

Chapitre 1 :

I-Généralités sur les opérations unitaires : Absorption ; Extraction ; Adsorption ; Distillation

Introduction :

Ces opérations sont effectuées à partir des systèmes qui présentent un équilibre entre deux phases.

I- Phases vapeur-liquide

Ces opérations sont essentiellement rencontrées dans le traitement ou la purification des produits finis.

I-1. Distillation

La distillation est une opération de séparation de plusieurs liquides volatils, de mélanges simples ou complexes, par une succession de vaporisations et de condensations. Elle permet de séparer plusieurs liquides s'ils possèdent des volatilités suffisamment différentes. Dans une distillation discontinue, les composés sont séparés dans l'ordre croissant de leurs points d'ébullition. La distillation continue permet de séparer le mélange en deux coupes : une coupe volatile qui est la fraction vaporisée puis condensée en tête de colonne et le résidu, c'est-à-dire le liquide extrait en pied de colonne.

I-2. Absorption

L'absorption consiste en un transfert de matière entre une phase gazeuse et une phase liquide, cette dernière étant constituée d'un corps pur ou d'un mélange de plusieurs substances (solvant). Par ailleurs, on admet que la phase gazeuse est formée uniquement par deux composants, celui qui est en transfert, ou soluté, et le gaz porteur, inerte ou diluant.

La récupération, souvent nécessaire, de la substance qui s'est dissoute dans le liquide, est appelée désorption.

L'absorption se réalise en mettant en contact le gaz contenant le soluté et le solvant pendant tout le temps nécessaire au transfert, c'est-à-dire jusqu'à ce que l'équilibre de concentration entre les deux phases soit atteint.

L'opération consiste à laver un mélange gazeux par un liquide, dans le but de dissoudre l'un des constituants gazeux dans le liquide. L'absorption est utilisée pour la purification des gaz (lavage), ou pour la séparation de mélanges gazeux. Le composé dissous peut être récupéré, par exemple, par distillation, et le solvant recyclé.

Comme la distillation, l'absorption met enjeu le contact et l'échange de matière entre une phase gazeuse et une phase liquide. L'équipement correspondant peut servir indifféremment à l'une ou l'autre des opérations.

L'absorption peut être purement physique ou s'accompagner d'une réaction chimique (absorption avec réaction) ; le premier cas est, par exemple, celui de l'absorption des hydrocarbures légers dans un solvant constitué par des hydrocarbures moins volatils. Le phénomène ne dépend que des équilibres liquide-vapeur comme dans la distillation.

Les absorptions avec réaction chimique nécessitent toujours une désorption par stripage à la vapeur ou par distillation, dont le coût peut devenir prohibitif dans certains cas.

I-3 Evaporation

L'évaporation est une méthode de concentration d'une solution contenant un soluté solide ou liquide par vaporisation du solvant à la pression atmosphérique ou sous vide. Le solvant doit posséder un point d'ébullition inférieur au soluté. L'évaporation obéit aux mêmes lois physicochimiques que la distillation. Dans la distillation, c'est le distillat qui est le produit intéressant (méthode de purification) alors que dans l'évaporation c'est le résidu qui est le produit recherché (élimination du solvant précédant une purification du résidu).

I-3 Humidification

L'humidification est un transfert de matière entre une phase liquide et un gaz fixe partiellement insoluble au liquide (humidification de l'air par l'eau).

II- Phase liquide-solide

Ces opérations sont généralement utilisées soit dans les opérations de séparation et de purification des produits (intermédiaires et produits finis) mais aussi parfois dans la purification des matières premières.

II-1 Cristallisation

La cristallisation est la formation de cristaux d'un (ou plusieurs) soluté(s) à partir de leur solution dans un liquide. En chimie fine, cette opération est généralement effectuée par abaissement de la température de la solution, par concentration d'une solution suivie d'un refroidissement ou encore par formation de cristaux par addition d'un cosolvant dans une solution dans laquelle le soluté est moins soluble que dans le solvant d'origine. Dans ce cas, le cosolvant doit être miscible au solvant d'origine. La cristallisation peut être aussi obtenue par refroidissement d'un mélange de solides fondus qui permet à une espèce de cristalliser alors que les autres restent liquides.

II-2 Extraction Solide-liquide

L'extraction solide liquide est une opération de séparation par dissolution dans un liquide (solvant) d'un ou plusieurs composants(s), solides(s) ou liquide(s) (soluté) mélangé(s) dans un solide inerte (non soluble). La percolation est une variante de l'extraction solide-liquide et se traduit par une pénétration lente d'un solvant dans un système solide partiellement soluble.

De même, la macération est réalisée par un séjour plus ou moins prolongé d'un solide dans un solvant froid, en vue d'en extraire les parties solubles à froid.

II-3 Adsorption

L'*adsorption* est l'accumulation (concentration), à la surface d'un solide (ou d'un liquide) soumis à une atmosphère gazeuse, d'ions, molécules et particules colloïdales provenant de la phase vapeur et qui modifient les propriétés physiques et chimiques de l'adsorbant. L'espèce adsorbée est l'*adsorbat* et la surface adsorbante est l'*adsorbant*.

Les trois modes classiques de l'adsorption sont :

- L'adsorption d'un gaz pur par un adsorbant, ce qui se manifeste par la chute de pression du gaz mis en contact de l'adsorbant.
- L'adsorption d'un mélange gazeux binaire A + B; si B n'est pas adsorbable, l'adsorption du constituant A est la même que s'il était seul à une pression égale à sa pression partielle. Dans le cas où A et B peuvent être adsorbés, on doit tenir compte de 3 paramètres ; en supposant la pression et la température constantes, l'adsorption sera fonction de la composition de la phase gazeuse.
- L'adsorption d'un mélange liquide; utilisable sur le plan pratique dans le cas des mélanges présentant un phénomène d'adsorption préférentielle.

Les surfaces (ou interfaces) adsorbants sont liquide-gaz, liquide-liquide (émulsions), solide-liquide et solide-gaz; c'est ce dernier type de surface qui fait l'objet de ce chapitre.

L'adsorption est très différente de l'absorption, la distillation ou l'extraction, car cette opération implique un fluide et un solide. Les solides étant difficilement transportables, il est nécessaire, pour effectuer la séparation, de faire transiter le fluide à travers un lit solide stationnaire.

Il est nécessaire d'observer la différence entre l'adsorption d'un gaz permanent qui se déroule à une température supérieure à sa température critique et l'adsorption d'une *vapeur* condensable dans laquelle la pression ne peut pas dépasser la pression de saturation à la température des mesures.

II-4 Echange d'ions

L'échange d'ions est une réaction de double décomposition réversible entre deux réactifs ionisés présents dans deux phases différentes. Généralement, cet échange consiste en un déplacement, ou une redistribution, des ions entre un liquide (électrolyte) et un solide (résine échangeuse d'ions) capable de fixer certains ions.

II-5 Atomisation

L'atomisation est une méthode de déshydratation d'un liquide (extrait, jut, lait, etc.) sous forme de poudre par passage dans un flux d'air chaud. Pendant cette opération, le liquide est pulvérisé en fines gouttelettes, par l'intermédiaire d'une buse adaptée, dans une enceinte cylindrique. La vaporisation du solvant se fait par un courant d'air chaud qui est aussi envoyé dans cette enceinte. La poudre résultante est entraînée par le flux de chaleur et collectée à la base du cyclone ou d'un filtre à manche qui vont séparer le solide de l'air. Cette technique peut être aussi adaptée aux suspensions.

III- Phases vapeur-solide

III-1 Séchage

Le séchage. C'est l'élimination d'un solvant présent dans un solide par évaporation (sous vide ou courant d'air), éventuellement en chauffant l'ensemble solide-liquide pour augmenter la tension de vapeur du solvant. La filtration d'un solide est toujours suivie d'un lavage et se termine par un séchage.

III-2 Adsorption

L'adsorption d'un gaz est une opération analogue à celle des liquides et consiste à adsorber, sur une surface solide, un soluté gazeux lui-même dilué dans un gaz (dépollution de l'air par exemple).

III-3 Sublimation

La sublimation. C'est la purification d'un mélange par passage direct d'un composé de l'état solide à l'état gazeux sous l'action de la chaleur. Le solide peut ensuite être récupéré par condensation solide.

III-3 Lyophilisation

La lyophilisation consiste à retirer l'eau d'un produit liquide, pâteux ou solide, à l'aide de la surgélation puis une évaporation sous vide de la glace sans la faire fondre. Le principe de base est que lorsqu'on réchauffe de l'eau à l'état solide à très basse pression, l'eau se sublime, c'est-à-dire qu'elle passe directement de l'état solide à l'état gazeux. La vapeur d'eau (ou de tout autre solvant) quitte le produit et on la capture par congélation à l'aide d'un condenseur, ou piège froid. Cette technique permet de conserver à la fois le volume, l'aspect et les propriétés

du produit traité. Elle peut avoir lieu naturellement (séchage en montagne), ou, plus rapidement, dans un lyophilisateur.

IV- Phases liquide-liquide

Ces opérations sont rencontrées dans la séparation de liquides non miscibles. La décantation est une opération de séparation purement mécanique alors que l'extraction liquide-liquide est une séparation qui se fait en intervenant sur la solubilité du soluté dans les deux phases liquides non-miscibles (séparation par équilibre thermodynamique).

IV-1 Décantation

La décantation est la séparation d'une émulsion composée de deux liquides non miscibles (généralement une phase aqueuse et une phase organique) par leur différence de masse volumique. Elle peut être gravimétrique, lorsque la séparation est facile ou centrifuge lorsque les masses volumiques sont peu différentes.

IV-2 Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est une opération qui permet d'éliminer un (ou plusieurs) constituant(s) (soluté) d'une solution (soluté dissous dans un diluant) par transfert sélectif dans un solvant non miscible (ou peu miscible) au diluant. Il est généralement recherché un solvant d'extraction dans lequel le soluté est plus soluble que dans le diluant d'origine.

Tableau 1.1 – Principaux procédés de séparation.

Procédé	Agent de séparation	Force motrice ou fonction thermodynamique	Applications
Tamissage, criblage	Tamis, crible	Taille des particules	Séparation de solides pulvérulents ($d > 100 \mu\text{m}$)
Flottation	Liquide	Mouillabilité de surface	Séparation des minerais de leur gangue
Filtration	Membrane poreuse	Taille des particules	Séparation de solides en suspension dans un liquide ou un gaz ($d > 10 \mu\text{m}$)
Triage magnétique	Source magnétique	Mobilité magnétique	Séparation magnétique des métaux ferreux
Triage électrique	Source électrique	Mobilité électrique	Séparation de solides conducteurs
Décantation	Liquide	Masse volumique	Décantation des eaux usées ou de rivière
Centrifugation	Énergie centrifuge	Masse volumique	Séparation de solides en suspension dans un liquide ou un gaz ($d > 1 \mu\text{m}$)
Distillation	Chaleur	Volatilité relative	Séparation de mélanges liquides et gazeux (sous pression)
Évaporation	Chaleur	Volatilité relative	Concentration d'une solution par évaporation du solvant
Cristallisation	Refroidissement	Solubilité	Formation de cristaux par refroidissement d'une solution
Extraction liquide-liquide	Solvant	Coefficient de partage	Séparation d'un soluté d'une solution par un solvant
Extraction solide-liquide	Solvant	Coefficient de partage	Séparation d'un soluté d'une matrice solide par un solvant
Absorption	Solvant	Coefficient de transfert	Élimination d'un soluté d'un mélange gazeux

Procédé	Agent de séparation	Force motrice ou fonction thermodynamique	Applications
Adsorption	Solide poreux	Coefficient de transfert	Fixation d'une molécule sur un solide adsorbant
Procédés membranaires	Membrane poreuse	Taille des molécules	Tri sélectif de molécules à travers une membrane
Échange d'ions	Solide poreux ionique	Coefficient d'affinité	Échange d'ions entre une solution et une résines échangeuses d'ions

Chapitre 2 : Sédimentation

Définition :

La *sédimentation* consiste dans le dépôt des particules solides en suspension dans les fluides (liquides et gaz), sous l'effet d'un champ de forces qui peut être gravimétrique, centrifuge ou électrique.

Principe :

Le phénomène de sédimentation peut se manifester différemment selon la concentration de la suspension, les caractéristiques propres des particules et les interactions possibles entre elles.

On distingue deux types de matière décantable :

- les particules grenues, qui se sédimentent indépendamment les unes des autres, avec une vitesse de chute constante ;
- les particules plus ou moins floculées, qui résultent d'une agglomération naturelle ou provoquée des matières colloïdales en suspension.

À faible teneur, ces particules dispersées décantent comme si elles étaient seules, mais leur vitesse de chute augmentera au fur et à mesure que leurs dimensions vont se développer, par suite de leurs rencontres avec des particules plus fines : c'est la *décantation diffuse*, à l'origine d'une clarification graduelle de la suspension.

Pour des concentrations plus élevées, l'abondance des particules « floculeuses » crée une sédimentation d'ensemble freinée, caractérisée par une interface nettement marquée entre la masse boueuse et le liquide surnageant : c'est la *décantation freinée* dite encore en piston.

Enfin, le temps de séjour dans le bassin de sédimentation est un paramètre qu'il convient de prendre en considération impérativement.

Facteurs régissant la séparation

De nombreux facteurs influencent la décantation; parmi les plus importants, citons :

- la suspension : concentration de la phase solide (rapport solide/liquide), débit, température, durée de formation ;
- la phase liquide : nature, densité, viscosité, concentration en électrolytes ;
- la phase solide : nature (solubilité), densité, granulométrie, structure (grains, fibres, colloïdes), tendance à l'agglomération ;
- l'opération de décantation : vitesse et courbe de sédimentation, durée de la sédimentation, type d'appareil, mode de fonctionnement, adjuvants ;
- les produits résultés : concentration de la phase liquide dans le sédiment, concentration de la phase solide dans la surverse.

Vitesse de sédimentation

Dans le cas d'une suspension diluée (concentration en volume des solides en suspension inférieure à 0,5 %), on considère que chaque particule est suffisamment éloignée de sa voisine, et que par conséquent chacune d'entre elles sédimente comme une particule isolée.

Une seule particule de phase solide dispersée dans un liquide immobile est soumise, d'une part à la force de la pesanteur, d'autre part à la poussée d'Archimède qui lui est opposée.

Si sa masse volumique est différente de celle du liquide, ces deux forces sont aussi différentes, et la particule se déplace par rapport au fluide avec une certaine vitesse w_0 que l'on appelle vitesse de sédimentation. Cette vitesse, nulle au départ, augmente rapidement puisque, la force résultant de la différence entre la pesanteur et la poussée d'Archimède étant constante, le mouvement est uniformément accéléré. Mais une troisième force apparaît rapidement : c'est la résistance que le fluide oppose au mouvement de la particule du fait de sa viscosité. Cette force croît approximativement avec le carré de la vitesse. Il arrive donc un moment où cette troisième force équilibre la résultante des deux autres : la vitesse de sédimentation devient alors constante. En pratique, cette limite est atteinte très rapidement pour les fines particules qui seules nous intéressent ici.

La vitesse atteinte s'appelle vitesse limite de chute d'une particule (appelée aussi vitesse terminale ou encore critique). En appelant ρ_s et ρ_l les masses volumiques respectives du solide et du liquide et d_p le diamètre de la particule, la condition d'équilibre s'écrit :

$$\frac{1}{6} \pi g d_p^3 (\rho_s - \rho_l) = \frac{1}{4} \frac{\xi w_0^2}{2} \rho_l \pi d_p^2$$

Où ξ est le coefficient de résistance.

Cette relation permet de calculer w_0 :

$$w_0 = \left[\frac{4 g d_p (\rho_s - \rho_l)}{3 \xi \rho_l} \right]^{1/2}$$

à condition de connaître ξ qui dépend toujours du nombre de Reynolds, défini par ailleurs par :

$$Re = \frac{\rho_l w_0 d_p}{\mu}$$

On aboutit donc à une relation implicite dans laquelle ξ dépend de w_0 par l'intermédiaire de Re . Il est cependant possible de déterminer le régime d'écoulement à partir du poids apparent qui est à l'origine du mouvement, le véritable moteur étant la différence ($\rho_s - \rho_l$) des masses volumiques.

On introduit alors un nombre adimensionnel indépendant de la vitesse appelé nombre d'Archimède :

$$Ar = \frac{d_p^3 g (\rho_s - \rho_l) \rho_l}{\mu^2}$$

Ce nombre traduit le rapport entre les forces de gravité et les forces de frottement visqueux ; à partir de sa valeur, qui définit un régime de chute, on déduit le nombre de Reynolds et par suite w_o . Les différents domaines sont les suivants :

$$\text{Pour } Ar < 30, Re = Ar/18$$

Ce domaine est celui des faibles valeurs de Re , pour lesquelles $\xi = 24/Re$. En portant cette valeur de ξ dans la relation (5.2) et en remplaçant Re par son expression fonction de w_o , on exprime la vitesse de chute libre sous la forme proposée par la *loi de Stokes* :

$$w_o = \frac{d_p^2 g (\rho_s - \rho_l)}{18\mu}$$

$$\text{Pour } 30 < Ar < 100\,000, Re = 1,732 Ar^{0,714}$$

Ce domaine correspond à des nombres de Reynolds compris entre 1,7 et 600. La vitesse de chute s'obtient simplement à partir de la définition de Re :

$$w_o = Re \frac{\mu}{\rho_l d_p}$$

$$\text{Pour } 100\,000 < Ar < 10^{11}, Re = 1,732 Ar^{1/2}$$

Dans ce domaine, Re varie de 500 à 500 000. Le coefficient de traînée est à peu près constant : $\xi = 0,45$ et la vitesse de chute est égale à (*loi de Newton*) :

$$w_o = \left[\frac{3g d_p (\rho_s - \rho_l)}{\rho_l} \right]^{1/2}$$

Le diamètre maximal des particules déposées par sédimentation selon la loi de Stokes et le diamètre minimal des particules qui se déposent conformément à la loi de Newton portent les noms de diamètres critiques :

$$d_{cr,p} = C \left[\frac{\mu^2}{(\rho_s - \rho_l) \rho_l} \right]^{1/3}$$

Où C est une constante :

$$C = 2,62 \text{ pour } Re \leq 1 \text{ et } C = 69,1 \text{ pour } Re \geq 1\,000.$$

Dans les phénomènes de décantation, de sédimentation, ou même de flottaison, où interviennent un grand nombre de particules, les relations précédentes sont encore valables tant que la concentration en particules n'est pas trop élevée ; on compte habituellement une distance minimale de 10 fois le diamètre entre chaque particule. Dans le cas contraire, les calculs doivent être menés avec la masse volumique et la viscosité non plus du fluide pur, mais du mélange *fluide – particule*, c'est-à-dire de la suspension elle-même. Les valeurs de ρ et μ ne sont plus constantes, mais évoluent dans le temps au cours du déplacement des particules.

Chapitre III (partie A) :

Distillation :

Volatilité :

Pour tout composé, i, d'un mélange, l'équilibre Liquide-Vapeur (ELV) est caractérisé par la **volatilité absolue** K_i qui se définit comme le rapport de la fraction molaire du composé i dans la phase vapeur (y_i) sur la fraction molaire du même composé i dans la phase liquide (x_i):

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \dots\dots\dots(1)$$

La détermination des valeurs des K_i , peut se faire soit expérimentalement soit analytiquement en utilisant les modèles thermodynamiques appropriés. Lorsque $K_i=1$, la distillation ne permet aucun enrichissement par rapport au composé i.

Pour deux composés i et j, on définit la **volatilité relative**, α_{ij} par le rapport

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} \dots\dots\dots(2)$$

La séparation entre i et j est d'autant plus difficile que α_{ij} est voisin de 1.

Équations pour les équilibres Liquide-Vapeur (ELV)

Cas d'une solution idéale et d'un mélange de gaz idéaux

Le coefficient d'activité vaut 1 et on a

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^{sat}}{P} \dots\dots\dots(3)$$

On rappelle les deux lois fondamentales applicables dans ces conditions:

Loi de Raoult :

$$p_i = x_i P_i^{sat} \dots\dots\dots(4)$$

Loi de Dalton :

$$p_i = y_i P \dots\dots\dots(5)$$

Équilibre liquide-vapeur des systèmes binaires.

Les équilibres liquide-vapeur des systèmes binaires peuvent facilement se représenter graphiquement et il est important de bien comprendre les diverses représentations de ces équilibres. Les principales représentations, que nous allons utiliser, sont à pression constante et du type T vs x (ou y) et y vs x tels qu'illustrés aux figures suivantes. Le diagramme enthalpie vs concentration est aussi très utilisé et sera présenté ultérieurement.

Considérons, sur le diagramme Température-compositions ci-après (fig.1.2), un mélange binaire liquide de composition z en produit le plus volatil à la température T_0 . Si on réchauffe de plus en plus ce liquide, à la température T_1 (**température de bulle**), on voit apparaître les premières bulles de vapeur dont la composition est y_b . Inversement, si on considère ce même mélange à l'état vapeur à la température T_4 , en le refroidissant, on verra apparaître les premières gouttes de liquide, de compositions x_r , à la température T_3 (**température de rosée**). A une température T_2 , intermédiaire entre les températures de bulle et de rosée, les phases liquide et vapeur de composition x_2 et y_2 sont en équilibre. A partir de ce diagramme, il est possible pour toute température pertinente dans le domaine Liquide-Vapeur de déterminer les couples (x, y) de concentrations liquide et vapeur en équilibre. Il est ainsi possible de tracer la variation y vs x (**voir figure 1.3**). Sur ce diagramme, il est important de se rappeler que chaque point (x,y) correspond à une certaine température que l'on peut retrouver sur la figure 1.2.

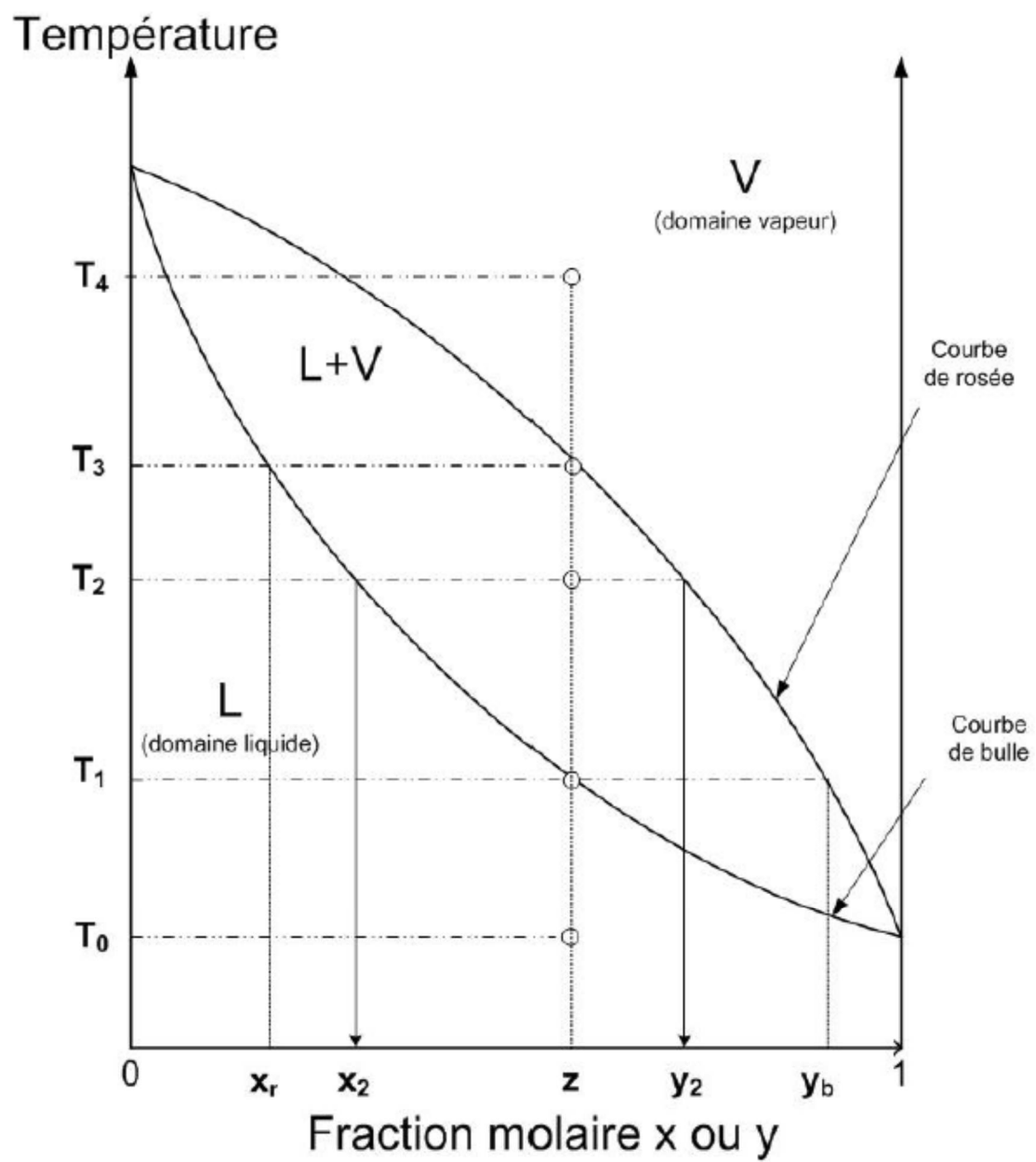


Figure 1.2

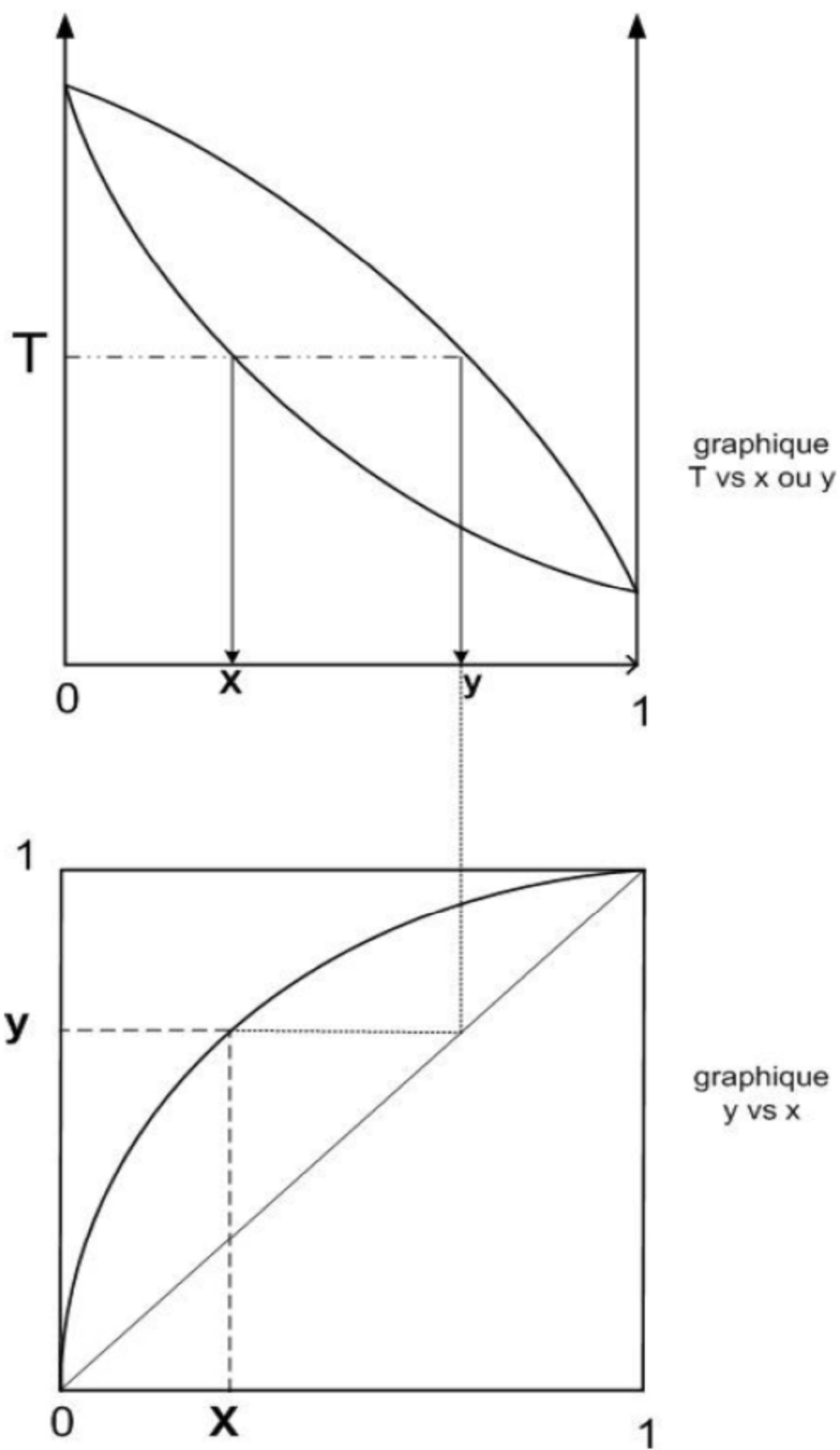


Figure 1.3

Règle des bras de leviers inverses

Considérons un mélange de débit molaire F et de composition z . Ce mélange est porté sous certaines conditions de température et de pression telle qu'on obtienne un débit de vapeur, V , de composition y et un débit de liquide, L , de composition x .

Faisons les bilans matière total et partiel :

$$F = L + V$$

$$z F = x L + y V$$

$$\Rightarrow L = F - V$$

$$z F = x (F - V) + y V$$

$$F (z - x) = V (y - x)$$

$$\Rightarrow \frac{V}{F} = \frac{(z - x)}{(y - x)} = \frac{AC}{AB}$$

De même, on aurait:

$$V = F - L$$

$$z F = x L + y (F - L)$$

$$F (z - y) = L (x - y)$$

$$\Rightarrow \frac{L}{F} = \frac{(z - y)}{(x - y)} = \frac{CB}{AB}$$

et finalement:

$$\frac{V}{L} = \frac{AC}{CB}$$

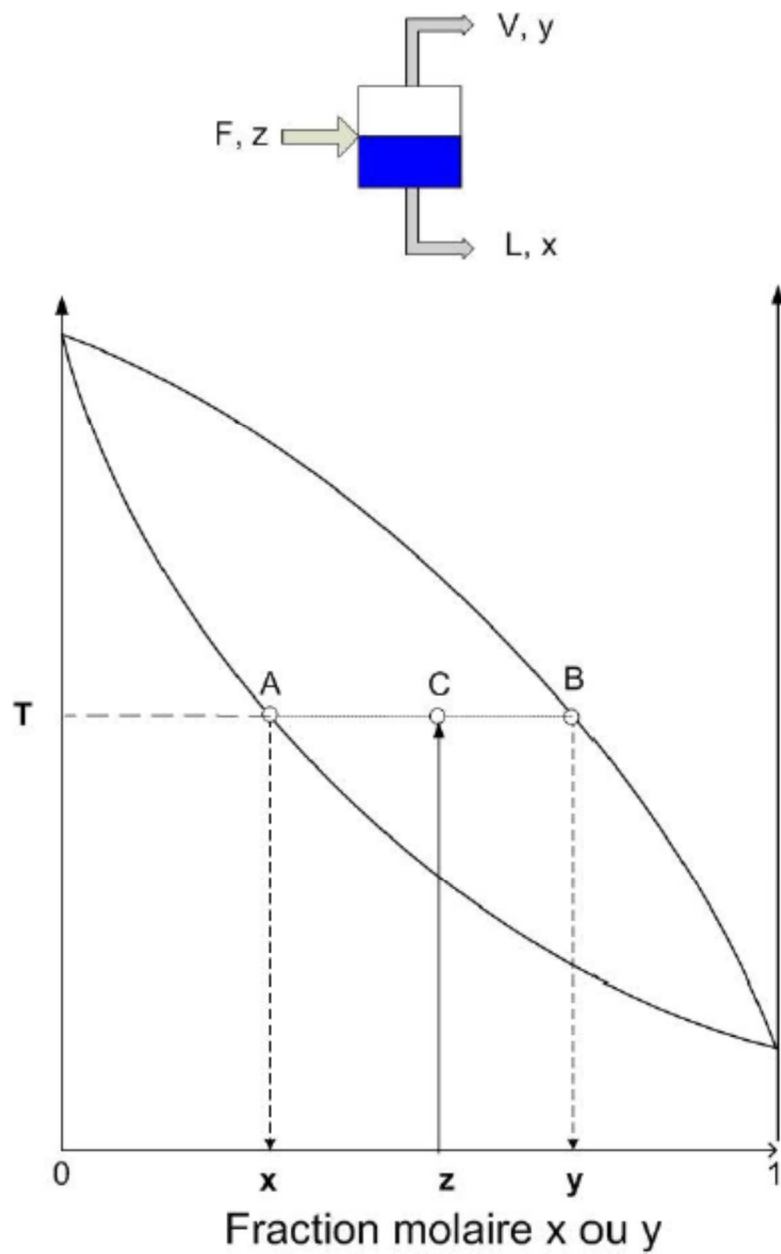


Figure 1.4

Ces relations sont très utiles pour obtenir directement sur un graphique les proportions des phases produites à l'équilibre.

Construction d'un diagramme y vs x à l'aide de la volatilité

Considérons un mélange binaire de deux composants I et J dont les volatilités absolues sont respectivement K_I et K_J . Si on appelle $\alpha = \frac{K_I}{K_J}$, la volatilité relative, on a donc :

$$\alpha = \frac{K_I}{K_J} = \frac{\frac{y_I}{x_I}}{\frac{y_J}{x_J}} = \frac{y_I}{x_I} \frac{x_J}{1-y_I} \Rightarrow y_I (1-x_I) = \alpha x_I (1-y_I) \Rightarrow y_I [(1-x_I) + \alpha x_I] = \alpha x_I$$

$$y_I = \frac{\alpha x_I}{1 + (\alpha - 1) x_I} \quad [1 - 16]$$

Si on peut supposer que la volatilité relative, α , est indépendante de la température et de la composition, cette équation permet de calculer aisément la courbe y vs x pour ce mélange binaire.

1.5.3 Construction d'un diagramme T vs x-y à l'aide des pressions de saturation

Soit un mélange binaire A-B sous une pression constante P. On suppose que la solution est idéale, le mélange gazeux parfait et que les expressions des pressions de saturation de A et de B avec la température sont connues.

Avec la loi de Raoult, on a

$$p_I = x_I P_I^{sat} \quad p_J = x_J P_J^{sat}$$

Avec la loi de Dalton, on a:

$$p_I = y_I P \quad p_J = y_J P$$

$$\Rightarrow y_I = \frac{P_I^{sat} x_I}{P} \quad y_J = \frac{P_J^{sat} x_J}{P}$$

$$\text{Or } p_I + p_J = P \quad x_I + x_J = 1 \quad y_I + y_J = 1$$

$$y_J = \frac{P_J^{sat} x_J}{P} \Rightarrow [1 - y_I] = \frac{P_J^{sat} x_J}{P} \Rightarrow \left[1 - \left(\frac{P_I^{sat} x_I}{P} \right) \right] = \frac{P_J^{sat} x_J}{P}$$

$$\Rightarrow (P - P_I^{sat} x_I) = P_J^{sat} x_J \Rightarrow (P - P_I^{sat} x_I) = P_J^{sat} (1 - x_I)$$

$$\Rightarrow P - P_J^{sat} = x_I (P_I^{sat} - P_J^{sat})$$

soit l'expression

$$x_I = \frac{P - P_J^{sat}}{P_I^{sat} - P_J^{sat}} \quad [1 - 17]$$

et on obtient y_i avec :

$$y_I = \frac{P_I^{sat} x_I}{P} \quad [1 - 18]$$

Après avoir identifié le domaine de températures pertinent pour le binaire I-J, on choisit différentes valeurs de la température dans cet intervalle et pour chaque température, on calcule les pressions de saturation de I et J puis les valeurs de x_I et y_I avec les relations 1-17 et 18 .

Pour le calcul des pressions de saturation, on rappelle par exemple l'équation d'Antoine:

$$\log_{10} P^{sat} = A - \frac{B}{C+T} \quad P : \text{mm de Hg} \quad T : ^\circ\text{C}$$

Appendix D-2e. CONSTANTS FOR ANTOINE'S EQUATION FOR VAPOR PRESSURE^a

$$\log_{10} VP = A - \frac{B}{C+t}$$

VP is vapor pressure in mm Hg; t is in $^\circ\text{C}$

	A	B	C
Acetic acid	7.18807	1416.7	211
Acetone	7.02447	1161.0	224
Aniline	7.24179	1675.3	200
Benzene	6.90565	1211.033	220.79
i-butane	6.74808	882.8	240.0
n-butane	6.83029	945.9	240.0
Ethanol	8.04494	1554.3	222.65
Diethyl ether	6.78574	994.195	220.0
Ethyl benzene	6.95719	1424.255	213.206
Ethylene glycol	7.8808	1957.0	193.8
n-heptane	6.90240	1268.115	216.9
n-hexane	6.87776	1171.53	222.366
n-octane	6.9237	1355.126	209.517
i-pentane	6.78967	1020.012	233.097
n-pentane	6.85221	1064.63	232.000
Styrene	6.92409	1420.0	206.0
Toluene	6.95464	1344.800	219.482
Water	7.96681	1668.21	228.0
o-xylene	6.99891	1474.679	213.686
m-xylene	7.00908	1462.266	215.108
p-xylene	6.99052	1453.430	215.307

^a Lange's Handbook of Chemistry, 11th ed., McGraw-Hill; New York (1973).
By permission of McGraw Hill; copyright 1973.

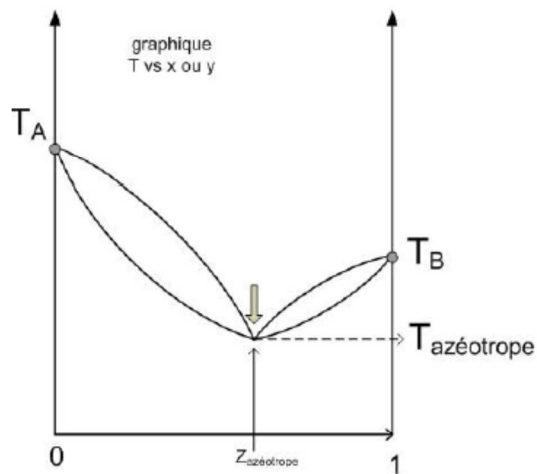
Principles of unit operations. Foust et al. John Wiley & Sons (1980) ISBN 0-471-26897-6 p 732

Les azéotropes

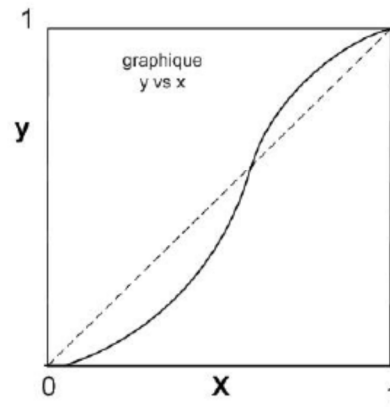
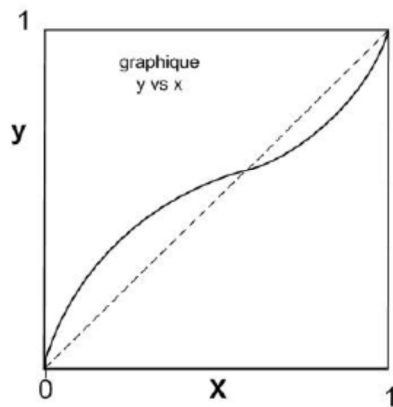
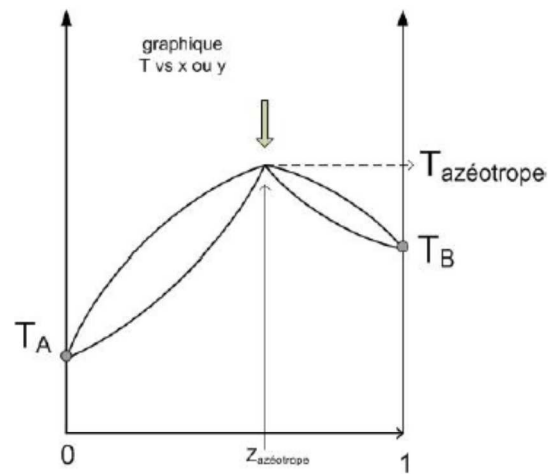
L'écart à l'idéalité des solutions peut conduire à l'obtention d'azéotropes. À la composition de l'azéotrope, la vapeur et le liquide en équilibre ont les mêmes compositions et la distillation ne permet plus la séparation du mélange.

On présente les courbes T vs x,y et y vs x pour les azéotropes

à point d'ébullition minimum
Figure 1.5



à point d'ébullition maximum
Figure 1.6



On distingue aussi des systèmes hétérogènes avec présence possible de deux phases liquides immiscibles avec ou sans azéotrope.

Figure 1.7

Système hétérogène non azéotropique

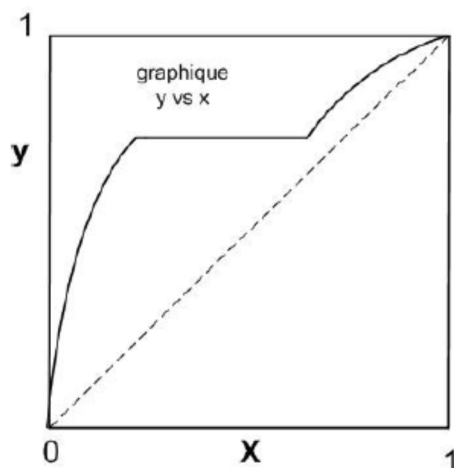
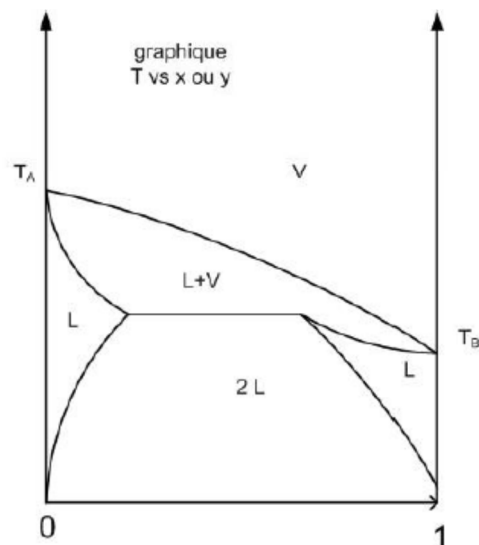
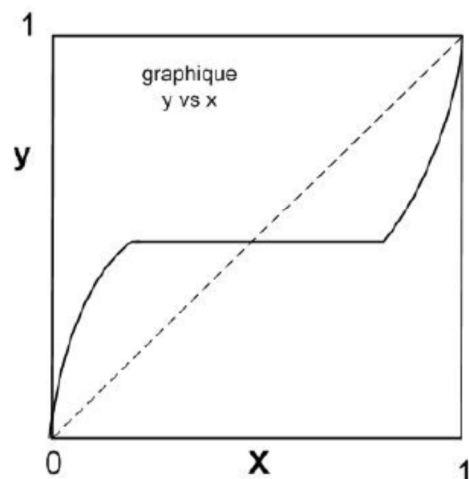
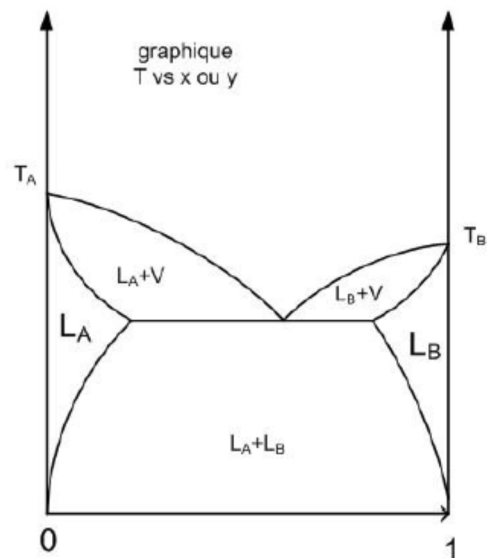
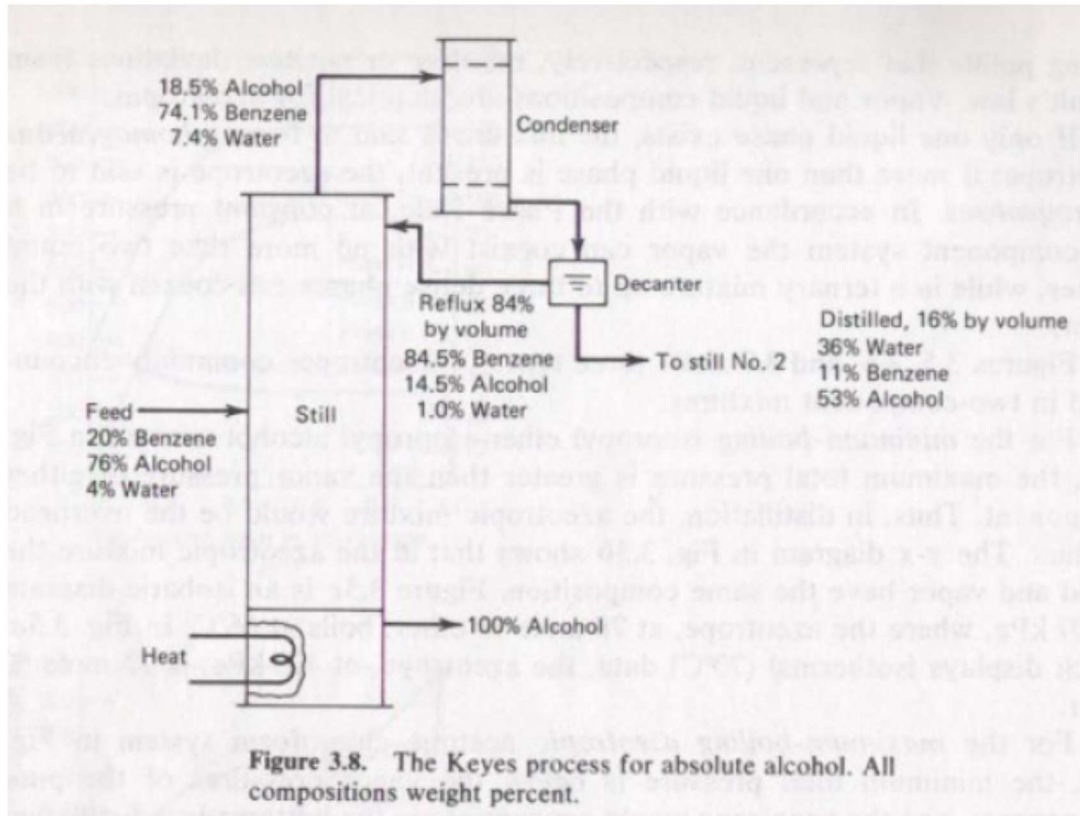


Figure 1.8

Système hétérogène azéotropique



La formation d'azéotrope peut parfois être mis à profit comme dans la distillation azéotropique qui consiste à ajouter un troisième composé à un mélange binaire favorisant ainsi la séparation des 2 composés du binaire. C'est le cas du procédé Keyes pour la production d'éthanol pur, qu'il n'est pas possible d'obtenir par simple distillation des mélanges aqueux puisqu'il existe un azéotrope éthanol-eau à 95%. Par contre l'ajout de benzène au mélange éthanol-eau conduit à la formation d'un azéotrope ternaire hétérogène (deux phases liquides non miscibles, aqueuse et organique) permettant ainsi d'obtenir l'éthanol pur.



Equilibrium-Stage operations in Chemical engineering, Henley E.J. & Seader J.D. (1981) p 102
John Wiley & Sons ISBN-0-471-37108-4

Distillation d'un mélange binaire (partie B)

Méthode de McCabe-Thiele

La **méthode McCabe-Thiele** est considérée comme la plus simple et peut - être la méthode la plus instructive pour l'analyse de binaire distillation. Elle utilise le fait que la composition de chaque plateau théorique (ou équilibre étape) est complètement déterminée par la fraction molaire de l'un des deux composants et est basée sur l'hypothèse de débordement molaire constant qui exige que :

- les molaires chaleurs de vaporisation des composants d'alimentation sont égaux
- pour chaque mole de liquide vaporisé, une mole de vapeur est condensée
- effets thermiques tels que les chaleurs de solution sont négligeable

Colonne à distiller

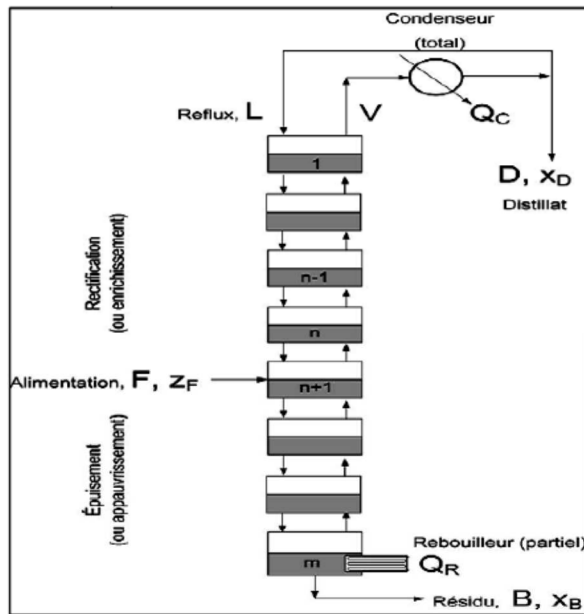
Une colonne à distiller est un appareil permettant l'échange de matière et de chaleur entre une phase vapeur ascendante et une phase liquide descendante. C'est un contacteur gaz-liquide multi-étagé qui est constitué d'un ensemble de plateaux comme illustré ci-contre. En pied de colonne, il y a un rebouilleur qui permet de vaporiser le liquide alors qu'en tête, il y a un condenseur qui permet de condenser le courant vapeur V sortant. On distingue :

- Un rebouilleur total quand toute l'alimentation liquide du rebouilleur est vaporisée.
 - Un rebouilleur partiel qui conduit à la formation d'un mélange liquide-vapeur en équilibre est donc équivalent à un étage théorique.
 - Un condenseur total qui condense tout le courant vapeur sortant de la colonne
 - Un condenseur partiel qui conduit à la formation d'un mélange liquide-vapeur en équilibre.
- Le condenseur partiel est équivalent à un étage théorique.

Le mélange à distiller, qu'on appelle l'alimentation F (de composition Z_F), est introduit à un certain niveau de la colonne (plateau d'alimentation).

Une partie du liquide récupéré au condenseur est alors retourné dans la colonne : c'est le Reflux (L). L'autre partie est récupéré est constitué le distillat (D) de composition x_D .

En pied de colonne, on récupère le résidu (B) de composition x_B . Les zones de la colonne situées respectivement au-dessus et en dessous de l'alimentation s'appellent respectivement les zones de rectification (ou d'enrichissement) et d'épuisement (ou d'appauvrissement).



FigureIV.3 :Différentes zones d'une colonne de distillation

Remarque

- Le taux de reflux interne est le rapport du débit liquide retourné en tête, L , sur le débit de vapeur sortant de la colonne V : $R = L/V$;
- Le taux de reflux externe est le rapport du débit liquide retourné en tête L , sur le débit de distillat, D , produit. $R = L/D$.

B. Bilan matière

Nous considérons que Les courants liquides et vapeur qui sortent du plateau sont à l'équilibre thermodynamique (dans le cas idéal).

Pour chaque zone, le bilan matière total et partiel, en régime permanent, se résume à l'équation simple Eq. (1):

$$Ce\ qui\ entre = Ce\ qui\ sort \quad (1)$$

C. Bilan sur l'unité

Le bilan sur l'unité, en régime permanent, se résume par les équations ; Eqs. (2-6):

$$F = D + B \quad (2)$$

$$z_F F = x_D D + x_B B \quad (3)$$

$$z_F F = x_D D + x_B (F - D) \Rightarrow F(z_F - x_B) = D(x_D - x_B) \quad (4)$$

$$\frac{D}{F} = \frac{(z_F - x_B)}{(x_D - x_B)} \quad (5)$$

$$\frac{B}{F} = \frac{(z_F - x_D)}{(x_B - x_D)} \quad (6)$$

Dans un problème, z_F et F étant connus, il faudra calculer les 4 grandeurs B , D , x_D et x_B .

Les bilans matière (total et partiel) donnent 2 équations, l'énoncé du problème doit permettre d'en écrire encore 2 autres. On pourra rencontrer les spécifications suivantes:

- on spécifie, x_D et x_B
- on spécifie les taux de récupérations d'un composé en tête et en pied: $(x_D \times D)$ et $(x_B \times B)$

D. Bilan dans la zone de rectification

Le bilan dans la zone de rectification se résume par les équations ; Eqs. (7-8):

$$V_{n+1} = L_n + D \quad \text{et} \quad y_{n+1}V_{n+1} = x_nL_n + x_D D \quad (7)$$

$$\Rightarrow y_{n+1} = x_n \frac{L_n}{V_{n+1}} + x_D \frac{D}{V_{n+1}} \quad (8)$$

Cette équation définit la **ligne opératoire de la zone de rectification**.

Dans un diagramme $y=f(x)$, on trouvera sur la ligne opératoire les points de coordonnées (x_n, y_{n+1}) qui correspondent à deux courants qui se croisent.

E. Bilan dans la zone d'épuisement

Le bilan sur la zone d'épuisement s'exprime par les équations ; Eqs. (9-10):

$$\bar{L}_m = \bar{V}_{m+1} + B \quad \text{et} \quad x_m \bar{L}_m = y_{m+1} \bar{V}_{m+1} + x_B B \quad (9)$$

$$y_{m+1} = x_m \frac{\bar{L}_m}{\bar{V}_{m+1}} - x_B \frac{B}{\bar{V}_{m+1}} \quad (10)$$

On obtient ainsi l'équation de la **ligne opératoire de la zone d'épuisement**

Remarque :

Les lignes opératoires ne sont pas des droites (pas encore), car à priori, les débits des courants liquides et vapeur peuvent changer dans la colonne. Grace aux hypothèses de Lewis, il serait possible de les considérer comme linéaires.

Principe de la méthode de McCabe et Thiele

Sur un graphique $y=f(x)$. Le principe de la méthode graphique de résolution de **McCabe et Thiele** est le suivant :

- les courants qui sortent d'un étage sont à l'équilibre et correspondent donc à un point de la courbe d'équilibre ;
- les courants qui se croisent entre les étages correspondent à des points appartenant aux droites opératoires.

- La construction consiste en un tracé en escalier qui passe successivement de la droite opératoire à la courbe d'équilibre.

Bilan sur le plateau de l'alimentation

On effectue deux bilans : un sur le débit de vapeur et un sur le débit de liquide. Concernant le bilan vapeur, on a :

$$V = V_A + V' \Leftrightarrow V_A = V - V'$$

Pour le bilan liquide, on a :

$$L' = L + L_A \Leftrightarrow L_A = L' - L$$

Bilan sur les zones d'enrichissement et d'appauvrissement

Pour la zone d'enrichissement, on a :

$$V.y = L.x + D.x_D$$

Pour la zone d'appauvrissement, on a :

$$L'.x = V'.y + w.x_w$$

On somme les deux équations :

$$V.y + L'.x = L.x + D.x_D + V'.y + w.x_w$$

Or, d'après le bilan global sur l'ensemble de l'alimentation, on a :

$$D.x_D + w.x_w = A.x_A$$

Finalement on obtient

$$V.y + L'.x = L.x + V'.y + A.x_A$$

Bilan sur l'alimentation

D'après l'équation précédente, On peut déterminer l'équation de la droite d'alimentation, en effet, on a :

$$y (V - V') = x (L - L') + A.x_A$$

Or

$$V_A = V - V'$$

Et

$$L - L' = -L_A$$

Ainsi, on a :

$$y. V_A = -x. L_A + A. x_A$$

Donc l'équation de la droite d'alimentation est :

$$y = -\frac{L_A}{V_A} + \frac{A}{V_A} x_A$$

Expression de la droite d'alimentation en fonction de la fraction liquide d'alimentation

Par définition, la fraction liquide d'alimentation est $q = \frac{L_A}{A}$

On exprime tout d'abord $\frac{L_A}{A}$ en fonction de q :

$$A = L_A + V_A$$

$$\Leftrightarrow V_A = A - L_A$$

$$\Leftrightarrow \frac{L_A}{V_A} = \frac{L_A}{A - L_A}$$

En inversant, on a :

$$\frac{V_A}{L_A} = \frac{A - L_A}{A} = \frac{1 - q}{q}$$

D'où

$$\frac{L_A}{V_A} = \frac{q}{1 - q}$$

Puis on exprime $\frac{A}{V_A}$ en fonction de q :

$$A = L_A + V_A$$

$$\Leftrightarrow L_A = A - V_A$$

Et

$$q = \frac{L_A}{V_A} = \frac{A - V_A}{A} = 1 - \frac{V_A}{A}$$

D'où

$$\frac{V_A}{A} = 1 - q \Leftrightarrow \frac{A}{V_A} = \frac{1}{1 - q}$$

On peut donc exprimer l'équation de la droite d'alimentation en fonction de la fraction liquide de l'alimentation :

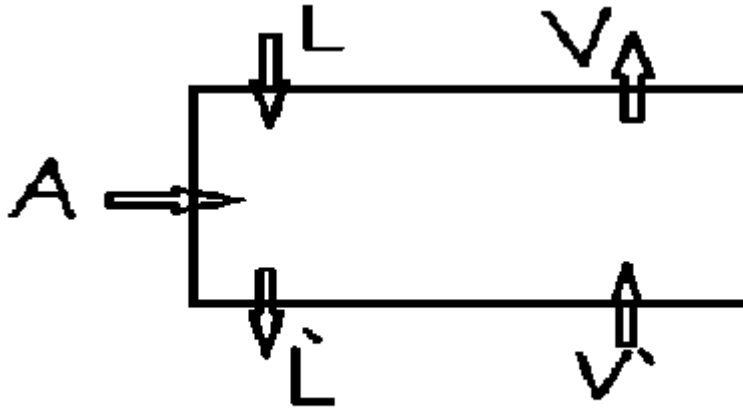
$$y = \frac{q}{q - 1} x - \frac{1}{q - 1} x_A$$

Pour tracer la DA, on prend deux points particuliers : le point (x_{LA}, y_{VA}) (composition des phases L et V à la température d'alimentation) et le point quand $x = x_A$, qui donne :

$$y(x_A) = \frac{q}{q-1} x_A - \frac{1}{q-1} x_A = x_A \quad (\text{c'est une droite de pente } \frac{q}{q-1})$$

Bilan enthalpique sur l'étage d'alimentation :

$$A.H_A + L.H_L + V'.H_{V'} = L'.H_{L'} + V.H_V$$



Avec les hypothèses de Lewis, on suppose

$$H_L = H_{L'} \quad H_V = H_{V'}$$

$$A.H_A + L.H_L + V'.H_{V'} = L'.H_{L'} + V.H_V$$

$$\Rightarrow A.H_A = H_L (L - L') + H_V (V - V')$$

$$A.H_A = H_L \cdot q \cdot A + H_V (1-q) \cdot A$$

Sachant que $(L - L' = L_A \text{ et } q = \frac{L_A}{A})$ et $(V_A = V - V' \text{ et } \frac{V_A}{A} = 1 - q)$

$$\Rightarrow (H_V - H_A) = q (H_V - H_L)$$

$$\Rightarrow q = \frac{H_V - H_A}{H_V - H_L}$$

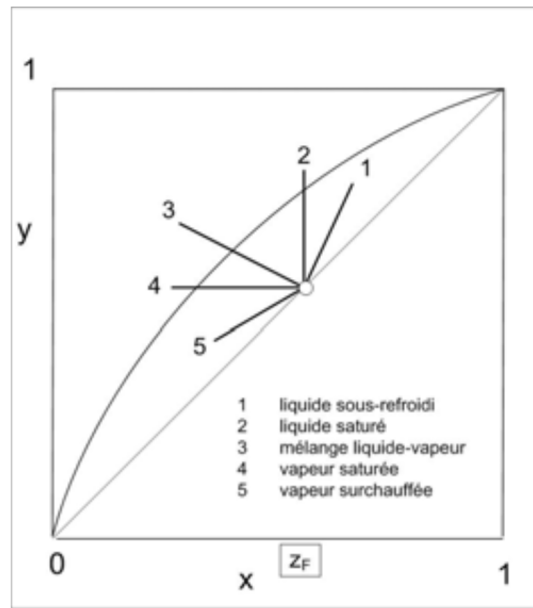
Pour une alimentation qui est sous forme d'un liquide sous-refroidi, le terme $(H_V - H_A)$ correspond à l'énergie nécessaire pour réchauffer le liquide jusqu'à sa température d'ébullition ($T_{éb}$) puis pour le vaporiser.

$(H_V - H_L)$ correspond à la chaleur latente de vaporisation du liquide, ΔH_{vap}

Donc pour un liquide sous-refroidi : $q = 1 + \frac{C_{PL} (T_{éb} - T_A)}{\Delta H_{vap}}$

Pour une vapeur surchauffée, le terme : $(H_V - H_A)$ correspond à l'énergie nécessaire pour refroidir la vapeur jusqu'à sa température de condensation ($T_{rosée}$)

Donc pour une vapeur surchauffée : $q = -\frac{C_{PL}(T_A - T_r)}{\Delta H_{vap}}$



Remarque : cette dernière figure présente les cas possibles de la droite de mélange d'alimentation

Remarques

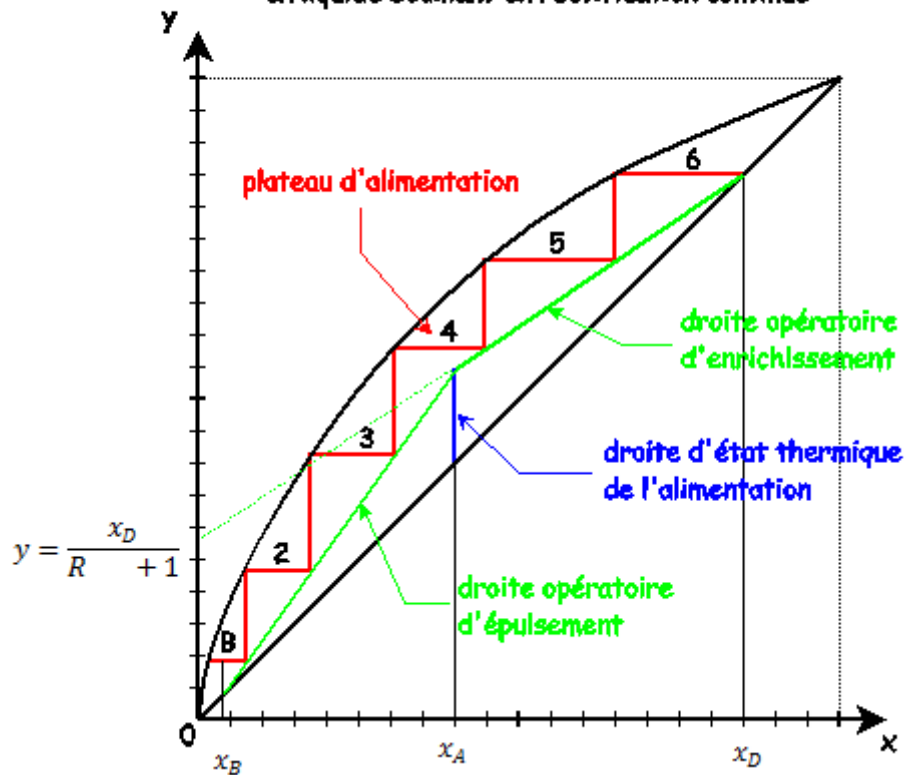
- Z_F ou X_A utilisés dans les bilans présentent la fraction molaire d'alimentation.
- X_B ou X_W présentent la fraction molaire de résidu

Construction graphique

Pour déterminer le nombre de plateaux nécessaire à la séparation

- on place le point (x_D, x_D) et on trace la droite d'enrichissement
- on place le point (x_w, x_w) et on trace la droite d'épuisement
- on place le point (x_A, x_A) et on trace la droite d'alimentation de pente $\frac{q}{q-1}$
- on fait la construction en escalier en partant de x_D ou x_w

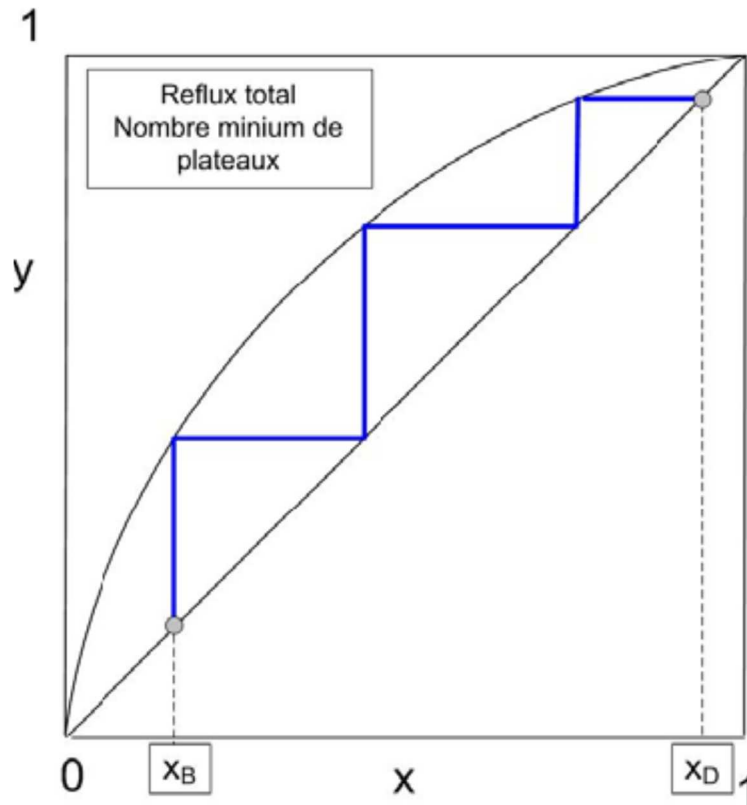
McCabe et Thiele: NET pour un taux de reflux R et une séparation x_f , x_d et x_w fixés, et alim en liquide bouillant en rectification continue



Nombre minimum de plateaux

Le nombre minimum de plateaux s'obtient dans le cas le plus favorable à la séparation: on fonctionne à **reflux total**. On ferme les courants F, B, D et toute la vapeur en tête est retournée dans la colonne :

$$L = L' = V = V'$$



Taux de reflux minimum : pour réaliser une séparation donnée en rectification continue.

Soit à séparer par rectification continue un mélange de deux constituants de titre molaire X_A en un résidu de titre molaire X_B et un distillat de titre molaire X_D . Le taux de reflux minimum pour réaliser cette séparation est déterminé par l'ordonnée à l'origine de la droite passant par les points suivants :

- le point (X_D, X_D) , situé sur la bissectrice ;
- le point de la courbe d'équilibre ayant pour abscisse X_A ,

cette ordonnée, déterminée graphiquement, vaut $X_D/(R_{\min}+1)$, ce qui permet d'en déduire R_{\min}

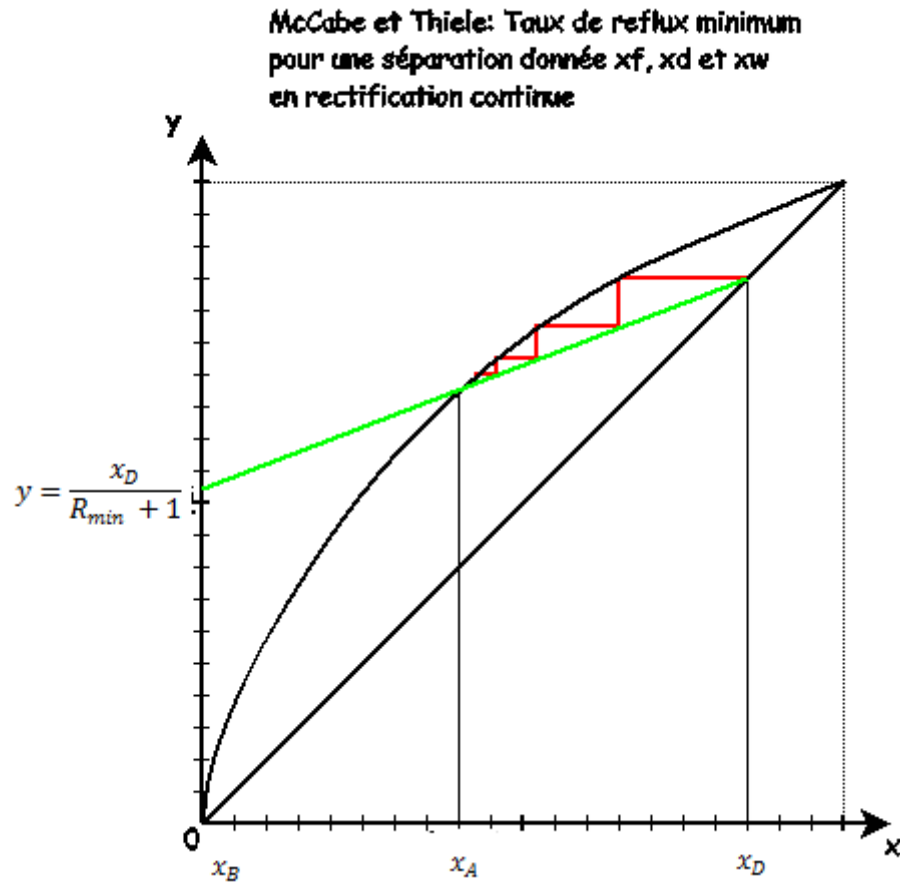


Figure : nombre de plateaux théoriques à reflux minimum R_{min}

En mélange idéal, le NET minimum peut également être déterminé par la formule de Fenske:

$$NET_{min} = \frac{\ln \frac{x_d(1-x_w)}{x_w(1-x_d)}}{\ln(\alpha)}$$

