon les espèces participant à la structure cristalline formée. Si les molécules de solvant co-cristallisent avec le soluté en une cellule unitaire, la

forme est appelée solvate. Si le solvant est de l'eau, la forme est appelée hydrate. Si une espèce moléculaire autre que le soluté co-cristallise en une forme cristalline, alors la forme est appelée co-cristal.

Différents polymorphes et co-cristaux du même composé présentent des propriétés physiques très différentes telles que le point de fusion, la solubilité, la résistance à la traction, la ductilité et l'aptitude au traitement. Plus récemment, le polymorphisme des produits pharmaceutiques a fait l'objet d'un intérêt intense dans l'industrie pharmaceutique. Les molécules organiques peuvent exister dans plus d'un polymorphe. Parmi tous les polymorphes métastables possibles, un seul est celui thermodynamiquement stable appelé polymorphe le plus stable. La thermodynamique des solutions suggère que les polymorphes métastables peuvent se transformer spontanément en polymorphes plus stables et, par conséquent, moins solubles. Une solubilité réduite réduit l'efficacité et perturbe le fonctionnement des produits pharmaceutiques. Dans un exemple notoire, la transformation inattendue du médicament anti-VIH Ritonavir en un polymorphe cinq fois moins soluble a forcé un rappel du marché, a entraîné des pertes économiques substantielles et une perte de confiance du public. Dans l'industrie pharmaceutique actuelle où des millions de composés potentiels (dont 43 % sont extrêmement insolubles dans l'eau) sont synthétisés chaque année par des méthodes combinatoires, la cristallisation sélective et l'identification du polymorphe le plus stable est un goulot d'étranglement limitant la réalisation de traitements potentiels.

Une fois qu'un nouveau composé est synthétisé, des tests rigoureux sont effectués pour identifier le polymorphe le plus stable. Cependant, la transition entre les polymorphes est un processus cinétique. Le temps de transition peut être extrêmement long et des transitions inattendues après la sortie du produit de la chaîne de fabrication peuvent se produire comme dans le cas du Ritonavir. Produire le polymorphe le plus stable reste un défi majeur pour l'industrie pharmaceutique.

IV-4 Techniques de cristallisation

IV-4.1 Refroidissement

La cristallisation par refroidissement est appliquée aux solutés avec des solutés de solubilité moyenne à élevée lorsque les courbes de solubilité dépendent fortement de la température. Habituellement, la température de début et de fin du procédé est choisie au point de température où la pente de la courbe de solubilité est la plus raide. Cela garantit qu'une quantité maximale de solide est cristallisée, c'est-à-dire que le rendement le plus élevé est

atteint. La température finale doit être choisie aussi basse que possible, mais descendre en dessous de la température ambiante nécessitera (i) des unités de refroidissement supplémentaires, ce qui entraînera des coûts opérationnels plus élevés ; et (ii) des coûts de maintenance plus élevés car les pièces refroidies provoquent souvent des blocages et des agrégations. Le choix d'une température finale proche de la température ambiante telle que 30 °C ou plus est souvent pratique car une telle opération de refroidissement peut utiliser la température ambiante pour refroidir le système. L'exploitation d'un processus de cristallisation à des températures inférieures à la température ambiante entraîne souvent de faibles taux de croissance des cristaux et de faibles taux de transfert de chaleur / masse, par conséquent une faible séparation liquide-solide.

Dans un cristalliseur refroidissant, la chaleur peut être évacuée directement ou indirectement. En refroidissement direct, une solution réfrigérante est introduite directement dans le cristalliseur. Le réfrigérant peut être un gaz, un liquide ou un solide. Il peut être miscible ou non miscible avec la liqueur mère. Dans le refroidissement indirect, la chaleur est évacuée via un échangeur de chaleur à travers les surfaces de confinement du cristalliseur souvent conçues comme une chemise à température contrôlée entourant le cristalliseur. Les surfaces d'évacuation de la chaleur sont souvent sujettes à l'entartrage ou à l'incrustation ; ces grattoirs peuvent être ajoutés pour éliminer le tartre des surfaces d'échange de chaleur. En raison de sa nature non invasive, le refroidissement indirect est la méthode de refroidissement la plus populaire. La principale limitation de la méthode de refroidissement est le rendement qui est déterminé par la courbe de solubilité à la température rationnelle la plus basse atteignable. Pour les produits de grande valeur tels que les produits pharmaceutiques, le soluté restant en solution après cristallisation par refroidissement est souvent récupéré par cristallisation anti-solvant.

IV-4..2 Évaporation

La cristallisation par évaporation crée une sursaturation en évaporant le solvant, augmentant ainsi la concentration de soluté en solution. C'est la méthode préférée de génération de sursaturation pour les composés avec des courbes de solubilité presque plates. De tels systèmes soluté-solvant ne peuvent donner des rendements appréciables avec une cristallisation par refroidissement. Une fois le solvant évaporé, la sursaturation croissante déclenche la nucléation et la croissance.

La cristallisation par évaporation est souvent effectuée à la température d'ébullition du solvant. Cette méthode ne doit pas être utilisée pour les composés sensibles à la chaleur. En

particulier, si le chauffage de la solution à la température d'ébullition du solvant décompose chimiquement le soluté, cette méthode doit être évitée. La mise à l'échelle avec une solubilité rétrograde, comme le sulfate de calcium, peut être difficile dans les cristalliseurs par évaporation. La plupart des unités d'évaporation utilisent de la vapeur à basse pression ou de la vapeur de sous-produit générée dans d'autres procédés chimiques.

IV-4.3 Cristallisation sous vide

La cristallisation sous vide, également appelée refroidissement sous vide et cristallisation par refroidissement éclair, est appliquée à des systèmes présentant une courbe de solubilité non plate. Il profite simultanément du refroidissement et de la cristallisation par évaporation. Dans ce procédé, une solution saturée chaude est introduite dans un récipient maintenu à une pression inférieure à la pression de vapeur de la solution. Lorsque la solution pénètre dans la chambre, une partie du solvant s'évapore en phase gazeuse et le liquide est refroidi de manière adiabatique jusqu'à la température d'ébullition de la pression de la cuve. Essentiellement, la solution saturée est à la fois évaporée et refroidie. La solution devient sursaturée en raison de l'évaporation et du refroidissement du solvant. La sursaturation créée entraîne la nucléation et la croissance des cristaux de soluté. La cristallisation sous vide est une autre méthode d'évacuation de la chaleur pour les systèmes à tendance à l'entartrage. Les procédés de cristallisation sous vide entraînent souvent un entartrage minimal car l'échange de chaleur ne se produit que dans les parois de confinement du cristalliseur, contrairement à une surface d'échangeur de chaleur à grande surface couramment utilisée dans la cristallisation par refroidissement.

La cristallisation sous vide est également utilisée pour les produits qui ne sont pas stables lorsqu'ils sont chauffés à des températures élevées pour favoriser l'ébullition dans la cristallisation par évaporation. Il peut être utilisé pour des solutions de sels à haute élévation du point d'ébullition ou pour des solutions avec grandes quantités de gaz non condensables.

IV-4.4 Précipitations

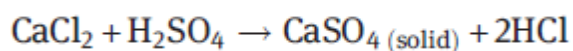
La précipitation est un processus industriel important appliqué aux composés peu solubles (gamme de solubilité de 0,001 à 1 kg/m³). Dans la précipitation, un soluté est rendu sursaturé de sorte que les solutés dissous précipitent. La précipitation diffère de la cristallisation car le précipité peut être amorphe ou cristallin avec une taille et une forme mal définies. De plus, le précipité est souvent un agrégat et n'est généralement pas pur. La précipitation peut être réalisée en une seule étape pour éliminer un grand nombre de composés en un seul précipité. C'est l'application la plus simple et la plus courante. La précipitation fractionnée nécessite une

série d'étapes, chaque étape étant optimisée pour précipiter le composant souhaité. Il n'est pas possible de faire des purifications extrêmement fines par précipitation fractionnée. La précipitation et la cristallisation sont souvent des processus complémentaires puisque la précipitation est utilisée pour une « coupe grossière » tandis que la cristallisation est utilisée pour la purification finale. La précipitation est couramment utilisée pour la fabrication de pigments, de produits pharmaceutiques et de produits chimiques photographiques. Dans la production de poudres cristallines ultrafines, la précipitation est souvent considérée comme une alternative intéressante au broyage, en particulier pour les substances sensibles à la chaleur.

Comme tous les processus de cristallisation, la précipitation se compose de trois étapes de base : la génération de sursaturation, suivie de la génération de noyaux et de la croissance ultérieure de ces noyaux à une taille visible. Le matériel utilisé est souvent très similaire à celui utilisé pour la cristallisation. Les opérations de précipitation ont généralement une opération de mélange où divers réactifs sont ajoutés pour rendre la solution sursaturée. Ceci est suivi d'une période de maintien, qui permet une période d'induction avant la formation des noyaux et une période de latence avant que la sursaturation ne commence à diminuer. Une fois que le précipité commence à se développer, la sursaturation diminue souvent à un rythme constant.

Vers la fin de la période de désursaturation, le taux diminue à mesure que la concentration se rapproche de l'équilibre. Pendant cette période, le vieillissement se produit souvent. Au cours du vieillissement, les petits cristaux se redissolvent et le soluté se redépote sur les plus gros précipités. Le résultat est une récolte uniforme de précipité assez gros, qui est relativement facile à séparer de la solution par centrifugation.

Les processus de précipitation sont commodément classés selon la méthode utilisée pour déclencher la réaction créant la sursaturation : réaction initiée par mélange, relargage, anti-solvants et modification du pH. Le mélange de réactifs qui réagissent pour former un précipité insoluble produit de nombreux produits commerciaux courants. Un exemple représentatif est la formation de gypse par addition d'acide sulfurique à une solution de chlorure de calcium :



En solution aqueuse, des concentrations élevées de sel inorganique provoquent également souvent la précipitation du soluté. Des anti-solvants ou des non-solvants peuvent être ajoutés pour obtenir le même effet. La solubilité de nombreux composés est affectée par le pH.

IV-4.5 Cristallisation anti-solvant

Dans la cristallisation anti-solvant, un anti-solvant est mélangé à une solution contenant un soluté dissous dans un solvant. Le mélange d'anti-solvant avec le solvant et le mélange de solvant résultant a une faible solubilité pour le soluté. Par conséquent, le soluté devient sursaturé en mélange de solvants et finit par cristalliser. Étant donné que l'ajout d'anti-solvant dilue également la concentration de soluté, la diminution de la solubilité du soluté due à l'anti-solvant doit être suffisamment importante pour surmonter cette dilution. Les plages de sursaturation créées dans la cristallisation anti-solvant sont sensibles à la nature du mélange. Les sursaturations les plus élevées sont créées à l'entrée de l'anti-solvant et la sursaturation créée diminue progressivement en s'éloignant des entrées.

Cette situation donne lieu à de grandes variations de sursaturation à travers le cristalliseur conduisant à de grandes variations dans les paramètres de qualité cristalline ainsi que la nucléation et la cinétique de croissance à travers le cristalliseur. Une variante couramment utilisée de la cristallisation anti-solvant est le relargage. Lors du relargage, un sel facilement soluble est ajouté à une solution aqueuse contenant le composé à cristalliser. La cristallisation est initiée en raison de l'activité de l'eau décédée en présence de sel. Par conséquent, le soluté cible devient moins soluble dans une solution aqueuse salée et cristallise. Il est également possible de déclencher la cristallisation en ajoutant un sel porteur d'un ion commun. Par exemple, une solution aqueuse portant un composé ionique AB peut être forcée à cristalliser par addition de sel AC où A^+ est l'ion commun.

IV-4.6 Cristallisation à l'état fondu

Dans certains systèmes de cristallisation, l'utilisation d'un solvant peut être évitée. La cristallisation à l'état fondu est le processus dans lequel le matériau cristallin est séparé d'une masse fondue de l'espèce cristallisante par refroidissement direct ou indirect jusqu'à ce que des cristaux se forment dans la phase liquide. La cristallisation à l'état fondu peut être considérée comme une cristallisation par refroidissement conduite à des concentrations très élevées.

Deux techniques de base de cristallisation à l'état fondu sont le dépôt progressif d'une couche cristalline sur une surface refroidie ou la cristallisation rapide d'une suspension cristalline discrète dans un récipient agité. La fusion de zone repose sur la répartition du soluté entre les phases liquide et solide pour effectuer une séparation. La congélation normale est la solidification lente d'une masse fondue. L'impureté est rejetée dans la phase liquide par l'interface solide qui avance. L'exigence de base de la cristallisation à l'état fondu est que la

composition du solide cristallisé diffère de celle du mélange liquide à partir duquel il est déposé.

Le processus est généralement utilisé à proximité de la température de congélation des composants purs. Une pureté de produit élevée ou ultra-élevée est souhaitée dans de nombreux procédés de purification à l'état fondu. La cristallisation en une seule étape n'est souvent pas suffisante pour atteindre la pureté requise du produit final. Une séparation supplémentaire peut être obtenue en répétant l'étape de cristallisation ou en mettant en contact à contre-courant les cristaux avec un courant liquide relativement pur.

Puisqu'il n'y a pas de solvant, la cristallisation à l'état fondu présente l'avantage qu'aucune élimination et récupération de solvant n'est nécessaire et qu'une contamination par le solvant est impossible. Cependant, il n'y a pas non plus de moyen d'influencer les propriétés de fusion (viscosité, diffusivité) et les produits chimiques purifiés doivent être stables au point de fusion. Cristallisation à l'état fondu devient avantageuse lorsque la présence d'un solvant serait préjudiciable ou lorsque l'on souhaite des produits très purs. Actuellement, l'intérêt pour une application plus large de la cristallisation à l'état fondu est stimulé par le potentiel d'économie d'énergie dans le traitement à grande échelle car l'évaporation du solvant est absente et la chaleur de fusion est plusieurs fois inférieure à la chaleur de vaporisation

IV-4.7 Choix d'une méthode de génération de sursaturation

Le choix d'une méthode appropriée pour un procédé donné dépend de l'identité chimique du soluté cible et du solvant, de la composition de l'alimentation, de la thermodynamique, c'est-à-dire de la courbe de solubilité, des propriétés physiques du système soluté/solvant ainsi que des spécifications de qualité cristalline. En règle générale, le refroidissement ou la cristallisation par évaporation est mis en œuvre si l'objectif est d'obtenir de gros cristaux (plage mm à cm) à partir de la solution. Pour les produits à particules fines, une précipitation ou une cristallisation anti-solvant est nécessaire. Pour les produits ultrapurs, la cristallisation à l'état fondu est la méthode de choix.

La figure IV.12 donne un aperçu des choix dans une approche systématique. L'information ultime requise est la C^* la concentration à l'équilibre en g/g-solution g base. Sur la base de la valeur C^* , des informations de conception, en particulier la courbe de solubilité et les spécifications du produit, nous pouvons prendre une décision de conception initiale sur la méthode de génération de sursaturation. Il faut bien sûr considérer que la conception finale du cristalliseur nécessite diverses itérations en raison de la complexité des phénomènes de cristallisation impliqués.

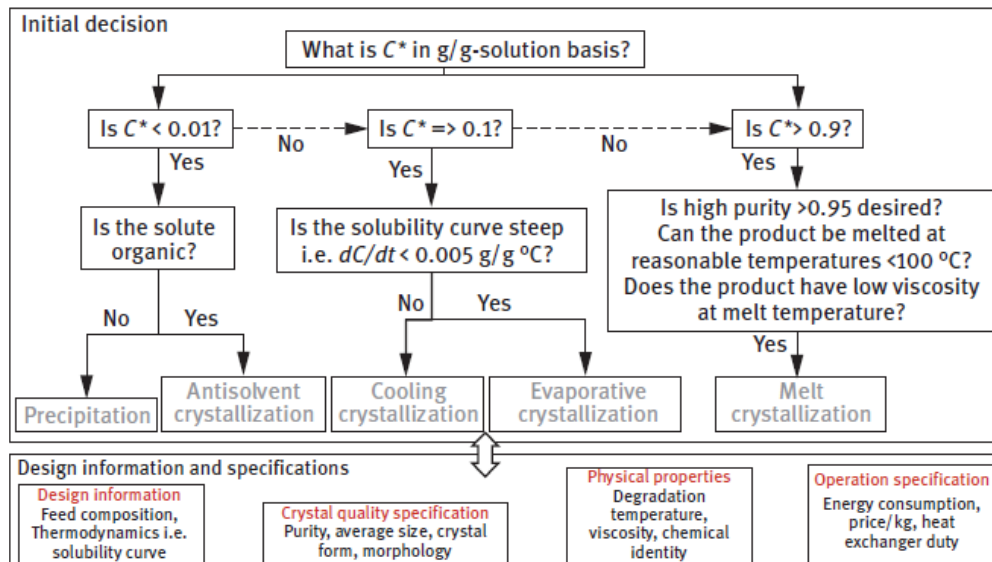


Figure IV.12 : Diagramme de la méthode de sélection de la génération de sursaturation.

IV- 5 Techniques de purification

IV-5.1 Pureté

Les phénomènes les plus fondamentaux influençant la pureté sont la nucléation et la croissance. Un cristal peut nucléer de manière hétérogène sur une particule d'impureté et le cristal en croissance peut englober cette impureté dans la structure cristalline. La cinétique et le mode de croissance jouent également un rôle si des impuretés sont incorporées à l'intérieur du cristal en croissance. Par exemple, un cristal présentant une croissance rugueuse se développera avec une topologie de surface irrégulière et peut facilement piéger des impuretés ou une poche de solvant appelée inclusions. L'attrition (casse) et l'agglomération peuvent également influencer sur la pureté. L'attrition des cristaux est presque toujours indésirable car la surface écaillée peut présenter une croissance rugueuse emprisonnant les impuretés et les poches de solvant. L'agglomération d'une particule plus grosse par collage de deux particules plus petites ou plus peut également piéger des impuretés ou provoquer une inclusion, comme le montre la figure IV.13. Tout comme l'attrition, l'agglomération est également indésirable en particulier en cas d'inclusions si le solvant n'est pas propre à la consommation.

L'effet sur la pureté devient encore plus important lorsque la cristallisation est utilisée comme technique de purification. Les mécanismes par lesquels les impuretés peuvent être incorporées dans les produits cristallins comprennent l'adsorption sur la surface du cristal, le piégeage du solvant dans les fissures, les crevasses et les agglomérats et l'inclusion de poches de liquide. Une impureté ayant une structure suffisamment similaire au matériau cristallisé peut également être incorporée dans le réseau cristallin par substitution ou piégeage.

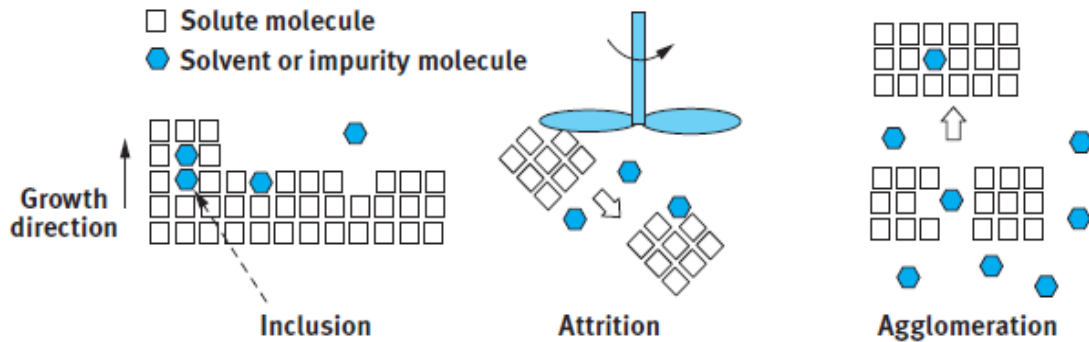


Figure IV.13: Illustration de la façon dont les impuretés sont incorporées dans les cristaux.

IV-6 Cristallisation dans l'industrie pétrolière (déparaffinage)

IV-6.1 Processus de déparaffinage à la paraffine

Les cires font partie des résidus de l'unité de distillation atmosphérique du pétrole brut en raison de leurs plages d'ébullition plus élevées. Lors du traitement des résidus en huiles lubrifiantes, des cires sont obtenues dans toutes les fractions de l'unité de distillation sous vide. Les cires doivent être éliminées de l'huile de lubrification, car elles provoquent un point d'écoulement élevé de l'huile en raison de leur faible solubilité. Si la température de l'huile est inférieure au point d'écoulement, les cires solides commenceront à précipiter. Selon la provenance du pétrole brut, la teneur en cires solides peut varier entre 3 % et 15 %. Les caractéristiques d'écoulement de l'huile seront affectées négativement et les filtres à huile seront bloqués. Les gatsch sont produits par le déparaffinage des distillats d'huile lubrifiante, comme illustré à la figure IV.14. Au cours du déparaffinage, les cires de paraffine sont séparées de l'huile lubrifiante par des procédés d'extraction au solvant. Les sous-produits enrichis en paraffine de ces procédés sont un mélange d'huile et de cire, les paraffines dites gatsch.

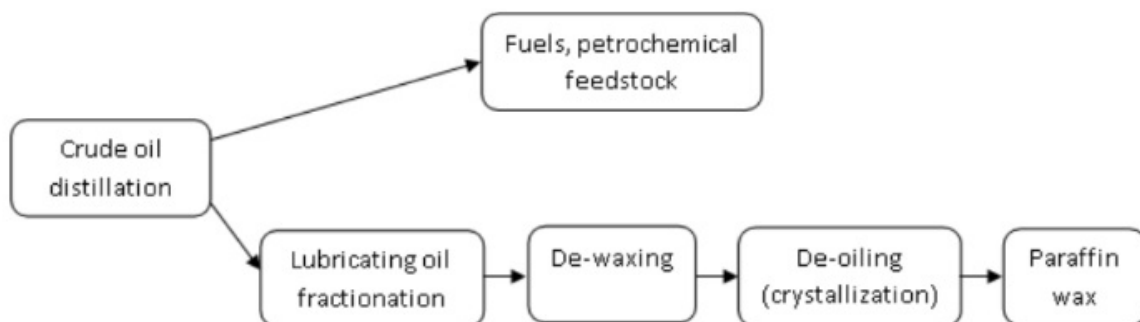


Figure IV.14: Schéma de raffinage typique pour la production de cire paraffinique

Les caractéristiques du solvant de déparaffinage idéal sont les suivantes : faible pouvoir solvant de la cire, haut pouvoir solvant de l'huile, bas point de congélation, faible viscosité,

coût moindre, non toxique et stabilité chimique et thermique (Wauquier, 2000). Le raffinat cireux issu du procédé d'extraction par solvant est un procédé physique qui est généralement mélangé avec deux solvants utilisés : le toluène, qui dissout l'huile et maintient la fluidité à basse température, et la méthyléthylcétone (MEK), qui dissout peu de cire à basse température. et agit comme agent de précipitation de cire. Un organigramme simplifié du processus de déparaffinage MEK est illustré à la figure IV.15.

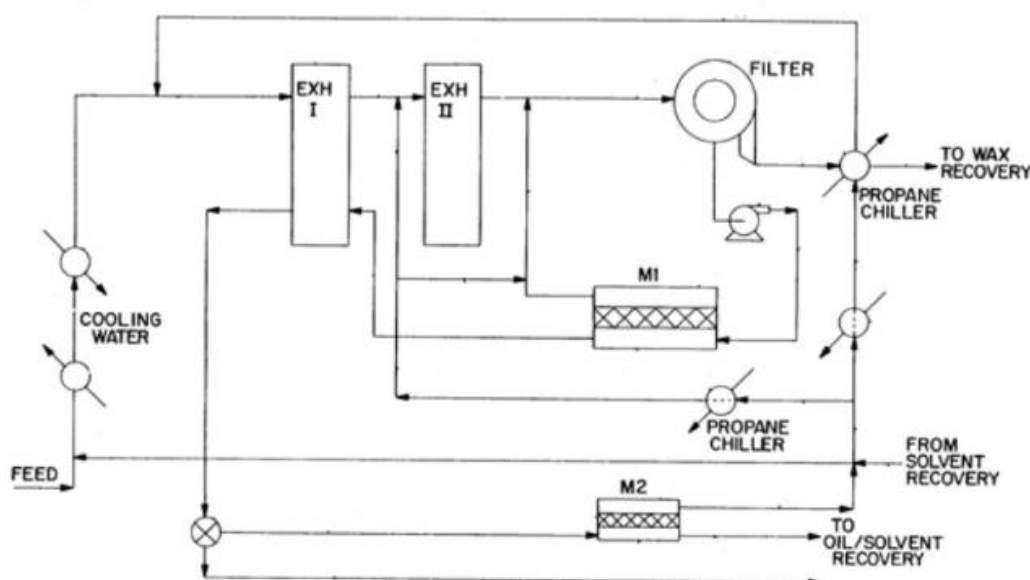
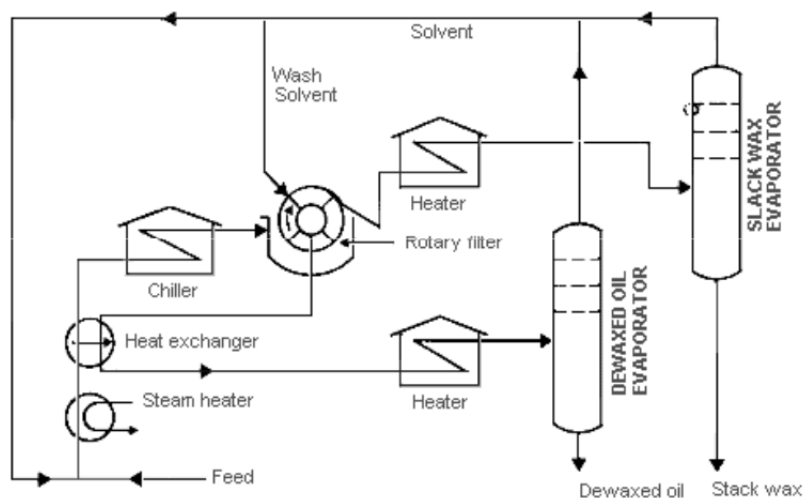


Figure IV.15: Un organigramme simplifié du processus de déparaffinage

Il se compose des trois étapes de traitement séquentielles de base : i) cristallisation (dilution et refroidissement de la matière première), b) filtration (séparation de la cire et de l'huile déparaffinée filtrat) et c) récupération du solvant (séparation du solvant de la cire et de l'huile). La charge d'alimentation est mélangée avec deux à quatre volumes de solvant par une procédure de refroidissement choc contrôlée à double dilution. Environ 60 % du refroidissement est obtenu par échange de chaleur entre la charge et le solvant, le filtre froid issu de la filtration servant de milieu réfrigérant dans les échangeurs à double tube. Le reste de la réfrigération nécessaire au refroidissement est obtenu par un échangeur de chaleur indirect avec un réfrigérant dans les refroidisseurs à double tuyau. La suspension sortant des refroidisseurs à une température de 5 à 20 °F en dessous du point d'écoulement souhaité est filtrée à l'aide de filtres rotatifs sous vide et le gâteau de cire est lavé avec un spray de solvant froid avant d'être évacué par un retour de gaz. Le solvant est récupéré du filtrat d'huile déparaffiné résultant et du gâteau de cire par vaporisation éclair et recyclé dans le procédé.

IV-6.2. Déparaffinage au solvant

- Le traitement au solvant est une méthode largement utilisée pour raffiner les huiles lubrifiantes ainsi que de nombreux autres stocks de raffinerie.
- Étant donné que la distillation (fractionnement) sépare les produits pétroliers en groupes uniquement par leurs plages de points d'ébullition, des impuretés peuvent subsister.
- Les procédés de raffinage au solvant, y compris le déparaffinage au solvant, éliminent généralement ces indésirables aux étapes intermédiaires du raffinage ou juste avant d'envoyer le produit au stockage.
- Le déparaffinage au solvant est utilisé pour éliminer la paraffine du distillat ou de l'huile de base résiduelle à n'importe quelle étape du processus de raffinage.
- Il existe plusieurs procédés utilisés pour le déparaffinage au solvant, mais tous ont les mêmes étapes générales, qui sont : **1/** mélange de la charge avec un solvant, **2/** précipiter la cire du mélange par refroidissement et **3/récupérer** le solvant de la cire et de l'huile déparaffinée pour le recycler par distillation et stripping à la vapeur.
- Habituellement, deux solvants sont utilisés : le toluène, qui dissout l'huile et maintient sa fluidité à basse température, et la méthyléthylcétone (MEK), qui dissout peu de paraffine à basse température et agit comme un agent précipitant de paraffine.
- D'autres solvants parfois utilisés comprennent le benzène, la méthylisobutylcétone, le propane, le naphta de pétrole, le dichlorure d'éthylène, le chlorure de méthylène et le dioxyde de soufre.
- De plus, il existe un procédé catalytique utilisé comme alternative au déparaffinage au solvant.



Unité de déparaffinage au solvant

Références bibliographiques:

- [1] J. Kidnay and William R. Parrish, Fundamentals of Natural Gas Processing, Taylor and Francis editor, 2006.
- [2] James G. Speight, Natural Gas A Basic Handbook Second Edition, Gulf Professional Publishing is an imprint of Elsevier, 2019.
- [3] Bosch, Hans De Haan, André B. Industrial Separation Processes Fundamentals. Germany .2013
- [4] Vidal, Jean .Thermodynamics - Applications in Chemical Engineering and the Petroleum Industry. IFP PARIS France 2003
- [5] Pierre Wuithier, Le pétrole, Raffinage et Génie chimique, 2 ème édition, 1972
- [6] J. H Perry, Chemical engeneering handbook
- [7] John C. Hensley Cooling-Tower-Fundamentals Second Edition, Published by SPX Cooling Technologies, Inc.Overland Park, Kansas USA, 2009
- [8] J. D. Seader, Ernest J. Henley, D. Keith Roper, Separation Process Principles Chemical and Biochemical Operations, Ed Wiley, 2010
- [9] Manuel formation ENSPM référence SE MAN- 02102_A_F - Rév. 3 / IFP Training-France (2009)

Résumé

La séparation peut être définie comme un processus qui transforme un mélange de substances en deux ou plusieurs produits qui diffèrent l'un de l'autre par leur composition. Le procédé est difficile à réaliser car il s'oppose au mélange, procédé favorisé par la seconde loi de la thermodynamique. Par conséquent, les étapes de séparation représentent souvent des coûts de production importants dans les industries chimiques et pétrochimiques. La séparation joue également un rôle clé en chimie et dans les disciplines scientifiques connexes. Grâce à l'effort de l'ingéniosité humaine, il existe une multitude de procédés industriels de séparation et de techniques de séparation en laboratoire. Ce cours se concentre sur les procédés industriels de séparation des mélanges gazeux qui sont accomplis par l'adsorption préférentielle de certains constituants du mélange.

Mots clés : Industries pétroliers, Processus de séparation, adsorption, absorption, extraction, air humide, Absorption avec réaction chimique, refroidissements.

Abstract

Separation can be defined as a process that transforms a mixture of substances into two or more products that differ from one another in their composition. The process is difficult to achieve because it is the opposite of mixing, a process favored by the second law of thermodynamics. Consequently, separation steps often represent significant production costs in the chemical and petrochemical industries. Separation also plays a key role in chemistry and related scientific disciplines. Thanks to human ingenuity, a multitude of industrial separation processes and laboratory separation techniques exist. This course focuses on industrial processes for separating gaseous mixtures, which are accomplished by the preferential adsorption of certain constituents of the mixture.

Keywords: Petroleum industries, Separation process, Adsorption, Absorption, Extraction, Humid air, Absorption with chemical reaction, cooling.