

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de La Recherche Scientifique

Faculté des Sciences et
Technologies

كلية العلوم والتكنولوجيا

Département Génies des
procèdes

قسم العلوم والتكنولوجيا

COURS Distillation



Préparé par

Mansouri Khaled

Année universitaire : 2019 _ 2020

Bibliographie

H.F "Principaux fondamentaux du génie des procédés et de la technologie chimique"
Lavoisier, Paris, 2012.

L.Z., I. Rodriguez-Donis, A. Lovász, K. Papp, V. Gerbaud et Rév, E., 2003, Feasibility studies of heterogeneous extractive distillation process, *Proc. of days of Chem. Eng. '03*, Veszprém, Hongrie, ISBN 9637172998, 208, (2003b).

L.E. L., Ravagnani, T. M. K., Dehydration of ethanol with salt extractive distillation -a comparative analysis between processes with salt recovery, *Chem. Eng. Proc.*, 42, 7, 543 (2003).

M. H., Nishimura, H., Topological and thermodynamic classification of ternary vapor-liquid equilibria, *J. Chem. Eng. Japan*, 10, 3, 181 (1977).

M. H, Restrictions on patterns of residue curves around heterogeneous azeotropes, *J. Chem. Engng. Japan*, 11, 427 (1978).

J.D. Seader "Separation process principles", Ed. Wiley, New-York, 1998.

J.Lietol "Le génie chimique à l'usage des chimistes ", Lavoisier, Paris, 2004.

J. L. Humphrey, G. E. Keller II "Procédés de séparation - Techniques, sélection, dimensionnement", Ed. Dunod, Paris, 2001

D.Donovan "les opérations unitaires" Ellipses 2009

B.Grandjean "Notes de cours" 2013.

R.E. Treybal "Mass transfer operations" 3rd edition, Ed. McGraw-Hill, New-York, 1980.

Sommaire

Introduction

CHAPITRE I : Rappel Sur Les Equilibres Liquide-Vapeur

I. 1. Généralités

I. 2. Définition

I. 2.1. La température

I. 2.2. La pression

I.2.3. Une phase

I.2.4. Un composant

I. 3. La miscibilité

I. 3.1. Définition

I. 4. La Volatilité

I. 5. Equilibre liquide-vapeur d'un mélange binaire (ELV)

I. 5.1. Étage théorique : I. 5.2.Équations pour les équilibres Liquide-Vapeur (ELV)

I. 6.la construction graphique des équilibres liquide-vapeur pour un système binaire

I. 6.1.Règle des bras de leviers inverses

I. 6.2.Construction d'un diagramme x vs y à l'aide de la volatilité

I. 6.3.Construction d'un diagramme T vs x - y à l'aide des pressions de saturation

I.7. Les azéotropes

CHAPITRE II: Distillation Flash

II. 1 Généralités

II. 2 Distillation simple (Distillation flash)

II. 3 Principes et montage de la distillation flash

II. 4 les modes de la distillation flash

II. 4.2. Flash adiabatique

II. 4.3. Condensation partielle

II. 5. Points de bulle et de rosée

II. 5.1 Point de bulle

II. 5.1 Point de rosée

CHAPITRE III : Distillation Des Mélanges Binaires Méthode De Mac Cabe Et Thiele

III. 1. La Colonne à distiller

III. 2. Bilan matière

III. 2.1. Bilan sur l'unité

III. 2.2. Bilan dans la zone de rectification

III. 2.3. Bilan dans la zone d'épuisement:

III. 3. Principe de la méthode de Mc Cabe et Thiele

III. 4. Hypothèses simplificatrices de Lewis pour la méthode de Mc Cabe et Thiele

III. 4.1. Zone de rectification :

III. 4.2. Zone d'épuisement :

III. 4.3. Zone d'alimentation

III. 5. la construction graphique de la méthode Mc Cabe et Thiele

III. 6. Nombre minimum de plateaux

III. 7. Reflux minimum

III. 8. Efficacité l'efficacité de Murphree

CHAPITRE IV : Distillation Des Mélanges Multi Composants

III. 1. Séparation des mélanges complexes

IV. 2. Nombre d'étage minimal par l'équation de Frenske

IV. 3. Choix de la pression d'opération d'une colonne

IV. 4. Les avantages et les inconvénients de l'augmentation de la pression

IV. 4.1. Avantages d'augmentation de la pression

IV. 4.2. Inconvénients d'augmentation de la pression

IV. 5. Reflux minimum

IV. 5. Nombre de plateaux théorique par la corrélation de Gilliland

CHAPITRE V : Distillation Discontinue

V .1. Définition de la Distillation en mode continue et discontinue

V .1.1. Distillation en mode continue

V .1.2. Distillation en mode discontinue

V .2. Séparation des mélanges problématiques

V .2.1. Mélanges à faible volatilité relative

V .2.2. Mélanges non idéaux - azéotrope

V .3. Distillation différentielle et d'équation de Raleigh

V .4. Procédés de distillation discontinue pour les mélanges complexes

V .4.1. Distillation réactive

V .4.2. Distillation en utilisant les sels ioniques

V .4.3. Méthodes diverses hybrides

V .4.4. Distillation azéotropique

V .4.5. Distillation extractive

Conclusion

Liste des figures

Figure	Titre	N^o Page
	CHAPITRE I	
FigureI.1	Diagramme du point d'ébullition	8
FigureI.2	Diagramme ELV type T vs x(y)	9
FigureI.3	Diagramme ELV type T vs x(y) 10	10
FigureI.4	Diagramme ELV type T vs x(y) (Règle des bras de leviers inverses)	11
FigureI.5	courbe T vs x(y) et y vs x pour les azéotropes. à point d'ébullition minimum et à point d'ébullition maximum.	14
FigureI.6	Système hétérogène non azéotropique	15
Figure I.7 :	hétérogène azéotropique	15
	CHAPITRE II	
FigureII.1	Liber de Arte Distillandi” le premier livre sur la distillation 1512).	18
FigureII.2	Montage pour distillation simple	20
	CHAPITRE III	
FigureIII.1	colonne de distillation	24
FigureIII.2	diagramme T vs x représentée différents zone d'une colonne de distillation	25
FigureIII.3	les différentes pentes possibles de la droite d'alimentation.	30
FigureIII.4	la construction graphique de la méthode Mc Cabe et Thiele	31
	CHAPITRE IV	
FigureIV.1	Evolution des paramètres selon Gilliland	38

Figure	Titre	N° Page
	CHAPITRE V	
FigureV.1	Rectification discontinue	60
FigureV.2	Diagramme température-composition d'un mélange idéal	61
FigureV.3	Tvs (y, x) d'un mélange de volatilité relative faible	61
FigureV.4	Diagramme T vs (y, x) d'un mélange à point d'ébullition proche avec un pincement.	62

Liste des Tableaux

Tableaux	Titre	N⁰ Page
	CHAPITRE IV	
TableauxV.1	la fonction de condenseur avec la pression.	36

INTRODUCTION

GENERALE

Introduction

Dans l'industrie ou dans son laboratoire, lors d'une synthèse, le chimiste est souvent appelé à séparer les constituants d'un mélange, à extraire une substance naturelle d'une décoction ou à purifier un produit qu'il vient de synthétiser; il peut alors réaliser une distillation, un entraînement à la vapeur, une distillation multicomposants une hydro distillation. Toutes ces techniques mettent en œuvre des déplacements d'équilibres liquide-vapeur.

La distillation est le procédé le plus performant en termes de qualité des produits, malgré une consommation énergétique importante (CEM très levée). Aux USA, en 1989, 40 % de la consommation énergétique de l'ensemble des industries chimiques et pétrochimiques est consacré à la distillation. Toutes améliorations technologiques, visant à réduire la consommation énergétique des opérations de distillation, sont donc fortement recommandées.

la distillation est la principale opération unitaire utilisée industriellement pour la séparation et la purification des mélanges de constituants chimiques. les azéotropes et les mélanges à faible volatilité relative qui se rencontrent très souvent dans les déchets effluents industriels ne peuvent pas être séparés par distillation conventionnelle. Depuis plusieurs dizaines d'années de nombreuses études ont contribué à la mise au point de procédés de distillation plus performants et capables de séparer les mélanges complexes évoqués. J'étudie aussi la séparation des azéotropes à température de bulle minimale avec un tiers corps qui forme un azéotrope binaire hétérogène qui n'est pas le plus volatil du système.

Ce polycopié représente un cours destiné aux étudiants préparant un master en génie des procédés. La présentation de ce travail s'articule autour de cinq chapitres :

J'ai tenu à rédiger un chapitre sur les équilibres liquide –vapeur pour que l'étudiant puisse cerner par la suite les connaissances de base et pratiques que doit avoir un chimiste pour mieux comprendre la théorie de la distillation. Les contacteurs gaz liquide a été rédigé, les notions fondamentales tel que solubilité, volatilité, bilans de matière et un grand nombre de graphes et de diagrammes vont aider l'étudiant à mieux représenter les équations démontrées.

Le chapitre II est consacré aux notions théoriques et à l'analyse bibliographique des travaux sur la distillation flash. Dans ce chapitre je présente les principes de la distillation flash, les différents modes de la distillation flashe, Point de bulle, Point de rosée.

INTRODUCTION GENERALE

Le chapitre III on présenté l'étude de la distillation des mélangés binaires par la Méthode de McCabe and Thiele, Hypothèses de Lewis. Droites opératoires des sections rectification et épuisement, droites thermiques de l'alimentation, Détermination du nombre d'étages théoriques localisation optimale de l'alimentation, condenseur partiel- rebouilleur partiel, Cas limites (reflux total, reflux minimum). Efficacité de Murphree.

Le dernier chapitre consacré sur la distillation discontinue, Définition de la Distillation en mode continue et discontinue, la séparation des mélanges problématiques, distillation différentielle et d'équation de Raleigh, procédés de distillation discontinue pour les mélanges complexes.

A la fin de ce cours, l'étudiant devrait être capable de choisir le bon procédé à employer dans le cas d'une séparation des mélangés binaires et les mélangés multicomposants par la distillation.

CHAPITRE I

Rappel Sur Les Equilibres Liquide-Vapeur

Les objectifs de ce chapitre sont de comprendre la construction des diagrammes de phase binaires et de retenir les différents types de diagrammes de phases possibles. A partir de ces connaissances, il devient possible d'expliquer l'intérêt des alliages et les variations de leurs propriétés mécaniques en fonction des variations de composition.

I. 1. Introduction:

Tout corps pur se vaporise à température constant sous une pression donnée, un mélange passe progressivement de l'état liquide à l'état vapeur par augmentation de température à pression constante et la composition des deux phases supposée en équilibre évolue constamment au cours de la transformation.

A toute température T comprise entre température de bulle et température de rosée sous la pression P , correspond un équilibre liquide-vapeur, caractérisé par les quantités, les compositions et l'égalité des températures des deux phases en présence.

La composition de chaque phase à l'équilibre n'est donc fonction que de la pression et de la température. Pour mieux comprendre le phénomène d'équilibre liquide-vapeur on doit étudier le cas de distillation d'un mélange binaire.

I. 2. Définitions :

Un diagramme de phases (ou diagramme d'équilibre) permet de résumer les constitutions d'équilibre d'un système d'alliage. Un diagramme de phases permet de prédire, pour un mélange donné, la constitution des phases en présence, en équilibre les unes avec les autres.

Deux facteurs physiques ont une influence sur la nature et la composition des phases présentes :

I. 2.1. La température qui joue un rôle particulièrement important lors de la coulée et dans les modifications des propriétés mécaniques des alliages dentaires.

I. 2.2. La pression: qui est habituellement négligée car elle n'a d'influence qu'à des niveaux extrêmement élevés.

Deux types de transformations peuvent être retrouvés dans les diagrammes de phases. L'étude des transformations liquide-solide donne les diagrammes de solidification. L'étude des transformations solide-solide permet de prédire les propriétés d'un alliage après traitement thermique.

I.2.3. Une phase :est un domaine du matériau dont les propriétés physiques et chimiques sont uniformes. Cette région ou cet ensemble de régions sont caractérisé par une structure et par un arrangement atomique identique.

I. 2.4. Un composant : est un corps pur. Il peut être simple (exemples : **Ti, Ag, Cu...**) ou être un composé chimique (**H₂O, Al₂O₃, SiO₂...**).

Un composant peut être présent dans différentes phases, par exemple un glaçon dans de l'eau liquide. Deux composants mélangés peuvent ne former qu'une seule phase, comme l'eau est l'alcool. S'ils peuvent se mélanger quel que soit le dosage, on dit qu'ils sont totalement miscibles. S'ils ne peuvent se mélanger, comme l'eau et l'huile, ils forment alors deux phases, distinctes et sont dits non miscibles. Certains métaux ne sont pas miscibles, comme le germanium et l'aluminium, pour lesquels, dès le stade de la fusion, les deux phases. Une phase peut être constituée d'un seul corps pur (toutes les molécules constitutives ont la même formule), ou être un mélange homogène de plusieurs corps (plusieurs molécules différentes) retrouvant totalement séparées.

I. 3. La miscibilité :

I. 3.1. Définition :

La miscibilité désigne usuellement la capacité de divers liquides à se mélanger. Si le mélange obtenu est homogène, les liquides sont qualifiés de miscibles.

Un test de miscibilité peut se réaliser en versant des quantités égales des deux liquides dans une éprouvette (50%/50%). Après agitation et décantation, 3 cas possibles :

- **Cas n°1 :** Si deux phases distinctes sont visibles et ont le même volume, alors les deux liquides sont non miscibles (ou immiscibles).
- **Cas n°2 :** Si deux phases distinctes sont visibles mais de volumes différents, cela indique que les deux liquides sont partiellement miscibles l'un dans l'autre, on peut alors définir une certaine solubilité.
- **Cas n°3 :** si une seule phase homogène est visible, alors les deux liquides sont miscibles, pour ces proportions. S'ils sont miscibles quelles que soient les proportions, on peut dire qu'ils sont "miscibles en toutes proportions"

I. 4. La Volatilité :

La volatilité est la mesure de la capacité d'une substance à se vaporiser. Il s'agit d'un paramètre important pour définir la qualité d'un carburant. La volatilité peut être définie comme le rapport de la fraction gazeuse y sur la fraction liquide x dans une situation d'équilibre.

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):

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

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 :

$$\alpha_{ij} = \frac{k_i}{k_j} \quad (2)$$

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

I. 5. Equilibre liquide-vapeur d'un mélange binaire (ELV) :

Le mélange binaire c'est un mélange composé de deux entités en phase liquide ou en phase gazeuse.

I. 5.1. Étage théorique :

La distillation utilise le concept d'étage théorique qui se définit par le fait que tous **les courants quittant l'étage théorique sont à l'équilibre thermodynamique**: égalité des pressions, égalité des températures, égalité des potentiels chimiques de chaque composé dans toutes les phases (ce qui équivaut au respect de la relation $K_i = y_i / x_i$)

L'étage théorique correspond à une situation idéale pour laquelle:

- les temps de contact entre les phases liquide et vapeur sont suffisamment longs
- il n'y a pas de limitation au transfert de matière

En pratique, le plateau d'une colonne a une certaine efficacité qui caractérise sa capacité de s'approcher au mieux du plateau théorique.

I. 5.2.Équations pour les équilibres Liquide-Vapeur (ELV):

On rappelle ci dessous les principales expressions des équations pour les équilibres liquides vapeur.

I. 5.2.1.Cas d'une solution idéale et d'un mélange de gaz idéaux:

Considérons un système composé de deux entités notées i et j (i le composé le plus volatil).

Soit un mélange binaire ($i + j$) pris à la température Θ et à la pression P .

Notons x_i et x_j les fractions molaires du corps i et du corps J dans la phase liquide.

y_i et y_j les fractions molaires dans la phase vapeur.

$$\text{Avec : } \boxed{x_i + x_j = 1} \quad (3)$$

$$\boxed{y_i + y_j = 1} \quad (4)$$

Notations:

Soit un mélange binaire (i + j) pris à la température T et à la pression P.

Soit x_i le titre molaire en i dans la phase liquide du mélange.

Soit y_i le titre molaire en i dans la phase vapeur du mélange.

Soit P_i la pression de vapeur en i émise par le liquide à la température T.

Soit P_i^{Sat} la pression de vapeur saturante de i à la température du mélange T.

Le coefficient d'activité vaut 1 et on a :

$$\boxed{K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^{Sat}}{P}} \quad (5)$$

On rappelle les deux lois fondamentales applicables dans ces conditions:

Loi de Raoult : elle exprime, pour un mélange idéal, que la pression de vapeur en I émise par le mélange est égale au produit du titre molaire en phase liquide et de la pression de vapeur saturante de i à T:

$$\boxed{P_i = x_i P_i^{Sat}} \quad (6)$$

Loi de Dalton : elle exprime que la pression partielle en i dans la phase vapeur est égale au produit du titre molaire en phase vapeur et de la pression totale, soit:

$$\boxed{P_i = y_i P} \quad (7)$$

I. 5.2.2.Cas d'une solution réelle et d'un mélange de gaz idéaux:

Pour les gaz idéaux, les coefficients de fugacité en phase gazeuse sont égaux à 1 :

$$\boxed{K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^{Sat} e^{\frac{V_i^L(P-P_i^{Sat})}{RT}}}{P}} \quad (8)$$

De plus, pour des pressions basses à modérées, le terme exponentiel, le facteur de **Poynting**, est voisin de 1 et la volatilité s'exprime simplement par:

$$\boxed{K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^{Sat}}{P}} \quad (9)$$

I. 6.la construction graphique des équilibres liquide-vapeur pour un système binaire:

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.

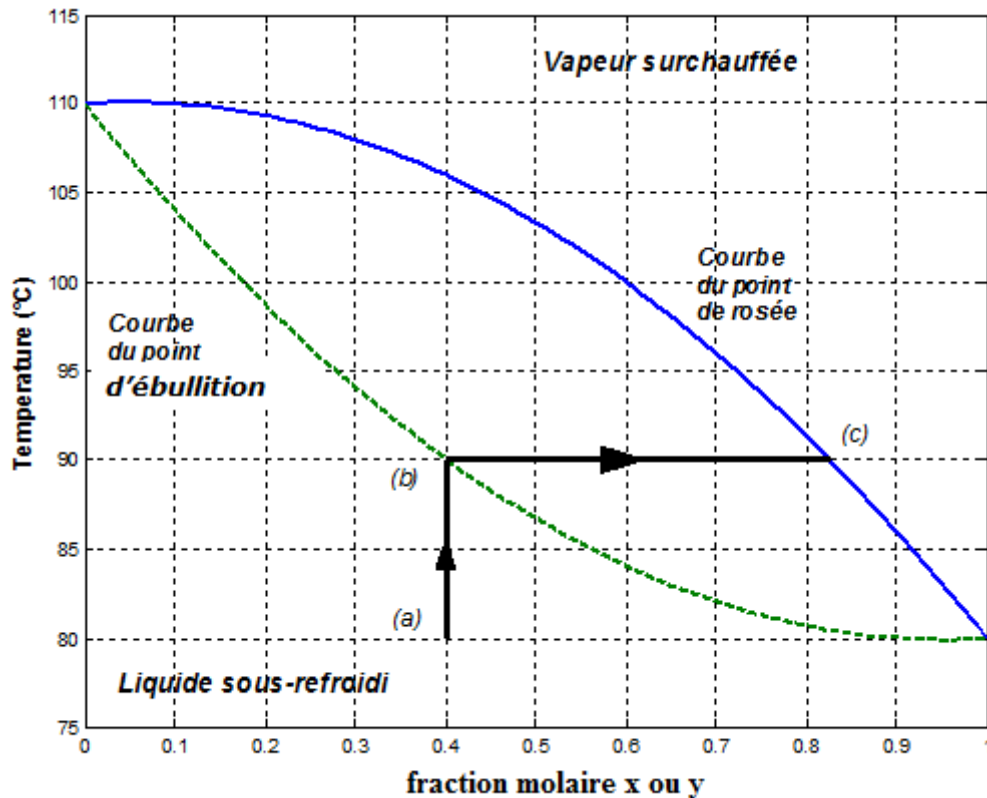


Figure I.1:Diagramme du point d'ébullition

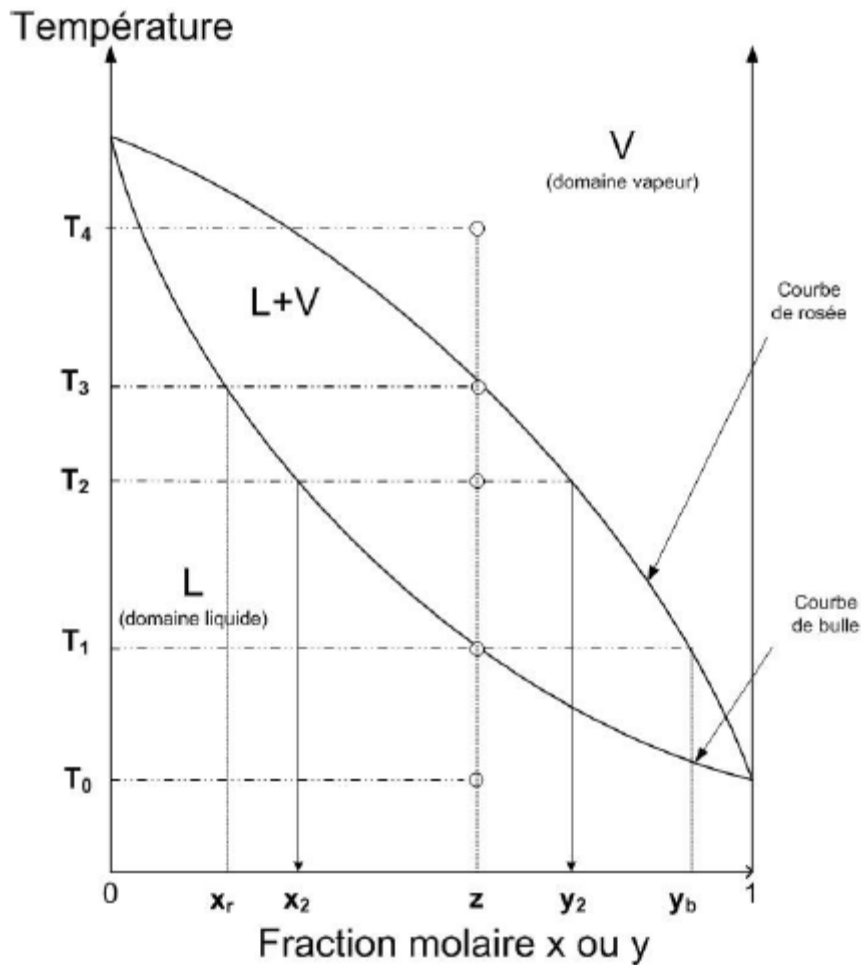


Figure I.2: Diagramme ELV type T vs x(y)

Considérons, sur le diagramme Température-compositions (Figure I.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 I.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 I.2.

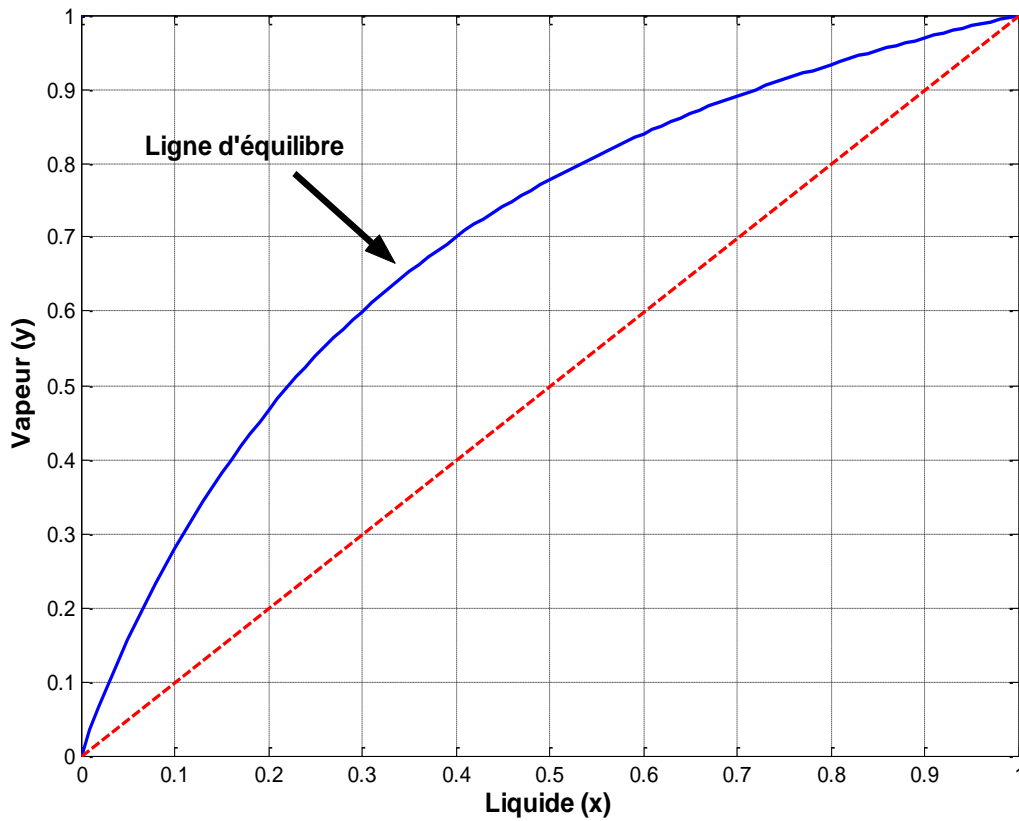


Figure I.3:Diagramme ELV type T vs x(y)

I. 6.1.Règle des bras de leviers inverses :

Soit 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 :

Bilans matière total :

$$F = L + V \tag{10}$$

Bilans matière partiel:

$$zF = xL + yV \tag{11}$$

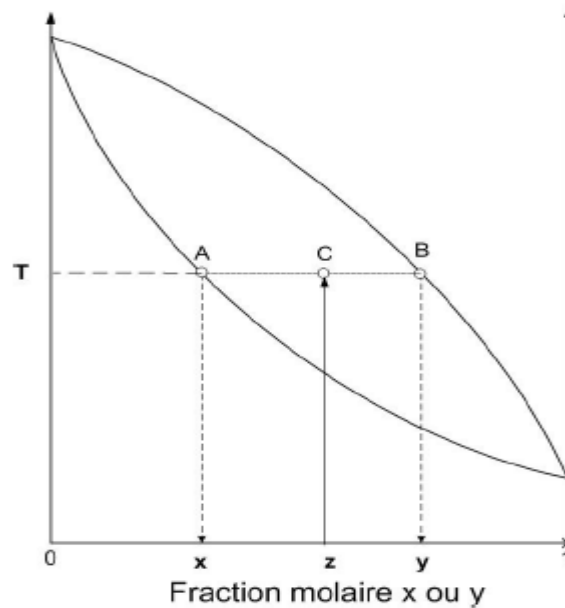


Figure I.4:Diagramme ELV type T vs x(y) (Règle des bras de leviers inverses)

(10) et (11) $zF = x(F - V) + yV$

$$F(z - x) = V(y - x) \quad \rightarrow \quad \boxed{\frac{V}{F} = \frac{(z - x)}{(y - x)} = \frac{AC}{AB}} \quad (12)$$

On a aussi $V = F - L \rightarrow zF = xL + y(F - L) \rightarrow F(z - y) = L(x - y)$

A partir de la Figure I.3

$$\boxed{\frac{L}{F} = \frac{(z - y)}{(x - y)} = \frac{CB}{AB}} \quad (13)$$

Et finalement

$$\boxed{\frac{V}{L} = \frac{AC}{CB}} \quad (14)$$

Les relations (12) (14) sont très utiles pour obtenir directement sur un graphique les proportions des phases à l'équilibre.

I. 6.2. Construction d'un diagramme x vs y à l'aide de la volatilité :

Soit 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 :

$$\alpha = \frac{K_I}{K_J} = \frac{\frac{y_i}{x_i}}{\frac{1-y_i}{1-x_i}} \rightarrow y_i(1-x_i) = \alpha x_i(1-y_i) \rightarrow$$

$$\boxed{y_i = \frac{\alpha x_i}{1 + (\alpha - 1)x_i}} \quad (15)$$

L'équation (15) permet de calculer la volatilité relative sans la valeur de la température et de la composition (y_i, x_i).

I. 6.3. Construction d'un diagramme T vs x-y à l'aide des pressions de saturation:

Considérons un mélange binaire de deux composants I et J 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 I et de J avec la température sont connues.

A partir de la loi de Raoult, on a :

$$P_i = x_i P_i^{SAT} \rightarrow \boxed{P_j = x_j P_j^{SAT}} \quad (16)$$

Avec la loi de Dalton on a :

$$P_i = y_i P \rightarrow \boxed{P_j = y_j P} \quad (17)$$

On a aussi : $P = P_j + P_i \rightarrow 1 = x_j + x_i \rightarrow 1 = y_j + y_i$

$$y_i = \frac{P_j^{SAT} x_j}{P} \rightarrow \boxed{P - P_j^{SAT} = x_i (P_i^{SAT} - P_j^{SAT})} \quad (18)$$

Et on obtient les 2 l'expression :

$$\boxed{x_i = \frac{P - P_j^{SAT}}{P_i^{SAT} - P_j^{SAT}}} \quad (19)$$

$$\boxed{y_i = \frac{x_i P_i^{SAT}}{P}} \quad (20)$$

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

$$\boxed{\text{Log}_{10} p_i^{sat} = A - \frac{B}{C + T}} \quad (21)$$

p_i^{sat} : La pression de saturation de composé i.

T : la température en °C.

A, b, c : les constante d'Antoine.

Après avoir identifié le domaine de températures pertinent pour le binaire I-J, on choisit différentes valeurs de la température dans l'intervalle $[T_i - T_j]$ 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 (20) et (21).

I. 7. Les azéotropes :

Un mélange azéotropique est un mélange qui présente, pour une composition particulière, une phase vapeur ayant la même composition que la phase liquide avec laquelle elle est en équilibre. Cela se traduit par des isobares d'ébullition et de rosée qui se rejoignent en ce point, nommé azéotrope, et une température d'ébullition spécifique caractéristique de l'azéotrope (pour une pression donnée).

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 (ou y) et y vs x pour les azéotropes. à point d'ébullition minimum (figure 2) et à point d'ébullition maximum (figure 3).

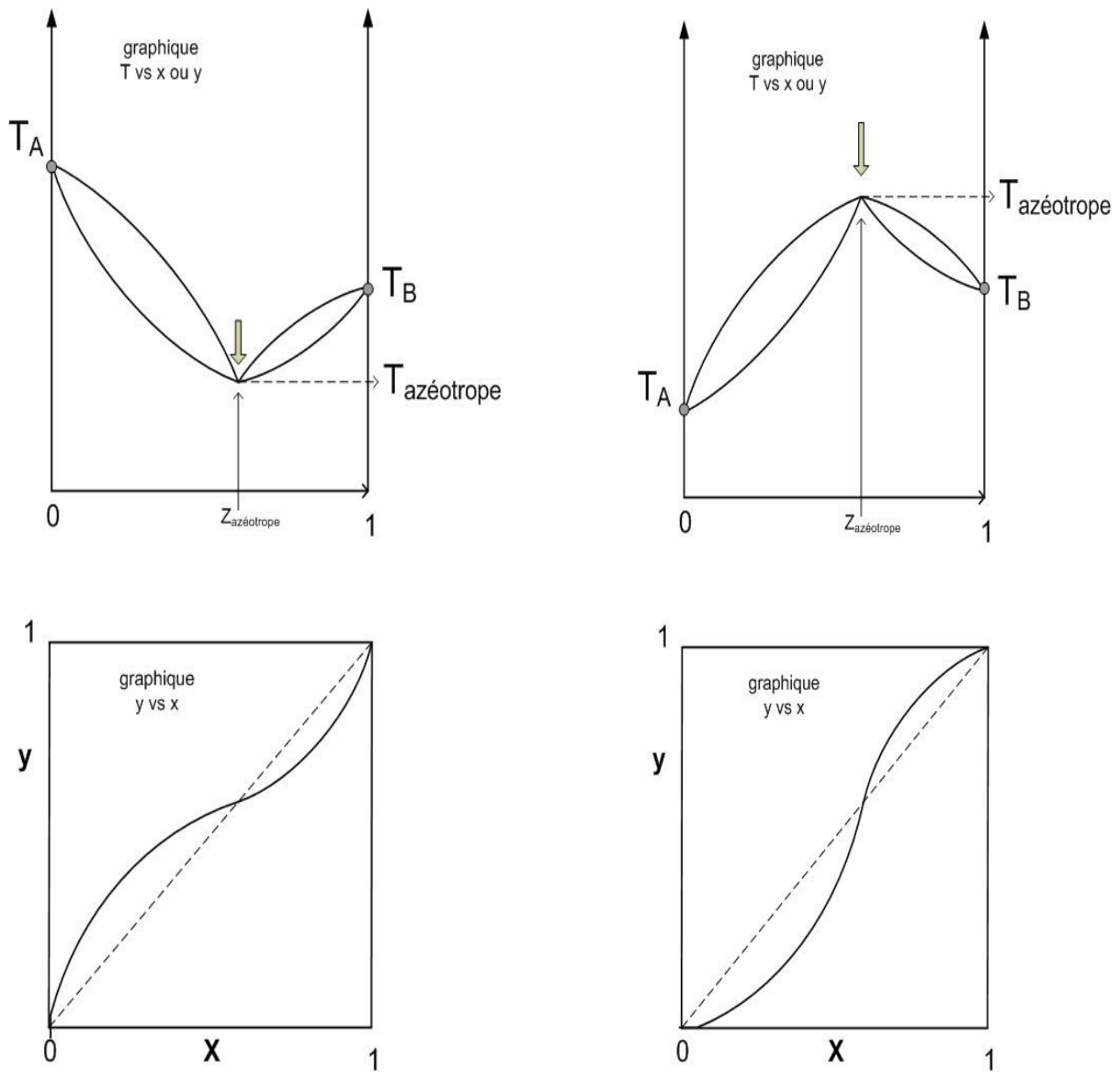


Figure I.5: courbe T vs $x(y)$ et y vs x pour les azéotropes. à point d'ébullition minimum et à point d'ébullition maximum.

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

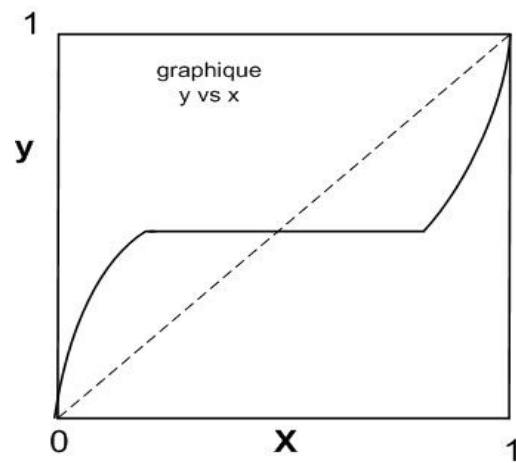
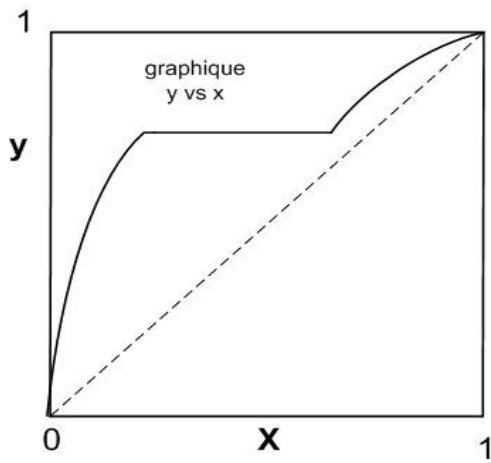
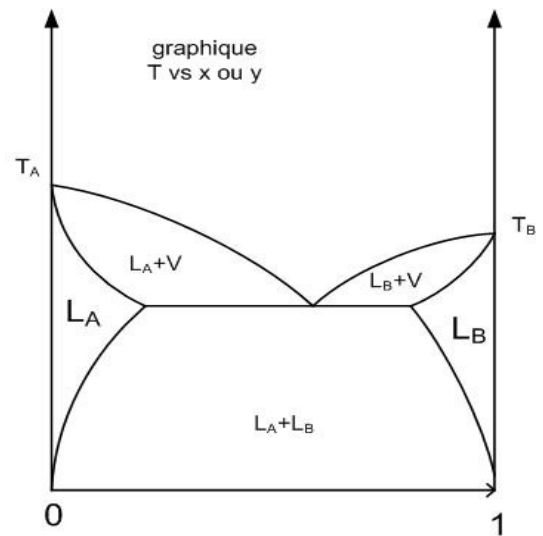
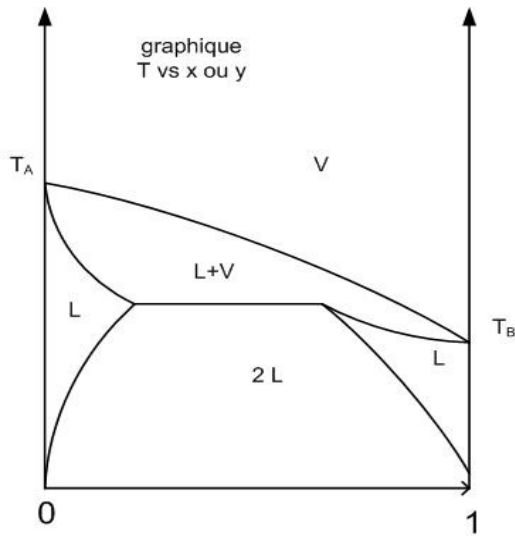


Figure I.6: Système hétérogène non azéotrope azéotrope

Figure I.7 : hétérogène azéotrope

CHAPITRE II

***Distillation Flash, Point
De Bulle, Point De Rosée***

II. 1 Généralités :

La distillation est une opération de transfert de matière ayant pour but de séparer les constituants d'un mélange liquide, homogène ou hétérogène. Elle consiste en l'ébullition d'un mélange liquide suivie de la condensation des vapeurs obtenues, en un liquide « pur » ou en fractions liquides plus ou moins riches en constituants du mélange vaporisé. Elle se base sur la différence de volatilité entre ces constituants. C'est une des opérations de séparation les plus employées dans le domaine de la chimie et de la pétrochimie.

Ce procédé est connu depuis plus de 2000 ans et semble-t-il mis en pratique industriellement depuis au moins 500 ans comme en témoigne la Figure II.1 présentant un appareil de bouilleur de crû servant à produire liqueurs et autres boissons riches en éthanol.

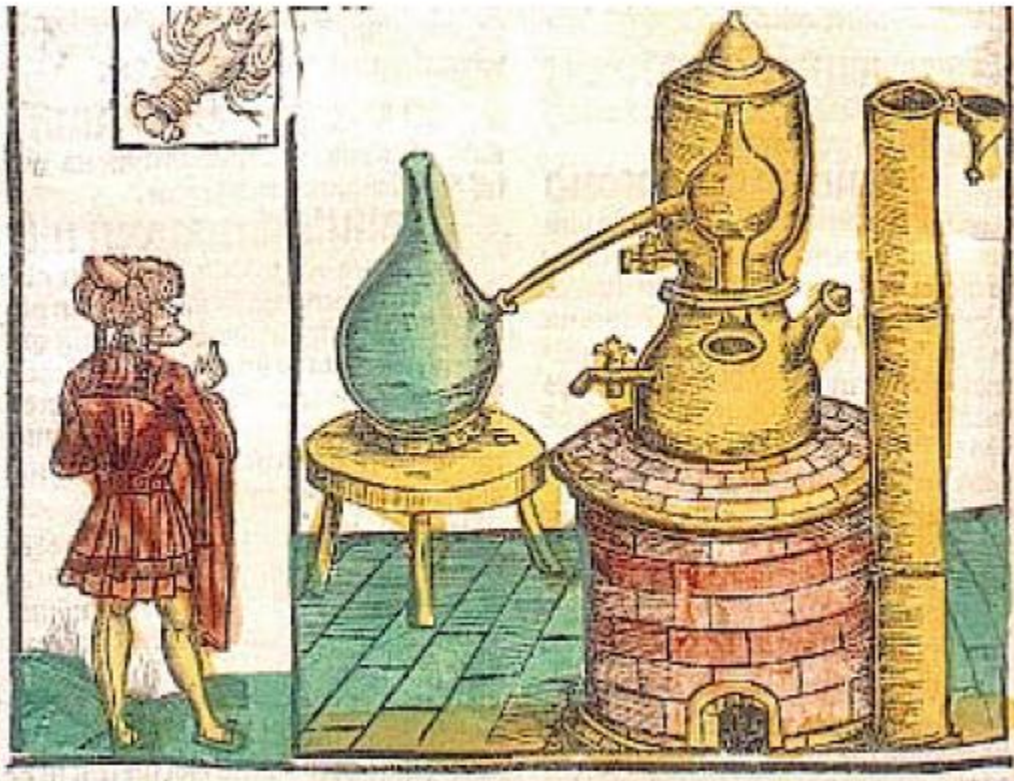


Figure II.1: Liber de Arte Distillandi” le premier livre sur la distillation (1512).

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

II. 2 Distillation simple (Distillation flash):

La distillation flash est l'opération de distillation la plus simple qui consiste à amener le mélange à traiter sous certaines conditions de température et de pression telles que l'on obtienne un équilibre liquide-vapeur. L'appareil utilisé pour faire le flash est équivalent à **un étage théorique**. La vaporisation flash est très utilisée, tout particulièrement comme prétraitement des courants avant de les introduire dans les colonnes à distiller.

II. 3 Principes et montage de la distillation flash :

Le principe de la distillation, comme méthode de séparation, est basé sur la différence de Volatilité des constituants du mélange à purifier. Dans un mélange binaire non azéotropique (eau – méthanol), le constituant le plus volatil aura la température d'ébullition la plus basse (qualifié de 'léger' ; méthanol, $T_{\text{ébu}}=64,3^{\circ}\text{C}$ à 1 atm) et le constituant le moins volatil aura la température d'ébullition la plus haute (qualifié de 'lourd' ; eau, $T_{\text{ébu}}=100,0^{\circ}\text{C}$ à 1 atm).

La séparation des mélanges ne cause pas de problème si la différence de volatilité des ou la constituants volatilité relative α_{ij} est assez élevée ($\alpha_{ij}>1,2$).

L'appareillage de distillation simple se compose des éléments suivants :

- Un bouilleur : c'est un réservoir chargé au départ du mélange à distiller ;
- un dispositif de chauffage du bouilleur
- un condenseur pour condenser les vapeurs émises ; le condensat est ensuite dirigé vers une recette.
- Le condensat constitue intégralement le Les vapeurs émises sont aussitôt séparées du

l'appareil sans retour au bouilleur. Il n'y a en fait qu'un seul contact entre le liquide et la vapeur, à la surface du bouilleur

Le montage se fait en partant du support élévateur puis du ballon de réaction et en déposant successivement la tête de distillation, le réfrigérant, l'allonge puis le récipient.

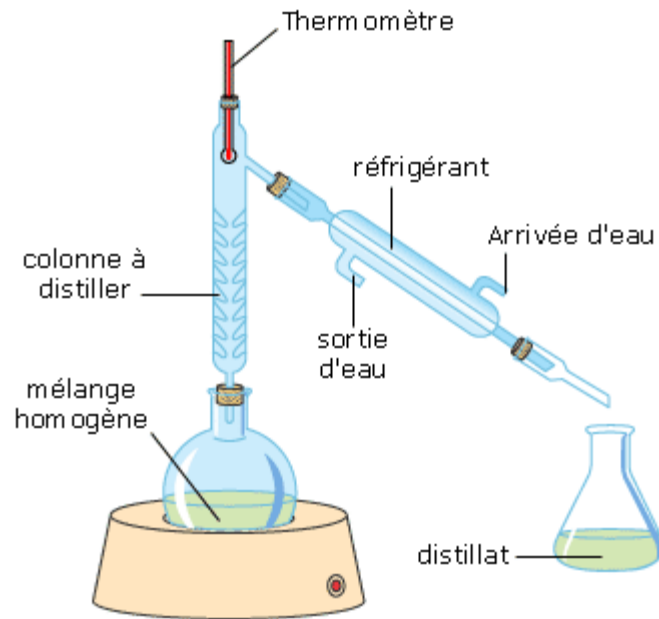


Figure II.2: Montage pour distillation simple

II. 4 les modes de la distillation flash :

On distingue les trois modes de fonctionnement de la distillation flash : le flash isotherme, le flash adiabatique et la condensation partielle.

II. 4.1. Flash isotherme: Le liquide passe dans un échangeur de chaleur où une vaporisation partielle se produit. Le mélange gaz-liquide à l'équilibre est alors séparé dans le réservoir (flash drum). Celui-ci comporte dans le haut un dispositif (dévésiculateur - *demister*) pour retenir les petites gouttes de liquide qui seraient entraînées avec la vapeur. Dans le flash isotherme, on fixe la température.

II. 4.2. Flash adiabatique: Le liquide sous pression est réchauffé dans un échangeur et reste liquide. Avant son entrée dans le réservoir, le liquide passe alors dans une vanne de détente et la baisse de pression résultante va provoquer la vaporisation partielle du mélange. L'énergie nécessaire à la vaporisation est prise à même le courant et il y a donc une baisse de la température du courant.

II. 4.3. Condensation partielle : Le courant vapeur est introduit dans un condenseur partiel et le mélange liquide-vapeur est ensuite séparé dans le réservoir.

II. 5. Points de bulle et de rosée:

Il est important de connaître les conditions de pression et de température sous lesquelles **les phases liquide et vapeur coexistent**. Les conditions limites du domaine d'opération correspondent aux **points de bulle et de rosée** du mélange à traiter.

Pour un corps pur, les points de bulle et de rosée sont confondus.

II. 5.1 point de bulle:

Soit un corps pur d'un mélange liquide est la température à laquelle apparaissent les bulles de vapeur quand on élève progressivement la température de cette phase liquide sous pression bien fixée. Pour l'eau par exemple, nous avons **Teb=100°C** lorsque la pression est égale à 1atm.

Soit un mélange, contenant C constituants, de compositions respectives z_i . Au point de bulle, le mélange est donc un liquide saturé en équilibre avec les premières bulles de vapeur. La composition du liquide est celle du mélange initial. En utilisant la volatilité et la propriété des fractions molaires, on trouve le critère caractérisant les conditions au point de bulle.

On a :

$$x_i = z_i \qquad y_i = k_i z_i \qquad \sum_i^c y_i = 1$$

Et donc :

$$\sum_i^c k_i z_i = 1 \tag{1}$$

1. Dans le cas où la température est connue, on détermine la pression sous laquelle les premières bulles de vapeur vont apparaître. Si les lois de Dalton et Raoult sont applicables, on obtient une relation très simple pour la pression au point de bulle:

$$K_i = \frac{P_i^{Sat}}{P} \qquad \rightarrow \qquad \sum_i^c \frac{P_i^{Sat} z_i}{P} = 1$$

$$\sum_i^c \frac{P_i^{Sat} z_i}{P} = P_{Bulle} \tag{2}$$

Dans le cas général où $k_i = f(P_v, T_v, x_i, y_i)$ il faut trouver de façon itérative la valeur de Pv telle que le critère du point de bulle soit respecté.

2. Dans le cas où la pression est connue, on détermine la température de bulle. La résolution nécessite une procédure itérative.

II. 5.1 point de rosée:

D'une vapeur pure est la température à laquelle apparait la première goutte de liquide lorsqu'on refroidit progressivement cette vapeur sous une pression fixée.

Soit le mélange, contenant C constituants, de compositions respectives z_i . Au point de rosée, le mélange est donc une vapeur saturée en équilibre avec les premières gouttes de liquide. La

composition de la vapeur est celle du mélange initial. Les critères caractérisant les conditions au point de rosée sont :

$$y_i = z_i \quad \rightarrow \quad x_i = \frac{z_i}{k_i} \rightarrow \quad \sum_i^c x_i = 1$$

Et donc :

$$\sum_i^c \frac{z_i}{k_i} = 1 \quad (3)$$

1. Dans le cas où la température est connue, on détermine la pression sous laquelle les premières gouttes de liquide vont apparaître. Si les lois de Dalton et Raoult sont applicables, on obtient une relation très simple pour la pression au point de rosée

$$K_i = \frac{p_i^{Sat}}{P} \quad \rightarrow \quad \sum_i^c \frac{z_i}{\frac{p_i^{Sat}}{P}} = 1$$

On a donc

$$\frac{1}{\sum_i^c \frac{z_i}{p_i^{Sat}}} = P_{Rosée} \quad (4)$$

Dans le cas général où $k_i = f(P, T, x_i, y_i)$ il faut trouver de façon itérative la valeur de P telle que le critère du point de bulle soit respecté.

2. Dans le cas où la pression est connue, on détermine la température de rosée. La résolution nécessite une procédure itérative.

CHAPITRE III

Distillation Des Mélanges Binaires

Méthode De Mac Cabe Et Thiele

L'objectif de ce chapitre est de vous faire découvrir la distillation industrielle et de vous apprendre à effectuer un pré-dimensionnement de colonne par la méthode de McCabe et Thiel et la méthode ponchon savarit.

III. 1.La 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 (figure III.1)..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.

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

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**).

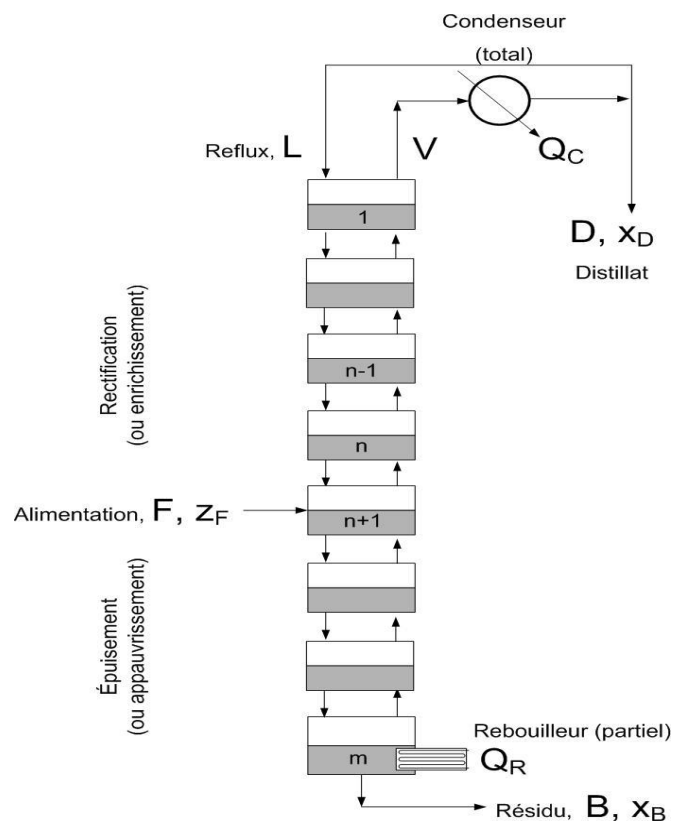


figure III.1: colonne de distillation

Le taux de reflux interne est le rapport du débit liquide retourné en tête, L, sur le débit de vapeur sortant de la colonne :

$$R = \frac{L}{V} \tag{1}$$

Le taux de reflux externe est le rapport du débit liquide retourné en tête L, sur le débit de distillat, D, produit :

$$R = \frac{L}{D} \tag{2}$$

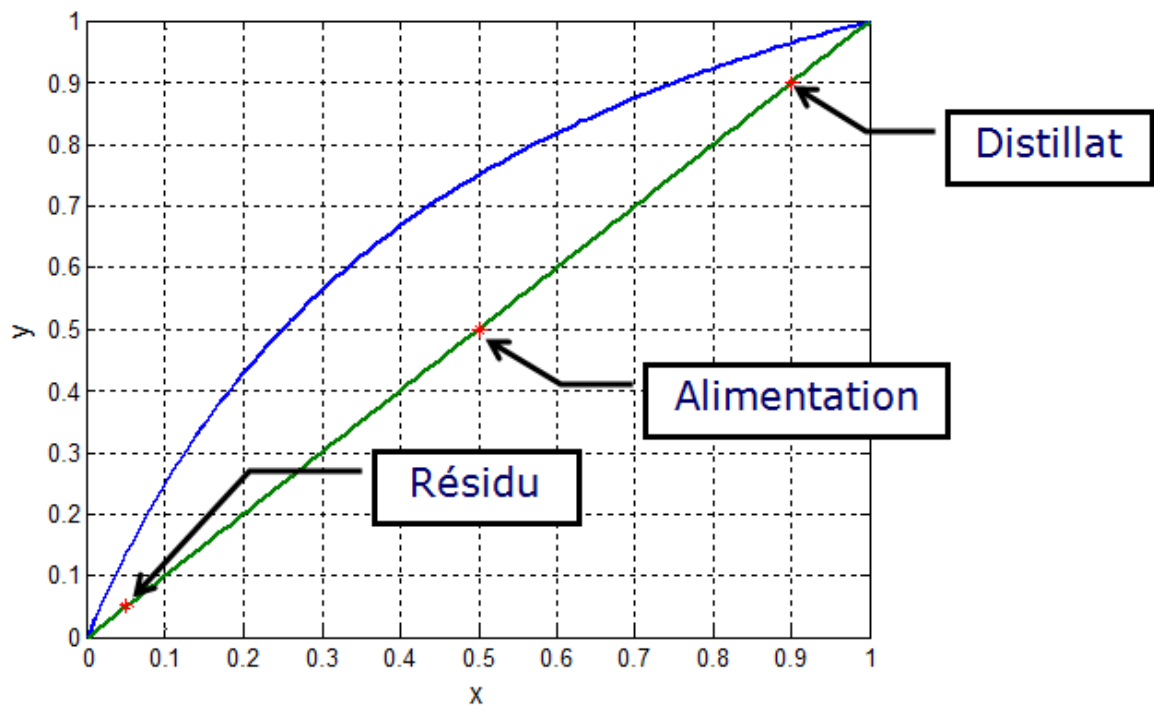


Figure III.2: diagramme T vs x représentée différents zone d'une colonne de distillation

III. 2.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 Simple équation :

$$Ce\ qui\ entre = ce\ qui\ sort \tag{3}$$

III. 2.1.Bilan sur l'unité :

Le bilan sur l'unité, en régime permanent, se résume par les équations suivantes :

Bilan matière total :
$$F = D + B \tag{4}$$

Bilan matière partiel :
$$z_F F = x_D D + x_B B \tag{5}$$

$$z_F F = x_D D + x_B (F - D) \implies F(z_F - x_B) = D(x_D - x_B) \tag{6}$$

$$\frac{D}{F} = \frac{(z_F - x_B)}{(x_D - x_B)} \tag{7}$$

$$\frac{B}{F} = \frac{(z_F - x_D)}{(x_B - x_D)} \tag{8}$$

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: $(x_D D)$ et $(x_B B)$
- on fixe une concentration x_D (ou x_B) et un taux de récupération $D x_D$ (ou $B x_B$).

III. 2.2. Bilan dans la zone de rectification :

Le bilan dans la zone de rectification se résume par les équations suivantes :

On à
$$V_{n+1} = L_n + D \tag{9}$$

et

$$Y_{n+1} V_{n+1} = x_n L_n + x_D D \tag{10}$$

\implies

$$y_{n+1} = x_n \frac{L_n}{V_{n+1}} + x_D \frac{D}{V_{n+1}} \tag{11}$$

L'équation (11) définit la ligne opératoire de la zone de rectification. Dans un diagramme y vs x , on trouvera sur la ligne opératoire les points de coordonnées (x_n, y_{n+1}) qui correspondent à deux courants qui se croisent.

III. 2.3. Bilan dans la zone d'épuisement:

Le bilan sur la zone d'épuisement s'exprime par les équations suivantes :

On à
$$\bar{L}_m = \bar{V}_{m+1} + B \tag{12}$$

$$x_m \bar{L}_m = Y_{m+1} \bar{V}_{m+1} + x_B B \tag{13}$$

$$\Rightarrow Y_{m+1} = x_m \frac{\bar{L}_m}{\bar{V}_{m+1}} - x_B \frac{B}{\bar{V}_{m+1}} \tag{14}$$

L'équation (14) définit la ligne opératoire de la zone de rectification.

III. 3. Principe de la méthode de Mc Cabe et Thiele :

Le principe de la méthode graphique de résolution de Mc Cabe et Thiele(Sur un diagramme y vs x) est le suivant:

- * les courants qui se croisent entre les étages correspondent à des points appartenant aux droites opératoires.
- * les courants qui sortent d'un étage sont à l'équilibre et correspondent donc à un point de la courbe d'équilibre
- * La construction consiste en un tracé en escalier qui passe successivement de la droite opératoire à la courbe d'équilibre.

III. 4. Hypothèses simplificatrices de Lewis pour la méthode de Mc Cabe et Thiele :

Les hypothèses simplificatrices de Lewis sont les suivantes :

- les chaleurs de mélange des deux composés du binaire sont négligeables.
- la colonne est adiabatique.
- les chaleurs molaires de vaporisation de deux composés sont égales.

Ces trois hypothèses impliquent donc que lorsqu'une partie de la vapeur se condense sur un plateau, la chaleur ainsi récupérée n'est pas dissipée vers l'extérieur puisque le système est adiabatique, elle est donc disponible pour entraîner la vaporisation d'une partie du liquide. Comme les chaleurs de mélange sont négligeables et que les chaleurs de vaporisation sont égales, la condensation d'une mole de vapeur conduit à la vaporisation d'une mole du liquide

$$L_n = L_{n-1} = LV_n = V_{n-1} = V = \textit{constante} \quad (15)$$

$$\bar{L}_m = \bar{L}_{m+1} = \bar{LV}_m = \bar{V}_{m+1} = \bar{V} = \textit{constante} \quad (16)$$

les lignes opératoires sont alors simplement des **droites opératoires** dont les équations sont les suivantes:

Rectification

$$y_{n+1} = \left(\frac{L}{V}\right)x_n + \left(\frac{D}{V}\right)x_D \quad (17)$$

Epuisement

$$y_{m+1} = \left(\frac{\bar{L}}{\bar{V}}\right)x_m - \left(\frac{B}{\bar{V}}\right)x_B \quad (18)$$

Sur un diagramme y-x, les courants qui se croisent entre les plateaux sont des points de coordonnées $[x_n, y_{n+1}]$ ou $[x_m, y_{m+1}]$ qui appartiennent aux droites opératoires.

Pour tracer une droite il faut soit connaître deux points, soit connaître un point et la pente. Nous allons chercher un point particulier de chacune des droites opératoires en trouvant l'intersection de ces droites avec la droite $(y = x)$.

III. 4.1.Zone de rectification :

On a

$$y = \frac{L}{V}x + \frac{D}{V}x_D \quad (19)$$

$$y = x = \frac{L}{V}x + \frac{D}{V}x_D \Rightarrow x\left(1 - \frac{L}{V}\right) = \left(\frac{D}{V}x_D\right)$$

$$x\left(\frac{V-L}{V}\right) = x\left(\frac{D}{V}\right) = \frac{D}{V}x_D \quad (20)$$

$$\Rightarrow x = x_D \quad (21)$$

La droite opératoire de la zone de rectification passe donc par le point de coordonnée $[x_D, x_D]$ Et a une pente égale à de pente $\frac{L}{V}$.

III. 4.2.Zone d'épuisement :

On a
$$y = \left(\frac{\bar{L}}{\bar{V}}\right)x - \left(\frac{B}{\bar{V}}\right)x_B \tag{22}$$

$$y = x = \left(\frac{\bar{L}}{\bar{V}}\right)x - \left(\frac{B}{\bar{V}}\right)x_B \Rightarrow x\left(\frac{\bar{V}-\bar{L}}{\bar{V}}\right) = x\left(-\frac{B}{\bar{V}}\right) = -\left(\frac{B}{\bar{V}}\right)x_B$$

$$\Rightarrow \boxed{x = x_R} \tag{23}$$

La droite opératoire de la zone d'épuisement passe donc par le point de coordonnées $[x_B, x_B]$ et a une pente égale à $\frac{\bar{L}}{\bar{V}}$

III. 4.3. Zone d'alimentation :

Il y'a différentes situations possibles Sur le plateau d'alimentation (liquide saturé, mélange gaz-liquide, liquide sous refroidi, vapeur saturé, vapeur surchauffée), les équations(19) et (22) représente les deux droites opératoires de la zone de rectification et la zone d'épuisement respectivement.

On multiplie (19) par V et (22) par \bar{V} et on retranche les deux équations.

$$Vy = Lx + Dx_D$$

$$\Rightarrow \boxed{y(V - \bar{V}) = x(L - \bar{L}) + (Dx_D + Bx_R)} \tag{24}$$

$$\bar{V}y = \bar{L}x - Bx_B$$

On a aussi le bilan matière partiel : $z_F F = x_D D + x_B B$

$$(24) \Rightarrow \boxed{y(V - \bar{V}) = x(L - \bar{L}) + z_F F} \tag{25}$$

$$\boxed{y = x \frac{(L-\bar{L})}{(V-\bar{V})} + z_F \frac{F}{(V-\bar{V})}} \tag{26}$$

On introduit alors le coefficient q comme caractérisant les variations du débit liquide entre les zones de rectification et d'épuisement. Cette variation va être quantifiée par rapport au débit F . On appelle q , la fraction de F qui descend sous forme liquide:

$$\boxed{q = \frac{(\bar{L}-L)}{F}} \tag{27}$$

$$\boxed{(1 - q) = \frac{(V-\bar{V})}{F}} \tag{28}$$

En utilisant (27) et (28), l'équation (26) de la droite d'alimentation s'écrit:

$$y = x \left(\frac{q}{q-1} \right) + \left(\frac{z_F}{1-q} \right) \quad (29)$$

La droite d'alimentation passe donc par le point de coordonnées $[z_F, z_F]$ et sa pente est égale :

$$\left(\frac{q}{q-1} \right)$$

La figure (III.3) représente les différentes pentes possibles de la droite d'alimentation en fonction de l'état de l'alimentation.

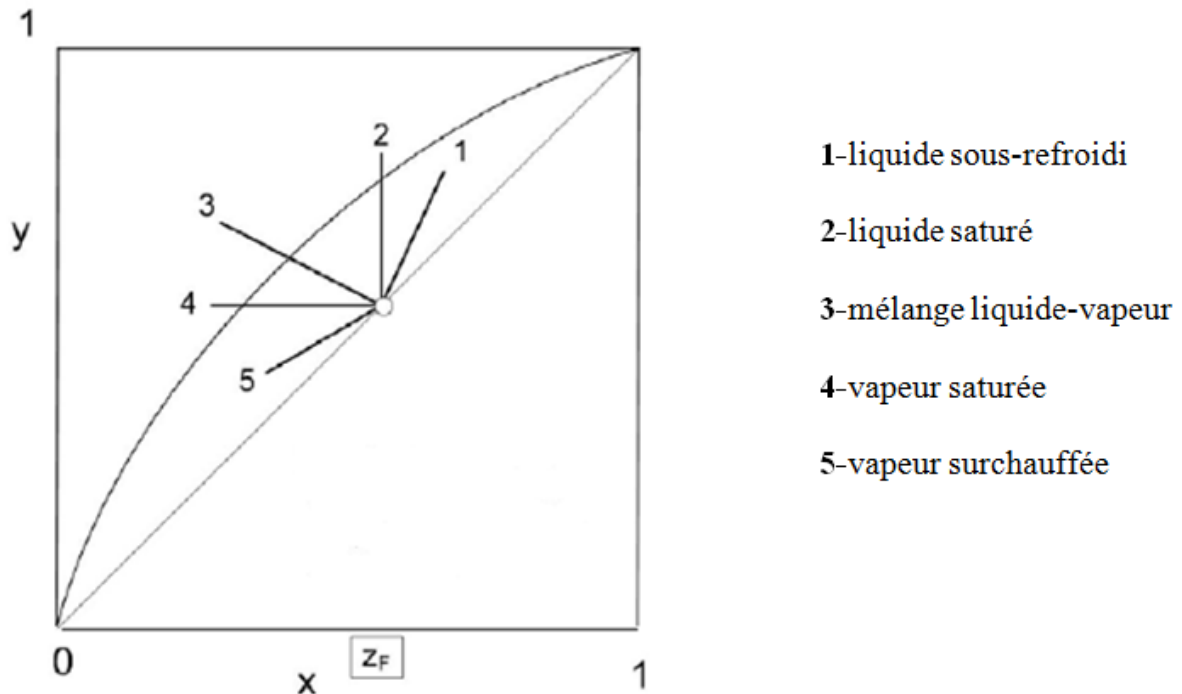


Figure III.3 : les différentes pentes possibles de la droite d'alimentation.

III. 5.la construction graphique de la méthode Mc Cabe et Thiele :

Dans un diagramme y vs x on peut tracer les points suivantes :

1-on place le point $[x_D, x_D]$ et pour la droite opératoire de la zone de rectification on trace la pente $\frac{L}{V}$.

2-on place le point $[x_B, x_B]$ et pour la droite opératoire de la zone de d'épuisement on trace la pente $\frac{\bar{L}}{\bar{V}}$.

3-pour l'alimentation on place le point de coordonnée $[z_F, z_F]$ et on trace la droite de la pente $(\frac{q}{q-1})$.

4-on fait la construction en escalier en partant de x_B ou x_D .

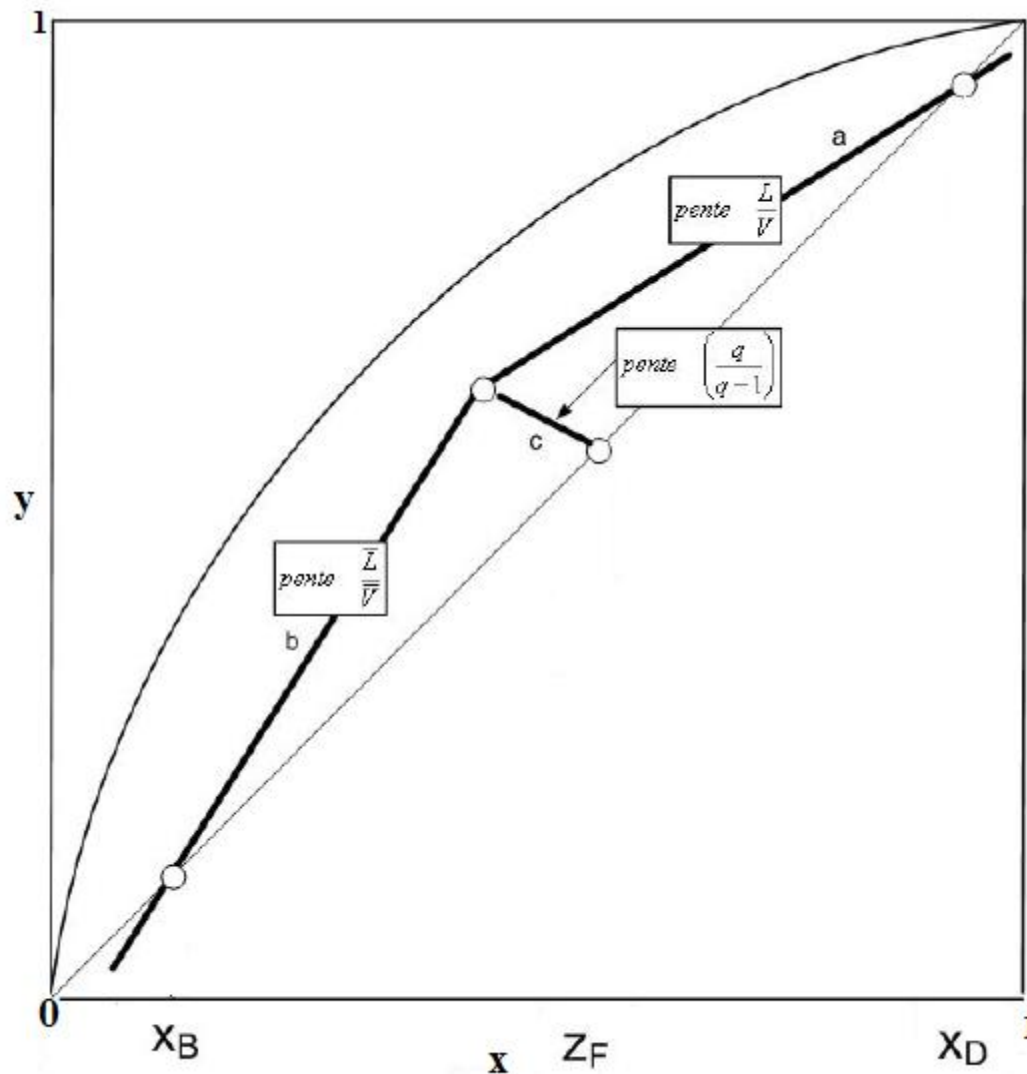


Figure III.4 : la construction graphique de la méthode Mc Cabe et Thiele

III. 6. 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:

$$L = V = \bar{V} = \bar{L} \tag{30}$$

La pente des droites opératoires qui est donc égale à 1, est maximum dans la zone de rectification et minimum dans la zone d'épuisement.

III. 7. Reflux minimum :

L'utiliser de reflux minimum pour faire une séparation correspond au cas où l'on disposerait d'une colonne idéale munie d'un nombre infini de plateaux. Graphiquement, un nombre de plateau infini s'observe lorsque le point intersection des droites opératoires et d'alimentation devient un point de la courbe d'équilibre.

III. 8. Efficacité l'efficacité de Murphree:

Les courants qui en sortent, V_n et L_n , sont à l'équilibre thermodynamique. Dans des conditions réelles, les courants V_n et L_n n'atteignent pas toujours cet équilibre. On caractérise cet écart à l'équilibre en définissant l'efficacité **de Murphree** en phase **vapeur** par:

$$E_{MV} = \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n+1}} \quad (31)$$

y_n^* : La composition d'une vapeur hypothétique qui serait en équilibre avec le liquide L_n .

De même, on définit l'efficacité de **Murphree** en phase **liquide** par:

$$E_{ML} = \frac{x_n - x_{n+1}}{x_n^* - x_{n+1}} \quad (31)$$

x_n^* : La composition d'une vapeur hypothétique qui serait en équilibre avec le liquide V_n .

L'efficacité de Murphree n'est pas une constante et peut changer d'un plateau à l'autre.

CHAPITRE IV

Distillation Des Mélanges Multi Composants

IV. 1. Séparation des mélanges complexes :

Pour les mélanges complexes, résolution des équations de bilans matières, bilans enthalpiques et d'équilibres thermodynamiques de tous les étages. Des logiciels comme **UniSim** ou **Aspen** permettent de résoudre ces problèmes (résolution exacte mais complexe).

Dans le cas de mélanges multi composants, la méthode graphique n'est plus adaptée, il devient nécessaire d'utiliser une approche analytique. L'approche se base sur la connaissance du composant principal léger et le composant lourd, ces composants ont des volatilités voisines. la Solution approximative avec la méthode de Fenske-Underwood-Gilliland(FUG) permettant de faire une conception préliminaire d'une colonne à distiller.

Pour caractériser la séparation, parmi les composés du mélange, on définit des composés clés: la clé légère (LK = light key) est le produit que l'on souhaite récupérer préférentiellement dans le distillat alors que la clé lourde (HK = heavy key) est le composé récupéré préférentiellement dans le résidu. Le choix des clés dépend des produits cibles que l'on veut séparer. C'est ainsi que pour le mélange d'hydrocarbures ci-dessous, on peut envisager par exemple de séparer sélectivement l'isobutane du n-butane ou alors simplement de séparer les butanes du n-pentane.

IV. 2. Nombre d'étage minimal par l'équation de Fenske :

La valeur approchée du nombre minimal de plateaux théorique (a reflux total) peut être obtenu partir de l'équation de Fenske. la volatilité relative est rapportée à la volatilité du composant principal léger sur celle du composant principal lourd.

$$N_{min} = \frac{\log \left[\frac{x_{i,N_{min}+1}}{x_{i,1}} \cdot \frac{x_{j,1}}{x_{j,N_{min}+1}} \right]}{\log \alpha_{ij}} \tag{01}$$

N_{min} : Nombre minimal de plateaux théoriques.

$x_{i,N_{min}+1}$ et $x_{j,N_{min}+1}$: sont les fractions molaires du reflux et égales à celles du distillat pour un reflux total $x_{i,D}$ et $x_{j,D}$

$x_{i,1}$ et $x_{j,1}$: sont les fractions molaires en pied $x_{i,B}$ et $x_{j,B}$

La forme la plus pratique de l'équation de Fenske utilise les débits plutôt que les fractions molaires. Si D et B sont les débits totaux de distillat et de résidu, on appelle d_i et b_j les débits molaires de chaque composé i dans le distillat et b_i et b_j ceux dans le résidu :

$$\left(\frac{x_{i,N_{min}+1}}{x_{j,N_{min}+1}} \right) = \left(\frac{Dx_{i,N_{min}+1}}{Dx_{j,N_{min}+1}} \right) = \left(\frac{d_i}{d_j} \right) \quad (02)$$

$$\left(\frac{x_{i,1}}{x_{j,1}} \right) = \left(\frac{b_i}{b_j} \right) \quad (03)$$

(02) et (03) l'équation de Fenske s'écrit alors :

$$N_{min} = \frac{\log \left(\frac{d_i}{d_j} \cdot \frac{b_j}{b_i} \right)}{\log \alpha_{ij}} \quad (04)$$

IV. 3. Choix de la pression d'opération d'une colonne :

Le choix de la pression d'opération est une étape importante dans la conception d'une colonne à distiller. Le premier critère à considérer est la nature du fluide réfrigérant qui sera utilisé au condenseur. En effet, il faut s'assurer que la vapeur produite en tête de colonne pourra être condensée par ce fluide. Les fluides réfrigérants les plus courants sont l'eau et l'air. Si on suppose une température maximale de 30C^0 de ces fluides et si on utilise un gradient de température de 20C^0 avec la vapeur à condenser, il est donc recommandé de choisir la pression de la colonne telle que la température de bulle du distillat soit d'environ $(20+30)=50\text{C}^0$.

Pour des distillats composés de produits légers dont la température de bulle sous pression atmosphérique est très basse, on aura donc intérêt à augmenter la pression d'opération. La pression au condenseur étant choisie, on peut alors estimer la pression au bouilleur en rajoutant une perte de charge de 0.34 atm dans la colonne.

Dans le bouilleur, il faut aussi calculer la température de bulle du résidu et vérifier que cette température est : -inférieure à la température de décomposition des composés qui seraient instables thermiquement, inférieure à la température critique du distillat (il faut avoir la formation des deux phases liquide et vapeur).

Le tableau suivant représente la fonction de condenseur avec la pression.

Tableau IV.1 :la fonction de condenseur avec la pression.

Type de condenseur	pression de bulle ou de roséedu distillat à 50C ⁰
Total	$P_{\text{bulle}} < 215 \text{ psi } (\approx 15 \text{ atm})$
partiel	$215 < p_{\text{rosée}} < 365 (\approx 25 \text{ atm})$
partiel avec réfrigérant	$P_{\text{rosée}} > 365 (\approx 25 \text{ atm})$

IV. 4. Les avantages et les inconvénients de l'augmentation de la pression :

IV. 4.1. Avantages d'augmentation de la pression :

1-augmente la température de bulle du distillat et permet l'utilisation d'un fluide réfrigérant meilleur marché ou d'une plus faible surface d'échange.

2-en dessous de la pression atmosphérique, l'augmentation de la pression permet de réduire les coûts associés aux équipements nécessaires pour maintenir la basse pression

3-augmente la densité de la vapeur et permet de réduire le diamètre de la colonne et réduit la taille des conduites de gaz et des vannes.

4-pour les gaz liquéfiés augmente les températures d'ébullition et permet l'utilisation de matériaux moins dispendieux que ceux utilisés aux basses températures.

5-au dessous de la pression atmosphérique, réduit les risques d'entrée d'air dans la colonne si produits inflammables.

IV. 4.2. Inconvénients d'augmentation de la pression :

1-abaisse les volatilités relatives et augmente la difficulté de la séparation.

2-augmente la température au bouilleur:- favorise les problèmes d'encrassement, de décomposition ou de polymérisation.

3- nécessite au bouilleur un fluide caloporteur ayant une plus haute température et/ou un échangeur avec une plus grande surface d'échange.

4- au dessus de la pression atmosphérique, augmente les risques de fuite vers l'extérieur (problème de sécurité pour des fluides toxiques ou inflammable).

IV. 5. Reflux minimum :

Pour les binaires le reflux minimum correspondait à l'intersection ou à la tangence d'une droite opératoire avec la courbe d'équilibre. La détermination du reflux minimum pour les mélanges complexes résulte de la résolution d'un ensemble d'équation caractérisant des bilans matières, les relations d'équilibre et l'état thermodynamique de l'alimentation.

Le développement des équations serait long et fastidieux et nous allons simplement donner les relations obtenues par **Underwood** dans le cas où il n'y a pas de composé distribué.

$$\sum_{i=1}^c \frac{\alpha_{ir} z_i}{\alpha_{ir} - \theta} = 1 - q \quad (05)$$

Avec $\alpha_{HK} < \theta < \alpha_{LK}$

α_{HK} : Valeur moyenne de la volatilité relative du composant principal lourd.

α_{LK} : Valeur moyenne de la volatilité relative du composant principal léger.

C : Nombre de composants.

α_{ir} : Volatilité relative moyenne du composant i par rapport au composant principal Lourd.

z_i : Fraction molaire du composant i dans l'alimentation F.

q : Nombre de moles de liquide saturé produit au plateau d'alimentation par mole de l'alimentation

θ : Paramètre qui doit être déterminé par itérations successives.

Le paramètre q, qui caractérise l'état thermodynamique de l'alimentation par rapport à ceux de la vapeur et du liquide et le reflux minimum est donné par la relation suivante :

$$\sum_{i=1}^c \frac{\alpha_{ir} x_{id}}{\alpha_{ir} - \theta} = R_{min} + 1 \quad (06)$$

Avec $R_{min} = \frac{L}{D}$

R_{min} : La valeur du reflux minimum externe.

x_{id} : La fraction molaire du composé i dans le distillat.

IV. 6. Nombre de plateaux théorique par la corrélation de Gilliland :

L'équation suivante utilise pour le choix du reflux réel d'opération:

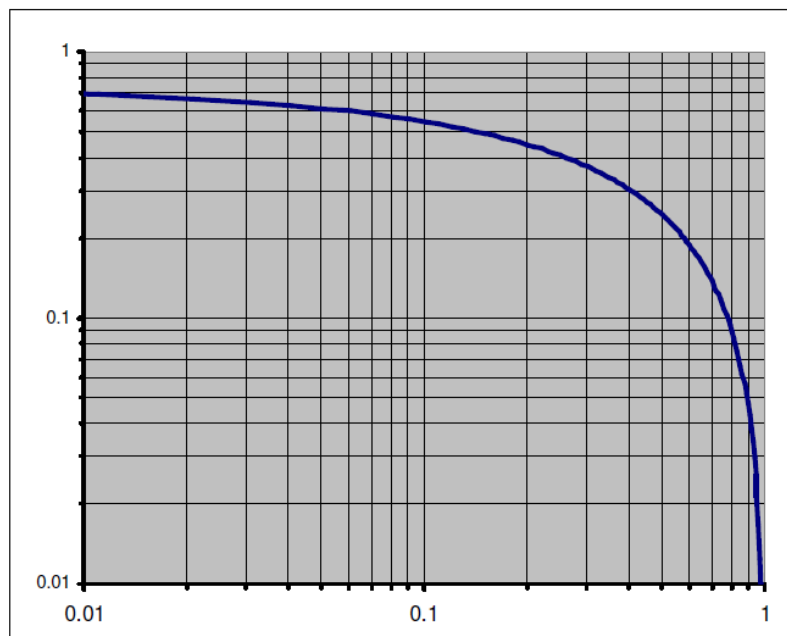
$$\frac{R}{R_{min}} = 1.3 \tag{06}$$

En utilisant l'approche de **Gilliland** pour trouvée le nombre réel de plateau, qui a relié la variation du paramètre x et y , avec :

$$x = \frac{R - R_{min}}{R + 1} \tag{07}$$

$$y = \frac{N - N_{min}}{N + 1} \tag{08}$$

$$Y = \frac{N - N_{min}}{N + 1}$$



$$X = \frac{R - R_{min}}{R + 1}$$

Figure IV.1: Evolution des paramètres selon Gilliland

CHAPITRE V

Distillation Discontinue

V .1 Définition de la Distillation en mode continue et discontinue :

V .1.1 Distillation en mode continue :

La plupart des distillations sont conduites en mode opératoire continu, adapté pour les forts tonnages des industries de la chimie lourde et pétrochimique, et fonctionnent en régime permanent. En distillation continue, un mélange alimente la colonne à un niveau de la colonne que l'on choisit. On soutire un résidu en pied de colonne dont la composition doit être de préférence la plus proche possible du produit le moins volatil. On récupère en tête de colonne, après condensation, un condensat dont une partie constitue le distillat - de composition voisine du produit le moins volatil - l'autre partie constitue le reflux.

V .1.2 Distillation en mode discontinue:

La distillation batch ou « distillation discontinue » est utilisée pour les produits à forte valeur ajoutée dans l'industrie pharmaceutique, agroalimentaire, régénération de solvant et fonctionne en régime transitoire. Un appareil de distillation batch est constitué d'une colonne elle-même formée soit d'un empilement de plateaux de contact, soit d'un cylindre rempli de garnissage ; d'un réservoir contenant le mélange à séparer ; d'un système de chauffe de ce réservoir (échangeur de chaleur avec un fluide caloporteur ou aiguille résistance électrique immergée) ; d'échangeur de chaleur pour refroidir et condenser les vapeurs de tête ; et de plusieurs bacs pour récupérer les coupes soutirées lors du fonctionnement.

Il existe plusieurs situations pour utiliser un mode d'opération discontinue est préférable. C'est le cas pour:

- a-** Un produit contenant de faible quantité d'impuretés plus légères et/ou plus lourdes
- b-** Un produit occasionnel.
- c-** De petites quantités d'alimentation F.
- d-** Un produit de composition variable.

La FigureV.1 présente les éléments L'appareillage de rectification discontinue.

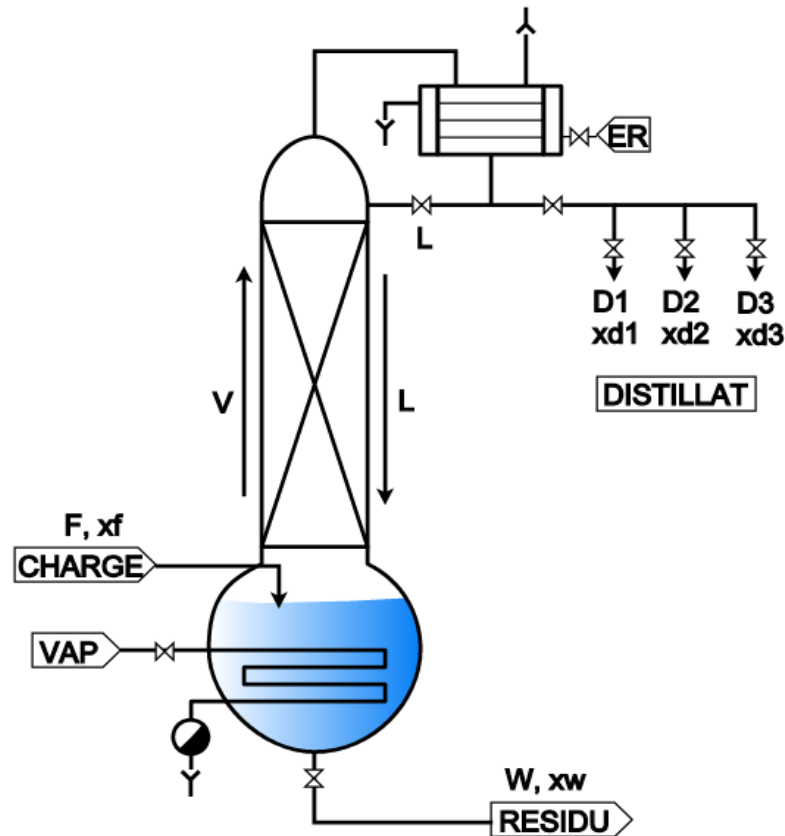


Figure V.1: Rectification discontinue

V .2. Séparation des mélanges problématiques :

La séparation des mélanges idéaux – les mélanges qui obéissent à la loi de Raoult (La loi de Raoult voir chapitre 1) pour toutes compositions - par distillation ne pose pas de problème si la valeur de la volatilité relative est assez élevée ($\alpha_{i,j} > 1,2$) comme on a vu dans le Chapitre 2. Dans ce cas la différence de la température d'ébullition des constituants est suffisante pour réaliser la séparation. La différence entre la courbe de rosée et la courbe de bulle est assez grande pour obtenir des produits purs (Figure V.2). Pourtant, la plupart des mélanges à traiter sont difficiles à séparer en constituants purs ; la difficulté provenant soit d'un coût trop élevé à cause d'une faible valeur de la volatilité relative des constituants, soit à cause de l'impossibilité thermodynamique de réaliser la séparation du fait de la présence d'azéotropes.

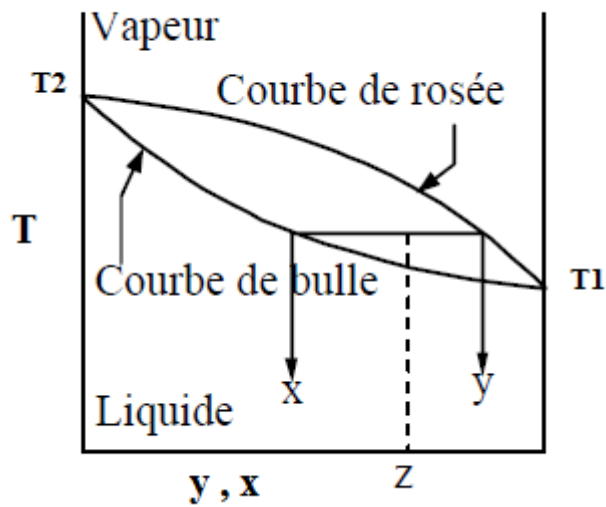


Figure V.2 : Diagramme température-composition d'un mélange idéal.

V .2.1. Mélanges à faible volatilité relative:

Quand les constituants du mélange ont des volatilités relatives faibles ($\alpha_{ij} < 1,2$) ou très faibles ($1,00 < \alpha_{ij} < 1,05$).

1-soit sur la totalité de la plage de composition (mélanges à températures d'ébullition voisines); ex. acétate d'éthyle / trichloro ethylene) ,voire la figure V.3.

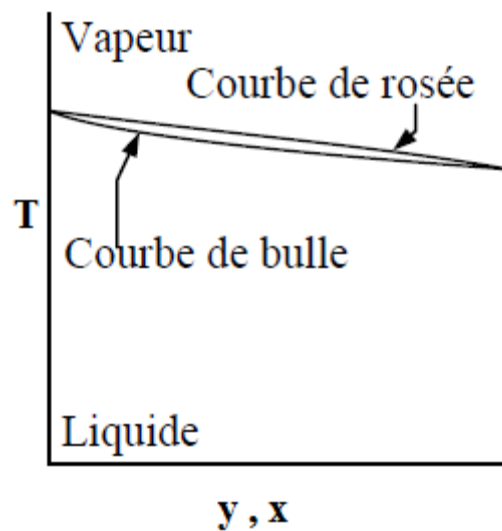


Figure V.3 : Diagramme T vs (y, x) d'un mélange de volatilité relative faible

2- soit sur une partie des compositions (mélange à pincement (Figure V.4).

Comme le mélange binaire (eau / acétone).

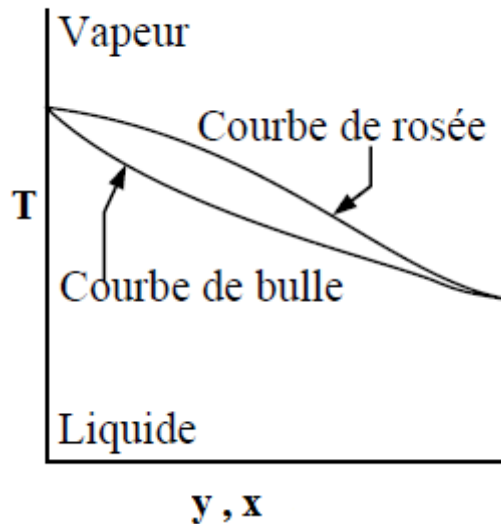


Figure V.4 : Diagramme T vs (y, x) d'un mélange à point d'ébullition proche avec un pincement.

V .2.2. Mélanges non idéaux - azéotrope:

L'azéotropes caractérise le comportement d'un mélange non idéal dans lequel les interactions intermoléculaires provoquent la formation d'un mélange particulier pour lequel les compositions des phases liquide et vapeur sont égales : $x_i=y_i$, donc $a_{i,j}=1$.

V .3. Distillation différentielle et d'équation de Raleigh :

On appelle W le nombre de mole dans le ballon, le bilan total s'écrit :

$$-D = \frac{\partial W}{\partial t} \tag{1}$$

Et le bilan partiel par rapport au composé le plus léger donne:

$$-D x_D = \frac{\partial (x_W W)}{\partial t} = W \frac{\partial (x_W)}{\partial t} + x_W \frac{\partial (W)}{\partial t} \tag{2}$$

$$(1)+(2) \Rightarrow \left(\frac{\partial W}{\partial t}\right) x_D = W \frac{\partial x_W}{\partial t} + x_W \frac{\partial W}{\partial t} \tag{3}$$

$$(3) \Rightarrow \frac{\partial W}{\partial t} (x_D - x_W) = W \frac{\partial x_W}{\partial t} \Rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial W}{\partial t} \right) (x_D - x_W) = W \Rightarrow \frac{\partial W}{W} = \frac{\partial x_W}{(x_D - x_W)} \Rightarrow$$

$$\int_{W_0}^W \frac{\partial W}{W} = \int_{x_{W_0}}^{x_W} \frac{\partial x_W}{(x_D - x_W)} \quad (4)$$

L'équation 4 c'est l'équation de **Raleigh** et relie la quantité W de liquide restant dans le bouilleur aux concentrations du liquide restant et de la vapeur produite.

V .4. Procédés de distillation discontinue pour les mélanges complexes :

Une technique couramment utilisée en distillation continue est de coupler deux colonnes de distillation fonctionnant à des pressions différentes (pressure-swing distillation), de façon à exploiter la variation de la composition des azéotropes avec la pression. Elle est très rare dans la distillation discontinue.

Les méthodes les plus utilisées industriellement pour séparer les mélanges non idéaux en distillation discontinue sont les suivants :

- Distillation en utilisant les sels ioniques
- Distillation réactive
- Distillation azéotropique
 - Azéotropique homogène
 - Azéotropique hétérogène
- Distillation extractive
 - « solvent-enhanced »
 - Homogène extractive
 - Hétérogène extractive
- divers procédés hybrides.

La plupart de ces méthodes reposent sur l'addition de tiers corps, des produits chimiques spécifiquement choisis pour faciliter la séparation.

V .4.1. Distillation réactive :

En distillation réactive, l'agent de séparation réagit préférentiellement et réversiblement avec un des constituants de l'azéotrope. On soutire alors le constituant qui n'a pas réagi, avant de

favoriser la réaction inverse pour récupérer le constituant initial .Notons qu'on utilise aussi le terme de distillation réactive pour qualifier le procédé consistant à réaliser dans une colonne de distillation une réaction équilibrée suivie de la séparation des produits

V .4.2. Distillation en utilisant les sels ioniques :

Dans le procédé de distillation utilisant les sels ioniques, les sels ajoutés au mélange à séparer se dissolvent dans le mélange liquide et altèrent les volatilités relatives suffisamment de telle sorte que la séparation devient possible : disparition de l'azéotrope éventuel et plus généralement, augmentation de la force motrice de la distillation.

V .4.3. Méthodes diverses hybrides :

En plus de ces modes opératoires les chercheurs envisagent la faisabilité de nombreuses nouvelles méthodes hybrides. Dans le cas le plus fréquent des procédés bien connus sont réunis pour exploiter les avantages de chaque opération. La réaction, l'extraction, la décantation, le pressure-swing, la pervaporation, l'adsorption, l'osmose inverse pourraient être mélangée pour augmenter l'efficacité de la séparation. L'osmose inverse est utilisée par exemple pour concentrer l'acide acétique des solutions aqueuses avant l'introduction dans une colonne de rectification, réduisant par ce moyen le volume d'alimentation et la taille des équipements Par la combinaison de la distillation et de l'adsorption la purification d'eau et éthanol peut être réaliser. Le méthode est basé sur l'utilisation des tamis moléculaires de 3Å pour déshydrater l'azéotrope. Pour le même but, la pervaporation est aussi appliquée. La distillation hétérogène discontinue est aussi un procédé hybride si la décantation est exécutée seulement à la fin de la distillation.

V .4.4. Distillation azéotropique :

L'ajout d'un tiers corps, aussi appelé solvant ou entraîneur, au mélange initial est très employé. Le solvant forme un nouvel azéotrope avec au moins un des constituants du mélange initial qui sort après en premier de la colonne comme distillat. Des règles de sélection du tiers corps et le mode opératoire des séquences de distillation discontinue associées ont été publiées dans le cas de la distillation azéotropique homogène et aussi dans le cas de la distillation azéotropique hétérogène.

V .4.5. Distillation extractive :

La dénomination de distillation extractive est réservée au procédé où le tiers corps ajouté dans le système binaire pour augmenter la volatilité relative des constituants préférentiellement ne forme ni azéotrope ni deux phases liquides avec les constituants du mélange initial.

Si le tiers corps est ajouté au mélange au départ, la méthode s'appelle : la distillation discontinue avec effet solvant (solvent-enhanced batch distillation en anglais). Dans ce cas, les règles de sélection du tiers corps ont été publiées dans les articles cités dans le paragraphe précédent. Si le tiers corps, qui ne forme pas de nouvel azéotrope ni ne provoque d'immiscibilité partielle (deux phases liquides) avec les constituants du mélange binaire initial, est alimenté continuellement au mélange pendant la séparation (et peut être avant aussi) le méthode est qualifié de distillation extractive homogène. Si l'ajout du tiers corps provoque une immiscibilité partielle avec l'un des constituants du mélange binaire initial, le mode opératoire est qualifiée de distillation extractive hétérogène. Dans ce cas, le tiers corps peut aussi provoquer l'apparition d'un azéotrope hétérogène avec le constituant binaire impliqué dans l'immiscibilité partielle.

Dans tous les procédés de distillation extractive, le distillat obtenu en tête a une composition voisine d'un constituant pur ou d'un mélange azéotrope de température d'ébullition intermédiaire dans la région de distillation concernée (c'est un point de selle) . C'est une différence notable avec les procédés de distillation non extractive. En rectification non extractive, le distillat a une composition proche d'un constituant pur ou d'un mélange azéotrope de température d'ébullition minimale dans la région de distillation concernée (c'est un noeud instable de la région de distillation). En distillation inverse non extractive, le résidu a une composition proche d'un constituant pur ou d'un mélange azéotrope de température d'ébullition maximale dans la région de distillation concernée (c'est un noeud stable de la région de distillation).

CONCLUSION

K.MANAS

Conclusion

Ce polycopié traitant une opération unitaire très importante rencontrée dans les industries agro-alimentaires et toutes les installations pétrolières devra répondre aux besoins de la formation de niveau master en spécialité génie chimique. C'est donc essentiel de former des étudiants chimistes aux concepts du génie des procédés à la chimie. L'objectif était d'élargir leurs compétences et de répondre à la demande de savoir-faire dans les métiers aussi différents que complémentaires que sont ceux de la recherche, du développement et de la production dans le secteur de la chimie et de toutes ses industries connexes.

Dans ce contexte j'ai largement décrit et utilisé les représentations graphiques des équilibres liquide-vapeur pour des raisons pédagogiques. Elles restent en effet une aide précieuse à la compréhension pour analyser plus en détail, mieux comprendre le procédé et imaginer le mode opératoire optimum pour satisfaire les rendements matière et énergétique, la gestion des produits et réactifs. L'étudiant en génie chimique remarquera qu'il existe des liens avec d'autres disciplines tels que les transferts de matière, le transfert de chaleur et de quantité de mouvement, les réacteurs chimiques, et la thermodynamique des mélanges. Il comprendra également que le dimensionnement des équipements s'appuie sur les bilans de matières et d'énergie.

La maîtrise de la technique de la distillation ainsi que d'autres opérations unitaires est essentielle pour optimiser les conditions technico-économiques de la production et répondre aux exigences de la compétition industrielle (coûts de production, qualité des produits, flexibilité, la valeur de rapport de consommation énergétique RCE, etc.) Le parcours de toutes ces étapes constitue la procédure de traitement des problèmes de fabrication des produits

K. MANASOURI