

### Les méthodes du génie chimique (2<sup>e</sup> partie)

par Pierre Le Goff

(Professeur de génie chimique, E.N.S.I.C.-I.N.P. de Nancy; Directeur du Centre de cinétique physique et chimique du C.N.R.S.)

#### IV. Structure et dynamique moléculaire

Presque toutes les opérations du génie chimique consistent à traiter des fluides (même les solides pulvérulents sont assimilés à des fluides « équivalents », voir plus loin). Il est donc important de caractériser chaque fluide par un nombre minimal de paramètres, c'est-à-dire de chercher, dans chaque cas, le modèle moléculaire simplissime du fluide.

Quels sont ces paramètres? Comment servent-ils à représenter les phénomènes de base, c'est-à-dire le transport et le stockage de la matière et de l'énergie?

##### IV.1. Les modèles de fluides

Un fluide qui circule dans une tuyauterie, dans un réacteur ou dans un échangeur, y transporte de l'énergie mécanique (pression, énergie cinétique) de l'énergie thermique, ainsi que les diverses espèces chimiques qui le constituent. A la vérité, les transports de ces diverses extensités d'un point à un autre se font pas les divers processus suivants :

*l'écoulement d'ensemble* du fluide (transport barycentrique) par exemple sous l'influence d'un gradient d'altitude dans le champ de pesanteur;

*les mouvements diffusionnels* (transport moléculaire) dus à l'agitation thermique désordonnée des molécules, sous l'influence d'un gradient de concentration ou de température;

*les mouvements tourbillonnaires* (transport turbulent) dus au mélangeage de « paquets » de fluide, sous l'influence d'un gradient de vitesse d'écoulement.

Chacun de ces processus élémentaires est caractérisé au minimum par un, ou mieux par deux coefficients. De plus les processus ne sont généralement pas indépendants et il existe des coefficients de couplage entre eux. On arrive ainsi rapidement à 10 ou 20 paramètres pour caractériser un fluide, ce qui est beaucoup trop pour effectuer des calculs de première approximation. On utilise alors généralement, l'un des modèles simplissimes suivants :

##### IV.1.1. Le fluide de Pascal (2 paramètres : $\rho$ et $C_p$ )

Imaginons qu'il n'y ait aucun mouvement diffusionnel ni tourbillonnaire : les transports sont uniquement dus à

l'écoulement d'ensemble du fluide (écoulement-piston), et ils sont caractérisés par deux coefficients « capacitifs » : la masse volumique  $\rho$  et la capacité calorifique massique  $C_p$  du fluide.

Le fluide est parfaitement *non-visqueux, non-conducteur de la chaleur et non-diffusant* (les trois coefficients  $\eta$ ,  $\lambda$  et  $D$  définis au paragraphe suivant, sont nuls).

De plus, nous supposons que  $\rho$  et  $C_p$  sont indépendants de la pression et de la température (le fluide est incompressible et non-dilatable).

Nous proposons d'appeler *fluide pascalien*, ce fluide défini par les propriétés simplissimes résumées dans le tableau II ci-contre, et qui est fort utilisé pour les calculs de « dégrossissage » en génie chimique.

Pour interpréter ces propriétés, on pourra imaginer un modèle de fluide constitué d'un empilement compact de sphères rigides sans aucune interaction : les sphères peuvent rouler les unes sur les autres sans frottement et sans aucun échange d'énergie entre elles. Ce « fluide incompressible » peut être déformé sans aucun effort, mais il n'est le siège d'aucun mouvement moléculaire interne et ne « conduit » donc ni la chaleur ni les solutés.

#### IV.1.2. Le fluide de Fick-Fourier-Newton (5 paramètres : $\rho$ , $C_p$ , $\lambda$ , $D$ , $\eta$ )

Complicons le modèle précédent en y ajoutant la possibilité de mouvements diffusionnels des molécules au sein du fluide. Considérons le fluide contenu dans une enceinte entre deux parois parallèles (figure 18), dont l'une est une source et l'autre un puits de chaleur. Les

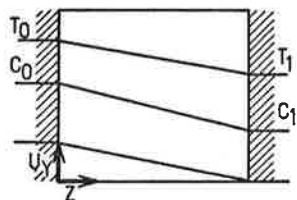


Figure 18.

molécules, par leur agitation désordonnée, vont prélever de la chaleur à une paroi et la transportent (sous forme d'énergie interne et d'énergie cinétique) à l'autre paroi. On observe qu'en première approximation le flux de chaleur transportée est proportionnel à l'écart de température entre les parois.

En postulant que le gradient de température est constant dans toute l'épaisseur, on définit *la loi de Fourier* : donnée dans le tableau III ci-contre.

Supposons d'autre part que les deux parois parallèles soient des parois semi-perméables, l'une source et l'autre puits d'un soluté dans le mélange fluide considéré.

L'expérience montre encore qu'en première approximation le flux de diffusion du soluté est proportionnel à la différence des concentrations ( $C_0 - C_1$ ) au niveau des 2 parois. En postulant encore ici que le gradient de concentration est constant dans toute l'épaisseur, on définit *la loi de Fick* (tableau III).

Supposons enfin que la paroi « source » soit animée

Tableau II.

Le fluide de Pascal

$$\rho = \rho_0 \cdot \rho^0 T^0$$

$$C_p = C_{p0} \cdot \rho^0 T^0$$

$$\lambda = 0$$

$$D = 0$$

$$\eta = 0$$

d'une vitesse de translation  $u_y$ , par rapport à la paroi « puits ». Les molécules qui viennent heurter la paroi-source, y acquièrent un excès de quantité de mouvement (dans le sens  $oy$ ) et vont la « transporter » jusqu'à l'autre paroi. On peut montrer que ce transport de quantité de mouvement est équivalent à une force de frottement d'une paroi sur l'autre. En postulant encore ici que le fluide est fait de feuillets qui frottent les uns sur les autres, avec un gradient de vitesse constant dans toute l'épaisseur, on définit *la loi de Newton* (tableau III).

#### IV.1.3. Le gaz « parfait » (2 paramètres : $C_p$ et $M/R$ )

L'étape suivante consiste à supposer que le fluide est *dilatable et compressible*, et à choisir le modèle le plus simple possible pour représenter ce phénomène. Ce modèle, très classique, est celui du gaz « parfait », c'est-à-dire d'un essaim dilué de sphères ayant des vitesses d'agitation isotropes et désordonnées, les sphères ne subissant que des chocs élastiques, comme des boules de billard. La relation (1) du fluide de Pascal est alors remplacée par la relation classique :

$$\rho = \frac{M}{R} \cdot \frac{p}{T}$$

et de même, les coefficients  $\lambda$ ,  $D$  et  $\eta$  s'expriment simplement en fonction de  $p$  et de  $T$  (voir un livre de théorie cinétique des gaz).

#### IV.1.4. Les modèles non-linéaires

L'étape suivante consiste à cesser de considérer les coefficients précédents comme constants : par exemple dans les fluides *non-newtoniens* la viscosité  $\eta$  sera fonction du gradient de vitesse. De même, la diffusivité  $D$  dépendra de la composition d'un mélange et la conductivité thermique  $\lambda$  dépendra de la température, etc... Dans chaque cas on pourra en première approximation, caractériser cette variation par un coefficient supplémentaire. Par exemple, la loi linéaire de Newton sera remplacée soit par la loi de Bingham, soit par la loi-puissance, chacune à deux coefficients (figure 19). Au total, il faudra donc six coefficients pour remplacer les 3 coefficients :  $\lambda$ ,  $D$ ,  $\eta$ ... etc...

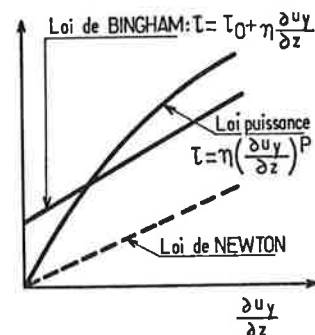


Figure 19.

#### IV.1.5. Conclusion : la recherche en cinétique physique

La cinétique physique, science encore peu enseignée en France, présente une importance fondamentale pour les ingénieurs : elle concerne tous les phénomènes de transport de matière, de transport de chaleur et de transport de quantité de mouvement qui s'effectuent soit par diffusion à l'échelle moléculaire, soit par turbulence.

La modélisation des transports moléculaires est suffisamment bien établie : les développements de la

thermodynamique classique et statistique depuis cinquante ans ont atteint un degré de raffinement qui est largement suffisant pour les besoins du génie chimique. En revanche les valeurs numériques de nombreux coefficients sont mal connues. L'insuffisance du répertoire des propriétés des corps purs et surtout des mélanges constitue le goulot d'étranglement de l'utilisation des modèles de fluides.

Les services d'ingénierie seraient capables d'effectuer des calculs prévisionnels très précis d'installations industrielles, grâce aux techniques de calcul électronique s'ils n'étaient souvent limités par l'absence de données sur les corps à utiliser.

Il serait par exemple très précieux de disposer de méthodes simples, même empiriques, pour prévoir les compressibilités ou les viscosités de mélanges de fluides. La modélisation des transports turbulents nécessite par contre encore des recherches de base sur le mécanisme même de la turbulence. Ce manque de connaissance fondamentale est très souvent gênant pour la conception de nouveaux appareils originaux. Si toutefois, il ne s'agit que du calcul des dimensions d'un appareil par analogie ou par extrapolation, à partir d'un appareil similaire existant, les ingénieurs disposent de nombreuses relations empiriques, résultant d'une longue pratique.

On sait en effet que dans presque tous les échangeurs et réacteurs industriels, les débits de fluide sont suffisamment grands pour y créer de violents tourbillons. Le transport de matière et de chaleur par ces tourbillons est souvent 100 à 1 000 fois plus rapide que le transfert par diffusion moléculaire. On pourra alors souvent négliger ce dernier phénomène. Le modèle simplissime consistera alors à ajouter à l'écoulement d'ensemble, un transport turbulent caractérisé par un seul coefficient, par exemple un taux de mélangeage ou de dispersion axiale, comme nous l'avons mentionné au paragraphe 32.

## IV.2. Les transformations chimiques

Le cœur de tout procédé chimique est *le réacteur* où se font les transformations moléculaires. Bien entendu ce réacteur n'est qu'une petite étape dans l'enchaînement des opérations physiques qui le précèdent et qui le suivent, mais c'est l'étape essentielle. L'ingénieur qui doit concevoir et réaliser un nouveau réacteur, se pose successivement une série de questions concernant d'abord la faisabilité de la transformation chimique, puis son bilan énergétique, puis la vitesse des réactions chimiques elles-mêmes, enfin la compétition entre ces réactions chimiques et les divers processus physiques de transport. Cette procédure d'étude se compose généralement des étapes suivantes :

### IV.2.1. Thermodynamique et énergétique

Les premières questions à poser sont évidemment : le procédé est-il thermodynamiquement faisable ? comment son rendement maximal théorique dépendra-t-il des variables d'action : température, pression, concentrations ?

quel sera, dans chaque cas, le bilan énergétique de l'opération ?

quelle sera la consommation d'énergie, théoriquement nécessaire, en absence de pertes ?

Les bases théoriques de cette thermodynamique chimique sont suffisamment bien établies et développées pour les besoins du génie chimique. Comme pour la thermodynamique physique, citée plus haut, ce sont surtout les données numériques

(enthalpies de réaction, constantes d'équilibre dans les conditions extrêmes, ...) qui font le plus souvent défaut.

### IV.2.2. Cinétique chimique

La thermodynamique ayant dit si l'évolution d'un système était faisable ou non, pour cause énergétique, indépendamment de la variable temps, c'est maintenant la cinétique qui renseigne sur la vitesse d'évolution du système.

A la vérité, la cinétique chimique tend à se séparer en deux branches distinctes :

a. *la cinétique mécanistique* (ou explicative) cherche à comprendre le mécanisme des divers processus élémentaires qui se combinent pour donner la vitesse apparente de la réaction ;

b. *la cinétique formelle* (ou phénoménologique) a pour mission de déterminer les coefficients cinétiques, qui sont nécessaires et suffisants pour le calcul prévisionnel d'un réacteur industriel.

Le premier aspect présente un grand intérêt à long terme, notamment pour la découverte de nouveaux procédés industriels, et de nombreux laboratoires universitaires s'y consacrent.

Mais ce sont les études effectuées avec le deuxième objectif qui intéressent à court terme l'ingénieur de génie chimique. Beaucoup reste à faire dans ce domaine, qui est une voie fructueuse de collaboration université-industrie.

### IV.2.3. Compétition cinétique physique-cinétique chimique

Les processus élémentaires de cinétique physique et de cinétique chimique se retrouvent toujours en compétition à chaque étape réactionnelle dans un réacteur.

#### *Régime chimique et régime diffusionnel à une interface*

Considérons à titre d'exemple (figure 20), le cas de deux phases en présence : l'une est un fluide en écoulement turbulent, contenant un soluté quelconque qui a la propriété d'être consommé au contact de l'interface avec l'autre phase, soit par réaction chimique, soit par simple condensation ou dissolution. Ce soluté doit donc traverser par diffusion la couche limite stationnaire de fluide au voisinage de l'interface.

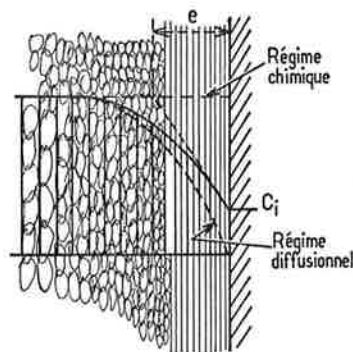


Figure 20.

Écrivons, en première approximation que la vitesse de consommation du soluté est proportionnelle à sa concentration au contact même de cette interface :  $r = kC_i$ . Et écrivons qu'en régime permanent cette vitesse de réaction est égale au flux diffusionnel :

$$r = kC_i = D \frac{\partial C}{\partial z} \approx D \cdot \frac{C - C_i}{e}$$

où  $e$  est l'épaisseur de la couche-limite diffusionnelle.

En éliminant  $C_i$  entre ces 2 relations, on obtient :

$$\frac{C}{C_i} = 1 + \frac{ke}{D} \quad \text{et} \quad r = \left[ \frac{1}{\frac{1}{k} + \frac{e}{D}} \right] \cdot C = k_{app} \cdot C$$

Ces relations s'interprètent en disant que la « résistance » globale apparente  $1/k_{app}$  est la somme de deux résistances en série : la « résistance » chimique  $1/k$  et la « résistance » diffusionnelle  $D/e$ . Deux cas extrêmes sont alors à distinguer selon que l'une ou l'autre résistance est prépondérante :

#### *Le régime chimique*

Quand  $k$  est très inférieure à  $D/e$ , la concentration interfaciale  $C_i$  est à peine inférieure à la concentration  $C$  loin de cette interface. La réaction chimique est lente et le flux de diffusion est suffisamment rapide pour alimenter cette réaction. C'est donc la vitesse de la réaction chimique qui limite la vitesse apparente du processus global.

#### *Le régime diffusionnel*

Quand  $k$  est très supérieur à  $D/e$ , la concentration interfaciale  $C_i$  est négligeable en comparaison de  $C$ . La réaction chimique est tellement rapide que le flux de diffusion ne parvient plus à l'alimenter. C'est alors la vitesse de diffusion qui limite la vitesse apparente du processus global.

### Généralisation

Cette distinction entre régime chimique et régime diffusionnel présentée ici sur un cas particulier est un mode de raisonnement très général. Dans tous les réacteurs chimiques à une ou plusieurs phases, dans tous les échangeurs de matière et/ou de chaleur, absorbeurs, extracteurs, évaporateurs, etc... On peut distinguer deux cas extrêmes selon que les phénomènes limitateurs sont les processus de production (ou de consommation) des substances chimiques (réactions homogènes ou hétérogènes - transferts entre phases...) ou au contraire les processus de transport de ces substances (par diffusion ou par turbulence).

Avant de chercher à améliorer un réacteur, il sera toujours indispensable de savoir s'il fonctionne en régime chimique ou en régime diffusionnel. Dans le premier cas, en effet les efforts devront porter sur les facteurs chimiques (par exemple, recherche d'un catalyseur plus actif) ; dans le second cas, il faudra au contraire chercher à diminuer les résistances diffusionnelles (par exemple en augmentant la turbulence)...

### V. Structure et dynamique capillaire

Comme nous l'avons vu plus haut, de très nombreuses opérations industrielles font intervenir des milieux « diphasés » c'est-à-dire des systèmes où une phase est dispersée dans une autre, afin de favoriser les transferts de matière et de chaleur entre ces phases. Dans toutes les opérations de lavage, d'absorption, d'extraction de fluides, se posent les problèmes de formation, de croissance puis de coalescence des bulles ou des gouttes. Dans les opérations sur les solides, c'est le broyage, le frittage, la cristallisation...

Les techniques de dispersion de phases sont restées très empiriques, très artisanales jusqu'à ces toute dernières années. Mais on assiste actuellement à une rapide « scientification » du sujet, une véritable science nouvelle se développe, une science qui traite des propriétés géométriques, mécaniques, physiques, chimiques des milieux diphasés.

### V.1. L'échelle capillaire

Définissons d'abord l'« échelle capillaire » en considérant une série de structures qui ne diffèrent que par la dimension moyenne «  $d$  » des éléments qui les composent. L'énergie mécanique totale de chaque structure comprend une énergie de volume (proportionnelle à  $d^3$ ) et une énergie de surface (proportionnelle à  $d^2$  ou à  $d$ ). Par définition, on passe de l'échelle humaine à l'échelle capillaire, quand l'énergie de surface devient supérieure à l'énergie de volume. Par exemple pour des gouttes, des bulles ou des fibres de matériaux usuels, dans le champ de pesanteur, on calcule aisément que ce passage de l'échelle humaine à l'échelle capillaire se fait dans l'ordre de grandeur du millimètre.

D'autre part le passage de l'échelle capillaire à l'échelle moléculaire sera défini par le fait que le nombre moyen de molécules contenues dans un domaine capillaire n'est plus « infiniment » grand en comparaison du nombre de molécules situées en surface. Rappelons par exemple la formule de L. Kelvin donnant la pression de vapeur d'une goutte liquide en fonction de son diamètre. On trouve que pour de l'eau à 20 °C, l'augmentation relative de pression est de 1 % pour 1 000 Å et de 11 % pour 100 Å. On retiendra que le passage de l'échelle capillaire à l'échelle moléculaire est dans l'ordre de grandeur : 100 à 1 000 Å.

### V.2. Structures de milieux diphasés : poreux ou dispersés

Il est curieux de constater que depuis un demi-siècle, la chimie physique a consacré presque toutes ses recherches aux structures moléculaires, mais a délibérément négligé l'échelle capillaire. On commence à bien connaître maintenant la nature et l'intensité des forces de liaison entre molécules dans un mélange. Mais on sait encore peu de choses sur les forces d'interaction entre particules, dans des « mélanges » tels que des boues, des colloïdes, des papiers, des feutres, des matériaux composites, des roches imbibées de pétrole, etc...

La science des structures capillaires est probablement appelée à un grand développement par extension de la science classique des structures moléculaires. C'est l'une des sciences de base du génie chimique.

### V.3. La modélisation

La modélisation de ces structures à deux ou à trois phases enchevêtrées les unes dans les autres, intéresse directement l'ingénieur qui doit les utiliser pour la conception des appareillages. Les modèles simplissimes font appel aux formes géométriques caractérisées par un seul paramètre, notamment la sphère, le cylindre à section circulaire infiniment long et le feuillet plan infiniment étendu. Dans chaque cas une seule dimension linéaire suffit à caractériser l'objet. Les modèles simplissimes de milieux diphasés sont alors tous les ensembles isotropes et désordonnés de sphères, de feuillets ou de cylindres (tiges ou pores). En voici deux exemples :

#### *Le solide poreux*

Un modèle simplissime de solide poreux fréquemment utilisé est le modèle dit de « Kozeny-Carman ». Il consiste à assimiler le volume poreux réel à celui d'un faisceau de capillaires cylindriques circulaires, indépendants. En imposant en outre que ce faisceau de capillaires ait la même surface totale que le solide poreux réel, on définit un modèle à deux paramètres : le diamètre des capillaires et leur longueur, ou ce qui revient au même, leur coefficient de tortuosité.

#### *Les émulsions*

On connaît bien, à la fois par théorie et par expérience, les lois de l'écoulement d'un fluide autour d'un

obstacle sphérique, ou ce qui est équivalent, les lois de la sédimentation d'un grain sphérique unique dans un fluide tranquille et immobile. Que se passe-t-il maintenant dans le cas d'un essaim de grains assez proches les uns des autres? (une émulsion). Un modèle simplissime de la sédimentation « collective » consiste à dire que chaque grain se déplace dans un milieu continu « équivalent », constitué par l'ensemble des autres grains, possédant donc la masse volumique apparente et la viscosité apparente de l'émulsion.

#### V.4. Les transformations capillaires

##### Aspect énergétique

Pour disperser une phase en petits domaines (pour créer de la surface), il faut lui fournir de l'énergie. (Inversement la coalescence de gouttes est un phénomène spontané, correspondant à une diminution d'énergie utilisable). Or le rendement énergétique de cette opération est en général très mauvais. Ceci est particulièrement vrai du broyage des solides : l'énergie de rupture des liaisons entre atomes d'un cristal broyé ne représente guère que 1 à 2 % de l'énergie mécanique totale consommée dans un broyeur. Des recherches fondamentales dans ce domaine sont certainement souhaitables, surtout du fait de la pénurie d'énergie.

##### Aspect cinétique

Les premières théories de la « cinétique du broyage », et de la « cinétique de dispersion/coalescence » de gouttes ou de bulles se sont développées par analogie avec la cinétique chimique moléculaire. On a par exemple cherché à définir dans chaque cas un « ordre » cinétique, une constante de vitesse, etc... Puis les théoriciens de la « Science des Systèmes » ont développé des méthodes d'étude des populations d'objets indépendants (notamment à propos des ensembles d'êtres vivants). Cette cinétique de l'évolution des populations permet de bien modéliser des phénomènes tels que la germination et la croissance de cristallites, ou le broyage progressif de grains de formes et dimensions variées. C'est donc un « outil » d'usage très général, qui rendra de grands services en génie chimique.

#### V.5. Transfert entre phases : micromélange et macromélange

Considérons à nouveau l'extraction liquide-liquide représentée sur la partie droite de la figure 15. Nous avons défini la cuve « parfaitement mélangée » par le fait que chaque phase était suffisamment bien brassée pour que la concentration de soluté soit uniforme dans chaque phase. Cette uniformité de la concentration était mesurée à l'échelle de la cuve. Nous dirons que la cuve était parfaitement macro-mélangée. Mais ceci n'est pas vrai à l'échelle de l'épaisseur de la couche-limite qui avoisine chaque interface. Il existe toujours un gradient de concentration à travers chaque couche-limite diffusionnelle.

A titre d'exemple, la figure 21 montre les profils de concentration de soluté suivant un axe traversant des domaines de phase dispersée au sein d'une phase continue. Le profil inférieur correspond au cas où chacune des deux phases est bien *micro-mélangée* : le processus limitateur est la traversée de l'interface (avec ou sans réaction chimique). Le profil supérieur correspond au cas où chacune des deux phases est mal *micro-mélangée*. Il y a d'importants gradients de concentration dans tous les volumes de phases.

Le micro-mélangeage et le macro-mélangeage d'un fluide dans une cuve sont deux phénomènes distincts. Par exemple, des gouttelettes d'un fluide très visqueux se

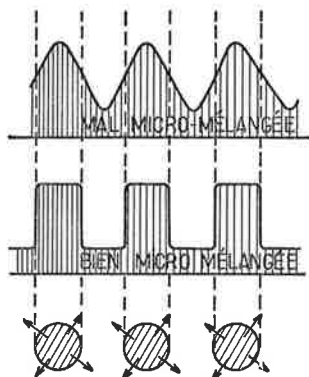


Figure 21.

comportent comme des sphères rigides, elles ne sont le siège d'aucune circulation interne ou d'aucune déformation ni coalescence : elles sont très mal micro-mélangées. Mais si ces mêmes gouttelettes sont identiques les unes aux autres dans toute la cuve, la « phase » dispersée composée de l'ensemble des gouttelettes, est bien macro-mélangée, comme le montre la figure 15 droite. Nous rencontrons ici une situation analogue à la compétition entre cinétiques physique et chimique décrite au paragraphe IV.2.3. Pour concevoir un nouvel appareil, il sera important de savoir *a priori* dans quel « régime » il fonctionnera, c'est-à-dire quels seront les phénomènes limitateurs, car c'est uniquement sur eux que les efforts d'amélioration devront porter. Par exemple, il sera inutile de dépenser de l'énergie mécanique pour favoriser la coalescence-redispersion de gouttelettes, qui seraient déjà bien micro-mélangées.

#### V.6. Notion de microfluide et de macrofluide

Considérons maintenant deux fluides miscibles N et B alimentant une cuve, à débits constants (figure 22).

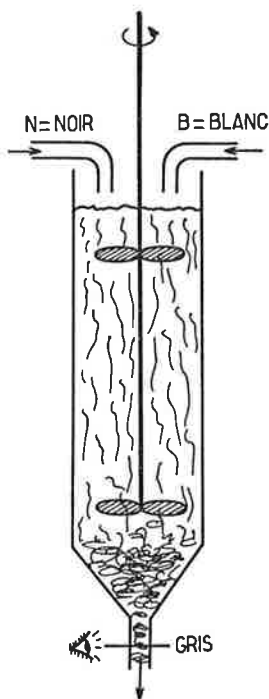


Figure 22.

S'il n'y a pas d'agitation mécanique et si les débits sont lents, les filets de N et de B s'écoulent en parallèle et se mélangent peu. La présence de chicanes provoquera la formation de remous macroscopiques, de sorte que l'on trouvera dans la cuve des « paquets » de fluide N et des « paquets » de fluide B. Si par exemple N et B sont respectivement des peintures noire et blanche, un observateur placé en sortie verra

passer une mosaïque de taches noires et blanches. Pour que cet observateur ne voit qu'une peinture grise, même avec un microscope ultra-puissant, il faut : *ou bien augmenter le temps de séjour* des fluides dans la cuve, pour que la diffusion moléculaire de N dans les paquets de B et de B dans les paquets de N, assure l'homogénéisation du milieu;

*ou bien accélérer cette homogénéisation* en provoquant la coalescence-redispersion des paquets de N et de B; et ceci nécessitera l'apport d'énergie mécanique au système (pour créer de la turbulence).

Nous retrouvons à nouveau ici l'importance des phénomènes diffusionnels dans les « paquets » de fluide, comme dans les fluides immiscibles du paragraphe précédent.

On appelle micro-fluide, le cas-limite idéal où chaque paquet serait constitué d'une molécule individuelle N ou B.

On appelle macro-fluide, le cas général d'un fluide fait de paquets quelconques. Un modèle simplissime de ce macro-fluide consistera à définir deux paramètres : le diamètre moyen et la durée de vie moyenne de chaque paquet.

Il est évident que l'existence même de ces paquets joue un rôle extrêmement important dans le cas de réactions chimiques entre les espèces N et B. La connaissance de la structure et de la dynamique d'un macro-fluide, est donc indispensable pour le calcul d'un réacteur chimique, dès que les réactions qui s'y déroulent ne sont pas du premier ordre.

## VI. La synthèse

### Modes d'application aux systèmes réels

#### VI.1. La modélisation d'un système complexe

Toute opération de traitement d'une matière première (dans une machine, un réacteur, un échangeur, etc...) résulte, on l'a vu, de la combinaison d'un très grand nombre de processus élémentaires : transformations de matière (réactions chimiques, broyages, dispersions, ...), transports et transferts de matière (écoulement, diffusion, mélangeage), transports et transformations d'énergie mécanique et d'énergie thermique et même traitements de l'information.

L'« état » d'un tel système sera alors défini par des dizaines, des centaines, voire des milliers de variables. Et ces variables seront reliées par un nombre comparable de « contraintes », c'est-à-dire par des équations algébriques, différentielles, aux dérivées partielles, etc...

Comment alors trouver le point de fonctionnement optimal (s'il n'en existe qu'un!) d'un tel système?

Pour bien préciser le problème, considérons à nouveau l'exemple du gazogène industriel (figure 3).

#### L'exemple du gazogène

Montrons que le fonctionnement de cet appareil (comme d'ailleurs celui de tout autre réacteur chimique) peut être représenté par la combinaison d'un très grand nombre de processus élémentaires, appartenant aux 9 classes définies par les 3 traitements suivants :

Transport au sein d'une phase
Transfert de phase à phase
Transformation

 appliqués aux

3 extensités : [matière, énergie, information].

Examinons l'enchaînement des processus élémentaires :

D'abord pour la *matière* : l'oxygène de l'air qui entre dans le gazogène est transporté vers la surface du coke,

d'abord par l'écoulement d'ensemble de l'air à travers l'empilement des grains de coke, puis par diffusion moléculaire dans les pores à l'intérieur de chaque grain. L'adsorption de l'oxygène à la surface du combustible constitue un acte de transfert de matière du gaz au solide. Il y a ensuite transformation chimique en phase adsorbée et formation de molécules CO et CO<sub>2</sub> qui sont alors désorbées (c'est un nouveau transfert). Les molécules sont ensuite transportées par diffusion hors des pores, puis enfin par écoulement d'ensemble des gaz vers la sortie de l'appareil.

Pour l'*énergie*, on observe d'abord la transformation d'énergie chimique en énergie calorifique dans la combustion, puis transport de cette énergie vers l'extérieur, portée par l'enthalpie des gaz de combustion. Il y a aussi en partie transfert de cette chaleur vers l'extérieur par conduction dans le solide et par rayonnement des parois du gazogène. (On pourrait pousser cette analyse beaucoup plus loin dans le détail, pour faire le bilan énergétique total du système).

Pour l'*information*, on peut suivre aussi un enchaînement : les gaz issus du réacteur, formés d'un mélange CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>..., passent dans un analyseur. La concentration de chacun de ces gaz constitue une information chimique que l'analyseur va transformer en une information électrique. Cette information peut alors être transférée à un organe de mémoire, tel qu'une bande magnétique ou un papier enregistreur. L'information est également transportée par fil jusqu'à un « décideur » automatique qui, jugeant d'après un « modèle » extérieur, va transformer cette information en un signal de puissance qui sera alors transporté (sous forme mécanique, hydraulique ou électrique) jusqu'à une vanne de commande de l'entrée d'air. La position, ouverte ou fermée, de la vanne ainsi obtenue, modifiera la composition du mélange gazeux de sortie, ce qui fermera la boucle du circuit d'information.

#### VI.2. Le modèle de connaissance complète

Le scientifique qui voudrait décrire sous une forme mathématique complète et rigoureuse l'ensemble des processus élémentaires précédents, rencontrerait une première difficulté : celle d'identifier les variables et les contraintes indépendantes, c'est-à-dire de s'assurer qu'il a écrit toutes les équations et que ces équations sont bien indépendantes les unes des autres ! Dressons l'inventaire de ces équations :

##### VI.2.1. Les équations de bilans d'extensité

Le premier type d'équation est celui du bilan d'extensité dans un système limité par une frontière, tel que nous l'avons défini au paragraphe II.1.3.

Pour modéliser le fonctionnement d'un appareil quelconque, on écrira les bilans d'extensité dans des systèmes à diverses échelles.

Par exemple le gazogène sera étudié grâce aux systèmes tracés comme suit :

1. Autour de tout le gazogène, comme le montre la figure 23.
2. Autour d'une mince tranche de la section du cylindre, que l'on supposera remplie d'un milieu « continu » équivalent, siège d'une réaction homogène équivalente et traversé par un débit uniforme de gaz sur toute la section.
3. Autour d'un grain unique de coke, considéré comme isolé de tous les grains voisins. On considérera encore ici que le grain est fait d'un matériau continu équivalent, siège d'une réaction homogène équivalente.

4. Autour d'un pore unique, pénétrant dans un grain. La relation aura lieu sur les parois latérales de ce pore.

5. Autour d'un cristallite de carbone au contact de la phase gazeuse.

Dans chacun de ces systèmes on écrira les bilans de constituants gazeux ( $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ...) le bilan de carbone solide, le bilan d'énergie thermique et, dans quelques cas, où ce sera nécessaire, le bilan d'énergie mécanique.

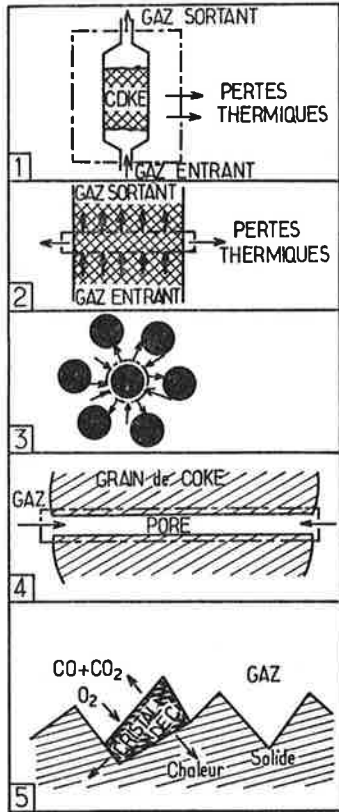


Figure 23.

### VI.2.2. Les relations de structure

En plus des équations de bilans, les grandeurs d'entrée et de sortie (variables d'état) sont reliées par de nombreuses contraintes qui dépendent de la structure interne du système.

Comme précédemment, nous distinguerons trois principales échelles :

*la microstructure moléculaire* : équations d'état des fluides, équilibres thermodynamiques d'adsorption, de réaction, etc...

*la microstructure capillaire* : relations entre propriétés macroscopiques des milieux polyphasés dépendant des dimensions des gouttes, des bulles, des cristallites, des pores, etc...

*la macrostructure du réacteur* : relations définissant la forme géométrique, les dimensions des divers éléments qui composent le système ainsi que le réseau des connections entre ces éléments.

### VI.2.3. Les relations cinétiques

Ce sont toutes celles qui expriment les vitesses des réactions chimiques et des transformations capillaires, les vitesses de transport et de transfert des diverses extensités (par exemple lois de Fick et de Fourier vues plus haut).

### VI.2.4. Les formules économiques

Ce sont toutes les relations donnant le prix de toutes les grandeurs coûteuses consommées (matières

premières, énergie, travail, information, capitaux, « santé », ...).

### VI.2.5. L'équation d'optimisation

C'est l'équation de maximisation de la fonction-objectif telle que nous l'avons définie au paragraphe II.1.2.

L'ensemble de toutes ces équations constituerait assurément un modèle physico-chimico-économique, rigoureux et satisfaisant pour l'esprit... Mais il n'aurait aucune utilité pratique, ni pour l'ingénieur de développement devant le réaliser, ni pour l'ingénieur de production devant le faire fonctionner.

Tableau IV.

#### Équations d'un système physico-chimico-économique

1. Bilan d'extensités.
2. Relations de structures :  
macrostructure ;  
microstructure capillaire ;  
et moléculaire.
3. Relations cinétiques.
4. Formules économiques.
5. Équations d'optimisation.

### VI.3. Les modèles de compromis (appelés encore « modèles de tendance »)

A l'extrême opposé du « modèle de connaissance » complet et rigoureux que nous venons de présenter, se trouvent les modèles simplissimes dans lesquels la « connaissance » de la structure interne du système se réduit à la plus simple expression possible, celle d'un seul coefficient (ou parfois de deux ou de trois) par variable d'action. Nous en avons vu plusieurs exemples dans les paragraphes précédents.

Entre le modèle de connaissance complète et les modèles simplissimes se placent tous les modèles de complexité intermédiaire ou modèles de compromis. Tout l'art du génie chimique, à la vérité tout le flair et toute l'expérience professionnelle de l'ingénieur, consiste à simplifier le modèle de connaissance (ou à compliquer les modèles simplissimes) jusqu'à obtenir un modèle intermédiaire utilisable et efficace.

Cette science de la modélisation du compromis est une des méthodes du génie chimique les plus prometteuses. Elle devrait beaucoup se développer dans le proche avenir. Il s'agit de dégager les lois générales, des règles, au besoin empiriques, pour élaborer ces modèles de complexité intermédiaire.

C'est une science de synthèse qui a pour objet de dégager les facteurs importants dans un ensemble complexe, afin de préparer la recherche de l'optimum.

Montrons, sur l'exemple du gazogène, quelques exemples de modèles de complexités croissantes :

#### VI.3.1. Retour sur l'exemple du gazogène

*a. Le premier modèle simplissime* à la fois du point de vue de la macrostructure et des microstructures capillaire et moléculaire, consiste à supposer toute l'enceinte rigoureusement isotherme (gaz et solide), le gaz isobare en écoulement-piston (fluide de Pascal) et le solide invariable.

*b. Compliquons maintenant la macrostructure*

Abandonnant le caractère « isotherme », on peut d'abord admettre une répartition non uniforme de la température, dans le sens longitudinal (la réaction exothermique chauffe davantage l'amont que l'aval). L'étape suivante consiste à admettre que par suite

des pertes thermiques par les parois, la température n'est pas non plus uniforme dans le sens radial. Nous pourrions, ensuite, abandonner le caractère « piston » de l'écoulement et introduire des complications progressives sous forme de coefficients de mélangeage longitudinal, puis radial, du gaz.

c. La microstructure moléculaire du gaz pourra ensuite être compliquée en supposant le gaz visqueux et compressible (le modèle simplissime sera le gaz parfait), ce qui introduira un profil longitudinal de pression dans le réacteur.

d. On tiendra enfin compte de la *microstructure capillaire*, c'est-à-dire du fait que le réacteur contient un empilement de grains poreux.

Par suite de la réaction, il y a un certain échauffement au cœur de chaque grain : la température moyenne du solide sera différente de celle du gaz.

Le freinage par diffusion des gaz dans les pores provoquera enfin un abaissement de concentration de  $O_2$  et une augmentation des concentrations de CO et de  $CO_2$  au cœur des grains.

e. Mais on peut d'autre part retrouver tous ces cas intermédiaires en partant au contraire du « modèle de connaissance complète » et en le simplifiant progressivement par une procédure de *réduction des variables*, c'est-à-dire en les rassemblant en groupes (souvent adimensionnels). Par exemple, dans ce problème d'évacuation de la chaleur de réaction, de très nombreuses variables interviennent : conductibilités thermiques et chaleurs spécifiques du solide et du gaz, émissivités des surfaces, débits de gaz, etc... On pourra alors rassembler tous ces facteurs dans un coefficient global : une « conductance » thermique moyenne apparente du milieu diphasé et il suffira d'avoir déterminé empiriquement comment cette conductance moyenne dépend des divers facteurs de connaissance fine qui la composent.

#### VI.4. Développement d'un nouveau procédé : l'extrapolation

Jusqu'à présent nous n'avons guère considéré que le fonctionnement d'appareils déjà construits. Les figures 1, 2, 3 représentaient des systèmes existants, avec des flux d'entrée et de sortie stationnaires ou quasi-stationnaires. Mais l'une des tâches essentielles du génie chimique est justement de concevoir et de réaliser de tels systèmes.

Rappelons les étapes successives du développement d'un nouveau procédé :

Le point de départ est une *idée nouvelle* (une découverte, une invention).

La première étape comporte la recherche documentaire, l'expérimentation en laboratoire et l'évaluation de *faisabilité technico-économique*. Si cette première recherche approfondie a montré que l'idée pouvait conduire à un procédé industriel, il faut alors la développer.

L'*extrapolation* à l'échelle industrielle des résultats acquis sur paillasse, le passage de l'appareil discontinu, manuel, de laboratoire, à l'appareil continu, automatisé, de grande capacité, est une opération souvent délicate et coûteuse, surtout dans l'industrie chimique moderne.

Dans les industries mécaniques, thermiques, hydrauliques, la *théorie de la similitude* a remporté de grands succès en étudiant sur des maquettes à très petite échelle, dans des souffleries ou dans des bassins, le comportement des avions, des barrages, des bateaux ou des échangeurs de chaleur. Ainsi on sait dessiner et construire

un navire pétrolier de 500 000 tonnes, sans faire aucun essai sur maquette à échelle intermédiaire.

Dans l'industrie chimique, la situation est loin d'être aussi bonne. Certes les bureaux d'ingénierie savent calculer *a priori* les plus grandes colonnes de distillation, à partir de la simple connaissance de la composition chimique du mélange à distiller. Mais ce cas est presque une exception. L'extrapolation est beaucoup plus difficile, dès qu'elle comporte des « fluides » polyphasés (lits fluidisés, filtres, tube de transport pneumatique) l'apparition de nouvelles phases (par exemple germination et croissance de cristaux) ou, pire encore, des réactions exothermiques, rendant les systèmes fortement non linéaires, avec couplage de l'effet thermique avec les phénomènes chimiques et mécaniques.

Il faut donc extrapoler prudemment en effectuant des essais sur plusieurs appareils de dimensions croissantes. On dit souvent que cette expérimentation en atelier-pilote peut coûter de 50 à 100 fois plus cher que la recherche elle-même, en laboratoire.

Beaucoup de recherche reste encore à faire, sur la méthodologie de l'extrapolation. Pour « court-circuiter » l'étape de l'atelier-pilote il faudra d'une part fournir aux services d'ingénierie des modèles plus performants, grâce à une meilleure connaissance fondamentale des phénomènes physico-chimiques de base. Ceci est l'un des objectifs essentiels des laboratoires de génie chimique de type universitaire.

Mais d'autre part, il faudra aussi profiter de l'expérience des appareils industriels similaires déjà construits. Cette exploitation du capital des connaissances techniques, acquises est devenue au cours de ces dernières décennies, un facteur essentiel de développement. La « puissance » d'une grande société internationale d'ingénierie n'est pas seulement basée sur les qualités intellectuelles de ses ingénieurs, aptes à modéliser tout nouveau projet d'appareil. Elle repose aussi beaucoup sur ses archives (secrètes), sur l'expérience qu'elle a acquise au cours des projets précédents. Le volume total des connaissances technico-scientifiques *non publiées* accumulées par les sociétés privées, est probablement plus important que l'ensemble des connaissances publiées. Cette situation est évidemment regrettable du point de vue de la communauté humaine...

### VII. L'avenir du génie chimique

Au cours de ces cinquante années d'existence du génie chimique, les scientifiques et les ingénieurs ont sans cesse découvert de nouveaux concepts généraux, de nouvelles méthodes de raisonnement et les ont immédiatement utilisés pour créer, réaliser et faire fonctionner tout l'appareillage de l'industrie chimique. Peut-on prévoir le développement du génie chimique au cours de la prochaine décennie? Faut-il chercher d'autres méthodes? Ou améliorer les méthodes actuelles? Ou mettre l'accent sur les applications de ces méthodes à l'industrie chimique? Ou à d'autres industries?

#### VII.1. Amélioration des méthodes

Dans cet exposé, nous venons de dresser l'inventaire des principales sciences de base du génie chimique :

La science des systèmes, avec ses deux aspects :

dynamique externe;

structure et dynamique interne.

La modélisation et sa hiérarchie, depuis les modèles simplissimes jusqu'au modèle de connaissance complète. Les sciences physico-chimiques : thermodynamique, cinétique physique et cinétique chimique, science des structures capillaires.



Nous avons présenté les méthodes d'application de ces diverses sciences et montré l'importance de la synthèse de tous ces facteurs dans la modélisation et l'optimisation de « grands » systèmes multivariés. Pour chacune de ces sciences et de ces méthodes, nous avons cherché à montrer dans quelles voies des progrès restaient à accomplir. C'est essentiellement aux universitaires qu'incombe la tâche de poursuivre ces recherches de caractère fondamental. Mais il est important de préciser qu'il s'agit de recherches fondamentales orientées. Ce sont des « sciences pour l'ingénieur » dans le sens défini par le C.N.R.S.

## VII.2. De nouveaux procédés chimiques ?

Jusqu'en fin 1973, il était généralement admis que la probabilité d'apparition de nouveaux procédés était faible. On avait pu en effet constater que les « nouveautés » proposées au cours de ces dernières années étaient rarement compétitives avec les techniques existantes, car ces dernières continuaient à bénéficier d'incessantes améliorations de détail. Nous assistions à une sorte de « gelage » des procédés. L'augmentation considérable des coûts de l'énergie et de nombreuses matières premières bouleverse la situation. Des procédés qui étaient rentables ne le seront plus et inversement. Les ingénieurs et les chercheurs devront faire preuve d'une très forte innovation créatrice pour découvrir les principes de nouveaux procédés, mais c'est grâce aux méthodes du génie chimique que ces procédés seront étudiés, développés rationnellement et optimisés.

## VII.3. Application des méthodes en dehors du domaine chimique

L'essaimage des spécialistes du génie chimique dans tous les domaines scientifiques est un phénomène remarquable de cette dernière décennie aux États-Unis : le « bio-engineering » a été essentiellement

créé et développé par des « chemical engineers ». Les méthodes du génie chimique ont été appliquées partout, depuis les industries para-chimiques (métallurgie, textiles, industries alimentaires) jusqu'à des cas extrêmes comme la médecine, l'agriculture, la météorologie ou l'économie mondiale.

Dans tous ces domaines en effet, on retrouve la notion de *système ouvert*, dans lequel une ou plusieurs « extensités » entrent et sortent et y sont « créées » ou « transformées » (comme dans un réacteur chimique). La modélisation de ces systèmes conduit fatalement à écrire les 5 groupes d'équations que nous avons identifiés plus haut :

équations de bilans ;  
relations de structures ;  
relations cinétiques ;  
formules économiques ;  
équation d'optimisation.

L'étude des systèmes chimiques ouverts se transpose donc aisément à tous les systèmes isomorphes.

Un autre facteur de généralisation du génie chimique est le rôle de plus en plus grand que prend la chimie elle-même dans tous les secteurs sociaux et industriels : dans le traitement des matières premières, dans la fabrication des matériaux synthétiques, dans la conservation de toutes les denrées périssables, dans la consommation et dans les services, partout la chimie intervient, mais elle n'intervient jamais seule. Chaque réaction chimique, bénéfique ou nuisible, est toujours un maillon dans un enchaînement de processus physiques (transports, stockages, transferts de chaleur, etc...).

L'étude des compétitions entre processus physiques et processus chimiques, et la recherche du compromis optimal entre ces processus sont les attitudes habituelles de l'ingénieur du génie chimique. Les méthodes qu'il a mises au point dans ce but, sont immédiatement transposables aux autres systèmes. La méthodologie du génie chimique est donc bien générale !