

## 1. Introduction

Dans l'industrie chimique un procédé de fabrication peut être décomposé en une succession d'opération qui constitue ses étapes clés. On distingue généralement le/les réacteurs qui sont constitués par les enceintes dans lesquelles se déroulent les réactions chimiques et les opérations de séparations qui sont destinées à séparer et purifier les constituants d'un mélange.

Les opérations unitaires sont des procédés permettant de séparer des mélanges en leurs exposants purs. Elles ont d'une grande importance industrielle et elles ont rendu un grand service à l'humanité surtout dans l'industrie pétrochimique, chimique et dans le domaine de traitement des eaux. Le principe fondamental de toute opération unitaire est toujours le même, à savoir la préparation et la mise en contact intime des phases en présence pour assurer le développement des réactions, les mécanismes de transport et de transfert de masse (ou matière), de chaleur et de quantité de mouvement qui ont lieu durant la chaîne de transformation, ainsi que la séparation des constituants du mélange résultant.

- Le choix d'une opération unitaire dépend de différentes considérations :
  - La possibilité effective de séparation sur des bases thermodynamiques;
  - La possibilité offerte par la cinétique physique d'avoir un transfert plus ou moins rapide selon la nature des phases en présence;
  - La volonté d'utiliser préférentiellement certaines sources d'énergie (par exemple l'énergie électrique);
  - Le souhait d'économiser de l'énergie ou de diminuer les frais de fonctionnement ainsi que celui d'abaisser les coûts d'investissement.

## 2. Notions préliminaire

Pour décrire la constitution de chaque phase, on fait appel aux fractions molaires  $x_i$  (pour les liquides ou solides) et  $y_i$  (pour les gaz) ou bien aux fractions massiques  $w_i$ .

### ➤ *La fraction molaire*

La fraction molaire est une grandeur utilisée pour exprimer la composition molaire d'un mélange (c'est-à-dire les proportions molaires de chaque composant dans le mélange). La fraction molaire d'un constituant  $i$  est égale au rapport du nombre de molécules de ce constituant  $n_i$  sur le nombre total de molécules du mélange  $n_{total}$ .

$$X_i = \frac{n_i}{n_{tot}}$$

NB :

- La fraction molaire est une grandeur adimensionnelle.
- Le pourcentage en mole (%), c'est la fraction molaire multipliée par 100%.
- La somme des fractions molaires est égale à 1 :  $\sum x_i = 1$

**Exemple 1.** On dissout 4,9g d'acide sulfurique dans 18g d' $H_2O$ . Calculer la fraction molaire de  $H_2SO_4$  et de l'eau.  $M_{H_2SO_4} = 98$  g/mole,  $M_{H_2O} = 18$  g/mole

$$X_{H_2SO_4} = \frac{n_{H_2SO_4}}{n_{H_2SO_4} + n_{H_2O}}$$

$$X_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2SO_4} + n_{H_2O}}$$

Calculons:

$$n_{H_2SO_4} = \frac{4,9}{98} = 0,05 \text{ mole}$$

$$n_{H_2O} = \frac{18}{18} = 1 \text{ mole}$$

La fraction molaire en acide sulfurique est :

$$X_{H_2SO_4} = \frac{0,05}{0,05+1} = 0,047 \text{ Soit } 4,7 \%$$

La fraction molaire en eau est :

$$X_{H_2O} = \frac{1}{0,05+1} = 0,953 \text{ Soit } 95,7\%$$

### ➤ Fraction massique

La fraction massique que l'on note  $w$  est une grandeur utilisée pour exprimer la composition massique d'un mélange (c'est-à-dire les proportions massiques de chaque composant dans le mélange).

La fraction massique d'un constituant  $i$  est égale au rapport de la masse  $m_i$  du constituant  $i$  sur la masse totale du mélange  $m_{tot}$ .

$$w_i = \frac{m_i}{m_{tot}}$$

- La fraction massique est une grandeur adimensionnelle.
- Le pourcentage en masse (%), c'est la fraction massique multipliée par 100%.
- La somme des fractions massiques est égale à 1 :  $\sum w_i = 1$

**Exemple 2 :** Soit un mélange binaire d'eau et de méthanol composé de 10g d'eau 90g de méthanol. Calculer la fraction massique de méthanol et de l'eau.

La fraction massique en méthanol est :

$$w_{CH_3OH} = \frac{10}{10+90} = 0,1 \text{ Soit } 10 \%$$

La fraction massique en eau est :

$$w_{H_2O} = \frac{90}{90+10} = 0,9 \text{ Soit } 90\%$$

➤ *Passage de la fraction molaire à la fraction massique*

Soit un mélange de deux composants **A** et **B** de titre molaire  $x_A$ , soit  $M_A$  la masse molaire de **A** et  $M_B$  la masse molaire de **B**.

$$x_A = \frac{n_A}{n_{tot}} \text{ donc } n_A = x_A n_{tot}$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_{tot}} \text{ donc } n_B = x_B n_{tot} = (1 - x_A) n_{tot}$$

$$m_A = x_A n_{tot} M_A$$

$$m_B = (1 - x_A) n_{tot} M_B$$

$$w_A = \frac{m_A}{m_A + m_B}$$

$$w_A = \frac{x_A n_{tot} M_A}{x_A n_{tot} M_A + (1 - x_A) n_{tot} M_B}$$

$$w_A = \frac{x_A M_A}{x_A M_A + (1 - x_A) M_B}$$

**Exemple 3 .** Soit un mélange binaire contenant de l'eau et du méthanol. La fraction molaire en eau est de 0,3. Déterminer la fraction massique en eau de ce mélange.

$$M_{H_2O} = 18 \text{ g/mole}, M_{CH_3OH} = 32 \text{ g/mole}$$

$$w_{H_2O} = \frac{x_{H_2O} M_{H_2O}}{x_{H_2O} M_{H_2O} + (1 - x_{H_2O}) M_{CH_3OH}}, \text{ donc :}$$

$$w_{H_2O} = \frac{0,3 \times 18}{0,3 \times 18 + (1 - 0,3) \times 32} \rightarrow w_{H_2O} = 0,194$$

➤ *Passage de la fraction molaire à la fraction massique*

Soit un mélange de deux composants **A** et **B** de titre massique  $w_A$ , soit  $M_A$  la masse molaire de **A** et  $M_B$  la masse molaire de **B**.

$$w_A = \frac{m_A}{m_{tot}} \text{ donc } m_A = w_A m_{tot}$$

$$w_B = \frac{m_B}{m_{tot}} \text{ donc } m_B = (1 - w_A) m_{tot}$$

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \rightarrow x_A = \frac{\frac{w_A m_{tot}}{M_A}}{\frac{w_A m_{tot}}{M_A} + \frac{(1 - w_A) m_{tot}}{M_B}}$$

$$x_A = \frac{\frac{w_A}{M_A}}{\frac{w_A}{M_A} + \frac{(1-w_A)}{M_B}}$$

**Exemple 4** : Soit un mélange binaire contenant du méthanol et de l'acide éthanóique. La fraction massique en méthanol est de 0,3. Déterminer la fraction molaire en méthanol de ce mélange.

$$M_{CH_3OH} = 32 \text{ g/mole}, M_{CH_3COOH} = 60 \text{ g/mole}$$

$$x_{CH_3OH} = \frac{\frac{w_{CH_3OH}}{M_{CH_3OH}}}{\frac{w_{CH_3OH}}{M_{CH_3OH}} + \frac{(1-w_{CH_3OH})}{M_{CH_3COOH}}}$$

$$x_{CH_3OH} = \frac{\frac{0,3}{32}}{\frac{0,3}{32} + \frac{(1-0,3)}{60}} \rightarrow x_{CH_3OH} = 0,446$$

**Exemple 5** : Pour un mélange binaire, montrer dans quel cas la fraction molaire devient-elle égale à la fraction massique ?

### 3. Classification des opérations unitaires

Il est possible de classifier les opérations unitaires de plusieurs manières :

#### ➤ Classification selon les phénomènes physique mis en œuvre

- *Opération unitaires avec ou sans transfert de matière* : Evaporation, distillation, absorption, filtration...
- *Opération unitaires avec ou sans transfert de chaleur* : adsorption, filtration, distillation, séchage...

#### ➤ Classification selon la fonction

- *Evaporation* : Récupération de l'eau distillée, concentration des solutions...
- *Filtration* : Séparation des particules solides à partir d'un liquide ou gaz.
- *Séchage* : Récupération de l'humidité ou d'autres liquides d'un solide par évaporation ou autres moyens.
- *Distillation* : Séparation des liquides miscibles par évaporation.
- *Extraction liquide-liquide* : Séparation des liquides miscibles par différence de solubilité.
- *Tamissage* : Triage des particules solides selon leur dimension à l'aide d'un tamis.

En outre, on peut présenter le phénomène de séparation d'un mélange par la figure ci-dessous :

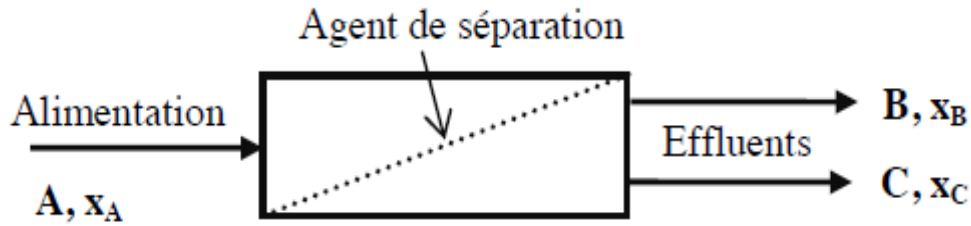


Figure I.1 . Représentation schématique d'une séparation.

Parmi les opérations unitaires les plus répandues dans le domaine industriel et qui sont basées sur le phénomène de transfert (matière et chaleur) on distingue :

### 3.1. La distillation

La distillation est une opération unitaire qui sert à séparer un mélange liquide en se basant sur la différence des températures d'ébullitions des composants du mélange.

### 3.2. Extraction liquide-liquide

Si l'espèce chimique est en solution dans l'eau, elle est difficilement récupérable, l'eau ne s'évaporant pas facilement.

En utilisant un solvant organique dans lequel la substance est très soluble (beaucoup plus que dans l'eau), celle-ci va passer de l'eau au solvant organique. Il faut impérativement que l'eau et le solvant organique ne soit pas miscible.

### 3.3. L'absorption

L'absorption est un procédé physique de séparation des mélanges gazeux à l'aide d'un liquide absorbant. Pour que l'absorption soit réalisable, il faut que l'absorbant choisie ait une grande sélectivité c'est-à-dire il absorbe seulement l'élément qu'on veut déplacer de la phase gazeuse.

### 3.4. Cristallisation

Obtenue à partir de l'abaissement de la température du mélange, elle est très utilisée dans le domaine de la chimie minérale et dans la préparation des produits organiques.

## 4. Notions sur les équilibres de phase :

Le choix d'une opération de séparation nécessite d'analyser d'abord la thermodynamique appliquée de l'équilibre entre phases et de vérifier que l'opération est possible. Par définition, une phase est un domaine du matériau dont les propriétés physiques et chimiques sont identiques et uniformes. Cette région ou cet ensemble de régions sont caractérisés par une structure et par un arrangement atomique identique.

La thermodynamique nous indique que la condition d'équilibre entre 2 phases à T et P fixées s'exprime soit par l'égalité des fugacités, soit par l'égalité des potentiels chimiques.

À l'équilibre nous avons :

$$\left. \begin{array}{l} \text{Egalité des températures : } T^V = T^L \\ \text{Egalité des pressions : } P^V = P^L = P^{\text{sat}} \end{array} \right\} \Rightarrow (dG)_{T,P} = 0$$

#### 4.1. Rappels de thermodynamique

L'enthalpie libre G du système ouvert est en fonction de P, T et du nombre de moles n :  $G = f(P, T, n)$ .

L'enthalpie libre G varie d'une quantité,

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} dn$$

Si le système est fermé, n reste constant et le terme  $\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} = 0$ . L'équation précédente devient alors :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} dT$$

Si le système ouvert contient  $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$  moles de gaz parfaits dG s'écrit :  $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_1,n_2,\dots} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_1,n_2,\dots} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{P,T,n_2,\dots} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{P,T,n_1,\dots} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_1,n_{j \neq i},\dots} dn_i$

Par définition le coefficient  $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_1,n_{j \neq i}}$  est appelé potentiel chimique et désigné par l'indice  $\mu_i$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

La quantité  $\mu_i$  représente la variation du potentiel thermodynamique G du système associé à une variation du nombre de moles du constituant i, en supposant T, P et le nombre de moles de tous les autres constituants comme constants.

#### 4.2. Conditions d'équilibre d'un système multiphasés

Soit un système dans lequel un constituant i est présent dans deux phases  $\alpha$  et  $\beta$ . Supposons qu'il se produit un phénomène (réaction chimique ou changement d'état physique) au cours duquel  $dn_i$  moles du constituant i passe de la phase  $\alpha$  à la phase  $\beta$  à T et P constantes, la variation totale de G pour les deux cas sera :  $dG = dG^\alpha + dG^\beta$

$$\text{Où : } dG^\alpha = \mu_i^\alpha \cdot dn_i^\alpha \text{ et } dG^\beta = \mu_i^\beta \cdot dn_i^\beta$$

$$\text{Soit : } dG^\alpha = \mu_i^\alpha \cdot dn_i^\alpha + \mu_i^\beta \cdot dn_i^\beta$$

Ecrivons que :  $dn_i^\alpha = -dn_i$  et  $dn_i^\beta = +dn_i$  dans ce cas dG devient :

$$dG = -\mu_i^\alpha \cdot dn_i + \mu_i^\beta \cdot dn_i = dn_i (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha), \text{ lorsque l'équilibre s'établit } dG = 0, \text{ et comme } dn_i \neq 0 \text{ on aura : } \mu_i^\beta - \mu_i^\alpha = 0,$$

$$\text{Ou } \mu_i^\beta = \mu_i^\alpha$$

Pour tout constituant  $i$  du système, les valeurs du potentiel chimique doivent être égales pour les deux phases quand le système est en équilibre à pression et température constantes. On peut généraliser ce résultat pour un système comportant plusieurs phases : si un constituant est présent dans plusieurs phases, son potentiel chimique doit être identique dans toutes les phases en équilibre.

### 5. Les diagrammes d'équilibre de phases

Un diagramme d'équilibre de phase (ou, en plus court, diagramme de phases) est un diagramme qui permet de représenter la constitution d'un système (binaire, ternaire, ...) de corps purs à l'équilibre, en fonction des variables intensives (composition, température et pression).

La figure ci-dessous représente le diagramme  $P=f(T)$  de l'eau, il est constitué de 3 domaines séparés. Dans chaque domaine, il y a une seule phase (solide, liquide ou vapeur), et sur chaque courbe, il y a un équilibre entre les phases présentes dans les deux domaines adjacents. La pression de vapeur d'eau, appelée pression de vapeur saturante, de l'ordre de 0,006 atm à 0 °C, augmente progressivement jusqu'à 100 °C où elle atteint 1 atm. Sur cette courbe on distingue deux points :

#### 5.1. Point triple .

C'est le point où coexistent les trois phases. Ce point est unique, c'est-à-dire que les trois phases ne peuvent coexister qu'à une température et une pression bien précise, dénommées « la température et la pression du point triple ».

#### 5.2. Point critique .

Pour un corps pur, la transition de l'état liquide à l'état gazeux (ébullition), et l'inverse (condensation), se produisent à une température fixe pour une pression donnée. Cette pression est aussi appelée tension de vapeur du corps à une température donnée. Plus la pression est élevée et plus la température à laquelle s'effectue la transition entre l'état liquide et l'état gazeux est élevée. Au-delà d'une valeur de température (appelée température critique), il n'y a plus de transition franche entre l'état liquide et l'état gazeux. Il n'est plus possible de distinguer le domaine d'existence de l'état liquide et de l'état gazeux. On peut alors dire que le point critique est la valeur maximale de pression et température pour laquelle la distinction entre gaz et liquide peut être faite.

#### N.B .

L'état Supercritique d'un fluide apparaît lorsqu'on soumet ce fluide à une forte pression / température et qu'il est comprimé au-delà de sa pression critique. Par exemple  $> 31^{\circ}\text{C}$  ou  $> 73$  bars pour le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ). Ce que l'on peut alors observer c'est que la matière se trouve alors entre l'état liquide et l'état gazeux : l'état Supercritique.

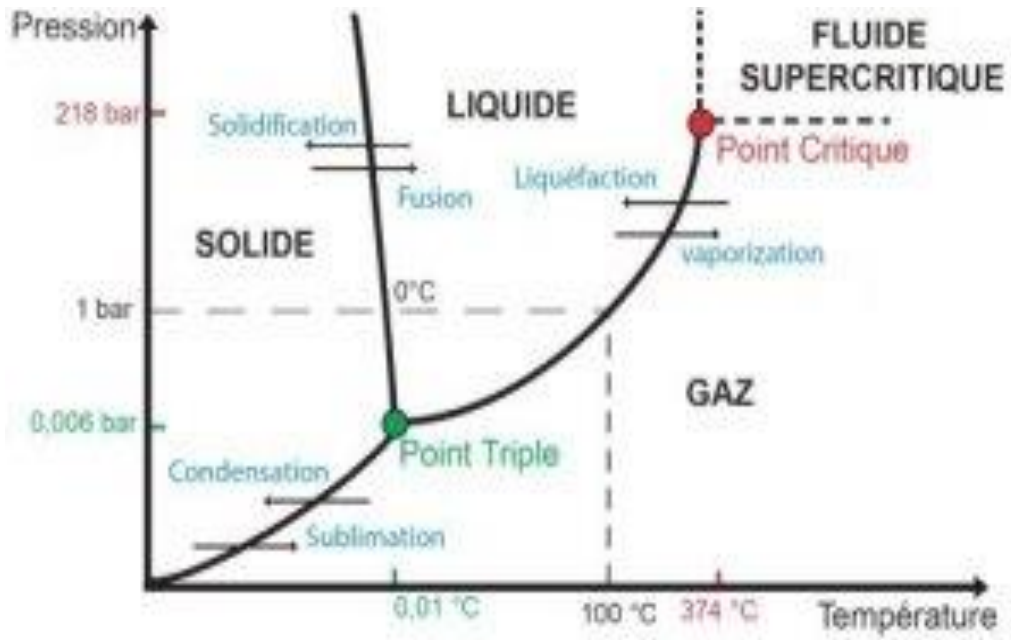


Figure I.2 : Diagramme de phase de l'eau