TECHNOSUP

Les FILIÈRES TECHNOLOGIQUES des ENSEIGNEMENTS SUPÉRIEURS

GÉNIE CHIMIQUE

Les opérations unitaires

Procédés industriels
Cours et exercices corrigés

Daniel MORVAN

ellipses

TECHNOSUP

Les FILIÈRES TECHNOLOGIQUES des ENSEIGNEMENTS SUPÉRIEURS

GÉNIE CHIMIQUE

Les opérations unitaires

Procédés industriels
Cours et exercices corrigés

Daniel MORVAN
Professeur des universités
ENS Chimie Paris

ellipses

Dans la même collection

- Réactions et réacteurs chimiques. Cours et exercices corrigés 288 p. (B) M. GUISNET
- Séparation et analyse des biomolécules. Méthodes physico-chimiques 256 p. (B) J.-P. SINE
- Réactions thermiques en phase gazeuse. Modélisation 288 p. (C) G.-M. CÔME
- Cinétique et catalyse hétérogènes 320 p. (C) B. GILOT, R. GUIRAUD

ISBN 978-2-7298-4384-7

© Ellipses Édition Marketing S.A., 2009
32, rue Bargue 75740 Paris cedex 15

DANGER LE PHOTOCOPILLAGE TUE LE LIVRE

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L.122-5.2° et 3°a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (Art. L.122-4).
Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

www.editions-ellipses.fr

Avant propos

« On fait la science avec des faits, comme on fait une maison avec des pierres : mais une accumulation de faits n'est pas plus une science qu'un tas de pierres n'est une maison »

Henri Poincaré

L'édition d'un livre d'enseignement constitue l'aboutissement d'un travail de réflexion sur la mise en forme d'une connaissance pour lui assurer une trace matérielle de qualité et une certaine pérennité. L'ouvrage, comme toute activité d'enseignement d'ailleurs, doit également se justifier dans son domaine disciplinaire et dans l'environnement scientifique, industriel et économique du moment. Il doit enfin s'adapter à un public plus ou moins élargi et à une génération d'étudiants qui a ses propres modes de travail et d'apprentissage.

C'est ce qui m'a guidé dans la rédaction de cet ouvrage et ce que j'ai été amené à faire pendant près de 20 ans auprès des étudiants de l'ENS de Chimie Paris et du Master de Chimie de l'Université Pierre et Marie Curie. C'est donc uniquement à des chimistes que je me suis adressé. Si mon auditoire est de niveau Master, ce livre peut également répondre aux besoins des formations de niveau licence en spécialité génie des procédés (IUT ou licence de génie chimique).

J'ai donc été confronté à la nécessité de former des étudiants chimistes aux concepts du génie des procédés appliqués à la chimie. Il me fallait répondre à la question : « Quelles sont donc les connaissances de bases théoriques et pratiques que doit maîtriser un chimiste pour mieux comprendre sa 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. Tout en contribuant à l'amélioration des performances du procédé, l'ingénieur chimiste est un homme d'interface qui doit veiller à faire respecter les contraintes de sécurité, d'environnement, de qualité et de compétitivité. Dans la conjoncture énergétique internationale de ces dernières années, la science du génie des procédés qui est au service de la société et de son économie est incontournable pour répondre à ces obligations.

Le contenu a aussi été guidé par l'absolue nécessité de tenir compte de la diversité des parcours des étudiants réunis dans une même promotion. En effet les programmes évoluent sans cesse et les bases scientifiques des étudiants ne sont pas toutes identiques, que ce soit pour les français issus de la classe préparatoire, d'IUT et de licence, ou pour les étrangers recrutés dans des proportions croissantes ces dernières années. Tous ces étudiants ont été mes « cobayes ». Certains ont probablement soufferts sur le polycopié que je mettais à leur disposition, sur les documents que je projetais et commentais en

amphithéâtre, sur les exercices que j'avais choisis pour les travaux dirigés ou pour l'examen, ou encore en travaux pratiques sur les montages expérimentaux instrumentés en mesurant les écarts avec la théorie à l'aide de codes industriels pour simuler l'expérience. J'ai essayé d'être à l'écoute de tous ceux qui venaient me poser des questions après le cours sur une démonstration un peu aride, une transition rapide, une imprécision. Il y a aussi ceux qui m'informaient sur des erreurs de dactylographie, d'indice, d'exposant ou de symbol. Je ne remercierai jamais assez tous ceux qui ont eu cette démarche car au fil des années la fréquence des remarques et des questions a diminué, et le cours s'est clarifié, enrichi et élargi pour aboutir au contenu de cet ouvrage.

Sans alourdir l'exposé, mais pour faire en sorte que ce livre devienne un document de travail personnel et efficace pour tous, j'ai systématiquement mais succinctement rappelé les prérequis indispensables, les conventions et les lois classiques pour que chacun puisse aborder et comprendre les mécanismes mis en jeu dans les techniques de séparation des constituants d'un mélange. En complément, le lecteur trouvera dans le dernier chapitre des études de cas industriels avec leurs corrigés détaillés, figures et tableaux sur près de 100 pages, soit un tiers du volume du livre.

Il est clair que les opérations unitaires abordées sont parfaitement connues et font l'objet d'un traitement informatique de routine dans les bureaux d'étude. Mais avant de manipuler ces logiciels que nous mettons à la disposition des étudiants pour préparer leur projet, il est indispensable qu'ils en comprennent bien les fondements. Dans ce contexte nous avons largement décrit et utilisé les représentations graphiques pour des raisons pédagogiques. Elles restent en effet une aide précieuse à la compréhension pour analyser l'influence d'un paramètre, mieux cerner les contraintes du procédé et imaginer le mode opératoire optimum pour satisfaire les rendements matière et énergétique, la gestion des sous-produits...

Au-delà des techniques décrites, le lecteur comprendra que les transferts de matière sont gouvernés par la thermodynamique des mélanges biphasiques et les conditions opératoires retenues. Il comprendra également que le dimensionnement des équipements s'appuie sur les bilans de matières et d'énergie. Un cours d'opérations unitaires est d'ailleurs aussi une excellente occasion, voire un prétexte pour obliger l'étudiant à poser correctement ses bilans qui conditionnent les résultats de tous les calculs.

Cet ouvrage n'a pas la prétention d'être exhaustif sur les opérations unitaires. Il détaille les opérations les plus utilisées. Contrairement à beaucoup d'ouvrages qui décrivent également dans le détail les transferts de chaleur et de quantité de mouvement, et les réacteurs chimiques, nous nous sommes limités au transfert de matière. Nous avons ainsi pu donner des explications plus complètent, des interprétations et des solutions détaillées sur des études de cas de séparation dans un contexte industriel. Pour permettre à chacun d'accéder à des ouvrages de référence dont certains ont été mes sources d'inspiration, une liste permet au lecteur de disposer des connaissances supplémentaires dans tous les aspects qui entourent les opérations unitaires.

L'ouvrage débute par une introduction sur les procédés et les rappels scientifiques indispensables pour comprendre les mécanismes de transferts de matière mis en jeu dans le cas simple de l'absorption physique. Il se poursuit par une présentation des équilibres liquide-vapeur puis de façon détaillée de la distillation continue et discontinue. Cette opération est complexe puisqu'elle met en œuvre des transferts couplés avec

simultanément l'écoulement des phases liquide et vapeur à contre courant et des échanges de matière et de chaleur. Quelques notions sur le dimensionnement des équipements sont ensuite développées pour comprendre que la technologie retenue doit tenir compte avant tout des contraintes expérimentales et des données thermodynamiques et physico-chimiques. Une fois ces connaissances comprises, il est aisé d'aborder selon la même méthode, l'absorption, l'extraction liquide-liquide, l'extraction solide-liquide puis enfin la cristallisation industrielle. Des exercices sur chaque technique avec les corrigés détaillés permettent de manipuler les concepts sur des exemples industriels.

La liste de ceux que je dois remercier parce qu'ils m'ont formé et permis de me familiariser avec le génie chimique est longue. Je ne citerai que les Professeurs Jean Talbot et Jacques Amouroux car le premier m'a mis le pied à l'étrillé et le second m'a guidé pour me conduire à ce que je sais aujourd'hui.

Je dois remercier également le Professeur Mario Moscosa Santillan de l'Université San Luis Potosi de Mexico qui à l'occasion d'un séjour au laboratoire a accepté une relecture du document final pour faire des suggestions afin d'en améliorer la qualité. Cédric Guyon, Maître de Conférences à l'ENSCP, a mis en forme les schémas du chapitre consacré aux études de cas en y apportant dans les meilleurs délais le soin et les précisions nécessaires. Je leur exprime toute ma reconnaissance.

C'est Fatiha Abdennebi qui a dactylographié tout le texte et mis en forme les figures et les tableaux de ce livre. Pour avoir réussi à déchiffrer mon manuscrit, difficilement lisible parfois, et assuré la mise en page la plus agréable, je lui exprime tous mes remerciements et ma reconnaissance.

Je dédie ce livre à la mémoire de mon père et de ma sœur. Je ne saurai oublier ma maman, mon épouse Annette et nos quatre enfants, Ewen, Alan, Katell et Gwenolé que j'ai souvent délaissés pendant nos vacances en Bretagne et qui sans broncher me laissaient à mes écritures. Je les remercie affectueusement pour leur compréhension et leur patience.

Je souhaite enfin à tous les lecteurs de trouver autant de satisfaction à parcourir ce livre que j'ai eu à le rédiger. Pour les y aider, je peux leur suggérer d'identifier un lieu aussi merveilleux que celui que j'ai choisi pour avancer efficacement cette rédaction durant ces années. C'est confortablement installé au milieu d'un jardin resplendissant sur sa pelouse verdoyante, à l'ombre d'un magnifique magnolia et entouré d'hortensias, de camélias, de roses, bordés de dahlias jaune et rouge flamboyants, à l'abri du vent du large avec le seul bruit des vagues qui s'écrasent sur le rivage que j'ai mis en forme les idées, fait des choix et construit cet ouvrage en essayant finalement d'appliquer le précepte d'Henri Poincaré.

Je pense avoir fait de mon mieux pour préparer ce manuel. J'espère que vous prendrez plaisir à l'utiliser et qu'il vous semblera facile d'apprendre et comprendre ce que vous y cherchez. Si vous pensez que je pouvais mieux faire à certains endroits, n'hésitez pas à m'écrire : garder le contact avec les étudiants et les collègues et connaître les difficultés rencontrées par les lecteurs est le meilleur moyen de s'assurer de la qualité d'un livre.

Daniel Morvan

TABLE DES MATIERES

Nomenclature **IX**

CHAPITRE I : LES OPERATIONS UNITAIRES

1 – Les procédés industriels **1**

2 – Principes mis en jeu dans les opérations de séparation **2**
2.1. Schéma du procédé 2
2.2. Sélectivité de l'opération de séparation 2
2.3. Principales opérations de séparation 3
2.4. Exemple d'un procédé continu : la préparation du formaldéhyde 5

3 – Analyse des mécanismes de transfert **7**
3.1. Introduction 7
3.2. Rappel sur les transferts au sein d'une phase non homogène 7
3.3. Analyse des transferts de matière dans un milieu biphasique 11

4 – Le transfert de matière en milieu biphasique **14**
4.1. L'absorption 14
4.2. Les profils de concentration du soluté à l'interface gaz-liquide : schéma de Nernst 15
4.3. Le transfert de matière gaz-liquide 15
4.4. Rôle de la surface d'échange S 17
4.5. Théorie des deux films : schéma de Lewis et Whitman 18
4.6. Relations entre K_g, K_L, k_g et k_l 19
4.7. Modèle d'absorption en milieu turbulent 21

5 – Conclusion **22**

CHAPITRE II : LES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR

1 – Conventions et principes **24**

2 – Diagrammes d'équilibre de phase (P, T, composition) **24**
2.1. Diagramme isobare : P = cte 24
2.2. Diagramme isotherme : T = cte 26
2.3. Diagramme des titres molaires à P = cte : courbe de partage y = f(x) 27

3 – Equilibre des phases **28**
3.1. Rappel de la notion d'équilibre 28
3.2. Cas d'un mélange binaire idéal 28
3.3. Cas des mélanges binaires non idéaux $E_{AB} \neq E_{AA} \neq E_{BB}$ 32

CHAPITRE III : LA DISTILLATION

1 – Constations expérimentales **37**
1.1. Vaporisation d'un binaire non miscible 37

1.2. Vaporisation d'un binaire complètement miscible à T = cte 39
1.3. Vaporisation d'un binaire complètement miscible à P = cte 40
1.4. Principe de la distillation fractionnée d'un mélange miscible à P = cte 41
1.5. Montage retenu et technologies disponibles 43
1.6. Le fonctionnement d'une colonne à plateaux 44
1.7. Rectification continue – Distillation à reflux fini 46
1.8. Conclusions et objectifs 47

2 – Rectification continue – Méthode graphique de Mac Cabe et Thiele 48
2.1. Le principe 48
2.2. Bilans matière sur la colonne en régime permanent 48
2.3. Hypothèses de Mac Cabe et Thiele – Diagramme enthalpique d'un mélange 50
2.4. Construction de Mac Cabe et Thiele 52
2.5. Droite d'alimentation - Etat thermique de l'alimentation de la colonne 54

3 – Rectification continue – Méthode graphique de Ponchon et Savarit 62
3.1. Le domaine d'utilisation 62
3.2. Représentation des équilibres sur un diagramme enthalpique 63
3.3. Bilans matière et d'énergie : relation entre les phases qui se croisent 63
3.4. Construction de Ponchon et Savarit 70
3.5. La zone d'alimentation de la colonne 72
3.6. Utilisation des données enthalpiques 76

4 – Fonctionnement d'une colonne de rectification 78
4.1. Analyse des échanges de matière sur un plateau réel : PR 78
4.2. Calcul de la hauteur réelle d'une colonne à plateau 80
4.3. Calcul de la hauteur réelle d'une colonne garnie 82
4.4. Rectification à reflux total 83
4.5. Détermination de N_{min} – Equation de Fenske 84
4.6. Rectification à reflux minimum R_{min} 86
4.7. Calcul du reflux minimum R_{min} 88
4.8. Conditions optimales de fonctionnement 90

5 – Distillation discontinue d'un binaire avec rectification 92
5.1. Choix du mode opératoire 92
5.2. Bilan matière 92
5.3. Mode de fonctionnement de la colonne 93
5.4. Détermination du titre du distillat à l'aide des bilans matière 93
5.5. La distillation à reflux élevé constant 95
5.6. La distillation discontinue à reflux constant 96
5.7. La distillation discontinue à reflux variable 98
5.8. Remarques sur le mode opératoire 100

6 – Comparaison des techniques de distillation 101

7 – Distillation des mélanges multicomposants 102
7.1. Analyse des gradients le long de la colonne 102
7.2. Définition des constituants clefs 103
7.3. Choix de la méthode de séparation 104

8 – Régulation de la colonne 105

CHAPITRE IV : L'ABSORPTION

1 – Exemples **106**

2 – Mode opératoire et fonctionnement du procédé **106**
2.1. Objectifs 106
2.2. Les critères de choix du solvant 108
2.3. Influence des paramètres qui permettent de définir les conditions opératoires 108

3 – Détermination du nombre de plateaux théoriques **109**
3.1. Introduction 109
3.2. Courbe d'équilibre 109
3.3. Bilan sur le soluté 109

4 – Trace des plateaux théoriques **110**
4.1. Absorption du pentane par l'huile de paraffine pure 110
4.2. Désorption du pentane dans l'huile de paraffine par la phase gazeuse 111

CHAPITRE V : DIMENSIONNEMENT D'UNE COLONNE

1 – Les contacteurs gaz-liquide **113**

2 – Notion de nombre et hauteur des plateaux théoriques **114**
2.1. Détermination du nombre de plateaux théoriques : NPT 114
2.2. Détermination du nombre de plateaux réels dans les colonnes à plateaux : NPR 114
2.3. Cas des colonnes à garnissage : notion de HEPT 114

3 – Etude d'une colonne à garnissage **115**
3.1. Introduction 115
3.2. Etude du transfert dans une colonne à garnissage : méthode de Chilton et Colburn 115
3.3. Relations entre les coefficients k_l, k_g, K_L et K_G 120

4 – Détermination de la hauteur de garnissage **121**
4.1. Notion d'unité de transfert 121
4.2. Calcul de la hauteur du garnissage 123

5 – Définitions des grandeurs HUT et HEPT **127**

6 – Comparaison des grandeurs NUT et NPT **128**

CHAPITRE VI : EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

1 – Principes – Définitions **130**

2 – Exemples d'extraction liquide-liquide **131**

3 – Représentation des mélanges sur les diagrammes ternaires **131**

3.1. Lecture des diagrammes ternaires 131
3.2. Règle des mélanges : relation barycentrique ou règles des segments inverses 133
3.3. Représentation des ternaires sur des diagrammes rectangulaires 134

4 – Les diagrammes de solubilité partielle **135**
4.1. Systèmes à trois liquides et un, deux ou trois binaires 135
4.2. Système à 2 liquides partiellement solubles et un solide 137

5 – Choix du solvant **138**
5.1. La sélectivité β 139
5.2. Régénération et recyclage du solvant 139
5.3. Densité 139
5.4. Tension interfaciale 139
5.5. Autres propriétés 140

6 – Courbe de distribution et droites de conjugaison (conodales) **140**

7 – Schéma des procédés d'extraction liquide-liquide **141**
7.1. Introduction et conventions 141
7.2. Extraction à étage unique 142
7.3. Extraction à étages multiples et courants croisés 144
7.4. Extraction continue à contre-courant 146
7.5. Extractions à deux alimentations 152

8 – Conclusion **156**

CHAPITRE VII : EXTRACTION SOLIDE-LIQUIDE

1 – Définitions **157**

2 – Exemples d'extraction solide-liquide **158**

3 – Mécanisme d'extraction : étapes du transfert de matière **158**
3.1. Processus élémentaires 158
3.2. Paramètres agissant sur le transfert de matière 158
3.3. Notion d'étage de transfert : bac mélangeur – décanteur 159

4 – Représentation des équilibres dans l'extraction solide-liquide **161**
4.1. Le diagramme triangulaire et le diagramme de distribution 161
4.2. Diagramme ternaire modifié 162

5 – Cas de l'extraction solide-liquide continue **164**
5.1. Extraction à étage unique 164
5.2. Cas de l'extraction liquide-solide continue à contre-courant à étages multiples 166
5.3. Efficacité des étages 170

CHAPITRE VIII : CRISTALLISATION INDUSTRIELLE

1 – Définitions **171**

2 – Exemples d'applications **171**

3 – Courbes de solubilité et mode opératoire **171**
3.1. Courbe de solubilité : courbe d'équilibre L-S 171
3.2. Cristallisation – Courbe de sursaturation 172

4 – Approche phénoménologique **173**
4.1. Processus de nucléation 173
4.2. Processus de croissance 174
4.3. Phénomènes particuliers 177

5 – Conclusion **178**

CHAPITRE IX : EXERCICES AVEC SOLUTIONS DETAILLEES

1 – Fonctionnement d'une colonne de rectification avec 2 alimentations et un soutirage intermédiaire **180**

2 – Séparation de l'oxygène et de l'azote de l'air **191**

3 – Etude de la rentabilité économique d'une distillation continue **203**

4 – Calcul de la hauteur d'une colonne d'absorption à garnissage **223**

5 – Extraction de la nicotine (C) en solution dans l'eau (1) par le kérosène (B) à T = 20°C et P = 10^5 Pa **237**

6 – Purification du zirconium par extraction liquide-liquide avec section de lavage **245**

7 – Extraction solide-liquide en continu à contre courant : extraction de l'huile contenue dans des graines par le benzène **258**

8 – Cristallisation : calcul du profil de refroidissement **264**

INDEX **267**

OUVRAGES RECOMMANDES **269**

NOMENCLATURE

L'auteur n'a pas pu éviter d'utiliser certains symboles plusieurs fois avec des significations différentes. Les unités de chaque symbole sont données en unité SI et ses dérivées.

Unités du système international (m – kg – s)

Grandeurs	*Unités*	*Symboles - Dimensions*
Temps	seconde	[s]
Longueur	mètre	[m]
Masse	kilogramme	[kg]
Force	Newton	[$N \equiv kg.m.s^{-2}$]
Température absolue	Kelvin	[K]
Température	Celcius	[°C]
Pression	Pascal	[$Pa \equiv kg.m^{-1}s^{-2}$]
Energie - Travail	Joule	[$J \equiv N.m \equiv kg.m^2.s^{-2}$]
Puissance – Flux thermique	Watt	[$W \equiv J.s^{-1} \equiv kg.m^2.s^{-3}$]
Quantité de matière	Mole	[mol]
Débit massique – Flux massique		[$kg.s^{-1}$]
Débit molaire – Flux molaire		[$mol.s^{-1}$]
Densité de flux massique		[$kg.s^{-1}.m^{-2}$]
Densité de flux molaire		[$mol.s^{-1}.m^{-2}$]
Chaleur massique		[$J.kg^{-1}.°C^{-1}$]
Chaleur molaire		[$J.mol^{-1}.°C^{-1}$]
Courant électrique	Ampère	[$A \equiv C.s^{-1}$]
Quantité d'électricité	Coulomb	[C]

Lettres romaines

Grandeurs	*Dimensions*
A	
a : activité d'un constituant	[-]
a : surface spécifique de garnissage	[m^{-1}]
A : rapport surface-volume	[m^{-1}]
A : surface	[m^2]
A : espèce chimique	[-]
B	
B : nombre de mole au bouilleur	[mol]
B : espèce chimique	[-]

C

C : concentration molaire	[mol.m^{-3}]
C : concentration massique	[kg.m^{-3}]
C : espèce chimique	[-]
C : nombre de constituant	[-]
C_P : capacité calorifique	[J.kg^{-1}K^{-1}]
C_L : clef légère	[-]
C_V : clef lourde	[-]

D

D : nombre de moles au distillat	[mol]
D : débit molaire au distillat	[mol.s^{-1}]
D. coefficient de diffusion matière	[m^2.s^{-1}]
D : diamètre	[m]
d : diamètre	[m]
d_e : diamètre équivalent	[m]

E

E : grandeur extensive	variable
E : énergie totale	[J]
E : énergie d'interaction binaire	[J]
E_M : efficacité de Murphree	[-]
e : épaisseur	[m]

F

F : débit molaire de l'alimentation	[mol.s^{-1}]
F : force	[N]
f : fugacité	[Pa]
f : fraction vaporisée de l'alimentation	[-]

G

G : débit molaire du gaz	[mol.s^{-1}]
G : nombre de moles de gaz	[mol]
G : phase gazeuse	[-]
G : enthalpie libre molaire	[J.mol^{-1}]
G : vitesse de croissance d'un cristal	[m.s^{-1}]
GPL : gaz de pétrole liquéfié	[-]
g : accélération de la pesanteur	[m.s^{-2}]
g_F : fraction molaire de l'alimentation	[-]

H

H : hauteur	[m]
H_T : hauteur théorique	[m]
H_R : hauteur réelle	[m]
H : enthalpie molaire des vapeurs saturantes	[J.mol^{-1}]
HEPT : hauteur équivalente à un plateau théorique	[m]
HUT : hauteur d'une unité de transfert global	[m]
h : hauteur	[m]
h : enthalpie molaire des liquides bouillants	[J.mol^{-1}]
hut : hauteur d'une unité de transfert du film	[m]

I

I : intensité électrique, débit d'électron	[$A \equiv C.s^{-1}$]

J

J_S : fréquence de nucléation	[$m^{-3}.s^{-1}$]

K

K : coefficient d'échange de matière global	[$m.s^{-1}$]
k : coefficient d'échange de matière local	[$m.s^{-1}$]

L

L : nombre de moles de liquide	[mol]
L : phase liquide	[-]
L : débit molaire du liquide	[$mol.s^{-1}$]
L : taille du cristal	[m]
L_V : chaleur latente de vaporisation	[$J.mol^{-1}$]

M

M : nombre de moles du mélange	[mol]
M : débit molaire du mélange	[$mol.s^{-1}$]
m : masse	[kg]

N

N : nombre total de moles	[mol]
N : densité de flux molaire	[$mol.s^{-1}.m^{-2}$]
N : nombre total de plateaux	[-]
NPT : nombre de plateaux théoriques	[-]
NPR : nombre de plateaux réels	[-]
NUT : nombre d'unité de transfert global	[-]
nut : nombre d'unité de transfert de film	[-]

P

P : puissance	[W]
P : pression	[Pa]
P^{sat} : pression vapeur saturante	[Pa]
P_i : pression partielle du constituant i	[Pa]
P_T : pression totale	[Pa]

Q

Q : énergie – quantité de chaleur	[J]

R

R : taux de reflux	[-]
R : constante des gaz parfaits	[$J.mol^{-1}.K \equiv m^3.Pa.mol^{-1}.K^{-1}$]
R : résistance au transfert de matière	[$s.m^{-3}$]
R : résistance électrique	[Ω]
R : rendement matière	[-]
R : débit molaire du raffinat	[$mol.s^{-1}$]
R' : taux de rebouillage	[-]
Re : nombre de Reynolds	[-]

S

S : solide	[-]
S : section de passage – surface	[m^2]
S : débit molaire du solvant	[$mol.s^{-1}$]
Sc : nombre de Schmidt	[-]
Sh : nombre de Sherwood	[-]
s : section de passage – surface	[m^2]

T

T : température	[K] ou [°C]
t : temps	[s]

V

V : nombre de moles de vapeur	[mol]
V : débit molaire de la vapeur	[$mol.s^{-1}$]
V : phase vapeur	[-]
V : variance	[-]
V : potentiel électrique	[V]
V : volume	[m^3]
v : vitesse	[$m.s^{-1}$]

W

W : débit molaire du résidu	[$mol.s^{-1}$]

X

x : fraction molaire d'un constituant dans le liquide	[-]
x : distance – abscisse	[m]

Y

y : fraction molaire d'un constituant dans le gaz ou la vapeur	[-]
y : distance – ordonnée	[m]

Z

z : hauteur	[m]
z : fraction molaire d'un constituant	[-]

Lettres grecques

Grandeurs	*Dimensions*
α : facteur de séparation	[-]
α : coefficient de volatilité	[-]
α_{AB} : coefficient de volatilité relative	[-]
α : diffusivité thermique	[$m^2.s^{-1}$]
Ω : section de passage	[m^2]
ε : fraction de vide	[-]
Δ : différence	[-]
ϕ : nombre de phases	[-]

ϕ_V : facteur de forme	[-]
ϕ : flux ou débit	variable
ϕ_T : flux ou débit thermique	[W]
ϕ_M : flux ou débit matière	[$kg.s^{-1}$]
γ : conductivité électrique	[$A.m^{-1}.V^{-1}$]
γ : coefficient d'activité	[-]
η : viscosité cinématique	[$W.m^{-1}.K$]
η : efficacité	[-]
λ : conductivité thermique	[$W.m^{-1}.K$]
μ : viscosité dynamique	[$kg.m^{-1}.s^{-1}$]
θ : température	[K] ou [°C]
ρ : masse volumique	[$kg..m^{-3}$]
δ : épaisseur de la couche limite	[m]
τ : temps de séjour	[s]
τ : contrainte de frottement à la paroi	[$kg.m^{-1}.s^{-2}$]

Indices et exposants

A : espèce A
B : espèce B
B : bouilleur
C : condenseur
D : distillat
E : entrant
e : électron
eb : ébullition
F : alimentation
f : final
G : gaz
g : gaz
i : numéro d'un plateau
i : initial
i : interface
L : liquide
LB : liquide bouillant
l : liquide
M : maximal
M : mélange
M : matière
m : numéro du plateau
moy : moyen
min : minimum
n : numéro d'un plateau
Opt : optimal
P : pression constante
R : réel
S : sortant
sat : vapeur saturante
T : température constante
T : total
T : théorique
t : thermique
V : vapeur
vs : vapeur saturante
W : résidu
o : fluide entrant
* : équilibre thermodynamique

CHAPITRE I

LES OPERATIONS UNITAIRES

1 – LES PROCEDES INDUSTRIELS

Dans l'industrie chimique un procédé de fabrication peut être décomposé en une succession d'opérations qui constituent ses étapes clés. On distingue généralement le (ou les) réacteurs qui sont constitués par des enceintes dans lesquelles se déroulent les réactions chimiques, et les opérations de séparations qui sont destinées à séparer et purifier les constituants d'un mélange. La maîtrise de ces opérations unitaires est essentielle pour optimiser les conditions technico-économiques de la production et s'adapter à un nouvel environnement. C'est ainsi qu'il y a quelques années les obligations consistaient à obtenir un débit matière maximum, augmenter la capacité de production en se limitant à quelques produits standards. Cette démarche a évolué et l'objectif maintenant exige de prendre en compte le choix optimal des charges, produire de la valeur ajoutée, rechercher l'efficacité énergétique, respecter l'environnement, identifier les produits les mieux adaptés au marché, ou encore identifier les niches qui permettent de prendre place dans une économie qui est maintenant planétaire.

Le procédé doit donc s'adapter au marché et aux matières premières ce qui nécessite une souplesse technique et une bonne maîtrise des paramètres de fonctionnement.

Chaque opération de séparation fait appel à l'exploitation des propriétés des milieux multiphasiques pour lesquels à température et pression fixées les concentrations des constituants du mélange sont différentes à l'intérieur de chaque phase. La discontinuité de concentration à l'interface entre les deux phases doit être abordée en analysant les processus d'échange liés à l'écoulement, le transfert de chaleur et le transfert de matière. Ces trois mécanismes étant parfois présents simultanément, la séparation des constituants ne peut être optimisée en ignorant l'un des processus mis en jeu.

Au préalable l'étude consiste à analyser la thermodynamique appliquée aux équilibres de phases qui détermine ce qui est possible de réaliser. Il est ensuite également nécessaire d'étudier le transfert de matière et notamment la cinétique de transfert pour vérifier si l'opération retenue est raisonnable. Cette seconde étape permet d'introduire la grandeur temps, qui, pour une production donnée permet de fixer le dimensionnement des unités.

Après cette approche scientifique le schéma de procédé implique à la fois un choix technique (distillation, extraction, absorption, percolation, adsorption, cristallisation…) et un choix technologique (bacs mélangeurs-décanteurs, colonnes à garnissage ou à plateaux, centrifugeuse, nature de la membrane…).

2 – PRINCIPES MIS EN JEU DANS LES OPERATIONS DE SEPARATION

2.1. Schéma du procédé

A partir d'une réaction chimique simple de type A + B ⇆ C réalisée dans le réacteur on peut ensuite envisager plusieurs étapes pour séparer, purifier et recycler les constituants du mélange (figure 1).

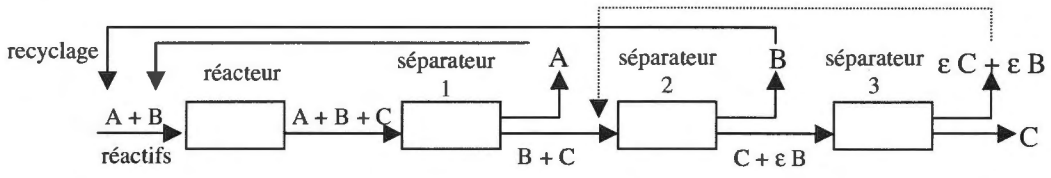


***Figure 1** : Schéma d'un procédé chimique avec séparateur et recyclage.*

Les constituants A et B non convertis peuvent être recyclés en amont du réacteur. L'étape de séparation 3 peut être qualifiée de purification puisqu'il s'agit d'éliminer une faible fraction de B contenue dans le constituant C. L'effluent constitué d'une faible fraction de C et B peut également être recyclé en amont du séparateur 2.

Ainsi les équipements retenus pour effectuer ces séparations ont plusieurs objectifs :

1) Séparer un mélange, purifier un réactif, un intermédiaire chimique ou un produit.

2) Assurer un transfert de matière par la mise en contact des phases non miscibles (S-L/L-G/S-G/L-L).

3) Procéder de façon continue ou discontinue c'est-à-dire dans un système ouvert ou fermé selon la définition de la thermodynamique.

2.2. Sélectivité de l'opération de séparation

Les opérations de séparation consistent généralement à générer la formation d'un milieu multiphasique, si ce n'est pas le cas pour la charge de départ, pour séparer les constituants introduits à l'état monophasique (S, L ou G). La formation d'une nouvelle phase est obtenue soit par l'addition d'un agent solvant ou adsorbant soit par la gestion de l'échange d'énergie avec le système considéré (chauffage, réfrigération, compression, détente). Par exemple à partir d'un mélange A + B monophasique la formation de deux phases permet de séparer les constituants : une des phases étant riche en B, la seconde étant riche en A.

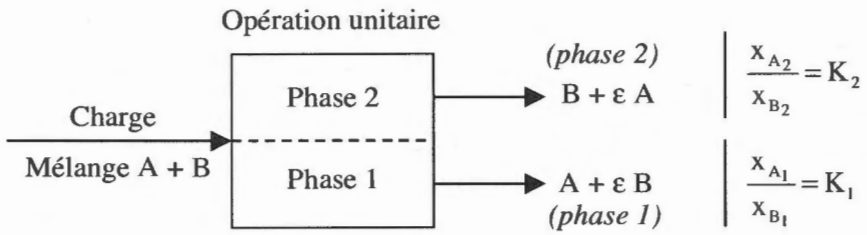


***Figure 2** : Schéma de formation d'un système biphasique à partir d'un mélange monophasique.*

Compte tenu des définitions de $K = \frac{x_A}{x_B}$ le facteur de séparation $\alpha_{AB} = \frac{K_1}{K_2}$ est supérieur à l'unité et d'autant plus élevé que la séparation est sélective.

Pour un mélange donné et les conditions de température et de pression fixées, la mise en contact prolongée conduit à une valeur du facteur de séparation noté α^*_{AB}. Cette valeur limite est atteinte si les deux phases sont fortement mélangées et pour un temps de contact important. Cette situation est celle rencontrée dans le cas de ce que l'on appelle un étage théorique et la valeur de α^* est fournie par la thermodynamique du mélange. Dans les conditions usuelles de fonctionnement on a affaire à un étage réel de sorte que la valeur du facteur de séparation est inférieure à cette valeur limite. Ceci met bien en évidence le rôle de la cinétique de transfert de matière sur la sélectivité réelle de la séparation. Le choix de l'opération de séparation reposera donc sur la thermodynamique du mélange mis en jeu et la cinétique du transfert de matière entre les deux phases en présence.

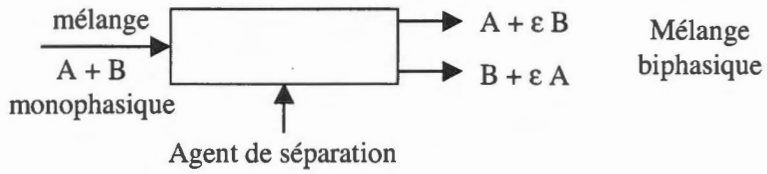
2.3. Principales opérations de séparation

Les opérations de séparation basées sur la sélectivité peuvent être classées selon la nature de l'agent de séparation utilisé (matière ou énergie) et de la nature des phases en présence. Comme nous l'avons vu, cette sélectivité peut être principalement gouvernée par la thermodynamique du mélange à l'équilibre ou par la cinétique de migration des constituants en présence (figure 3).

2.3.1. Sélectivité assurée par la thermodynamique du mélange à l'équilibre

Dans le cas où la séparation est gouvernée par la thermodynamique du mélange à l'équilibre (volatilité, solubilité), le processus de transfert de matière (M) s'effectue en présence du transfert de chaleur (C) ou d'un écoulement (E). L'agent de séparation est l'énergie, le solvant ou l'adsorbant.

Si la distillation est basée sur la différence de volatilité des constituants, les autres opérations unitaires sont basées sur la différence de solubilité des composés dans le milieu en présence ou en l'absence d'un solvant.



Sélectivité	Agent de séparation	Nature des phases	Opération de séparation	Nature des transferts
Thermodynamique du mélange à l'équilibre	Energie	L – V L – S	Distillation Cristallisation	M/C/E M/C
	Solvant liquide	G – L L – L L – S	Absorption-dégazage Extraction L – L Extraction L – S	M/E M/E M/E
	Diluant	L – V ou L - G	Stripping	M/C/E
	Energie + Solvant	L – V	Distillation extractive	M/C/E
	Adsorbant solide	L – S ou G – S	Adsorption-désorption	M/E
Cinétique de migration des constituants	Membrane	G – G L – L L – V	Perméation gazeuse Ultrafiltration/ osmose inverse Pervaporation	M/E M/E M/E

***Figure 3** : Principales opérations de séparation.*

L : liquide G : gaz M : transfert de matière
V : vapeur S : solide C : transfert de chaleur
E : transfert de quantité de mouvement - écoulement

La distillation est l'opération de séparation la plus couramment pratiquée. Elle met en jeu un échange d'énergie sous forme de chaleur et dans des conditions de pression supérieure ou inférieure à la pression atmosphérique. La distillation extractive consiste par addition d'un solvant à former avec l'un des constituants à extraire un composé dont la volatilité permet son élimination du mélange. L'opération de stripping consiste à réintroduire un élément volatil dans la colonne au moyen de la vapeur d'eau généralement lorsque au cours d'un soutirage intermédiaire ce constituant a été extrait avec un constituant plus lourd.

L'introduction d'un solvant permet de séparer des constituants de volatilité voisine mais appartenant à des familles chimiques différentes. Selon la nature des phases mises en présence dans des opérations à contre-courant et en exploitant la différence de densité, on réalise une extraction liquide-liquide ou une absorption. Lorsque le transfert d'un constituant s'effectue du gaz vers le liquide, on est en présence d'une absorption, si le transfert du constituant s'effectue du liquide vers le gaz, on est en présence d'un dégazage ou désorption.

L'écoulement d'une phase liquide ou gazeuse sur un support solide (l'adsorbant) permet de séparer des isomères. Le processus combiné d'adsorption et de désorption est utilisé dans l'analyse chromatographique, et, dans les colonnes de résine d'échange d'ions pour déminéraliser l'eau.

Le refroidissement d'une solution liquide conduit par mécanisme de nucléation et croissance à la cristallisation d'un des constituants de la solution. En général cette opération s'effectue en l'absence d'écoulement.

2.3.2. Sélectivité de la séparation gouvernée par la cinétique

Lorsque la séparation est assurée par une membrane sélective le principe repose sur la différence de vitesse de diffusion des constituants du mélange à travers la membrane. La membrane assure la séparation de la solution riche en constituant A et celle riche en constituant B. Lorsque les deux phases sont gazeuses, l'opération est une perméation gazeuse. Lorsque les deux phases sont liquides, on est en présence d'une ultrafiltration ou d'une osmose inverse. Parfois le processus de transfert à travers la membrane conduit à un changement de phase, c'est ce que l'on appelle une pervaporation.

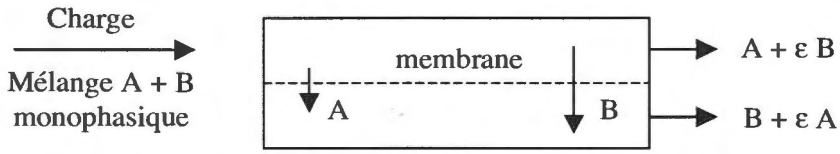


***Figure 3 bis** : Séparation des constituants à travers une membrane.*

2.3.3. Autres opérations de transfert

Lorsqu'un solvant s'adsorbe dans un solide on a affaire à une percolation.

Lorsqu'un liquide est porté à ébullition en présence d'un solide en suspension, on effectue une décoction.

Enfin l'extraction d'un soluté à partir d'une solution est parfois qualifiée d'élution.

2.4. Exemple d'un procédé continu : la préparation du formaldéhyde

Le formaldéhyde est un intermédiaire chimique principalement utilisé dans la préparation des polymères thermodurcissables. Le schéma du procédé est montré sur la figure 4.

A température ambiante, le formaldéhyde est un gaz qui polymérise rapidement, aussi est-il souvent commercialisé sous la forme d'une solution aqueuse dans laquelle le formaldéhyde est présent sous la forme d'hydrates ou d'association de quelques molécules.

Le procédé de production consiste à déshydrogéner le méthanol en présence de catalyseurs de cuivre et d'argent avec de faibles quantités d'air et de vapeur d'eau selon la réaction suivante :

$$\varepsilon\, H_2O + \text{air}\ (N_2 + O_2) + CH_3OH \xrightarrow[\text{catalyseur Cu/Ag}]{600°C} H_2CO + H_2 + N_2 + \varepsilon' H_2O$$

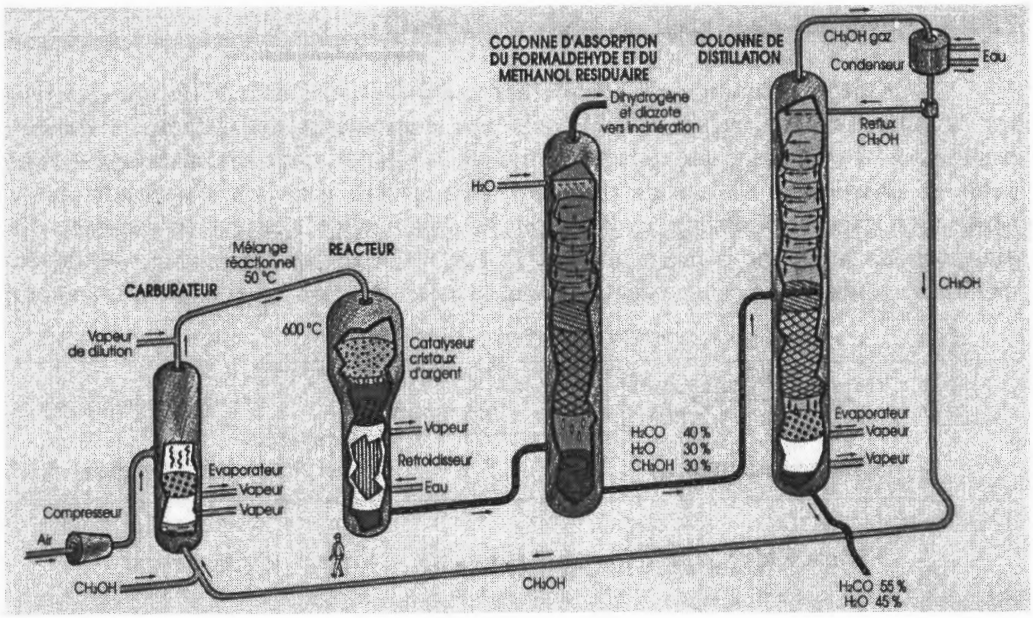


***Figure 4** : Procédé de fabrication du formol.*

Dans le carburateur le méthanol est vaporisé et mélangé à l'air.

Le réacteur à 600°C transforme le mélange méthanol/air/vapeur d'eau sur une très fine couche de cristaux et est suivie d'un refroidissement.

La colonne d'absorption permet la séparation du méthane résiduel par absorption du formaldéhyde par l'eau. L'élimination de l'azote de l'air et de l'hydrogène formé est réalisée sur la partie supérieure de la colonne. On veille à mettre le minimum d'eau pour ne pas diluer la solution d'alcool et de formaldéhyde. En résumé dans la colonne d'absorption la nature des constituants n'est pas modifiée mais la séparation assurée selon les proportions suivantes :

$$CH_3OH + H_2CO + H_2 + N_2 \xrightarrow{+\,H_2O} \begin{cases} \text{Haut (G)} \nearrow H_2 + N_2 \\ \text{Bas (L)} \searrow H_2O + CH_3OH + H_2CO \end{cases}$$

30 % 30 % 40 %

La fraction liquide (L) récupérée en bas de colonne est alors séparée par distillation. Le constituant le plus volatil CH_3OH est récupéré en tête de colonne et recyclé dans le carburateur. Le résidu en bas de colonne est un mélange de formaldéhyde et d'eau (formol) prêt à l'emploi.

3 – ANALYSE DES MECANISMES DE TRANSFERT

3.1. Introduction

La séparation du mélange dans la colonne de distillation de l'exemple précédent repose sur la mise en contact d'une phase gazeuse constituée du méthanol essentiellement et de la phase liquide (eau + formaldéhyde). Le fonctionnement de la colonne doit être réglé de manière à récupérer le maximum de formaldéhyde.

Il s'agit en fait de régler la puissance du chauffage au bouilleur (transfert de chaleur) afin que l'écoulement (la vapeur monte et le liquide descend) ait lieu, de manière à mettre en contact les deux phases pour assurer le transfert de matière. On remarque que le méthanol est transféré dans la phase vapeur et le formol se concentre dans la phase liquide. Ce processus de transfert de matière doit être contrôlé pour respecter la pureté recherchée. Si l'on souhaite augmenter la pureté, il faut augmenter la surface ou le temps de contact ce qui se fait au détriment du critère économique. Il s'agit donc de respecter les contraintes économiques en recherchant le débit de matière optimum du produit à commercialiser.

Pour bien appréhender les processus d'échange de matière il est nécessaire d'analyser les mécanismes mis en jeu au sein d'une phase (S, L, G) et à l'interface d'un système biphasique généralement en mouvement.

3.2. Rappel sur les transferts au sein d'une phase non homogène

Le transfert d'une grandeur extensive E dans une phase est réalisée lorsqu'un gradient de potentiel d'une grandeur intensive apparaît dans ce même milieu. Quelque soit la nature de la grandeur extensive transférée (électrons, chaleur, matière, quantité de mouvement) la loi générale est la suivante :

$$\phi = \frac{dE}{dt} = - K.S.\frac{dV}{dx}$$

avec ϕ : flux ou débit de la grandeur extensive*

E : grandeur extensive

* Nous avons choisi le vocabulaire flux (ϕ) pour exprimer le débit et la densité de flux lorsque celui-ci est ramené à l'unité de surface (ϕ /S). Il faut rappeler que dans les ouvrages anglo-saxon, le débit (ϕ) est exprimé par le mot flow et le mot flux exprime ϕ /S.

t : temps

K : conductivité = f(T) : grandeur tabulée

T : température

S : surface, section de passage

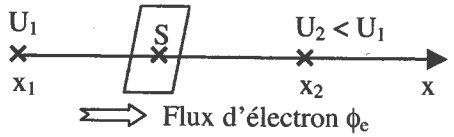
V : grandeur intensive

x : distance

$\frac{dV}{dx}$: gradient de la grandeur intensive

3.2.1. Transfert électrique

$$\phi_e = I = \frac{de}{dt} = -\gamma.S.\frac{dU}{dx}$$



Dans le cas du transfert d'électrons à potentiel constant, on a l'expression de la loi d'Ohm :

avec $R = \frac{x}{\gamma S}$ soit $U = RI$

Le transfert d'électrons a lieu lorsque dans le milieu considéré deux points sont à des potentiels électriques différents $U_1 \neq U_2$. Le transfert s'effectue des hauts potentiels vers le potentiel le plus bas. Les unités SI suivantes sont utilisées :

e : charge électrique Coulomb [C]

$\frac{de}{dt} = I$: débit d'électrons, intensité [A] ≡ [C/s]

U : potentiel électrique [V]

γ : conductivité électrique [A/m.V]

x : longueur [m]

$\frac{\phi_e}{S}$: densité de flux électrique [A/m^2]

S : section de passage [m^2]

R : résistance [Ω] ≡ [V/A]

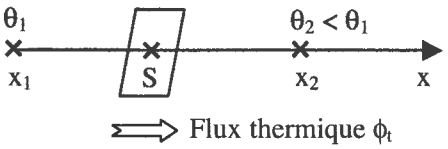
ϕ_e : flux électronique [A]

$\frac{dU}{dx}$: gradient de potentiel [V/m]

3.2.2. Transfert thermique

Dans le cas du transfert de chaleur on dispose de la loi de Fourier

$$\phi_t = \frac{dQ_t}{dt} = -\lambda S \frac{d\theta}{dx}$$



Le transfert de chaleur se produit lorsqu'en deux points du milieu considéré il apparaît une différence de température $\theta_1 \neq \theta_2$. Le transfert de chaleur s'effectue des hautes températures vers les basses températures. Les unités SI suivantes sont utilisées :

Q_t : quantité de chaleur [J]

$\phi_t = \frac{dQ_t}{dt}$: débit de chaleur [W]

θ : température [°C]

λ : conductivité thermique [W/m.°C]

x : longueur [m]

$\frac{\phi_t}{S}$: densité de flux thermique [W/m^2]

S : section de passage [m^2]

$\alpha = \frac{\lambda}{\rho.Cp}$: diffusivité thermique [m^2/s]

$\frac{dT}{dx}$: gradient de température [°C/m]

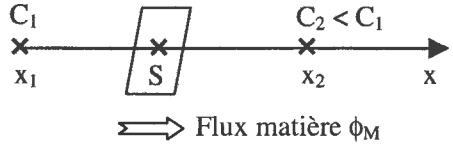
ρ : masse volumique [kg/m^3]

Cp : capacité calorifique massique [J/kg°C]

3.2.3. Transfert de matière

Le transfert de matière est gouverné par la loi de Fick :

$$\phi_M = \frac{dQ_M}{dt} = -D.S.\frac{dC}{dx}$$



Le transfert d'un constituant dans un milieu se produit lorsqu'en deux points de la solution il apparaît des concentrations différentes $C_1 \neq C_2$. Le transfert s'effectue des fortes concentrations vers les faibles concentrations. Les unités SI suivantes doivent être utilisées :

Q_M : quantité de matière [kg] ou [mole]

D : coefficient de diffusion [m^2/s]

C : concentration [kg/m^3] ou [mole/m^3]

t : temps [s]

x : distance [m]

S : section de passage [m^2]

$\frac{dC}{dx}$: gradient de concentration [kg/m^4] ou [mole/m^4]

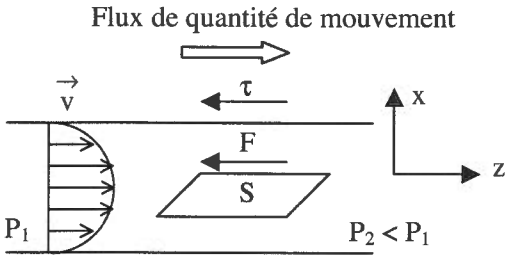
ϕ_M : flux ou débit de matière [kg/s] ou [mole/s]

3.2.4. Transfert de quantité de mouvement

Le transfert de quantité de mouvement se produit au cours de l'écoulement d'un fluide. La loi de l'écoulement est donnée par la loi de Newton :

$$\frac{d[m.v]}{dt} = -\mu.S.\frac{dv}{dx} = F$$

avec $\frac{F}{S} = \tau = -\mu \frac{dv}{dx}$



L'écoulement du fluide se produit lorsqu'un gradient de vitesse apparaît entre deux points d'un circuit $v_1 \neq v_2$. Le transfert se fait des zones de forte vitesse aux zones de faible vitesse.

Pour le cas considéré ou le fluide est entre deux plans horizontaux, l'écoulement se produit dans le sens des vitesses décroissantes. Sur les parois la vitesse du fluide est nulle. Sur l'axe de l'écoulement la vitesse est maximale. Le plan de fluide de surface S exerce sur les plans de fluides voisins une force de frottement F. Le rapport de cette force sur la surface est proportionnelle au gradient de vitesse du fluide. Le coefficient de proportionnalité est la viscosité dynamique qui traduit l'importance des interactions intermoléculaires dans le milieu considéré. Les unités SI suivantes doivent être utilisées :

m.v : quantité de mouvement d'un élément de fluide [kg.m/s]

v : vitesse de l'élément de fluide [m/s]

m : masse de l'élément de fluide [kg]

x : distance par rapport à l'axe d'écoulement [m]

S : surface unitaire [m^2]

$\frac{d[m.v]}{dt}$: débit de quantité de mouvement [$kg.m/s^2$]

F : force de frottement [N]

$\frac{F}{S} = \tau$ contrainte ou densité de quantité de mouvement ou flux [Pa] ≡ [N/m^2]

$\frac{dv}{dx}$: gradient de vitesse [s^{-1}]

μ : viscosité dynamique Poiseuille [PI] ≡ [kg/m.s] ≡ [Pa.s]

$\eta = \frac{\mu}{\rho}$: viscosité cinématique [m^2/s]

ρ : masse volumique [kg/m^3]

3.2.5. Conclusion sur les transferts dans une phase non homogène

On peut tout d'abord remarquer que les grandeurs α, η et D ont la même dimension [m^2/s], elles sont donc des grandeurs de similitude entre les différents processus de transfert.

Les conductivités mises en jeu dans les transferts (γ, λ, μ, D) sont des grandeurs tabulées qui varient avec la température.

Compte tenu des expressions sur les transferts, l'augmentation du transfert des grandeurs extensives (électrons, chaleur, matière et quantité de mouvement) peut être obtenue lorsque la surface (S) et/ou le gradient de la grandeur intensive $\left(\frac{dV}{dx}\right)$ augmentent. On peut également agir sur les conductivités (γ, λ, μ, D) qui augmentent généralement avec la température.

3.3. Analyse des transferts de matière dans un milieu biphasique

3.3.1. Introduction

Une opération de séparation est basée sur la présence simultanée de deux phases non miscibles. Il est nécessaire d'analyser ce qui se passe au voisinage de l'interface de manière à déterminer les paramètres qui vont favoriser le transfert de matière d'un constituant préférentiellement dans une des phases. Lorsque l'agent de séparation des phases n'est pas une membrane la sélectivité de l'opération repose sur les propriétés thermodynamiques du mélange. A l'équilibre thermodynamique la répartition des constituants du mélange à séparer est différente dans chaque phase. Cette répartition est liée aux propriétés physicochimiques des constituants du mélange. Elle peut être modifiée en agissant sur la température, la pression et l'affinité des constituants en introduisant dans le système un agent chimique (solvant ou adsorbant).

Dans les conditions de composition chimique, de température et de pression données, la répartition des constituants peut être déterminée lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint c'est-à-dire après mise en contact des deux phases par agitation pendant un temps tel que les concentrations de chaque élément du mélange restent alors constantes et généralement différentes dans les deux phases. Cet équilibre thermodynamique s'exprime par l'égalité des potentiels chimiques ou des fugacités de chaque constituant dans chaque phase.

3.3.2. Courbe d'équilibre des concentrations de chaque phase

En prenant comme référence un des constituants du mélange on peut mesurer sa concentration dans chaque phase. Pour un système biphasique on peut faire varier la teneur globale de ce constituant de référence dans le mélange et établir ainsi la courbe d'équilibre qui permet de connaître pour une concentration donnée dans une des phase C_1, ce que sera la concentration de ce même constituant dans l'autre phase C_2 (figure 5). La concentration de ce constituant peut être exprimée en kg/m^3 ou en mol/m^3 qui sont des

grandeurs intensives c'est-à-dire indépendantes de la quantité de matière considérée. Il est souvent préférable d'utiliser d'autres grandeurs intensives telles que les fractions massiques ou les fractions molaires qui sont indépendantes de la taille du système considéré puisque sans dimension. A l'aide des volumes molaires et des masses molaires des constituants purs il est possible de passer des grandeurs extensives [kg ou mol] aux grandeurs intensives et vice-versa.

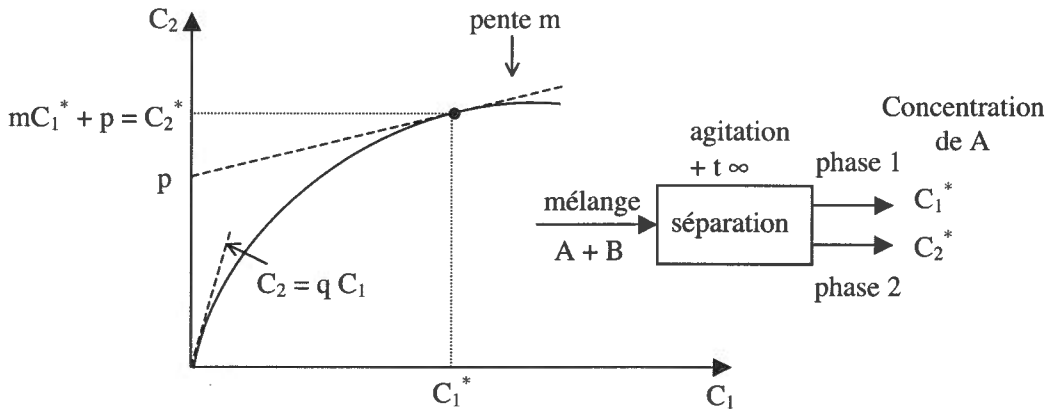


***Figure 5** : Méthode expérimentale de construction d'une courbe d'équilibre.*

Pour les faibles concentrations la courbe peut être assimilée à une droite et l'équilibre thermodynamique est caractérisé par un coefficient de partage q qui est la pente de la droite c'est-à-dire le rapport $C_2/C_1 = q$.

Pour des concentrations plus élevées on ne peut plus assimiler les variations de concentration à une droite. La tangente à la courbe au point d'abscisse C_1^* de pente m permet de connaître la concentration C_2^* en équilibre avec C_1^* à l'aide de l'expression $C_2^* = m\,C_1^* + p$.

3.3.3. Etude du transfert de matière à travers une interface

Pour toute situation où le point représentatif de la concentration dans chaque phase ne se situe pas sur la courbe d'équilibre thermodynamique du mélange on assistera à un transfert de matière à travers l'interface délimitant les deux phases (figure 6).

Dans le cas du point E le transfert de matière s'effectuera dans le sens d'une décroissance de la concentration de l'élément dans la phase 2 et d'une augmentation de sa concentration dans la phase 1. Le processus est inversé dans le cas du point G : augmentation de la concentration de la phase 2 et diminution de sa concentration dans la phase 1. Tout ceci signifie que l'énergie libre minimum du mélange se situe donc sur la courbe d'équilibre et que le système, si on lui donne le temps, a une tendance à rééquilibrer les concentrations pour respecter l'équilibre thermodynamique.

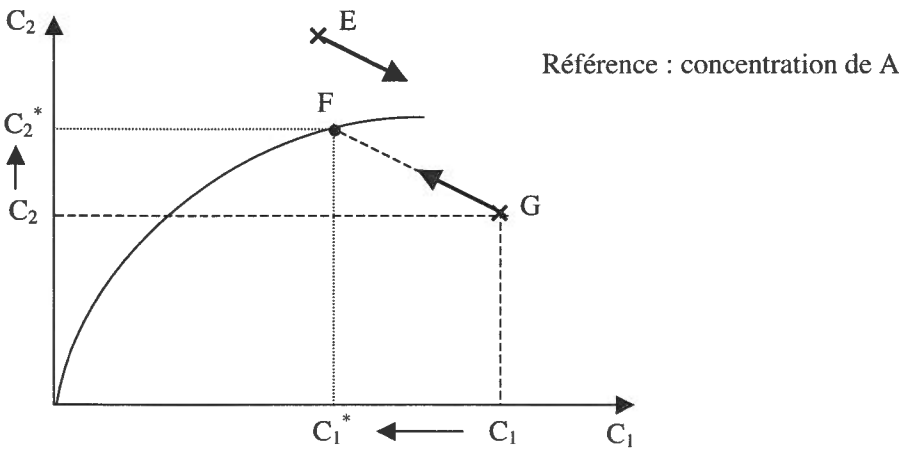


***Figure 6** : Etude du transfert au voisinage de la courbe d'équilibre.*

Le flux de matière sera d'autant plus important que les points considérés (E ou G) seront éloignés de la courbe d'équilibre.

Dans le cas du système représenté par les concentrations du point G (C_1 et C_2) on assiste à un transfert vers un état d'équilibre représenté par C_1^* et C_2^*. Le flux de matière transféré à travers l'interface est exprimé par :

$$\phi_M = k_1 S (C_1 - C_1^*) = k_2 S (C_2^* - C_2) \qquad (1)$$

avec S : surface de l'air d'échange interfacial [m^2]

k_1 et k_2 : coefficients de transfert de matière relatif aux phases 1 et 2 [m/s]

ϕ_M : flux de matière transféré de la phase 1 dans la phase 2 [kg/s]

$C_1 - C_1^*$: écart de concentration par rapport à l'équilibre thermodynamique dans la phase 1 [kg/m^3]

$C_2^* - C_2$: écart de concentration par rapport à l'équilibre thermodynamique dans la phase 2 [kg/m^3]

Les différences de concentration dans chaque phase ($C_1 - C_1^*$) et ($C_2^* - C_2$) entre l'état initial et final représentent les écarts de concentrations par rapport à un système à l'équilibre thermodynamique. La cinétique du transfert de matière dépendra de la mobilité du constituant considéré c'est-à-dire des valeurs des résistances au transfert au sein de la phase 1 vers l'interface, au franchissement de l'interface et depuis l'interface vers le cœur de la phase 2.

Au cours du temps les écarts de concentration diminueront puisque l'on se rapprochera de l'équilibre thermodynamique et le flux de matière diminuera. Cette cinétique de transfert de matière doit être étudiée afin de dimensionner le dispositif de mise en contact des phases.

4 – ETUDE DU TRANSFERT DE MATIERE EN MILIEU BIPHASIQUE

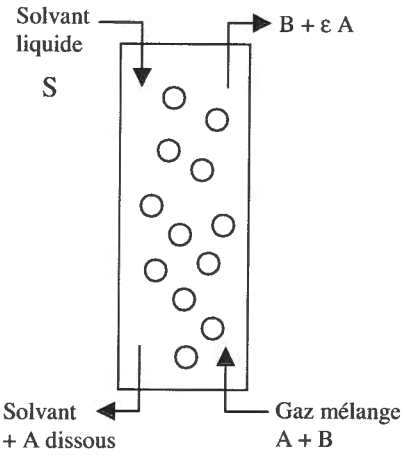
4.1. L'adsorption

L'absorption gaz-liquide est une opération unitaire très utilisée dans l'industrie chimique. Il s'agit d'une opération de transfert d'un des constituants d'un mélange gazeux dans le liquide ou il est alors à l'état dissous. Le composé absorbé porte le nom de « soluté » et le liquide celui de « solvant ». Le soluté s'absorbe physiquement à l'interface et le transfert au cœur du film liquide a lieu par diffusion moléculaire. Le soluté peut également s'absorber chimiquement avec un constituant de la phase liquide et le transfert au cœur du film liquide dépend dans ce cas de la cinétique de la réaction d'absorption chimique.

Nous nous limiterons à l'étude de l'absorption physique (figure 7) et nous considérerons un certain nombre d'hypothèses simplificatrices :

- Le régime stationnaire, c'est-à-dire que les compositions moyennes du gaz et du liquide varient peu dans les volumes et les espaces de temps considérés.
- Les solubilités du diluant dans le solvant et du solvant dans le diluant sont négligeables, seul le soluté est transféré d'une phase à l'autre.
- L'opération de transfert est isotherme.
- Les solutions sont suffisamment diluées pour les considérer comme idéales.

Une colonne d'absorption peut se présenter selon plusieurs configurations.



S : solvant

A : constituant transféré : soluté

B : diluant

Colonne : hauteur Z
diamètre D
volume V

S : surface totale des bulles ou surface d'échange de matière

Hypothèses : transfert isotherme
transfert uniquement de A
solutions idéales
diffusion moléculaire

***Figure 7** : Schéma de la colonne d'absorption.*

On peut considérer par exemple qu'elle est constituée d'un tube cylindrique vertical de hauteur Z et de diamètre D, qui est rempli d'eau et à la base duquel on introduit le gaz. Lors du trajet des bulles sur la hauteur Z le transfert du soluté à l'interface gaz-

liquide s'établira selon l'importance de la surface d'échange qui dépend de la taille et de la concentration des bulles et selon leur temps de séjour dans la colonne.

4.2. Les profils de concentration du soluté à l'interface gaz-liquide : schéma de Nernst

Nous cherchons à caractériser les processus mis en jeu à l'interface lors du transfert de matière. On peut schématiquement distinguer trois étapes dans le processus de transfert du soluté ϕ_M entre deux phases :

- transfert du soluté depuis le cœur de la phase gazeuse vers l'interface
- franchissement de l'interface
- transfert du soluté depuis l'interface vers le cœur de la phase liquide

Dans ce type de transfert on est amené à considérer les pressions partielles exprimées en Pascal [Pa] pour le soluté dans le gaz, et les concentrations massiques du soluté [kg/m^3] dans le cas de la phase liquide. Les profils de concentrations du soluté dans chaque phase peuvent être représentés par le schéma suivant de la figure 8.

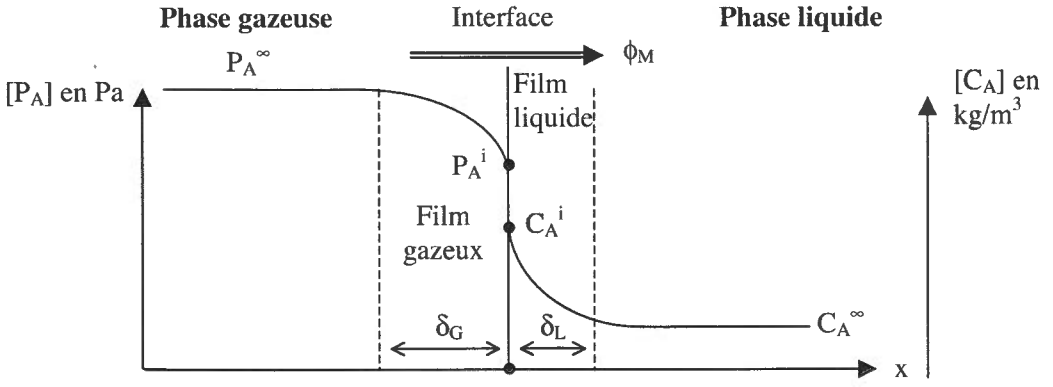


***Figure 8** : Analyses des processus de transfert de matière au voisinage d'une interface liquide-gaz.*

Chaque phase présente une concentration constante en constituant A au delà des distances δ_L et δ_G : P_A^∞ et C_A^∞. Néanmoins le processus de transfert fait apparaître des gradients de concentration au voisinage de l'interface sur les épaisseurs δ_G et δ_L que l'on appelle des films ou des couches limites gazeuse et liquide.

4.3. Le transfert de matière gaz-liquide

Puisque l'on considère un flux de matière ϕ_M du gaz vers le liquide cela signifie que le point E (figure 9) représentatif des concentrations du soluté dans chaque phase ne se situe pas sur la courbe d'équilibre. Le processus de transfert de matière s'établie donc pour favoriser le retour à l'équilibre thermodynamique selon le sens E vers F.

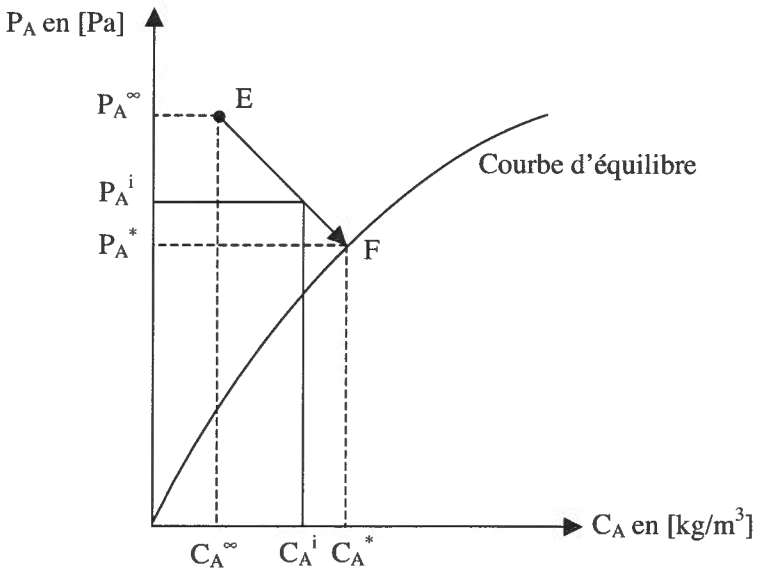


***Figure 9** : Transfert gaz-liquide.*

Sur l'interface les concentrations du soluté A sont données par les valeurs P_A^i et C_A^i qui sont inconnues et pas nécessairement à l'équilibre thermodynamique. Les différences de concentration $P_A^\infty - P_A^i$ et $C_A^i - C_A^\infty$ sont des forces motrices qui participent à la valeur du flux matière ϕ_M. Au sein de chaque phase le flux matière ϕ_M est proportionnel à la surface S d'échange G-L, à la force motrice et au coefficient de transfert qui traduit la facilité avec laquelle le transfert a lieu. Le coefficient de transfert dépend en particulier du coefficient de diffusion du soluté dans la solution, donc de la température, de la viscosité du fluide considéré et de l'épaisseur de la couche limite. Par agitation de la phase on peut diminuer l'épaisseur du film c'est-à-dire augmenter le gradient de concentration qui accélère le transfert de matière.

Le bilan massique (2) en régime permanent repose sur le fait que la diminution de la quantité de soluté dans la phase gazeuse se traduit par une augmentation de cette même quantité dans la phase liquide sans qu'il y ait accumulation dans les zones des couches limites. On peut alors écrire :

$$\phi_M = k_g.S\,(P_A^\infty - P_A^i) = k_l.S\,(C_A^i - C_A^\infty) \qquad (2)$$

avec ϕ_M : flux matière [kg/s]

k_l : coefficient de transfert de matière dans le liquide [m/s]

k_g : coefficient de transfert de matière dans le gaz [kg/s.m^2.Pa]

P_A^∞ : pression partielle du gaz soluble A au sein du gaz [Pa]

P_A^i : pression partielle du gaz soluble A à l'interface [Pa]

C_A^∞ : concentration du gaz dissous A au sein du liquide [kg/m^3]

C_A^i : concentration du gaz dissous A à l'interface [kg/m^3]

S : surface d'échange gaz-liquide [m^2]

L'expression (2) peut être divisée par la surface d'échange S pour faire apparaître la densité de flux matière N [kg/m^2.s]

$$N = \frac{\phi_M}{S} = k_g (P_A^\infty - P_A^i) = k_l (C_A^i - C_A^\infty) \qquad (3)$$

4.4. Rôle de la surface d'échange S

La surface d'échange S dépend de la concentration et de la taille des bulles et du volume de l'absorbeur utilisé.

Pour tenir compte de tous ces paramètres, on définit la surface spécifique qui est le rapport A = S/V.
avec A[m^{-1}] : rapport de l'air totale d'échange interfacial S [m^2] entre le gaz et le liquide, et le volume de l'absorbeur considéré V [m^3].

En divisant l'expression (2) par V on obtient :

$$\frac{\phi_M}{V} = k_g.A (P_A^\infty - P_A^i) = k_l.A (C_A^i - C_A^\infty) \qquad (4)$$

Les termes k_g.A.V et k_l.A.V sont les conductances du transfert dans chaque phase. Cette expression (4) permet d'accéder au flux d'absorption par unité de volume de l'absorbeur [kg/s.m^3].

Toutes ces expressions sont parfois écrites avec les fractions massiques du soluté dans le gaz (y) et dans le liquide (x).

On a alors $$\phi_M = k_g.S (y^\infty - y^i) = k_l.S (x^i - x^\infty) \qquad (2')$$

$$\frac{\phi_M}{S} = k_g (y^\infty - y^i) = k_l (x^i - x^\infty) \qquad (3')$$

$$\frac{\phi_M}{V} = k_g.A (y^\infty - y^i) = k_l A (x^i - x^\infty) \qquad (4')$$

Dans ce cas l'homogénéité des écritures du flux massique ϕ_M exprimé en [kg/s] conduit à des coefficients de transfert kg et k_l homogènes à des densités de flux matière [kg/s.m^2]. Lorsque l'on utilise les fractions molaires ou les concentrations molaires on doit remplacer les masses exprimées en kilogrammes par des moles dans toutes les grandeurs et on aura alors un flux molaire [mol/s]. Toutes ces expressions sont, malgré tout, difficiles d'utilisation car les valeurs aux interfaces (P_A^i, C_A^i, x^i, y^i) ne sont pas accessibles.

4.5. Théorie des deux films : schéma de Lewis et Whitman

Afin de rendre possible l'analyse du processus d'échange de matière nous allons tout d'abord considérer que les deux phases en présence ont atteint l'équilibre thermodynamique à l'interface (figure 10). Cette condition est remplie lorsque l'agitation est importante et la mise en contact des phases est prolongée. Cette hypothèse permet de simplifier le problème puisque dans ce cas la résistance au transfert interfacial s'annule et l'étude se limite alors au processus de transfert au sein de chaque phase. Les expressions doivent donc être modifiées en substituant $P_A^{\ i}$ par $P_A^{\ i*}$ et $C_A^{\ i}$ par $C_A^{\ i*}$:

$$\phi_M = kg.S\ (P_A^{\ \infty} - P_A^{\ i*}) = k_l.S\ (C_A^{\ i*} - C_A^{\ \infty}) \qquad (5)$$

avec $P_A^{\ i*}$: pression partielle du gaz soluble A à l'interface en équilibre thermodynamique avec le liquide [Pa]

$C_A^{\ i*}$: concentration du gaz dissous A à l'interface en équilibre thermodynamique avec le gaz [kg/m^3]

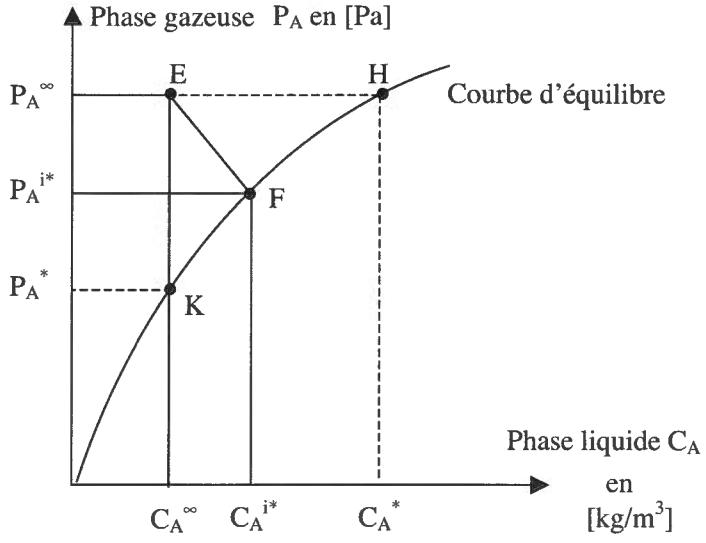


***Figure 10** : Transfert gaz-liquide avec l'équilibre thermodynamique à l'interface.*

Bien que les teneurs en soluté A à l'interface soient à l'équilibre thermodynamique elles ne sont pas accessibles pour autant par l'expérience. Il est donc nécessaire d'adopter des grandeurs qui sont accessibles facilement par l'expérience, on considère l'expression suivante :

$$\phi_M = K_G.S\ (P_A^{\ \infty} - P_A^{\ *}) = K_L.S\ (C_A^{\ *} - C_A^{\ \infty}) \qquad (6)$$

avec $P_A^{\ *}$: pression partielle du soluté A dans la phase gazeuse qui serait à l'équilibre thermodynamique avec le liquide de concentration $C_A^{\ \infty}$

$C_A^{\ *}$: concentration du soluté A dans la phase liquide qui serait à l'équilibre thermodynamique avec le gaz ayant une pression partielle $P_A^{\ \infty}$

On remarque donc que l'on s'affranchit alors des concentrations à l'interface et que l'on raisonne donc sur le transfert global à partir des concentrations au sein des phases (C_A^{∞} et P_A^{∞}) mesurables expérimentalement, et, par lecture sur la courbe d'équilibre pour C_A^* et P_A^*. Les écarts ($P_A^{\infty} - P_A^*$) et ($C_A^* - C_A^{\infty}$) sont donc accessibles (figure 10).

Dans l'expression (5) les écarts de pression et de concentration considérés ont augmenté par rapport à ceux de l'expression (4). Le flux de matière étudié ϕ_M et la surface d'échange S restant inchangés, la valeur des coefficients d'échange globaux K_G et K_L sont donc plus faibles que ceux considérés précédemment k_g et k_l.

4.6. Relations entre K_G, K_L, k_g et k_l

4.6.1. Introduction

Rappelons tout d'abord que les trois points de la courbe (K, F et H) représentent des phases à l'équilibre thermodynamique. Si les solutions liquides et gazeuses sont idéales dans une large gamme de concentration de A, ou, si ce n'est pas le cas, les solutions sont suffisamment diluées pour les considérer comme idéales, la courbe d'équilibre est proche d'une droite passant par l'origine. La pente locale de la courbe d'équilibre est

$$m = \frac{P_A^{i*} - P_A^*}{C_A^{i*} - C_A^{\infty}} \qquad (7)$$

et on a donc pour les trois point alignés considérés $P_A^{i*} = m\, C_A^{i*}$

$P_A^{\infty} = m\, C_A^*$

$P_A^* = m\, C_A^{\infty}$

Avec m : pente de la droite KF [$Pa.m^3/kg$]

4.6.2. Coefficient d'échange global pour le gaz : K_G

L'additivité des pressions partielles nous permet d'écrire pour le gaz

$$P_A^{\infty} - P_A^* = (P_A^{\infty} - P_A^{i*}) + (P_A^{i*} - P_A^*) \qquad (8)$$

A partir de la pente (7) on peut écrire :

$$P_A^{\infty} - P_A^* = (P_A^{\infty} - P_A^{i*}) + m\,(C_A^{i*} - C_A^{\infty})$$

Les expressions précédentes nous permettent de remplacer chaque écart pour obtenir :

$$\frac{N}{K_G} = \frac{N}{k_g} + m\frac{N}{k_l} \qquad \text{avec} \qquad N = \frac{\phi_M}{S}$$

On obtient donc l'expression du coefficient global dans le gaz :

$$\boxed{\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_g} + m.\frac{1}{k_l}} \qquad (9)$$

4.6.3. Coefficient d'échange global pour le liquide : K_L

L'additivité des concentrations nous permet d'écrire pour le liquide :

$$C_A^* - C_A^\infty = (C_A^* - C_A^{i*}) + (C_A^{i*} - C_A^\infty)$$

Si les trois points K, F et H sont considérés sur la même droite on a également $m = \frac{P_A^\infty - P_A^{i*}}{C_A^* - C_A^{i*}}$ et on peut écrire :

$$C_A^* - C_A^\infty = \frac{1}{m}(P_A^\infty - P_A^{i*}) + (C_A^{i*} - C_A^\infty)$$

Les expressions précédentes nous permettent de remplacer chaque écart pour obtenir :

$$\frac{N}{K_L} = \frac{1}{m}.\frac{N}{k_g} + \frac{N}{k_l}$$

On obtient donc l'expression du coefficient global dans le liquide :

$$\boxed{\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_l} + \frac{1}{m}.\frac{1}{k_g}} \qquad (10)$$

4.6.4. Conclusion

Les relations (9) et (10) expriment que les résistances au transfert $\left(\frac{1}{SK_L} \text{ et } \frac{1}{SK_G}\right)$ sont égales à la somme des résistances des films liquide et gazeux. Ces expressions permettent de discerner l'influence de la solubilité du gaz à absorber sur les valeurs des coefficients de transfert.

Le coefficient « m » traduit la proportionnalité directe entre les pressions partielles du soluté gazeux A et la solubilité de celui-ci dans la phase liquide.

- Une grande valeur de m traduit la forte solubilité du soluté dans le liquide ; la résistance au transfert est alors localisée du côté gazeux de l'interface.

- Une faible valeur de m traduit la forte solubilité du soluté dans le gaz, la résistance au transfert est alors localisée du côté liquide de l'interface.

4.7. Modèle d'absorption en milieu turbulent

La théorie de WHITMAN qui repose sur l'équilibre thermodynamique et le régime stationnaire établis, suppose que les résistances au transfert sont localisées dans les deux films d'épaisseur δ_G et δ_L de part et d'autre de l'interface conduit à l'expression suivante :

$$N = \frac{\phi_M}{S} = \frac{D_{AG}}{\delta_G . R . T_G \rho_G} (P_A^{\infty} - P_A^{i*}) = \frac{D_{AL}}{\delta_L} (C_A^{i*} - C_A^{\infty}) \quad (11)$$

avec N : densité de flux matière [kg/s.m^2]

ϕ_M : flux matière [kg/s]

S : surface d'échange [m^2]

P_A^{∞} : pression partielle du constituant A au sein de la phase gazeuse [Pa]

P_A^{i*} : pression partielle du constituant A dans le gaz à l'interface en équilibre thermodynamique avec le liquide [Pa]

C_A^{i*} : concentration du soluté A dans le liquide à l'interface en équilibre thermodynamique avec le gaz [kg/m^3]

C_A^{∞} : concentration du soluté A au sein de la phase liquide [kg/m^3]

D_{AG}, D_{AL} : coefficients de diffusion du soluté A respectivement dans le gaz et le liquide [m^2/s]

δ_G et δ_L : épaisseurs des films respectivement dans le gaz et le liquide [m]

R : constante des gaz parfaits [Pa/K]

T_G : température du gaz [K]

ρ_G : masse volumique du gaz [kg/m^3]

On a la relation $k_l = \frac{D_{AL}}{\delta_L}$ [m/s]

Dans ce modèle les propriétés hydrodynamiques du système sont prises en compte par l'intermédiaire des épaisseurs des deux films δ_G et δ_L qui dépendent de la géométrie du dispositif des propriétés physicochimiques des solutions en présence (λ, ρ, Cp, μ...) et de l'importance de l'agitation des deux phases.

L'étude détaillée du processus de transfert de matière dans le liquide permet d'accéder à l'épaisseur de la couche limite au moyen des nombres sans dimension. Pour rendre compte du transfert de matière on définit le nombre de Sherwood (Sh) qui dépend de l'écoulement (Re) et du critère de Schmidt (Sc) : Sh = f(Re, Sc) accessible par des corrélations.

$$Sh = \frac{k_l . L_{ReF}}{C.D_{AL}} = k_l' . \frac{L_{ReF}}{D_{AL}}$$

$$Sc = \frac{\eta}{D_{AL}}$$

$$Re = \frac{\rho.v.L_{ReF}}{\mu}$$

k_l : coefficient d'échange de matière [kg/s.m^2]

$k'_l = \frac{k_l}{C}$: coefficient de transfert de matière [m/s]

C : concentration globale [kg/m^3]

η : viscosité cinématique [m^2/s]

D_{AL} : coefficient de diffusion de A dans le liquide [m^2/s]

μ : viscosité dynamique [kg/m.s]

v : vitesse d'écoulement [m/s]

ρ : masse volumique du fluide [kg/m^3]

Si pour le liquide la longueur caractéristique L_{ReF} est l'épaisseur de la couche limite δ_L on obtient :

$$N = \frac{k'_l}{Sh} (C_A^{i*} - C_A^{\infty})$$

avec $$C_A^{i*} - C_A^{\infty} = \frac{K_L}{k_l} (C_A^{*} - C_A^{\infty})$$

alors $$N = \frac{K_L}{CSh} (C_A^{*} - C_A^{\infty})$$

Cette relation permet de prendre en considération l'agitation et les propriétés du mélange liquide pour calculer la densité de flux matière à partir des grandeurs accessibles.

5 – CONCLUSION

L'ensemble de ces éléments théoriques peut être utilisé pour conduire le procédé de séparation. Retenons que pour augmenter le transfert de matière entre deux phases on peut agir :

• En augmentant la surface d'échange entre les deux phases. Pour un volume de gaz donné au sein d'un liquide, la surface d'échange augmentera (S' > S) avec le nombre de bulles c'est-à-dire lorsque leur taille diminuera. Dans le cas d'une extraction liquide-liquide il en sera de même pour les gouttes de liquide d'une phase dispersée dans l'autre. Les dispositifs utilisés permettront de favoriser ce phénomène.

On peut démontrer qu'en divisant une sphère de volume $V = 1/6\ \pi D^3$, de surface $S = \pi D^2$ et de diamètre D en « n » sphères de volume unitaire $v = \frac{V}{n} = 1/6\ \pi d^3$, de surface unitaire $s = \frac{S'}{n} = \pi d^2$ et de diamètre unitaire d, on a les relations :

$$D^3 = nd^3 \quad \text{et} \quad S' = \frac{nd^2}{D^2}.S \quad \text{soit} \quad ns = S' = \sqrt[3]{n}.S$$

Ainsi pour $n = 2$ $S' = 1{,}26\ S$

$n = 5$ $S' = 1{,}71\ S$

$n = 10$ $S' = 2{,}15\ S$

Ainsi la surface d'échange est multipliée par 2,15 lorsque d'une grosse bulle on en obtient 10.

• En augmentant les gradients de concentration à l'interface. Ceci peut être obtenu en assurant une agitation des deux phases afin de diminuer les épaisseurs des couches limites δ_G et δ_L.

• En exploitant les valeurs des conductivités dans chaque phase généralement en augmentant la température de l'échange puisque les propriétés physicochimiques des fluides (μ, D, ρ, Cp, k) varient avec la température.

• En agissant sur l'écoulement global de chaque phase à co-courant ou contre-courant.

CHAPITRE II

LES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR

1 – CONVENTIONS ET PRINCIPES

Le principe de la distillation consiste à exploiter la différence de composition entre la phase vapeur (V) et la phase liquide (L) en équilibre. Il est donc nécessaire d'étudier ces équilibres avant d'aborder le calcul d'une colonne à distiller.

Nous nous limiterons au cas des mélanges à deux constituants : binaire A-B.

En distillation, on raisonne toujours par rapport au composé le plus volatil noté A.

Les paramètres à prendre en considération sont la pression, la température et la composition du mélange. Pour la composition on adopte généralement la fraction molaire notée x pour le liquide et y pour la vapeur

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad \text{et} \quad x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad x_A + x_B = 1$$

$$y_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad \text{et} \quad y_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad y_A + y_B = 1$$

avec n_A : nombre de moles du constituant A
n_B : nombre de moles du constituant B

2–DIAGRAMMES D'EQUILIBRE DE PHASE (P, T, COMPOSITION)

2.1. Diagramme isobare P = cte

Sur ce diagramme (figure 1) les phases liquide et vapeur en équilibre sont respectivement représentées par deux points distincts du système fermé (L + V) à $T = T_1$ (S,H) et à $T = T_2$ (R,Q). Pour une composition initiale d'un mélange liquide x_o, l'augmentation de la température de T_1 à T_2 déplace le point S en R et le point H en Q : la composition globale n'a pas changée $P(x_o)$ mais les fractions molaires du constituant le plus volatil sont alors x_2 pour la phase liquide et y_2 pour la phase vapeur.

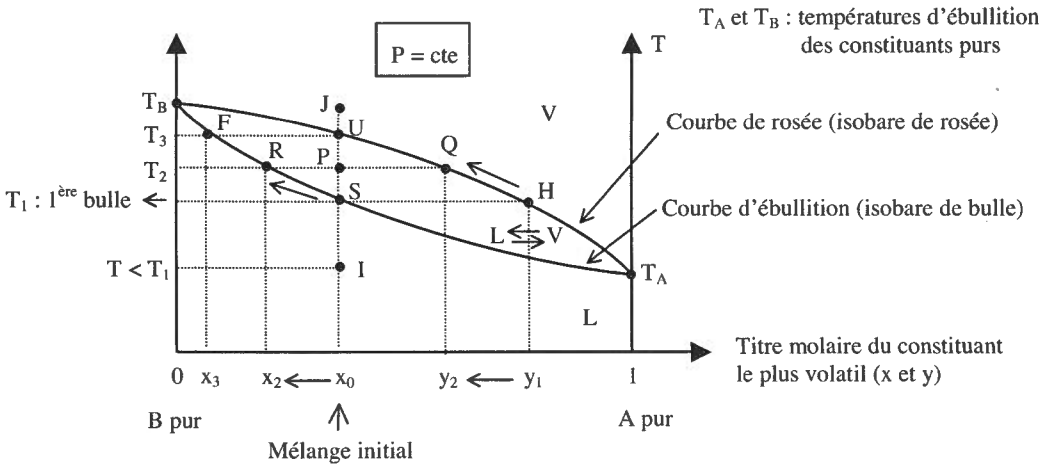


***Figure 1** : Diagramme d'équilibre L-V d'un binaire à P = cte.*

à T < T_1 : le mélange est liquide (L), les points P, Q et R sont confondus en I

à T = T_1 : 1ère bulle de vapeur de composition y_1 en équilibre avec le liquide de composition x_0. Les points P et R sont confondus en S qui est en équilibre avec H

à T = T_2 : équilibre entre la phase liquide (L) et la phase vapeur (V) ; les points P, Q et R sont distincts

à T = T_3 : dernière goutte liquide de composition x_3 : les points P et Q sont confondus en U qui est en équilibre avec F

à T > T_3 : le mélange est vapeur (V), les points P, Q et R sont confondus en J

Etude du domaine biphasique

Si L : nombre de mole du mélange liquide
V : nombre de mole du mélange vapeur
N : nombre de mole du mélange initial
} Bilan global du système fermé, N = L + V

Bilan sur le composé le plus volatil à T = T_2

$$N x_0 = L x_2 + V y_2$$

$$L x_0 + V x_0 = L x_2 + V y_2$$

$$\Longrightarrow \quad \boxed{\frac{L}{V} = \frac{y_2 - x_0}{x_0 - x_2} = \frac{PQ}{PR}} \qquad (1)$$

Règle des segments inverses

Cette règle des moments permet d'évaluer graphiquement la proportion molaire en constituant le plus volatil dans les phases liquide et vapeur pour un mélange de composition initiale x_0 selon la valeur $T_1 \leq T \leq T_3$

2.2. Diagramme isotherme : T = cte

Si l'on fixe la température, on analyse alors la variation des pressions avec la composition, soit pour les pressions suivantes :

P_A : pression partielle du constituant A qui traduit la pression du système si le constituant A était seul dans l'enceinte fermée

P^{sat} : pression de vapeur saturante qui traduit la tendance des molécules à s'échapper de la phase liquide pure

P : pression du mélange c'est-à-dire la pression de la phase vapeur en équilibre avec la phase liquide

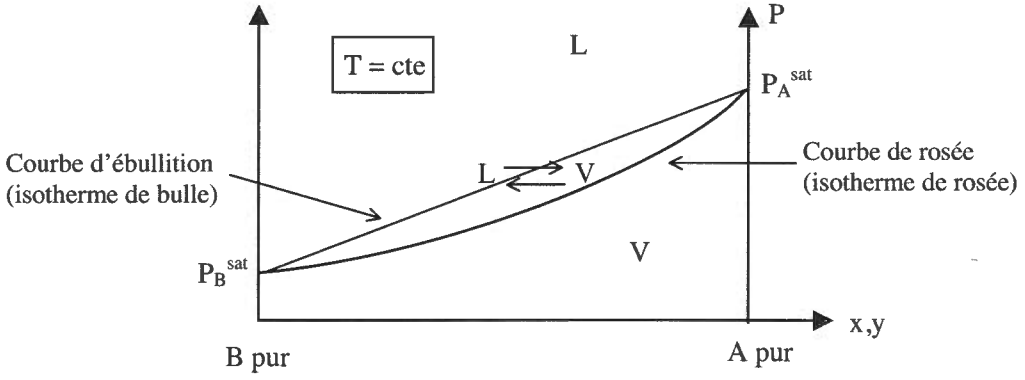


***Figure 2** : Diagramme d'équilibre L-V d'un binaire à T = cte.*

Lorsque le mélange est idéal il répond à la loi de Raoult ($P_A = y_A P = x_A P^{sat}_A$) et l'isotherme de bulle est alors une droite. Ceci traduit le fait qu'au sein du mélange A-B, les énergies d'interaction binaires entre les constituants de même nature E_{AA}, E_{BB} ou de nature différente E_{AB} sont égales : $E_{AA} = E_{BB} = E_{AB}$. De sorte que la proportion respective des constituants n'intervient ni sur le volume occupé par le mélange ni sur la pression qui s'exerce sur ce milieu.

En fait le volume occupé par le mélange dépend de la taille des molécules A et B et de leur proportion respective. En revanche la distance entre les constituants identiques ou de nature différente est la même et n'est pas modifiée lorsque la proportion des constituants varie. Cela s'exprime par une relation de proportionnalité entre la pression partielle d'un constituant et sa pression de vapeur saturante ; le coefficient de proportionnalité est sa fraction molaire. La pression totale du mélange P_T varie alors linéairement avec la composition entre P_B^{sat} et P_A^{sat}. En résumé, dans le cas d'une solution

idéale, le diagramme isobare est alors un fuseau symétrique ; la courbe isotherme de rosée est également symétrique et la courbe d'équilibre y = f(x) est alors une hyperbole comme nous allons le montrer par la suite.

2.3. Diagramme des titres molaires à P = cte : courbe de partage y = f(x)

En distillation on exploite les caractéristiques du domaine biphasique afin de séparer les constituants et l'on utilise une courbe qui rend compte de la variation de la composition de la phase vapeur en fonction de la composition de la phase liquide y = f(x) que l'on obtient à partir du diagramme isobare (figure 3).

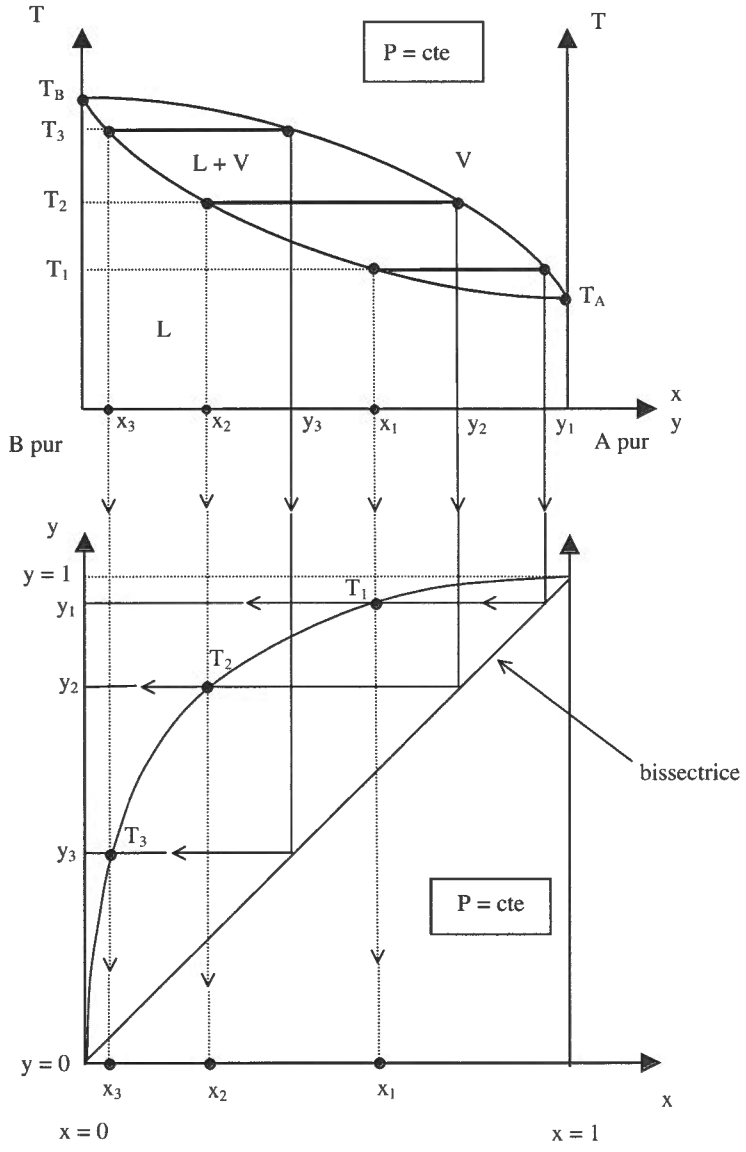


***Figure 3** : Courbe de portage L-V d'un mélange binaire à pression constante.*

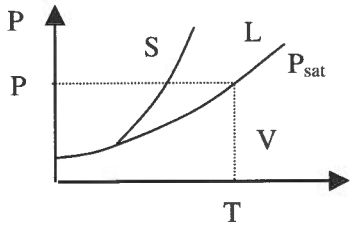
A partir des phases (L et V) à l'équilibre sur le diagramme binaire isobare on obtient les compositions des phases aux températures T_1, T_2 et T_3. La courbe de partage est construite à partir des compositions (x,y) par l'intersection des compositions à l'équilibre des phases liquides (verticales) et celles des compositions des phases vapeurs (horizontales) en s'appuyant sur la bissectrice du diagramme. Les points T_1, T_2 et T_3 de la courbe $y = f(x)$ représentent donc les compositions des phases vapeur et liquides en équilibre à différentes températures T_1 (x_1,y_1), T_2 (x_2,y_2) et T_3 (x_3,y_3). Il en est de même de tous les points de la courbe $y = f(x)$.

3 – EQUILIBRE DES PHASES

3.1. Rappel de la notion d'équilibre

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

• Pour le corps pur on dispose du diagramme d'état



$P^{sat} > P$: vaporisation

$P^{sat} = P$: équilibre L – V

$P^{sat} < P$: condensation

A l'équilibre nous avons :

Egalité des températures $T^V = T^L$

Egalité des pressions $P^V = P^L = P^{sat}$

$$\left.\begin{array}{l} g^{VS} = g^{LS} \\ \mu^{VS} = \mu^{LS} \end{array}\right\} \Rightarrow (dG)_{T,P} = 0$$

• Pour le mélange on dispose de la relation des potentiels chimiques pour chaque constituant i et $\forall i$

$$\mu_i^V = \mu_i^L$$

ou $\quad f_i^V = f_i^L$

§ pour les gaz parfaits $\quad f_i \rightarrow P_i$

La fugacité du constituant i peut être remplacée par la pression partielle du constituant considéré dans le cas des gaz parfaits.

3.2. Cas d'un mélange binaire idéal : benzène-toluène
hexane-heptane
eau légère – eau lourde

3.2.1. Loi de Raoult

Les forces d'interaction sont identiques entre les molécules en présence $E_{AB} = E_{AA} = E_{BB}$

Un mélange binaire qui est idéal à T fixée suit la loi de Raoult dans le domaine de concentration considéré (équation 2).

$$P_A = y_A P_T = x_A P_A^{sat} \qquad \text{à T fixée} \qquad (2)$$

P_A : pression partielle du constituant A : pression du constituant A s'il occupait seul tout le volume du mélange

y_A : fraction molaire de A dans la vapeur

P_T : pression totale à T du mélange

x_A : fraction molaire de A dans le liquide

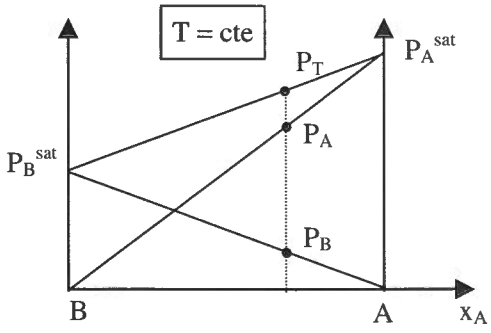
P_A^{sat} : pression de vapeur saturante de A à la température du mélange qui traduit la tendance des molécules à s'échapper de la phase liquide pure à la température considérée

De même pour B on a $P_B = y_B P_T = x_B P^{sat}_B$

Ainsi les pressions partielles des constituants varient linéairement avec la composition.

On a par ailleurs $\Sigma P_i = P_T$

Conclusions pour le liquide



La pression totale P_T varie linéairement avec x_A.

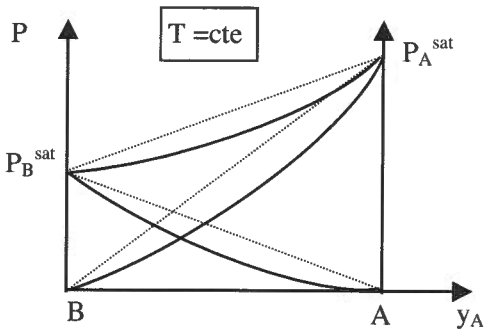
$P_A = x_A P_A^{sat}$

$P_B = x_B P_B^{sat} = (1 - x_A) P_B^{sat}$

$$\boxed{P_T = P_A + P_B = x_A (P_A^{sat} - P_B^{sat}) + P_B^{sat}} \qquad (3)$$

$P_T = f(x_A)$: droite d'ébullition du mélange à T constant

Conclusions pour la vapeur



Le liquide est en équilibre avec la vapeur

$P_A^{sat} x_A = P_T y_A = P_A$

Soit : $x_A = \dfrac{P y_A}{P_A^{sat}}$

Relation pour le liquide : $x_A = \dfrac{P_T - P_B^{sat}}{P_A^{sat} - P_B^{sat}}$

On obtient pour la vapeur $\boxed{P_T = \dfrac{P_A^{sat} P_B^{sat}}{y_A (P_B^{sat} - P_A^{sat}) + P_A^{sat}}}$ (4)

$y_A \to 0 \Rightarrow P_T \to P_B^{sat}$

$y_A \to 1 \Rightarrow P \to P_A^{sat}$

Cette relation de type hyperbole donne la variation de la pression totale dans la vapeur en fonction de y_A, $P_T = f(y_A)$, et les pressions de vapeur saturante des corps purs.

En pratique, le long d'une colonne à distiller, la température est variable car on travaille à P_T sensiblement constante. Néanmoins ces deux relations peuvent nous permettre de tirer d'autres informations utiles en distillation.

3.2.2. Coefficient de volatilité relative $\alpha°_{AB}$ des solutions liquides idéales

A partir des relations précédentes on peut écrire :

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{P y_A}{P y_B} = \frac{y_A}{y_B} = \frac{P_A^{sat} x_A}{P_B^{sat} x_B} \qquad \text{soit} \qquad \frac{y_A . x_B}{y_B . x_A} = \frac{P_A^{sat}}{P_B^{sat}}$$

On pose le rapport $\boxed{\dfrac{P_A^{sat}}{P_B^{sat}} = \alpha°_{AB}}$ (5) coefficient de volatilité relative

$\alpha°_{AB}$ est toujours > 1 car A est le constituant le plus volatil donc $P_A^{sat} > P_B^{sat}$

et $\alpha°_{BA} = \dfrac{P_B^{sat}}{P_A^{sat}} = \dfrac{1}{\alpha°_{AB}}$

Ainsi si les pressions de vapeur saturantes de chaque constituant pur P_A^{sat} et P_B^{sat} varient fortement avec la température, il n'en est pas de même de leur rapport $\alpha°_{AB}$ qui peut être considéré comme invariable dans le domaine compris de composition entre les points d'ébullition des produits purs T_A et T_B à la pression totale (P_T) constante.

3.2.3. Constante de volatilité K_V – Coefficient de partage

On pose $\frac{y_A}{x_A} = \frac{P_A^{sat}}{P_T} = K_{VA}$

et $\frac{y_B}{x_B} = \frac{P_B^{sat}}{P_T} = K_{VB}$

$$\alpha^\circ_{AB} = \frac{K_{VA}}{K_{VB}}$$

Les constantes K_V sont tabulées ou reportées sur des diagrammes $K_V = f(T)$ à P = cte. Cette grandeur est très utile dans les distillations de composants multiples.

3.2.4. Equation de la courbe y = f(x)

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{Py_A}{Py_B} = \frac{y_A}{y_B} = \frac{P_A^{sat} x_A}{P_B^{sat} . x_B}$$

$$\frac{P_A^{sat}}{P_B^{sat}} = \alpha^\circ_{AB}$$

$$x_A + x_B = 1$$

$$y_A + y_B = 1$$

$$\frac{y_A}{1 - y_A} = \alpha^\circ_{AB} \frac{x_A}{1 - x_A}$$

$$y = \boxed{\frac{\alpha^\circ_{AB} x_A}{(\alpha^\circ_{AB} - 1) x_A + 1}} \quad (6)$$

équation de la courbe d'équilibre pour un mélange idéal : hyperbole

On peut abandonner les indices en sachant que le constituant le plus volatil est A.

Tracé de la courbe y = f(x) à x = 0 et x = 1 pour α constant $\forall(x,y)$

$$\frac{dx}{dy} = \frac{\alpha^\circ}{[(\alpha^\circ - 1)x + 1]^2}$$

à x = 0 $\quad \frac{dy}{dx} = \alpha^\circ \quad y = \alpha^\circ x + K \quad y = 0 \Rightarrow K = 0$

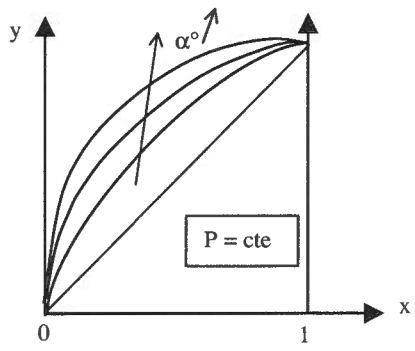
$$\Rightarrow \quad y = \alpha^\circ x$$

à x = 1 $\quad \frac{dx}{dy} = \frac{1}{\alpha^\circ} \quad y = \frac{1}{\alpha^\circ} x + K' \quad y = 1 \Rightarrow K' = \frac{\alpha^\circ - 1}{\alpha^\circ}$

$$\Rightarrow \quad y = \frac{1}{\alpha^\circ} x + \frac{\alpha^\circ - 1}{\alpha^\circ}$$

3.2.5. Conclusions

Les mélanges idéaux qui ont le même coefficient de volatilité conduisent à la même courbe d'équilibre.



Plus la courbe y = f(x) s'éloigne de y = x plus la distillation est facile car la différence de volatilité (P^{sat}) entre les constituants est grande

$$\Rightarrow \alpha° \uparrow$$

3.3. Cas des mélanges binaires non idéaux $E_{AB} \neq E_{AA} \neq E_{BB}$

3.3.1. Coefficient de volatilité d'un mélange liquide non idéal : α_{AB}

L'écart à l'idéalité conduit à de nouvelles relations. Si on considère un gaz parfait donc idéal et un liquide non idéal , on a les relations :

$$P_A = y_A P_T = \gamma_A x_A P_A^{sat} \qquad \gamma \neq 1$$

$$P_B = y_B P_T = \gamma_B x_B P_B^{sat}$$

γ mesure l'écart à l'idéalité

$$\gamma_i = \frac{a_i}{z_i}$$

γ_i : coefficient d'activité du constituant i
z_i ; fraction molaire du constituant liquide
a_i : activité du constituant

avec par définition $a_i = \dfrac{f_i}{f_i^*}$

f_i : fugacité du constituant i dans le mélange à T et P considérées

f_i^* : fugacité du constituant i pur à la même T et P que le mélange et dans le même état physique

$$\frac{y_A}{y_B} = \frac{\gamma_A P_A^{sat}}{\gamma_B P_B^{sat}} \cdot \frac{x_A}{x_B}$$

$$\downarrow$$

$$\frac{y_A . x_B}{y_B . x_A} = \frac{\gamma_A P_A^{sat}}{\gamma_B P_B^{sat}} \qquad \text{par ailleurs} \qquad \frac{P_A^{sat}}{P_B^{sat}} = \alpha°_{AB}$$

$$\boxed{\alpha_{AB} = \frac{\gamma_A}{\gamma_B} . \alpha°_{AB}} \qquad (7)$$

A étant le constituant le plus volatil

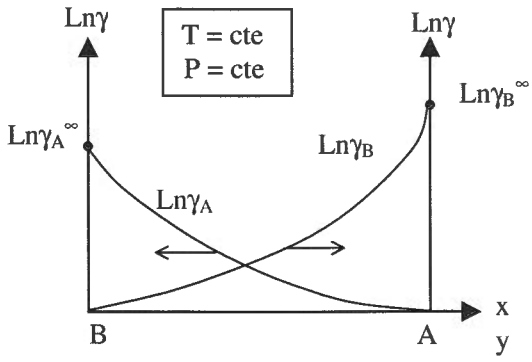
3.3.2. Equation donnant γ en fonction de la concentration

Les coefficients d'activité γ_A et γ_B varient avec la nature des composés A et B mais également avec la composition du mélange liquide.

A T et P fixés, la relation de Gibbs Duhem conduit à

$$d \, Ln \, \gamma_B = - \frac{x_A}{x_B} \, d \, Ln \, \gamma_A$$

On remarque donc que pour un binaire γ_A n'est pas indépendant de γ_B.



$x_B \to 0 \Rightarrow Ln \, \gamma_A \to 0$

$x_A \to 0 \Rightarrow Ln \, \gamma_B \to 0$

$\gamma \to 1$

$\Rightarrow$ Solution diluée = solution idéale

Les valeurs des γ sont toutes deux positives ou toutes deux négatives selon la nature des interactions (attractions ou répulsions) entre les molécules semblables et des molécules de nature différente.

3.3.3. Déviations à l'idéalité

Elles dépendent de la nature des constituants donc des énergies mises en jeu dans le mélange (E_{AB}, E_{AA} et E_{BB}) mais également des températures d'ébullition T_A et T_B des constituants purs.

- *Pour les faibles déviations à l'idéalité* (figure 4), elles sont positives ou négatives : la courbe d'équilibre est une hyperbole légèrement déformée.

- *Pour les homoazéotrope (figures 4 et 5)* on distingue deux cas :

- Cas général : il s'agit de mélanges homogènes pour lesquels, à une composition donnée H, le liquide et la vapeur en équilibre ont la même composition. Ces azéotropes apparaissent lorsque les températures d'ébullition des constituants purs sont proches.

- *Cas des isomères optiques* : les pressions de vapeur saturante des isomères optiques sont les mêmes $P_A^{sat} = P_B^{sat}$ de sorte que $\alpha^\circ = \frac{P_A^{sat}}{P_B^{sat}} = 1$

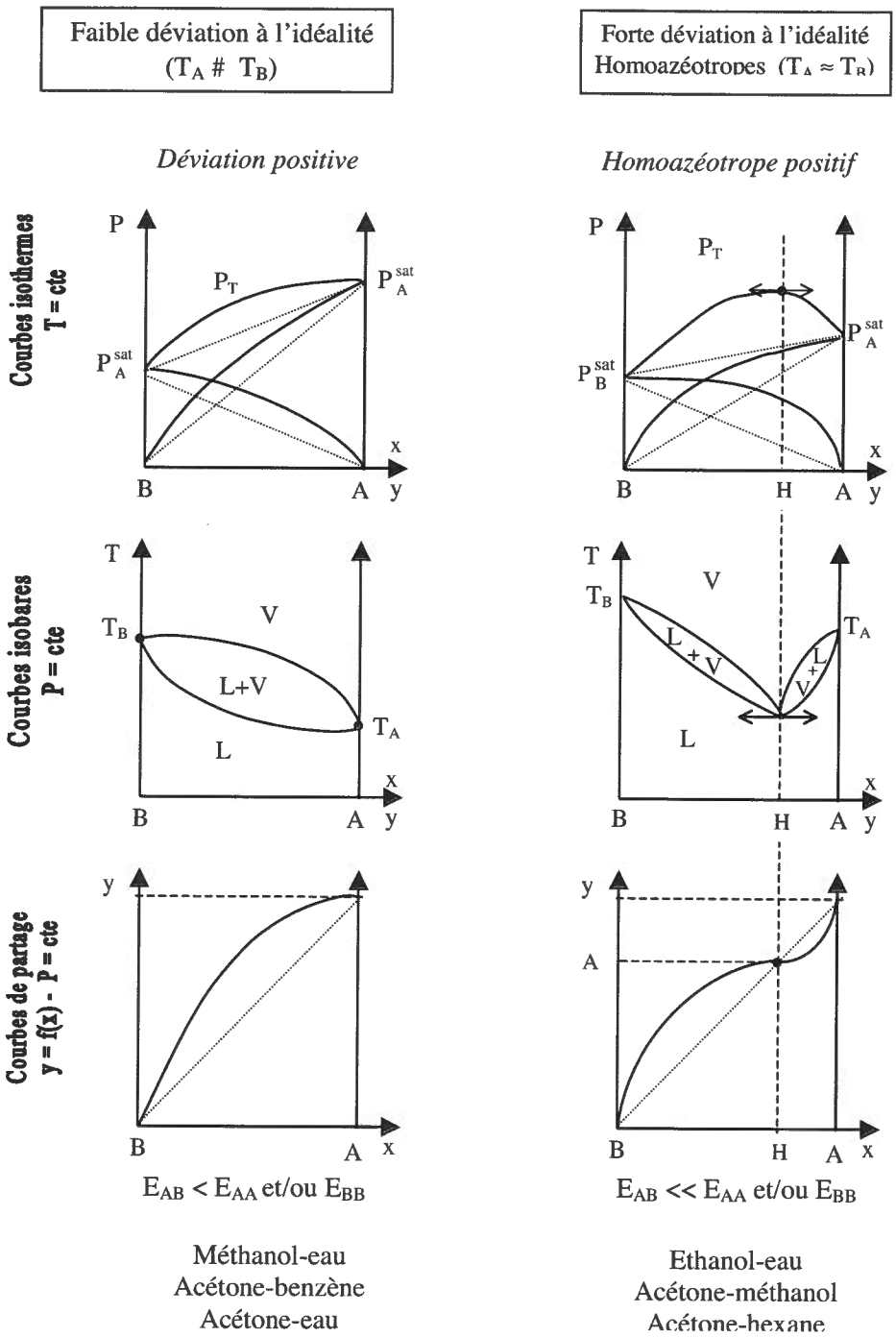


***Figure 4** : Binaires à faible et forte déviation à l'idéalité : cas des homozéotropes.*

Conséquences : Le mélange est idéal, la courbe d'équilibre répond à l'équation

$$y = \frac{\alpha x}{(\alpha - 1)x + 1} \text{ avec } \alpha = 1 \text{ de sorte que } y = x.$$

Le liquide et la vapeur en équilibre auront le même titre quelque soit la composition ⇒ il n'est donc pas possible de séparer des isomères par distillation. Les diagrammes binaires des deux isomères A et B sont :

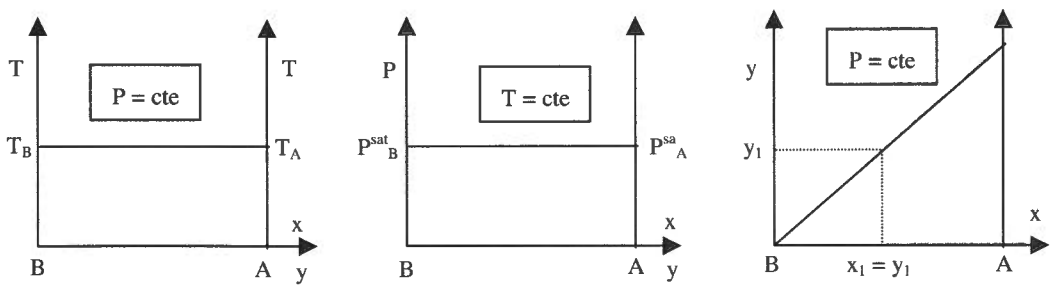


***Figure 5** : Cas des isomères optiques.*

• *Hétéroazotropes* (figure 6)

Lorsque l'écart à l'idéalité augmente, les deux constituants à des compositions données font apparaître un domaine de non miscibilité : c'est le cas lorsque l'un des constituants est fortement polaire. On a alors 3 phases en présence ($\varphi = 3$), 2 constituants ($C = 2$), et en utilisant l'expression de la variance on obtient $V = C + 2 - \varphi = 2 + 2 - 3 = 1$. Lorsque $V = 1$ cela signifie que si la composition est fixée tous les autres paramètres font fixés.

On peut distinguer l'immiscibilité partielle : butanol ($T_A = 116°$) ; eau ($T_B = 100°$) et l'immiscibilité totale : eau ($T_A = 100°$) benzène ($T_B = 80{,}1°$) ; avec H ($T = 69°C$).

Le point H donne la composition de la vapeur (y) quelque soit la composition des deux liquides, solution 1 et solution 2.

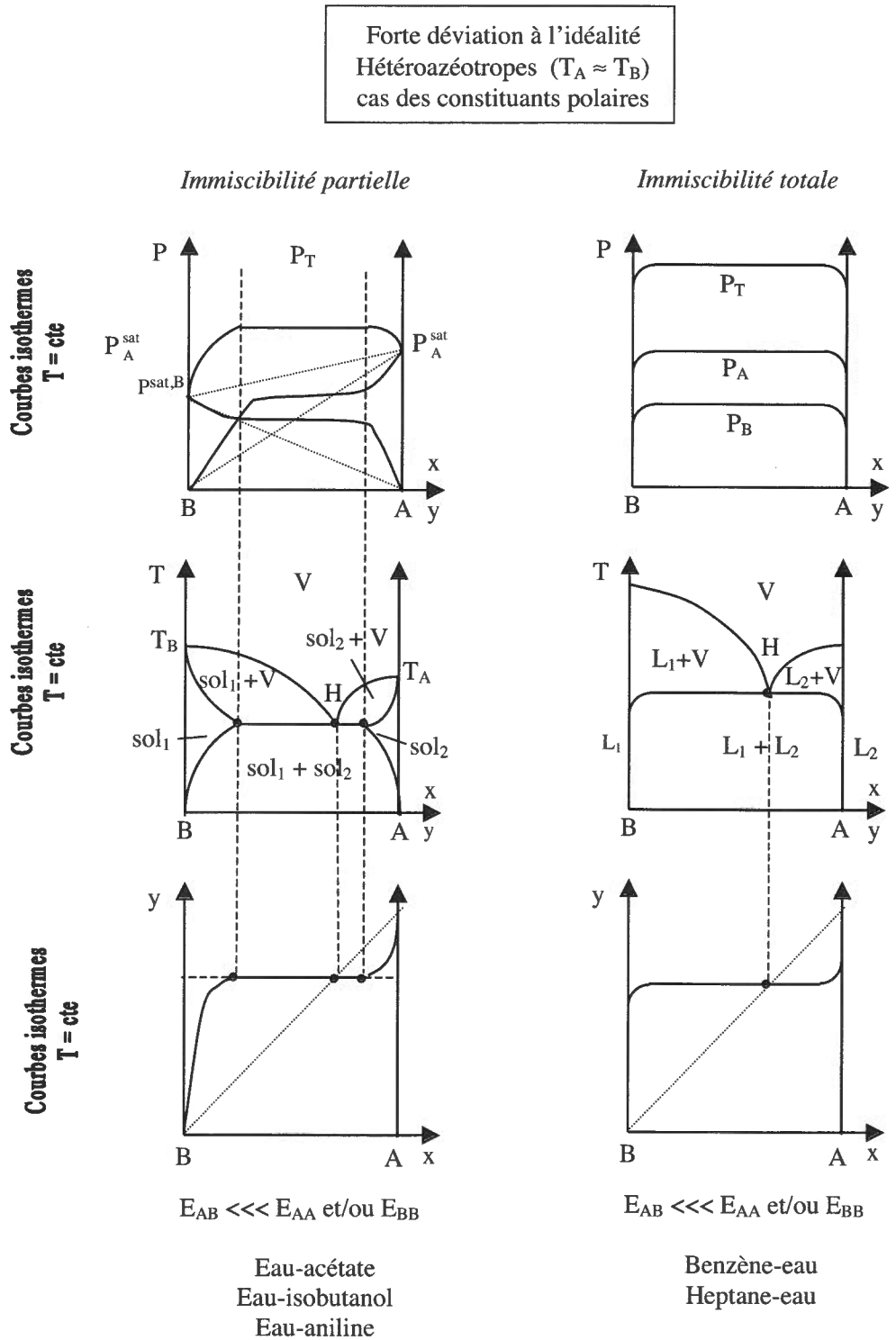


***Figure 6** : Binaires à forte déviation à l'idéalité et immiscible : cas des hétéroazéotropes.*

CHAPITRE III

LA DISTILLATION

1 – CONSTATATIONS EXPERIMENTALES

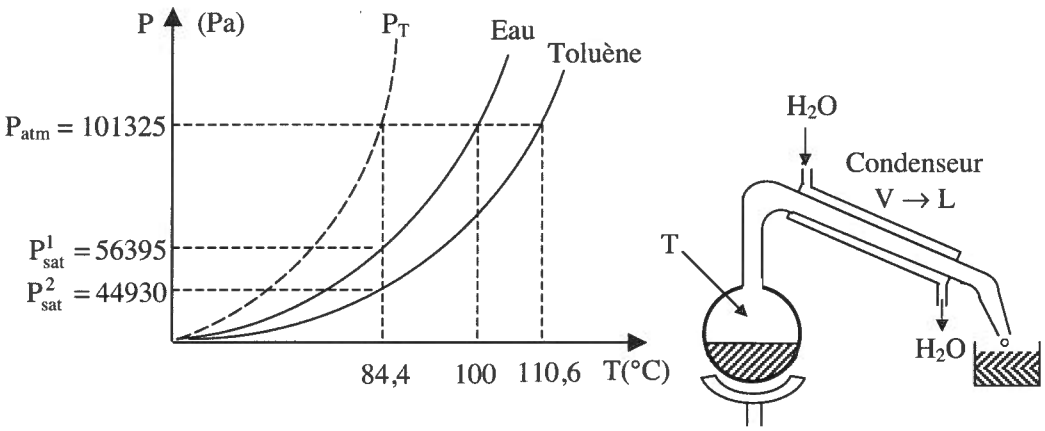
La distillation est une technique de séparation qui exploite la différence de volatilité entre les constituants d'un mélange. Elle met en jeu des transferts couplés : l'écoulement d'une vapeur et d'un liquide, le chauffage du mélange liquide au bouilleur et la condensation des vapeurs, un transfert du constituant le plus volatil dans la vapeur et le moins volatil dans le liquide. Il s'agit donc d'une opération complexe mais qui est maintenant bien comprise et très fréquemment utilisée dans l'industrie. Selon les conditions, la composition du mélange, le volume, la miscibilité du mélange et le nombre de constituants, on choisit un mode opératoire, continu ou discontinu , qui conditionne la technologie qui doit être retenue.

Même si l'on dispose actuellement de codes de calculs qui permettent un dimensionnement rapide de cette opération de séparation, il est, pour tous les utilisateurs, nécessaire et indispensable au préalable d'en comprendre les modes de fonctionnement. Des représentations graphiques s'appuyant sur les données thermodynamiques du mélange sont à notre disposition dans le cas simple d'un mélange binaire. Leurs utilisations sont limitées au fonctionnement en régime permanent mais elles ont le mérite d'accéder au dimensionnement d'une colonne et de prévoir et comprendre simplement les conséquences d'une variation, d'un paramètre de fonctionnement (composition de l'alimentation, valeur du taux de reflux, puissance de chauffe, pureté recherchée...).

Avant de détailler ces méthodes graphiques, nous allons débuter par quelques observations expérimentales et des indications sur les technologies retenues pour optimiser le fonctionnement des unités à l'échelle du laboratoire ou d'une production industrielle.

1.1. Vaporisation d'un binaire non miscible

Rappelons que lorsque l'on est en présence de constituants non miscibles cela signifie thermodynamiquement que chaque constituant tend à s'éloigner de l'autre favorisant des liaisons intramoléculaires de type 1-1 et 2-2 au dépend des liaisons intermoléculaires de type 1-2. Le diagramme d'état P = f(T) des corps purs eau (1) et toluène (2) nous indique qu'à la pression atmosphérique le constituant le plus volatil est l'eau. Ces deux constituants ne sont pas miscibles et l'on se propose de suivre la variation de la température des vapeurs au cours du temps (figure 1).



Conditions : $P = P_{atm} = cte$ Agitation

Mesure : $T = f(t)$

***Figure 1** : Vaporisation d'un binaire non miscible.*

Pour la variation de la température (T = f(t), on peut distinguer deux périodes au cours de l'expérience ($t < t_1$ et $t \geq t_1$). La première ($t < t_1$) correspond à la situation ou les 2 constituants sont présents dans le ballon. Le mélange liquide est parfaitement agité, c'est-à-dire que la concentration des constituants est homogène dans le ballon. Au point d'ébullition, on observe que la température reste constante à T = 84,4°C quelque soit le temps t. Dans ce cas on peut vérifier que la pression totale P_T est indépendante de la composition du mélange (proportion d'eau et de toluène) et que les pressions partielles P_i sont alors égales aux pressions de vapeur saturante de chaque constituant P^i_{sat} avec les relations :

$$P_T = \Sigma P_i = P^1_{sat} + P^2_{sat} = P_1 + P_2$$

On peut d'ailleurs vérifier la loi de Dalton pour P_T = 1 atm

$$\left.\begin{aligned} y_1 &= \frac{P_1}{P_T} = \frac{56395}{101325} = 0{,}557 \\ y_2 &= \frac{P_2}{P_T} = \frac{44930}{101325} = 0{,}443 \end{aligned}\right\} \quad \Sigma y = 1$$

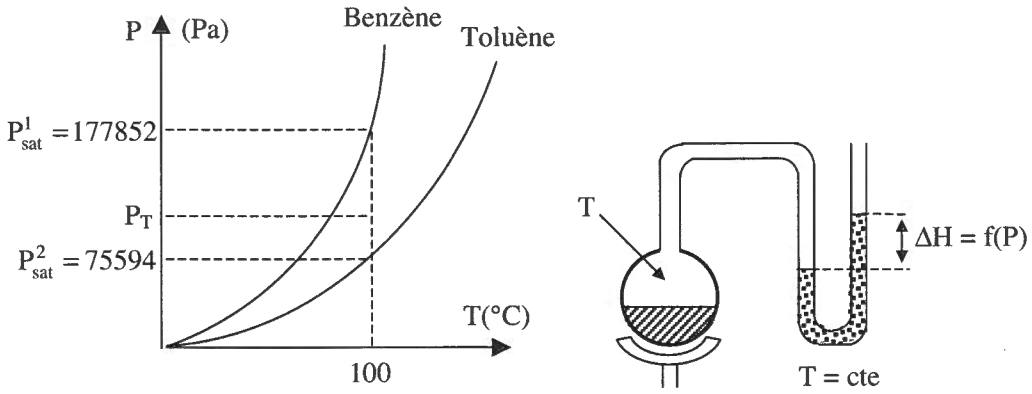
Ainsi tant que les deux constituants (non miscibles) sont présents dans le ballon, la température d'ébullition est indépendante de la composition du mélange mais fixée par la nature des constituants et par la pression totale. On peut dire que chaque constituant est vaporisé SIMULTANEMENT mais INDEPENDAMMENT de l'autre. Si P_T augmente cette température augmente.

Dans un deuxième temps ($t \geq t_1$) pour lequel il n'y a plus qu'un constituant dans le ballon (le moins volatil ou le plus volatil) la température s'élève rapidement. La

température passe de 84,4°C à 100°C si le ballon ne contient que de l'eau ; elle s'élève à 110,6°C si le constituant résiduel est le toluène.

1.2. Vaporisation d'un binaire complètement miscible à T = cte (figure 2)

C'est une situation très fréquente qui se distingue du cas précédent par l'existence de liaisons intra et inter moléculaires type 1-1, 2-2 et 1-2. Les diagrammes d'état P = f(T) des corps purs benzène (1) et toluène (2) indiquent que le constituant le plus volatil est le benzène puisque à T fixé on a $P^1_{sat} > P^2_{sat}$. Il s'agit dans ce cas d'enregistrer la variation de P pour différentes compositions du mélange à T fixée.



Conditions : T = 100°C = cte
Agitation

Mesure : P = f(T)

***Figure 2** : Vaporisation d'un binaire complètement miscible à T = cte.*

Contrairement au mélange immiscible on obtient une pression totale P_T dont la valeur dépend de la composition du mélange

$$P_T = \Sigma P_i = P^1_{sat}.x_1 + P^2_{sat}.x_2$$

avec $P_1 = P^1_{sat}.x_1$ et $P_2 = P^2_{sat}.x_2$

Les expressions des pressions partielles P_1 et P_2 sont simples car nous avons affaire à une solution idéale dont les deux molécules ont des structures et des propriétés voisines. Lorsque l'on s'écarte du mélange idéal, on pondère ces pressions par les coefficients d'activité de sorte que à T fixée on a alors :

$$P_1 = \gamma_1 . P^1_{sat}.x_1$$

$$P_2 = \gamma_2 . P^2_{sat}.x_2$$

Comme on peut le voir sur la figure 3 la pression totale P_T dépend de la composition du mélange ce qui signifie que l'on assiste à une vaporisation SIMULTANEE de chaque constituant mais PAS INDEPENDAMMENT de l'autre.

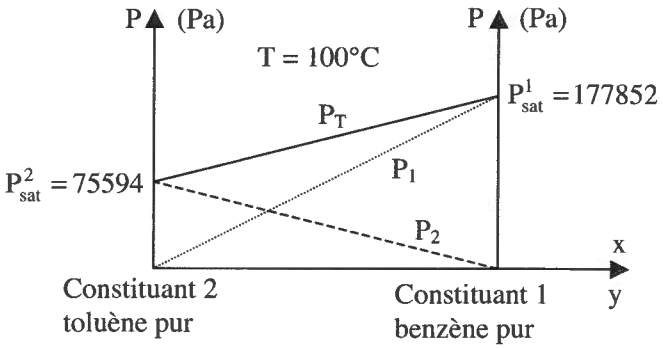
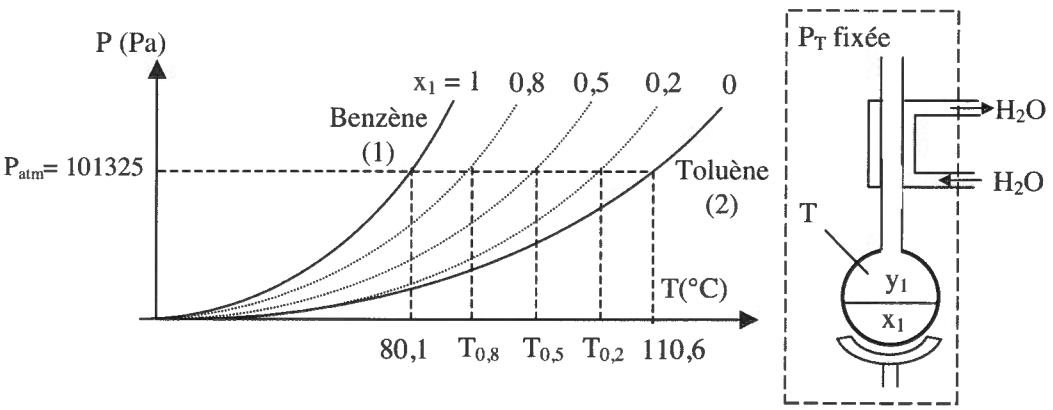


***Figure 3** : Variation des pressions en fonction de la composition pour un mélange idéal à T = cte.*

1.3. Vaporisation d'un binaire complètement miscible à P = cte (figure 4)

C'est la situation que l'on rencontre lorsque l'on effectue une distillation en laboratoire. On considère le même mélange que précédemment, benzène (1) et toluène (2), et l'on enregistre une température d'ébullition qui dépend de la composition initiale du binaire. A la pression atmosphérique un mélange liquide avec $x_1 = 0,15$ soit $x_2 = 0,85$ présente une température d'ébullition $T_{eb} = 104°C$ et une phase gazeuse de composition $y_1 = 0,30$ soit $y_2 = 0,70$. Cette température d'ébullition diminue lorsque la fraction molaire initiale (x_1) du mélange augmente. Retenons que la phase liquide de composition $x_1 = 0,15$ en équilibre thermodynamique avec la phase vapeur de composition $y_1 = 0,30$, fixe la température d'ébullition à 104°C pour P = 1 atm.



Condition : P = P_{atm} = cte = 101325 Pa
Agitation

Mesure : T = f (P_T, composition x_1-y_1)

***Figure 4** : Vaporisation d'un binaire complètement miscible à P = cte.*

1.4. Principe de la distillation fractionnée d'un mélange miscible à P = cte

Le dispositif de la figure 5 consiste à condenser une vapeur issue du ballon n pour la récupérer liquide dans le ballon n + 1 et vaporiser ce dernier pour le récupérer dans le ballon n + 2 etc... Moyennant quelques précautions sur les volumes prélevés et les conditions de chauffage pour obtenir l'équilibre L-V dans chaque ballon, il est intéressant de faire quelques observations :

* $y_1 = x_2 \quad y_2 = x_3 \ldots y_n = x_{n+1}$
* quel que soit le ballon on a $y_n > x_n$ ce qui traduit le processus de transfert du constituant le plus volatil dans la phase vapeur
* lorsque le n° du ballon augmente, la concentration du constituant le plus volatil augmente dans les phases liquide et vapeur

$$y_1 < y_2 < y_3 \ldots < y_n$$

$$x_1 < x_2 < x_3 \ldots < x_n$$

Dans le jargon du génie des procédés, l'équilibre thermodynamique obtenu entre une phase liquide et sa vapeur dans chaque ballon est qualifié d'étage théorique ou encore de plateau théorique.

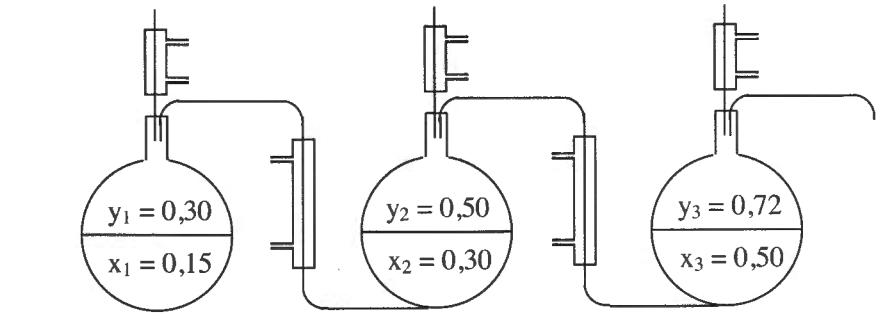


***Figure 5** : Distillation fractionnée à P = cte.*
Mise en évidence des plateaux théoriques liquide-vapeur.

Le report des valeurs des fractions x et y sur les diagrammes isobares du mélange benzène-toluène T = f(x,y) (fig. 6) et y = f(x) (fig. 7) indique que l'augmentation du nombre de plateaux théoriques permet d'accéder à un mélange de plus en plus pur en benzène. Néanmoins dans le cas d'une purification ultime, chaque ballon rajouté conduit à un très faible gain en pureté car la différence $y_n - x_n$ ne cesse alors de diminuer. Ceci traduit la difficulté d'obtenir des produits ultrapurs avec l'augmentation des coûts de fabrication qui en découlent. On peut retenir que la détermination du nombre de plateaux théoriques nécessaire à la séparation consiste à tracer des marches d'escalier entre la courbe de bulle et la courbe de rosée sur le diagramme T = f(x,y) ou entre la courbe d'équilibre et la bissectrice sur le diagramme y = f(x) lorsque le fonctionnement est comparable à un système thermodynamique fermé que nous commenterons plus loin.

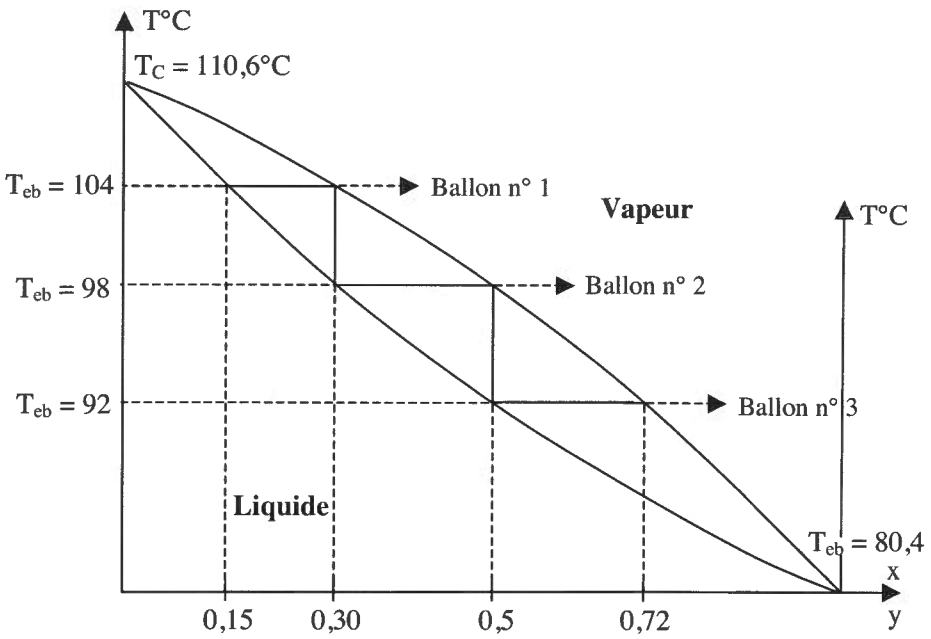


***Figure 6** : Construction des plateaux théoriques sur le diagramme isobare T = f(x,y). Diagramme binaire L-V, mélange benzène-toluène*
T_{eb} benzène : 80,4°C } *à P = 10^5 Pa*
T_{eb} toluène : 110,6°C }

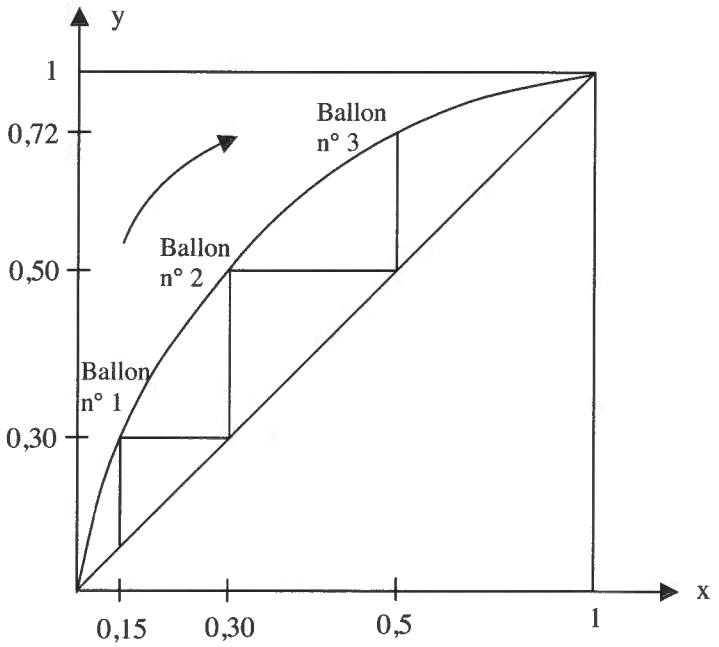


***Figure 7** : Construction des plateaux théoriques sur le diagramme isobare y = f(x). Mélange benzène-toluène à P : 10^5 Pa.*

1.5. Montage retenu et technologies disponibles

La figure 5, montrée précédemment, représente un montage de laboratoire qui est modifié sur des installations industrielles de plus grande taille avec plusieurs dizaines de plateaux théoriques. Pour que l'équilibre thermodynamique soit atteint, il est nécessaire de faire en sorte que les deux phases vapeur et liquide soient mises en contact suffisamment longtemps afin qu'à l'interface L-V les transferts de matière puissent s'établir : le constituant le plus volatil se concentre dans la phase vapeur et le constituant le moins volatil se concentre dans la phase liquide. On dispose essentiellement de deux technologies, les colonnes à plateaux et les colonnes garnies. Dans les deux cas, le liquide chauffé en bas de colonne se vaporise. La vapeur qui circule de bas en haut est ensuite condensée à l'extrémité supérieure. Le mélange liquide qui redescend croise la vapeur et la mise en contact est facilitée par des obstacles (des plateaux réels ou un garnissage) pour favoriser les transferts de matière.

Les colonnes sont garnies (fig. 8) de façon désordonnée mais de préférence ordonnée par des objets (anneaux Raschig, selles de Berl...) présentant une inertie chimique vis-à-vis du mélange, une fraction de vide élevée pour permettre l'écoulement des phases liquide et vapeur à contre-courant avec une géométrie choisie pour augmenter la surface de contact entre le liquide et la vapeur.

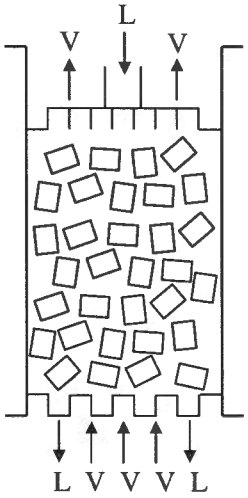


***Figure 8** : Colonne garnie.*

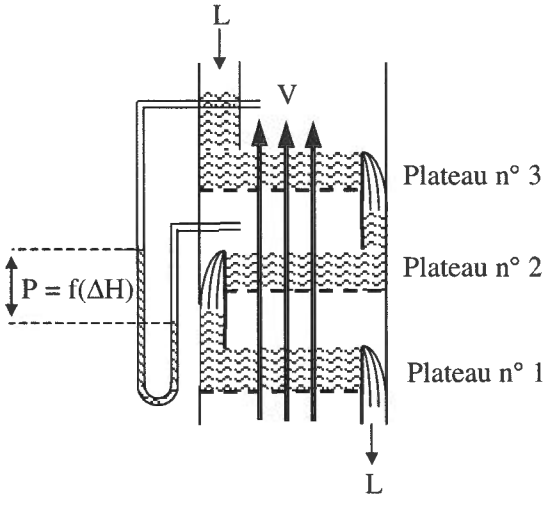


***Figure 9** : Colonne à plateau perforé.*

Les colonnes à plateaux (fig. 9) sont constituées par des plans horizontaux équipés d'un déversoir (un tube vertical) pour régler la hauteur de liquide sur le plateau et permettre au liquide de descendre par trop plein. Ces plateaux sont perforés et parfois équipés de calottes pour permettre l'écoulement de la vapeur de bas en haut de la colonne. Dans ce cas la nature du matériau, la tension superficielle du mélange liquide, la vitesse ascendante de la vapeur, la taille des trous du plateau déterminent la taille et le nombre de bulles qui circulent dans le liquide. Le réglage du déversoir fixe la hauteur de la couche liquide sur le plateau, associée à la vitesse des bulles dans le liquide, cette hauteur impose donc le temps de passage des bulles sur chaque plateau. C'est pendant cette période que les transferts de matière s'établissent entre les bulles de vapeur et le liquide. Pour

améliorer les transferts, les déversoirs sont diamétralement opposés pour que le liquide s'écoule horizontalement sur chaque plateau et descende par la surverse vers le plateau inférieur.

En résumé le liquide s'écoule par gravité mais la vapeur doit vaincre la pression exercée par la hauteur de liquide sur chaque plateau. On vérifie d'ailleurs que nous avons un gradient de pression Δh_1 de part et d'autre du plateau (fig. 10). Si ce gradient est trop faible, on assiste à un ruissellement du liquide à travers les perforations du plateau le vidant ainsi de son liquide. Inversement un gradient de pression trop important entraîne un déplacement mécanique du liquide vers le haut de la colonne la vidant ainsi de son liquide dans sa partie inférieure : c'est que ce l'on appelle l'engorgement. Dans les deux cas l'efficacité de la colonne chute. Le réglage s'effectue à travers le débit de vapeur qui est conditionné par la puissance de chauffage au bouilleur. L'optimisation est délicate car une hauteur de liquide élevée sur le plateau, qui doit favoriser l'échange de matière entre les deux phases, doit simultanément s'accompagner d'une augmentation de pression de Δh_1, c'est-à-dire de la vitesse des bulles. La hauteur de liquide (fig. 10) sur le plateau est irrégulière et la valeur moyenne peut être mesurée par le dispositif conduisant à la hauteur Δh_2. Cette hauteur de liquide impose la différence de pression donnée par Δh_1 qui doit être supérieure pour éviter le ruissellement et maintenir la formation des bulles sur le plateau.

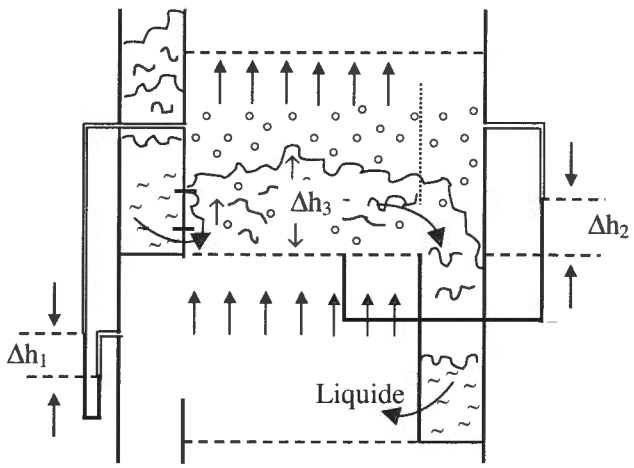


***Figure 10** : Ecoulements autour d'un plateau perforé. Mesure de la variation de pression Δh_1 et de la hauteur moyenne de liquide Δh_2.*

1.6. Le fonctionnement d'une colonne à plateaux

La figure 11 représente une colonne à trois plateaux avec son condenseur que l'on peut rapprocher du montage présenté en figure 5 : chaque plateau correspond à un ballon. Il n'y a pas d'apport de matière par une alimentation ou prélèvement par soutirage du mélange à un quelconque endroit de la colonne. Le système considéré est donc fermé car il n'y a pas d'échange de matière avec l'extérieur de la colonne mais il n'est pas isolé car le flux de chaleur ϕ_B apporté au bouilleur est récupéré dans l'eau du condenseur total ϕ_C. Si la colonne est adiabatique, c'est-à-dire parfaitement isolée thermiquement en fonctionnant

à reflux total, on a $\phi_B = \phi_C$. Le constituant le plus volatil se concentre en haut de la colonne, x et y augmentent, avec simultanément une diminution de la température. En séparant le mélange benzène (1) – toluène (2) de composition $x_1 = 0,15$ on retrouve sur chaque plateau les compositions x_i, y_i de la figure 5. En affectant un indice i aux débits V et L et aux titres y et x correspondant à ceux du plateau i dont les phases sont issues, on doit distinguer :

* Les phases qui quittent un même plateau i : V_i, L_i, y_i, x_i. Ces phases sont à l'équilibre mais $y_i \neq x_i$.

* Les phases qui se croisent V_i et L_{i+1} de titre y_i et x_{i+1}. Ces phases sont telles que $y_i = x_{i+1}$.

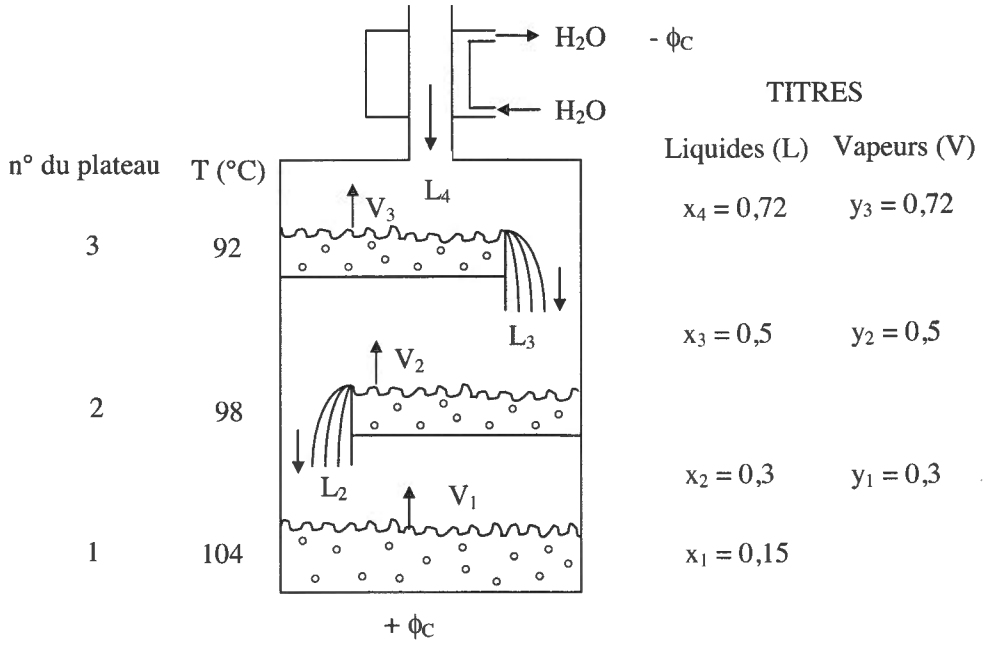


***Figure 11** : Présentation des grandeurs dans une colonne à plateau fonctionnant à reflux total.*

En se reportant à la figure 7, les titres des phases à l'équilibre sont repérables sur la courbe d'équilibre et dans notre cas sont celles des angles des marches. Les phases qui se croisent ont des fractions molaires représentées par des points de la bissectrice (intersection de la marche et de la contre-marche).

Ainsi, la construction qui consiste à faire des marches et des contre-marches (fig. 6 et 7) revient à considérer de façon alternée une relation entre les phases qui se croisent L_{i+1} et V_i) et une relation entre les phases à l'équilibre (L_i et V_i) en se déplaçant d'une extrémité à l'autre de la colonne. A chaque fois que l'on écrit une relation entre les phases à l'équilibre, on a un plateau théorique dont le nombre doit être suffisant pour atteindre la pureté souhaitée. L'estimation du nombre de plateaux théoriques permet de prévoir la hauteur de la colonne. Soulignons que le fonctionnement proposé sur la figure 11 est pratiquement sans intérêt car nous ne soutirons aucun produit et nous transférons la puissance fournie du bouilleur ϕ_B à l'eau du condenseur $\phi_C = \phi_B$, c'est un chauffe-eau.

Lorsque nous avons une alimentation en continu et un soutirage des produits séparés cela provoque des modifications sur les valeurs des débits et des titres des phases circulantes dans la colonne. En particulier les titres des phases qui se croisent ne sont plus égaux $y_i \neq x_{i+1}$. Il va falloir trouver alors une relation entre y_i et x_{i+1} en tenant compte des nouvelles conditions opératoires.

I.7. Rectification continue – Distillation à reflux fini

Pour un système ouvert au sens thermodynamique, le schéma simple d'une colonne fonctionnant en continu est représenté sur la figure 12. L'alimentation de la colonne par le mélange à séparer de débit F et de titre global g_F peut être introduit à l'état liquide, vapeur ou un mélange biphasique (liquide + vapeur) à l'équilibre. Le débit de l'alimentation est L" ou V" ou L" + V", et selon l'état physique a pour titre $g_F = x_F$ et $g_F = y_F$ et dans le cas d'une alimentation biphasique les titres x_F et y_F sont les coordonnées d'un point de la courbe d'équilibre.

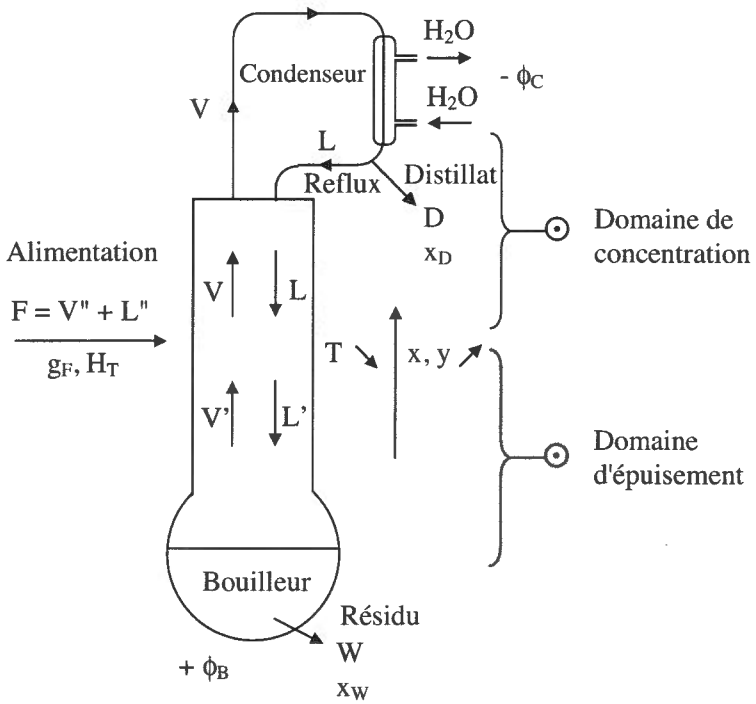


***Figure 12** : Colonne de rectification continue.*

Le positionnement de l'alimentation dans la colonne doit être appréhendé de façon précise compte tenu de sa composition (g_F, x_F, y_F) et de son enthalpie H_T. Cette alimentation sépare la colonne en deux domaines : au-dessus le domaine de concentration (du constituant le plus volatil) et en-dessous le domaine d'épuisement (en constituant le plus volatil).

Le constituant le moins volatil se concentre dans le bouilleur qui reçoit l'apport énergétique ϕ_B. Le prélèvement du liquide (débit W et titre x_W) est le résidu. En haut de colonne la vapeur V est condensée. La puissance à récupérer (ϕ_C) doit tenir compte de V, de H_T apportée par l'alimentation et enfin de la chaleur fournie au bouilleur ϕ_B. Une partie du liquide condensé, riche en constituant volatil est prélevée à un débit D et à un titre x_D : le distillat. L'autre fraction du liquide condensée est réintroduit dans la partie supérieure de la colonne avec un débit L : le reflux. On peut fixer par des débitmètres le taux de reflux $R = \frac{L}{D}$. On peut par ailleurs écrire le bilan molaire des débits du condenseur soit $V = L + D$. On comprend déjà qu'il y a deux modes de fonctionnement limites.

Tout le liquide condensé est en reflux (D = O) ; c'est le fonctionnement en reflux dit total ou infini. Tout ou une partie du liquide condensé est prélevé en D, c'est le fonctionnement à reflux partiel ou fini.

On comprend enfin que les débits de liquide et de vapeur dans la colonne peuvent être différents dans les domaines de concentration et d'épuisement $L \neq L'$ et $V \neq V'$ et qu'ils sont conditionnés par l'état thermique de l'alimentation.

1.8. Conclusions et objectifs

Dans des conditions classiques de fonctionnement il s'agit de déterminer la taille de la colonne, la chaleur à fournir au bouilleur ϕ_B et celle à récupérer au condenseur ϕ_C. Cela consiste à calculer des échangeurs de chaleur pour satisfaire les titres et les débits du distillat et du résidu (D, W, x_D, x_W) à partir d'une alimentation présentant des caractéristiques généralement imposées par une production en amont (F, g_F, H_T).

En régime permanent, des constructions graphiques permettent de prévoir le nombre de plateaux théoriques N_T pour effectuer cette séparation. Ce nombre est accessible mais suppose que l'équilibre théorique est atteint sur chaque plateau c'est-à-dire que le contact entre les bulles et le liquide soit suffisamment prolongé et la surface d'échange suffisante pour que les titres des phases qui quittent le plateau i (x_i et y_i) correspondent bien à des valeurs de la courbe d'équilibre fournie dans les ouvrages spécialisés. Si ces conditions sont satisfaisantes, l'efficacité de la colonne est $\mathcal{R} = 100$ %. Dans le cas contraire $\mathcal{R} < 100$ %, il s'agit alors de construire une colonne avec un nombre de plateaux réels $N_R > N_T$ tels que $N_R = \frac{N_T}{\mathcal{R}}$.

La première étape consiste donc à déterminer N_T au moyen de méthodes graphiques qui est le nombre minimum de plateaux nécessaires pour effectuer la séparation.

2 – RECTIFICATION CONTINUE – METHODE GRAPHIQUE DE MAC CABE ET THIELE

2.1. Le principe

Selon la démarche que nous avons retenue en figure 7, nous nous appuierons sur la courbe d'équilibre $y_i = f(x_i)$ donnant les compositions des phases vapeurs en équilibre avec les phases liquides. Dans le cas de la rectification continue, il nous faudra établir pour les conditions expérimentales retenues une relation entre les phases qui se croisent $y_i = f(x_{i+1})$ pour déterminer ensuite par construction le nombre de plateaux théoriques nécessaires à la séparation.

Dans ce qui va suivre nous effectuerons des bilans de matière et d'énergie. Nous avons le choix d'utiliser des grandeurs molaires ou massiques. Nous choisirons des grandeurs molaires de sorte que :

$D, F, W, V, V', V'', L, L', L''$: débits molaires [mol/h]

g_F, x_F, y_F, x_D : fractions molaires [-]

H_T : enthalpie molaire de l'alimentation [J/mol]

ϕ_B et ϕ_C : flux thermique ou puissance [W]

2.2. Bilans matière sur la colonne en régime permanent

Le bilan matière sur l'ensemble de la colonne (figure 12) conduit à :

* Bilan global $F = D + W$

* Bilan sur le constituant le plus volatil $F.g_F = D.x_D + W.x_W$

Nous avons souligné que les débits de vapeur et de liquide étaient modifiés par l'introduction de l'alimentation F. Par ailleurs dans chaque domaine, colonne de concentration et colonne d'épuisement, les débits molaires des vapeurs et des liquides n'ont pas de raison d'être constants puisqu'ils s'enrichissent ou s'appauvrissent en constituant le plus volatil. Ainsi la variation des compositions conduit à une variation des débits à l'intérieur de chaque domaine.

Pour tenir compte de ces variations dans la colonne de concentration avec ses « n » plateaux, les titres et les débits sont affectés d'un indice (figure 13). Le bilan matière entre le haut de la colonne où nous disposons de données expérimentales (valeurs de D, x_D, reflux) et un plateau n quelconque du domaine de concentration conduit :

au bilan global : $V_n = L_{n+1} + D$

au bilan sur le constituant le plus volatil : $V_n.y_n = L_{n+1}.x_{n+1} + D.x_D$

Soit la relation : $$y_n = \frac{L_{n+1}}{V_n} x_{m+1} + \frac{D}{V_n} x_D$$

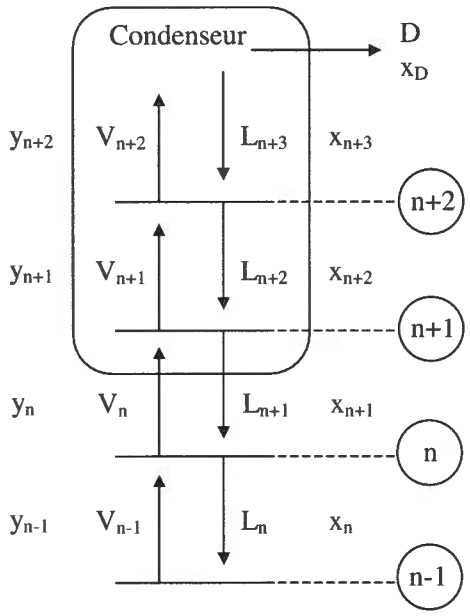


***Figure 13** : Bilan matière dans la colonne de concentration.*

Nous venons d'établir une relation entre des phases qui se croisent $y_n = f(x_{n+1})$ quel que soit le plateau n du domaine de concentration. C'est l'équation de la courbe opératoire de concentration qui peut se ramener à une droite moyennant des hypothèses sur les débits liquides (L) et les débits vapeur (V) dans cette colonne de concentration.

La figure 14 représente la colonne d'épuisement avec ses « m » plateaux, les débits et les titres des vapeurs et des liquides. Le bilan entre un plateau m quelconque et le bas de la colonne pour lequel nous disposons de données expérimentales (W et x_W) conduit :

au bilan global : $W + V_m = L_{m+1}$

au bilan sur le constituant le plus volatil : $W.x_W + V_m.y_m = L_{m+1} + x_{m+1}$

Soit la relation : $$y_m = \frac{L_{m+1}}{V_m} . x_{m+1} - \frac{W}{V_m} . x_W$$

Cette expression donne la relation entre des phases qui se croisent $y_m = f(x_{m+1})$ dans le domaine d'épuisement qui peut être une droite si l'on fait des hypothèses sur les débits liquide et vapeur.

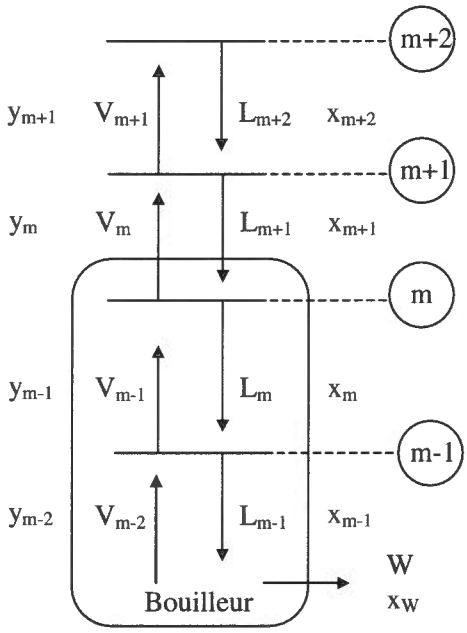


***Figure 14** : Bilan matière dans la colonne d'épuisement.*

2.3. Hypothèses de Mac Cabe et Thiele – Diagramme enthalpique d'un mélange

En toute rigueur, les débits molaires de vapeur et de liquide ne sont pas constants dans les domaines de concentration et d'épuisement. On peut néanmoins dans un certain nombre de cas lever cette contrainte qui simplifie la représentation graphique. Ceci exige de considérer les échanges d'énergie dans la colonne et d'analyser le diagramme enthalpique du mélange binaire à séparer. Selon la nature des constituants et des conditions opératoires retenues, des hypothèses simplificatrices peuvent être envisagées.

Pour ce qui concerne les conditions opératoires, on admet que la colonne est adiabatique et que les régimes thermiques et massiques permanents sont établis. Ceci signifie qu'il n'y a aucune perte calorifique par les parois de la colonne et que par conséquent la quantité de chaleur apportée au plateau p par la vapeur venant du plateau inférieur est celle consommée par les vapeurs produites sur ce même plateau en direction du plateau supérieur.

Les propriétés thermodynamiques d'un mélange de 2 constituants à une pression P fixée sont représentées sur un diagramme enthalpique (figure 15). Les axes des ordonnées représentent les compositions pour un corps pur. Les points C et D représentent les enthalpies des corps à l'ébullition. Les points A et B représentent les enthalpies des vapeurs saturantes. Les longueurs des segments AC et BD traduisent l'importance des enthalpies molaires de vaporisation des constituants purs. En dessous de la courbe CD (isobare d'ébullition) le liquide est froid, au-dessus de la courbe AB (isobare de rosée) la vapeur est dite surchauffée, entre les courbes CD et AB, il y a coexistence des phases liquides et vapeurs. La courbure des enthalpies molaires des liquides bouillants h = f(x) et celle des enthalpies molaires des vapeurs saturantes H = f(y) sont liées aux grandeurs

thermodynamiques de mélange qui dépendent des proportions x et y de chaque constituant dans le mélange et bien entendu de la nature des constituants (1 et 2) du mélange. Quand on dispose d'un tel diagramme enthalpique, on peut en déduire l'enthalpie d'un mélange quelconque dès que l'on connaît sa composition et sa température. Lorsque les deux constituants présentent une structure moléculaire proche (benzène et toluène), le mélange tend vers un comportement idéal. Le diagramme enthalpique est constitué de deux droites presque parallèles et horizontales lorsque les trois conditions suivantes sont remplies :

* Les enthalpies molaires de vaporisation des constituants purs sont voisins $\Delta Hv_1 = \Delta Hv_2 \Rightarrow AC \approx BD$. Cette particularité est rare même pour des mélanges idéaux.
* Les enthalpies molaires des liquides bouillants des constituants purs sont proches : $h_1 \approx h_2$.
* Les enthalpies de mélange des liquides et des vapeurs sont nulles, ce qui est vrai pour les mélanges idéaux. Cela se traduit par des enthalpies de mélange $h^m = H^m = 0$. Les courbes AB et CD sont alors des droites.

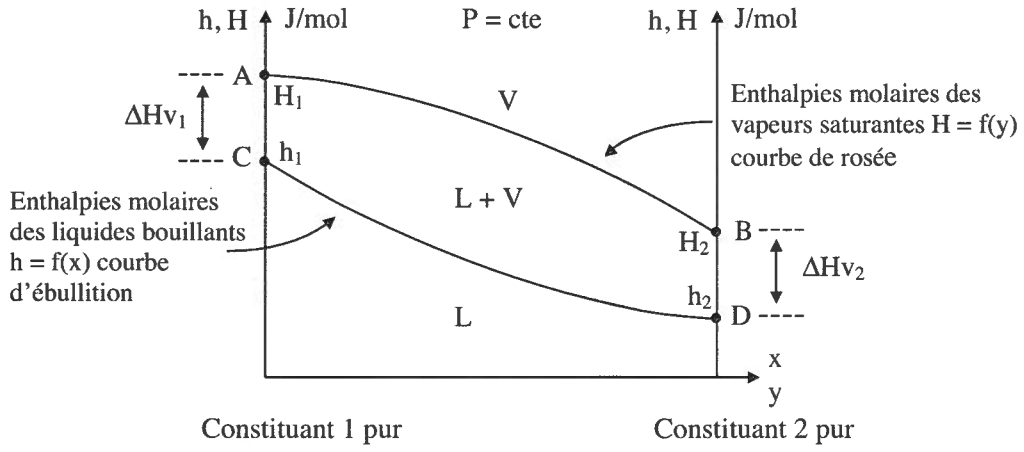


***Figure 15** : Diagramme enthalpique d'un binaire.*

Il résulte de ces hypothèses thermodynamiques et des conditions opératoires (régime permanent et adiabaticité) que les débits molaires descendant de liquide et ascendant de vapeur sont constants, soit :

Pour la colonne de concentration

$$V_{n+1} = V_n = V_{n-1} = \ldots V$$

$$L_{n+1} = L_n = L_{n-1} = \ldots L$$

Pour la colonne d'épuisement

$$V_{m+1} = V_m = V_{m-1} = V'$$

$$L_{m+1} = L_m = L_{m-1} = L'$$

Il faut donc conclure que si les hypothèses de Mac Cabe et Thiele sont acceptables dans chaque élément de volume liquide ou vapeur de la colonne, le nombre de moles (donc le débit molaire) est constant. En revanche, comme il y a un gradient de

concentration sur chaque tronçon (concentration et épuisement), car la fraction molaire du constituant le plus volatil augmente en haut de colonne, la masse (donc le débit massique) d'un élément de volume n'est pas constant le long de la colonne.

2.4. Construction de Mac Cabe et Thiele

Lorsque les hypothèses de Mac Cabe et Thiele sont satisfaisantes, les équations des courbes opératoires sont simplifiées en éliminant les indices sur les débits (figure 16).

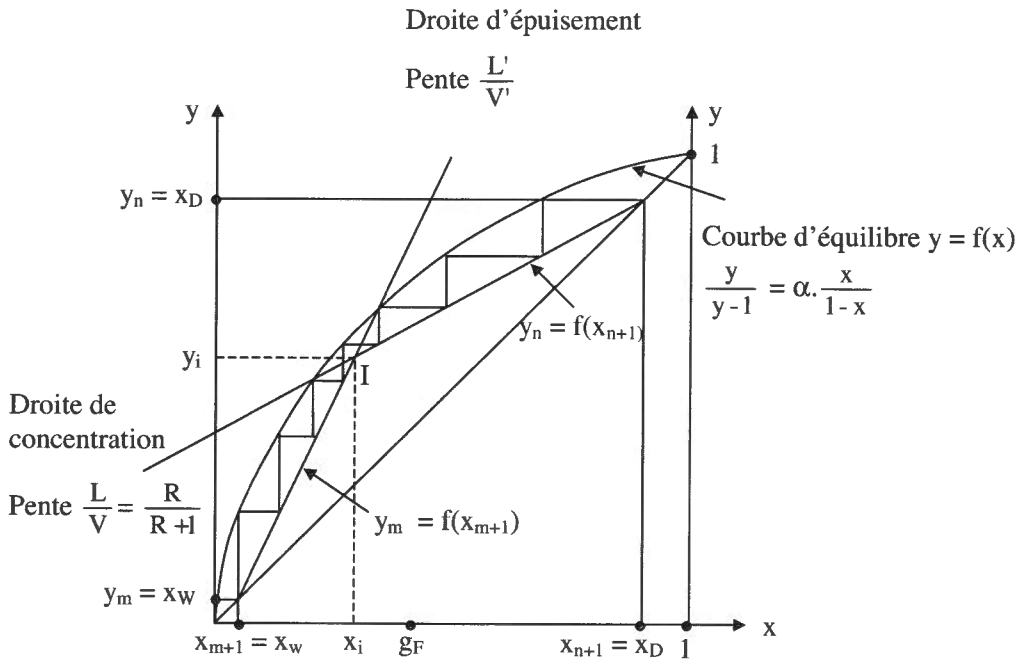


***Figure 16** : Concentration de type Mac Cabe et Thiele.*

Le bilan matière dans le domaine de concentration se ramène à l'équation d'une droite :

$$y_n = \frac{L}{V}.x_{n+1} + \frac{D}{V}.x_D \qquad (1)$$

Au condenseur nous avons les deux relations V = L + D et $R = \frac{L}{D}$ qui conduisent à :

$$y_n = \frac{R}{R+1}.x_{n+1} + \frac{1}{R+1}.x_D \qquad (2)$$

Cette droite de concentration qui donne les compositions (x_{n+1}, y_n) des phases qui se croisent pour des conditions expérimentales données (x_D et R) a pour pente $\frac{L}{V} = \frac{R}{R+1} \leq 1$ et passe par le point (x_D, x_D).

Le bilan matière dans le domaine d'épuisement se ramène également à l'équation d'une droite :

$$y_m = \frac{L'}{V'} . x_{m+1} - \frac{W}{V'} . x_W \qquad (3)$$

Au bouilleur nous avons les deux relations $L' = V' + W$ et $R' = \frac{V'}{W}$ (taux de rebouillage) on obtient :

$$y_m = \frac{R'+1}{R'} . x_{m+1} - \frac{1}{R'} . x_W \qquad (4)$$

Cette droite d'épuisement qui donne les compositions des (x_{m+1}, y_m) des phases qui se croisent pour des conditions expérimentales données (x_W, R') a pour pente $\frac{L'}{V'} = \frac{R'+1}{R'} \geq 1$ et passe par le point (x_W, x_W).

Les deux droites opératoires se coupent en un point $I(x_i,y_i)$ qui se situe entre deux positions extrêmes et correspond au passage du domaine de concentration ou domaine d'épuisement.

* Lorsque le point I est sur la bissectrice du diagramme isobare y = f(x), on a l'égalité des pentes $\frac{L}{V} = \frac{L'}{V'} = 1 \Rightarrow L = L' = V = V'$.

  L'égalité $y_i = \frac{L}{V} x_i + \frac{D}{V} . x_D = \frac{L}{V} x_i - \frac{W}{V} x_W$ conduit à $Dx_D + Wx_W = 0$ puisque $x_D \neq 0$ et $x_W \neq 0$ on obtient $D = W = 0$ donc $F = 0$. C'est le fonctionnement à reflux total.

* Lorsque le point I est sur la courbe d'équilibre, on peut montrer alors que (x_i, y_i) = (x_F, y_F) c'est-à-dire les coordonnées des fractions molaires des phases de l'alimentation F. C'est le fonctionnement à reflux minimum.

Nous verrons plus loin la signification et les conséquences pratiques de ces deux situations. Nous pouvons d'ores et déjà retenir que le lieu des points d'intersection des deux droites de concentration et d'épuisement est lié à la composition globale de l'alimentation (g_F) et à son état thermique (x_F, y_F).

La connaissance des deux droites opératoires suffit pour évaluer le nombre de plateaux théoriques (figure 16). Le tracé du nombre de plateaux peut être débuté soit au point (x_D, x_D), soit au point (x_W, x_W). Le schéma de la colonne montre que $y_n = x_D = x_{n+1}$ et que $y_m = x_W = x_{m+1}$.

Le principe consiste à faire des marches d'escalier en s'appuyant alternativement sur les droites opératoires puis sur la courbe d'équilibre c'est-à-dire de se déplacer par récurrence le long de la colonne en écrivant alternativement la relation entre les phases qui se croisent $y_n = f(x_{n+1})$ et celles à l'équilibre $y_n = f(x_n)$.

Lorsque l'on franchit le point I on passe du domaine de concentration au domaine d'épuisement, on s'appuie sur l'autre droite opératoire. Le nombre de plateaux correspond au nombre de marches qui peut être fractionnaire. Rappelons qu'à la surface du liquide dans le bouilleur un équilibre s'établit entre les deux phases, il s'agit donc d'un plateau.

2.5. Droite d'alimentation - Etat thermique de l'alimentation de la colonne

2.5.1. Etat thermique de l'alimentation de la colonne

L'alimentation de débit F et de composition globale g_F est introduite à une température telle qu'elle va agir sur les débits en terme de liquide et de vapeur de la colonne. En effet, celle-ci peut être constituée uniquement de vapeur V", uniquement de liquide L", ou d'un mélange biphasique L" + V". La figure 17 envisage 5 situations distinctes sur le diagramme isobare. La situation dépendra de sa température par rapport à la température d'ébullition T_{LB} et la température de la vapeur saturante T_{VS} pour la composition g_F considérée.

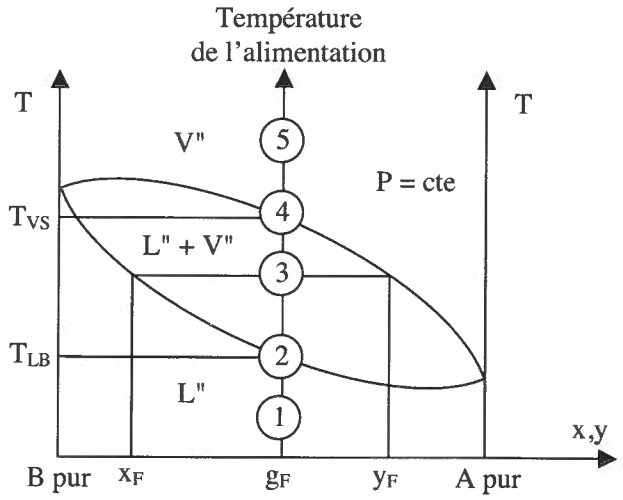


***Figure 17** : Représentation de l'alimentation de composition g_F selon son état thermique.*

Cas	Température de l'alimentation T	Nature des fluides	Débits de l'alimentation	Composition de(s) phase(s)
1	$T < T_{LB}$	Liquide froid	F = L" froid	$g_F = x_F$
2	$T = T_{LB}$	Liquide bouillant	F = L"	$g_F = x_F$
3	$T_{LB} < T < T_{VS}$	Liquide bouillant + vapeur saturante	F = L" + V"	L" : x_F et V" : y_F
4	$T = T_{VS}$	Vapeur saturante	F = V"	$g_F = y_F$
5	$T > T_{VS}$	Vapeur surchauffée	F = V" surchauffée	$g_F = y_F$

Les fractions molaires des phases en constituant le plus volatil (A) sont les suivantes :

$$x_F = \frac{n_A^{\,L}}{n_A^{\,L} + n_B^{\,L}} \qquad y_F = \frac{n_A^{\,V}}{n_A^{\,V} + n_B^{\,V}} \qquad g_F = \frac{n_A^{\,V} + n_A^{\,L}}{n_A^{\,V} + n_A^{\,L} + n_B^{\,V} + n_B^{\,L}} = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

avec n : nombre de moles ; A : constituant A ; B : constituant B ; L : liquide ; V : vapeur

Dans le cas d'une alimentation biphasique, les phases liquide et vapeur sont à l'équilibre thermodynamique de sorte que le point (x_F, y_F) se trouve sur la courbe d'équilibre du mélange.

2.5.2. Position de l'alimentation dans la colonne

Comme nous venons de le voir, l'alimentation se caractérise par sa composition et son état thermique (sa température T).

On sait qu'une colonne en fonctionnement (fig. 18) fait apparaître un gradient de température et de concentration en constituant le plus volatil entre les 2 extrémités de la colonne.

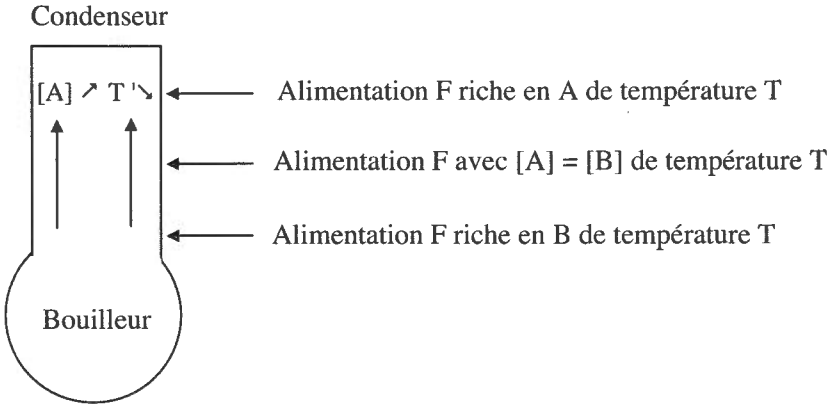


***Figure 18** : Gradients de concentration en constituant le plus volatil (A) et de température de la colonne T'.*

On cherchera à positionner l'alimentation de manière à perturber le moins possible ces gradients. Le principe retenu consiste à ne pas perturber la composition locale c'est-à-dire que la hauteur d'introduction du mélange de l'alimentation sera choisi en faisant coïncider le mieux possible la fraction molaire du constituant le plus volatil de l'alimentation avec celle de la colonne en fonctionnement.

Ce choix a pour conséquence que l'alimentation modifiera les conditions thermiques de la colonne dans les proportions qui dépendra de l'écart de température (T-T') entre l'alimentation et celle de la colonne au lieu d'introduction. C'est ainsi que l'état thermique de l'alimentation modifiera les débits liquide ou vapeur de la colonne.

On comprend bien (fig. 19) que si l'alimentation est un mélange biphasique, la perturbation thermique dans la colonne sera faible ($T \approx T'$) puisque tout au long de la colonne le mélange est biphasique. Les débits vapeurs et liquides en aval du plateau d'alimentation seront $V = V' + V''$ et $L' = L + L''$.

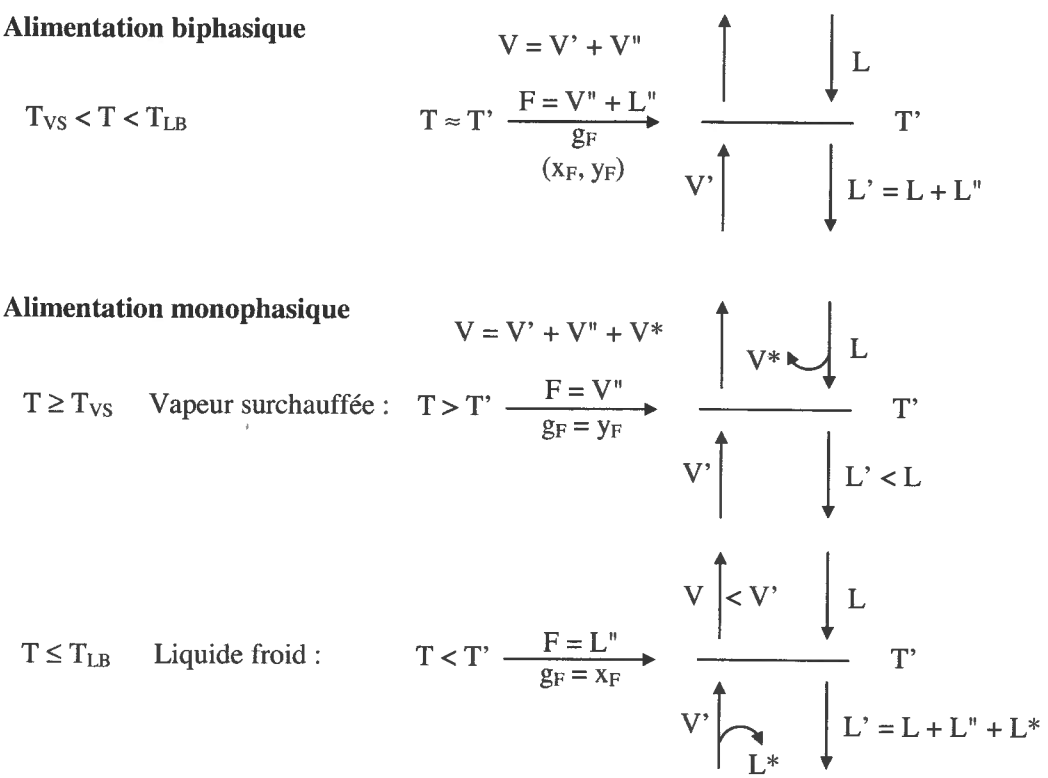


***Figure 19** : Variation des débits vapeur et liquide de la colonne en fonction de l'état thermique de l'alimentation.*

Lorsque l'alimentation est à l'état vapeur saturante ($T = T_{LS}$), seul le débit vapeur est modifié $V = V' + V''$ avec $L = L'$.

Lorsque l'alimentation est à l'état de liquide bouillant ($T = T_{LB}$), seul le débit liquide est modifié $L' = L + L''$ avec $V = V'$.

Si l'alimentation est une vapeur surchauffée, le débit vapeur au dessus de l'alimentation sera égal à $V = V' + V'' + V^*$. Le débit V^* est issu de la vaporisation partielle du liquide L qui descend du plateau supérieur produit par l'énergie en excès ($T - T'$) contenue dans l'alimentation surchauffée avec corrélativement $L' < L$.

Si l'alimentation est un liquide froid, elle condense en partie la vapeur V' en un liquide de débit L^* dont la valeur dépendra de l'écart de température $T' - T$ avec pour conséquence $V < V'$. Le débit de liquide en dessous de l'alimentation sera donc $L' = L + L'' + L^*$.

Pour connaître la valeur des débits de liquide et de vapeur circulant dans la colonne , il est nécessaire de considérer les bilans matière et énergie au niveau du plateau d'alimentation.

2.5.3. Bilan sur le plateau d'alimentation

Une alimentation de composition g_F est introduite sur le plateau i dont la composition (x_i, y_i) est la plus proche possible de celle de l'alimentation liquide (x_F), vapeur (y_F) ou biphasique (x_F, y_F).

En toute rigueur les débits de vapeur V et V' et liquide L et L' ont des compositions et des enthalpies distinctes de part et d'autre du plateau i (figure 20) au niveau $i + \varepsilon$ et au niveau $i - \varepsilon$.

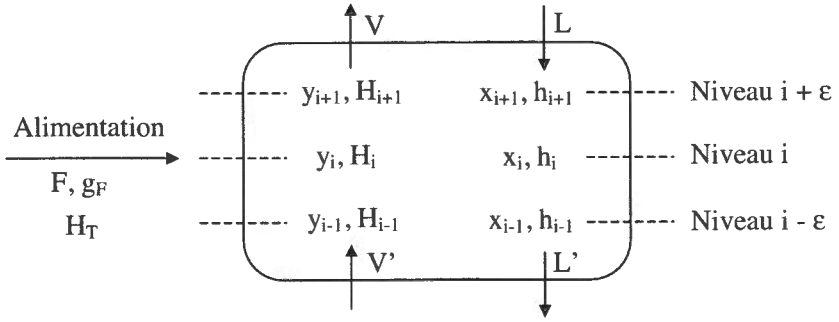


***Figure 20** : Bilan matière et énergie sur le plateau d'alimentation.*

• Bilan matière sur le plateau d'alimentation

$$F + L + V' = V + L' \quad \text{soit} \quad F = (L' - L) + (V - V')$$

Si on considère qu'au voisinage du niveau i d'alimentation les compositions ne sont pas ou peu modifiées entre $i + \varepsilon$ et $i - \varepsilon$, on peut écrire les égalités :

- pour les liquides : $x_{i-\varepsilon} = x_{i+\varepsilon} = x_i$
- pour les vapeurs : $y_{i-\varepsilon} = y_{i+\varepsilon} = y_i$

Le bilan sur le constituant le plus volatil devient alors :

$$Fg_F = (L' - L)\, x_i + (V - V')\, y_i$$

Soit :

$$[(L' - L) + (V - V')]\, g_F = (L' - L)\, x_i + (V - V')\, y_i$$

ou encore :

$$\frac{y_i - g_F}{x_i - g_F} = \frac{L' - L}{V' - V} = \beta \qquad (5)$$

Il apparaît donc que le point I (figure 21) de coordonnées x_i et y_i est situé sur une droite qui passe par le point F de coordonnées (g_F, g_F) avec une pente $\beta = \frac{L' - L}{V' - V}$. C'est la droite d'alimentation.

Le point I (x_i, y_i) donne donc les compositions des phases qui se croisent sur le plateau d'alimentation. Il est le point d'intersection des 3 droites : droites de concentration, d'épuisement et d'alimentation.

Comme nous l'avons vu en 2.5.1. et 2.5.2. l'état thermique de l'alimentation modifie les débits vapeurs (V et V') et/ou liquides (L, L'). Cet état thermique fixera donc la valeur de la pente β qui peut être évaluée en effectuant le bilan d'énergie sur le plateau d'alimentation.

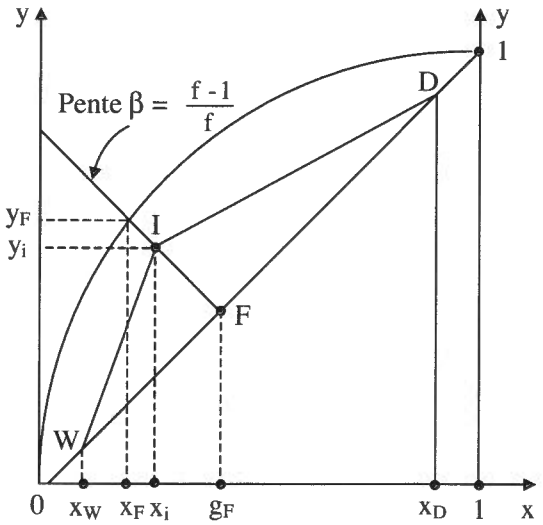


Figure 21 *: Droite d'alimentation : lieu des points d'intersection des droites de concentration et d'épuisement.*

• Bilan d'énergie sur le plateau d'alimentation

De la même façon que pour le bilan matière on peut considérer que les enthalpies sont faiblement modifiées de part et d'autre du plateau d'alimentation i (figure 20).

On a pour les liquides $h_{i+\varepsilon} = h_{i-\varepsilon} = h_i$

pour les vapeurs $H_{i+\varepsilon} = H_{i-\varepsilon} = H_i$

Le bilan matière global pondéré par les enthalpies de chaque courant conduit à :

$$F.H_T + L.h_i + V'.H_i = L'.h_i + V.H_i$$

Soit :
$$\boxed{H_T = \frac{L'-L}{F} h_i + \frac{V-V'}{F} H_i} \qquad (6)$$

avec H_T : enthalpie molaire globale de l'alimentation

h_i : enthalpie molaire du liquide de composition x_i à la température d'ébullition

H_i : enthalpie molaire de la vapeur de composition y_i à la température de vapeur saturante qui croise le liquide d'enthalpie h_i

• Signification des grandeurs

Pour comprendre la signification physique de chaque terme du bilan d'énergie, considérons le cas particulier d'une alimentation sous forme liquide à une température inférieure à la température du mélange sur le plateau i d'alimentation.

Une partie de l'alimentation introduite dans la colonne reste liquide et descend dans la colonne d'épuisement, le complément est vaporisé et monte dans la colonne d'enrichissement.

Ainsi : $L' - L$ représente l'excédent de liquide qui s'écoule en-dessous du niveau de l'alimentation

$V - V'$ représente l'excédent de vapeur qui s'écoule au-dessus du niveau de l'alimentation.

$\frac{V-V'}{F} = f$ représente la fraction vapeur de l'alimentation qui s'écoule au-dessus du niveau de l'alimentation plus communément appelé fraction de l'alimentation à l'état vapeur

$\frac{L'-L}{F} = 1 - f$ représente la fraction liquide de l'alimentation qui s'écoule au-dessous du niveau de l'alimentation plus communément appelée fraction de l'alimentation à l'état liquide

La pente de la droite d'alimentation est donc :

$$\boxed{\beta = \frac{L'-L}{V'-V} = \frac{f-1}{f}} \qquad (7)$$

Le bilan d'énergie (6) peut donc s'écrire :

$$F_T = (1 - f)\, h_i + f\, H_i \text{ soit } f = \frac{H_T - h_i}{H_i - h_i}$$

La figure 22 permet d'indiquer les valeurs de f dans les différentes zones du diagramme enthalpique en fonction de l'état thermique de l'alimentation. Le point F se trouve sur une droite A"B" qui lie les 2 phases vapeur A" (y_i, H_i) et B" (x_i, h_i) qui se croisent sur le plateau d'alimentation.

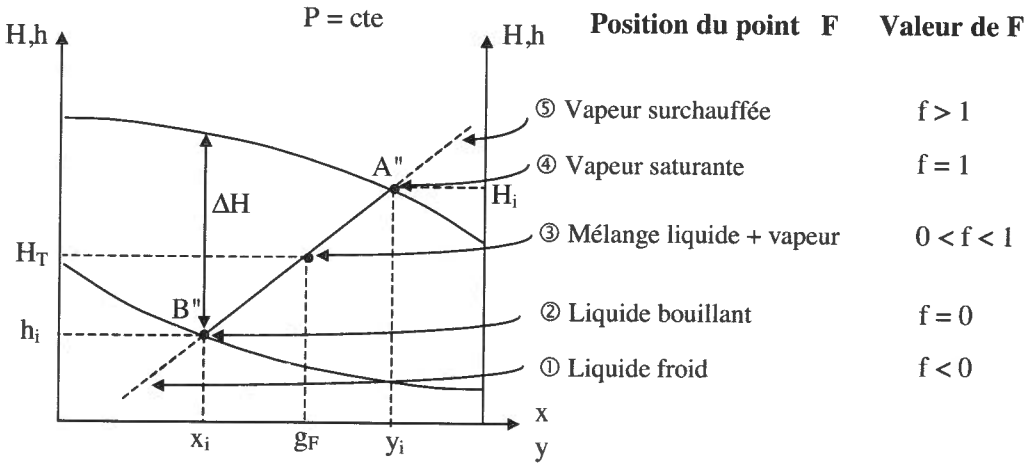


***Figure 22** : Relation entre l'état thermique de l'alimentation, la position du point F et la valeur de f introduite sur le plateau d'alimentation à la composition (x_i, y_i).*

Pour terminer, il est intéressant de revenir sur la signification de l'expression $f = \frac{H_T - h_i}{H_i - h_i}$.

On a porté également sur la figure 22 la valeur de ΔH_V. Cette grandeur est l'enthalpie molaire latente de vaporisation du mélange liquide bouillant de composition x_i. Cette grandeur correspond à l'énergie molaire nécessaire pour vaporiser le liquide de composition x_i à la température initiale d'ébullition et température finale de vapeur saturante.

On remarque que selon le profil des isobares de bulle et de rosée, on peut parfois considérer que $H_i - h_i = \Delta H_V$ mais que ce n'est pas toujours le cas.

La figure 23 présente les pentes des droites d'alimentation $\beta = \frac{f-1}{f}$ et les valeurs de f selon leurs états thermiques. La droite pivote autour du point F dans le sens trigonométrique lorsque la température T de l'alimentation augmente.

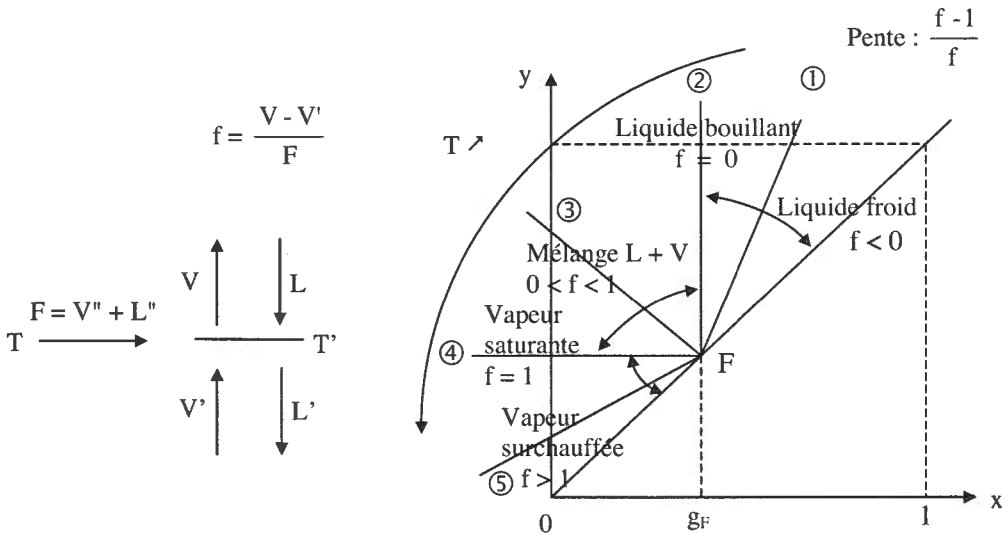


Figure 23 *: Les pentes des droites d'alimentation selon son état thermique.*

2.5.4. Equation de la droite d'alimentation

On a montré que les deux droites opératoires d'enrichissement et d'épuisement se coupaient en un point I (figure 21). La droite d'alimentation de pente $\frac{f-1}{f}$ passe par le point $F(g_F, g_F)$ et ce point I puis intercepte la courbe d'équilibre au point de coordonnées (x_F, y_F) qui donne la composition de chaque phase de l'alimentation biphasique à la température du plateau d'alimentation. En fonction de l'état thermique de l'alimentation (liquide, vapeur ou mixte), on peut fixer le point d'intersection des droites opératoires des deux sections de la colonne. Nous allons maintenant chercher l'ensemble de ces points d'intersection selon l'état de la charge à l'aide de la figure 24.

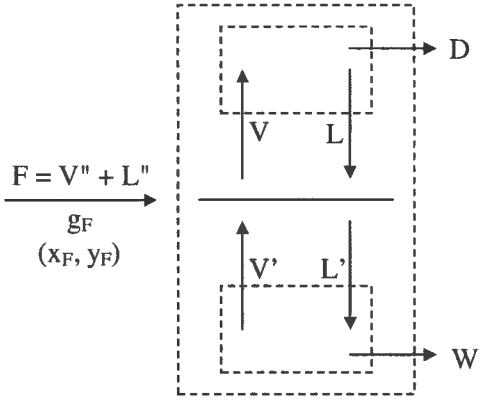


Figure 24 *: Schéma pour établir l'équation de la droite d'alimentation.*

Bilan sur le composé le plus volatil sur l'ensemble de la colonne :

$$F.g_F = D.x_D + W.x_W$$

Bilan sur le composé le plus volatil dans le domaine de concentration et le domaine d'épuisement :

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

$$V'.y = L'.x - W.x_W$$

Par soustraction on obtient :

$$(V' - V)\, y = (L' - L)\, x - (W.x_W + D.x_D)$$

$$(V' - V)\, y = (L' - L)\, x - F.g_F$$

Soit :
$$y = \frac{L' - L}{V' - V}\, x - \frac{F}{V' - V}\, g_F$$

Compte tenu des définitions précédemment établies :

$$\frac{L' - L}{V' - V} = \frac{f - 1}{f} \quad \text{et} \quad \frac{F}{V' - V} = -\frac{1}{f}$$

On obtient l'équation de la droite d'alimentation :

$$\boxed{y = \frac{f - 1}{f}\, x + \frac{g_F}{f}} \qquad (8)$$

C'est une droite qui passe par $F(g_F, g_F)$, $I(x_i, y_i)$ et (x_F, y_F). C'est le lieu des points d'intersection des droites de concentration et d'épuisement lorsque les conditions de fonctionnement aux extrémités de la colonne changent et lorsque l'état thermique et la composition de l'alimentation sont constants.

3 – RECTIFICATION CONTINUE – METHODE GRAPHIQUE DE PONCHON ET SAVARIT

3.1. Le domaine d'utilisation

La méthode graphique que nous avons étudiée précédemment nécessite des données enthalpiques pour vérifier si le mélange a un comportement proche de l'idéalité. L'évaluation du nombre de plateaux théoriques par la méthode de Mac Cabe et Thiele est obtenue en s'appuyant sur la courbe d'équilibre $y = f(x)$ et sur les droites opératoires mais elle nécessite d'adopter des hypothèses qui ne peuvent être validées que dans le cas des mélanges présentant un comportement proche de l'idéalité. La méthode graphique de Ponchon et Savarit consiste à s'appuyer sur le diagramme enthalpique et ne nécessite aucune approximation. Elle est donc valable quelque soit la nature du mélange (idéal ou non idéal). Les principes et la méthode restent identiques. Il s'agit de s'appuyer

alternativement sur des phases à l'équilibre (qui quittent le même plateau) et des phases qui se croisent dont les relations sont obtenues par des bilans enthalpiques. Par récurrence d'une extrémité à l'autre de la colonne on est capable d'accéder au nombre de plateaux théoriques pour effectuer la séparation des deux constituants du mélange à la pureté recherchée.

3.2. Représentation des équilibres sur un diagramme enthalpique

Le diagramme isobare y = f(x) donne toutes les compositions des phases à l'équilibre $y_i = f(x_i)$. En plaçant en-dessous de la courbe d'équilibre le diagramme enthalpique du mélange avec ses courbes de rosée et de bulle, il est possible d'accéder aux droites d'équilibre sur le diagramme enthalpique : les conodales (figure 25). Les coordonnées (x_1, y_1) d'un point 1 de la courbe d'équilibre sont reportées sur l'axe des abscisses du diagramme enthalpique en utilisant la bissectrice de y = f(x) pour y_1. L'intersection de la verticale en y_1 avec l'isobare de rosée H = f(y) donne le point d'enthalpie H_1. L'intersection de la verticale en x_1 avec l'isobare d'ébullition h = f(x) donne le point d'enthalpie h_1. Ces deux phases liquide (x_1, h_1) et vapeur (y_1, H_1) sont à l'équilibre thermodynamique. La droite qui joint ces deux points est une conodale. Quelque soit le mélange de composition globale x et d'enthalpie H se situant sur la droite H_1h_1 donnera deux phases qui à l'équilibre conduiront à (x_1, h_1) pour le liquide et (y_1, H_1) pour la vapeur.

Cette construction peut être réalisée avec l'ensemble des points de la courbe y = f(x). Le résultat avec les points 2 et 3 montre que ces conodales n'ont pas forcément des pentes identiques.

3.3. Bilans de matière et d'énergie : relation entre les phases qui se croisent

3.3.1. Bilans sur l'ensemble de la colonne (figure 26)

• Bilan matière [mole/h]

Bilan molaire global : $F = D + W$ (9)

Bilan molaire sur le constituant le plus volatil : $F.g_F = D.x_D + W.x_W$ (10)

Bilan molaire sur le constituant le plus volatil : $F.g_F = D.x_D + W.x_W$ (10)

(9) et (10) conduisent à $\boxed{\frac{D}{W} = \frac{g_F - x_W}{x_D - g_F}}$ (11)

• Bilan d'énergie : bilan molaire enthalpique [W]

$$F.H_T + \phi_B = D.h_D + \phi_C + W.h_W$$

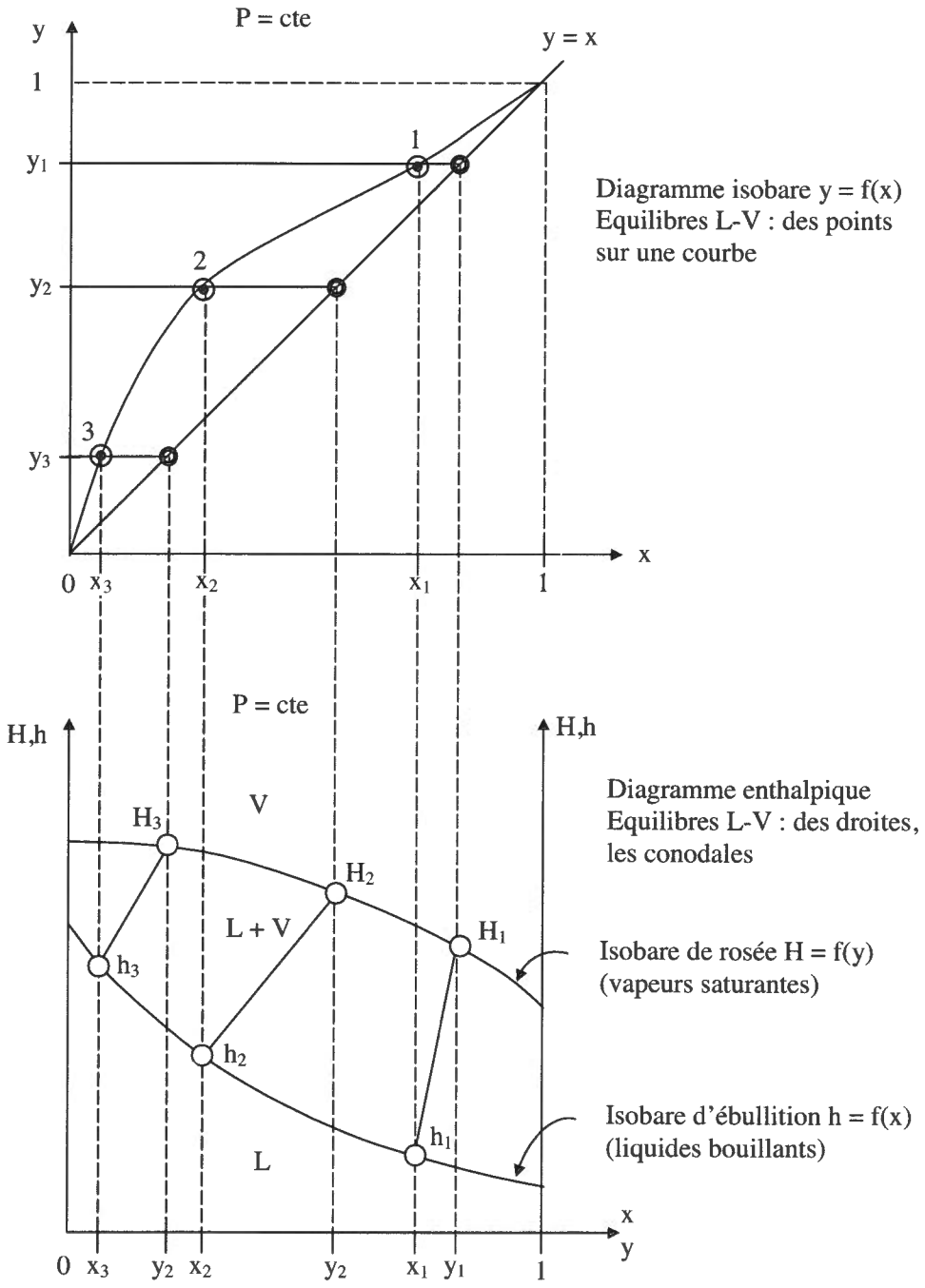


Figure 25 *: Construction des droites d'équilibre (les conodales) à partir du diagramme isobare y = f(x) et des données enthalpiques h = f(x) et H = f(y).*

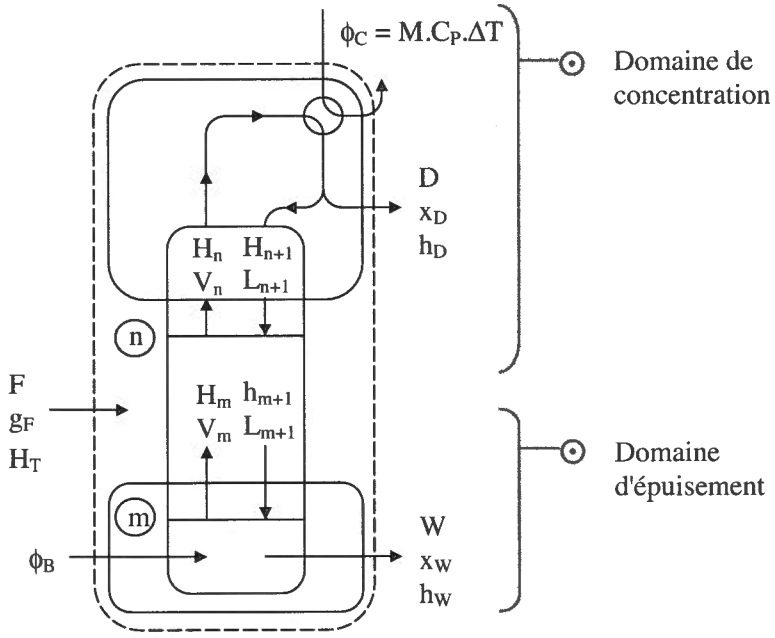


Figure 26 *: Schéma des courants de la colonne avec les débits, les titres et les enthalpies.*

Soit : $$\boxed{F.H_T = \left(h_D + \frac{\phi_C}{D}\right)D + \left(h_W - \frac{\phi_B}{W}\right)W} \qquad (12)$$

On pose $$M_D = h_D + \frac{\phi_C}{D} \qquad (13)$$

et $$M_W = h_W - \frac{\phi_B}{W} \qquad (14)$$

avec $$F = D + W \qquad (8)$$

(9), (12), (13), (14) conduisent à $$\boxed{\frac{D}{W} = \frac{H_T - M_W}{M_D - H_T}} \qquad (15)$$

L'équation de bilan sur la colonne est telle que (11) = (15).

Soit : $$\frac{\overset{F}{\overbrace{g_F - x_W}}}{\underset{D}{\underbrace{x_D - g_F}}} = \frac{\overset{W}{\overbrace{H_T - M_W}}}{\underset{F}{\underbrace{M_D - H_T}}} \qquad (16)$$

La relation géométrique (16) sur un diagramme enthalpie-composition revient à dire que les points F, D et W sont alignés.

La figure 27 reprend l'ensemble des données sur les bilans de la colonne pour le cas d'une alimentation F biphasique. Si l'alimentation est un liquide froid, le point F se situe entre B" et W ; dans le cas d'une vapeur surchauffée le point F se situe entre A" et D.

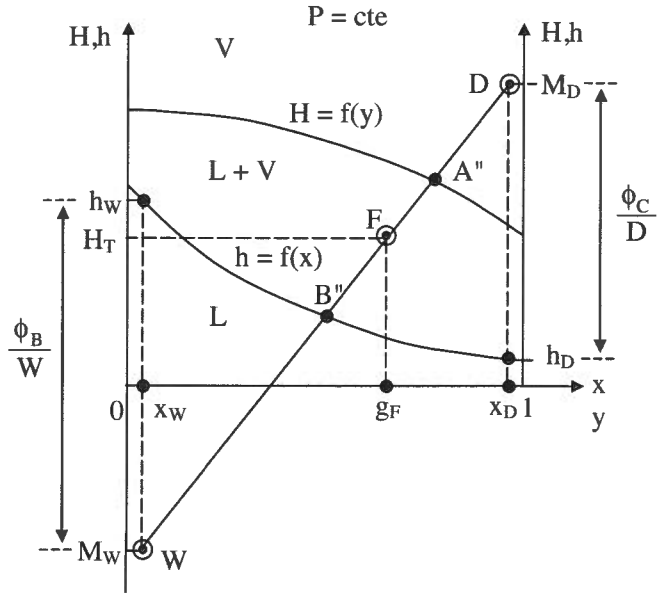


***Figure 27** : Représentation de l'alignement des points D, F et W.*

3.3.2. Bilans sur la colonne de concentration

Les bilans sont effectués entre un plateau n quelconque du domaine de concentration et l'extrémité supérieure de la colonne (figure 26).

• Bilan matière [mole/h]

Bilan molaire global : $V_n = L_{n+1} + D$ (17)

Bilan molaire sur le constituant le plus volatil : $V_n.y_n = L_{n+1}.x_{n+1} + D.x_D$ (18)

(16) et (17) conduisent à $\boxed{\frac{L_{n+1}}{V_n} = \frac{x_D - y_n}{x_D - y_{n+1}}}$ (19)

• Bilan d'énergie : bilan molaire enthalpique [W]

$$V_n.H_n = L_{n+1}.h_{n+1} + D.h_D + \phi_C$$

Soit : $$V_n.H_n = L_{n+1}.h_{n+1} + \left(h_D + \frac{\phi_C}{h_D}\right)D \quad (20)$$

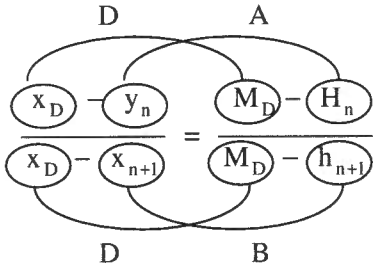
On pose $$h_D + \frac{\phi_C}{D} = M_D \qquad (21)$$

avec $$D = V_n - L_{n+1} \qquad (17)$$

(17), (21), (20) conduisent à $$\boxed{\frac{L_{n+1}}{V_n} = \frac{M_D - H_n}{M_D - h_{n+1}}} \qquad (22)$$

L'équation de bilan sur la colonne de concentration est telle que (19) et (22) sont égales.

Soit :



(23)

C'est une relation entre des phases qui se croisent (A et B) dans le domaine de concentration (figure 28). La relation géométrique (23) sur le diagramme enthalpie-composition conduit à l'alignement des points D, A et B. Ainsi, quelque soit le plateau n du domaine de concentration, les points $A(y_n, H_n)$ et $B(x_{n1}, h_{n+1})$ sont alignés avec $D(x_D, M_D)$ qui est un pôle de construction. Lorsque le plateau considéré est sur la partie supérieure de la colonne, la droite DAB est verticale. Ainsi pour $x_{n+1} = x_D$ alors $H_n = H_D$ et $h_{n+1} = h_D$ et conduit donc à

$$\frac{L_{n+1}}{V_n} = \frac{M_D - H_D}{M_D - h_D} = \frac{DG}{DI} \qquad (24)$$

Il est donc possible de connaître le rapport des débits des phases qui se croisent sur le dernier plateau de la colonne en mesurant les longueurs DG et DI. Compte tenu des relations dans les triangles semblables, on peut remarquer que pour un plateau n quelconque on peut écrire :

$$\frac{L_{n+1}}{V_n} = \frac{M_D - H_n}{M_D - h_{n+1}} = \frac{DA}{DB} = \frac{DC}{DF} \qquad (25)$$

Il est également possible de connaître la variation de $\frac{L_{n+1}}{V_n}$ dans le domaine de concentration mesurant les longueurs DA et DB. Compte tenu des profils de H = f(y) et h = f(x) on peut effectivement constater que $\frac{DC}{DF} \neq \frac{DG}{DI}$.

Cette relation entre les phases qui se croisent prend en compte les variations des débits molaires des phases vapeur et liquide de sorte que la méthode graphique de Ponchon et Savarit ne nécessite aucune approximation.

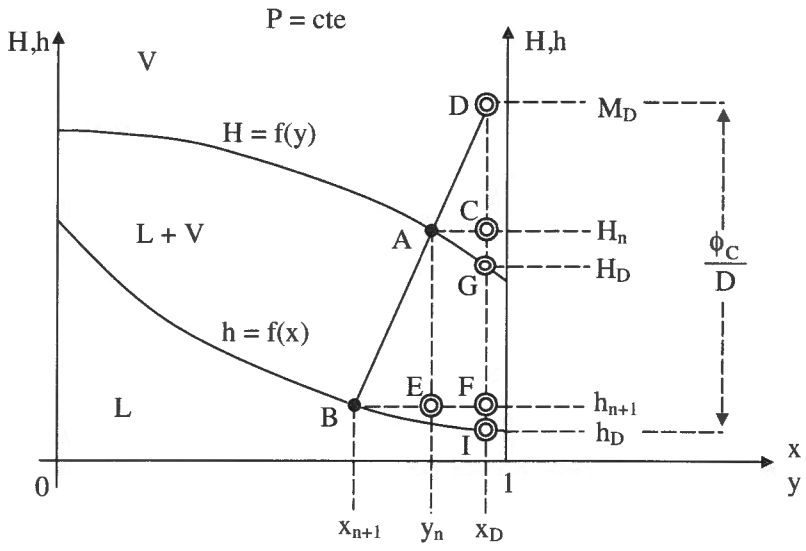


***Figure 28** : Représentation de l'alignement des points D, A, B dans le domaine de concentration.*

3.3.3. Bilans sur la colonne d'épuisement

Les bilans sont effectués entre un plateau m quelconque du domaine d'épuisement et l'extrémité inférieure de la colonne (figure 26).

• Bilan matière [mole/h]

Bilan molaire global : $W + V_m = L_{m+1}$ (26)

Bilan molaire sur le constituant le plus volatil : $L_{m+1}.x_{m+1} = W.x_W + V_m.y_m$ (27)

(26) + (27) conduit à $$\boxed{\frac{L_{m+1}}{V_m} = \frac{x_W - y_m}{x_W - x_{m+1}}} \quad (28)$$

• Bilan d'énergie : bilan molaire enthalpique [W]

$$\phi_B + L_{m+1}.h_{m+1} = V_m.H_m + W.h_W$$

Soit : $$L_{m+1}.h_{m+1} = V_m.H_m + \left(h_W - \frac{\phi_B}{W}\right)W \quad (29)$$

On pose $$h_W - \frac{\phi_B}{W} = M_W \quad (30)$$

avec $W = L_{m+1} - V_m$ (26)

(26), (30), (29) conduisent à $$\frac{L_{m+1}}{V_m} = \frac{M_W - H_m}{M_W - h_{m+1}} \qquad (31)$$

Les équations de bilan sur la colonne d'épuisement sont telles que (28) = (31).

Soit : $$\frac{x_W - y_m}{x_W - x_{m+1}} = \frac{M_W - H_m}{M_W - h_{m+1}} \qquad (32)$$

W A' W B'

C'est la relation entre des phases qui se croisent (A' et B') dans le domaine d'épuisement (figure 29). La relation géométrique (32) sur le diagramme enthalpie-composition conduit à l'alignement des points W, A' et B'. Ainsi quelque soit le plateau m du domaine d'épuisement, les points A'(y_m, H_m) et B'(x_{m+1}, h_{m+1}) sont alignés avec W(x_W, M_W) qui est un pôle de construction. Lorsque le plateau considéré est la surface du mélange dans le bouilleur, la droite WA'B' est verticale. Ainsi pour $x_{m+1} = x_W$, alors $H_m = H_W$ et $h_{m+1} = h_W$, ce qui conduit à :

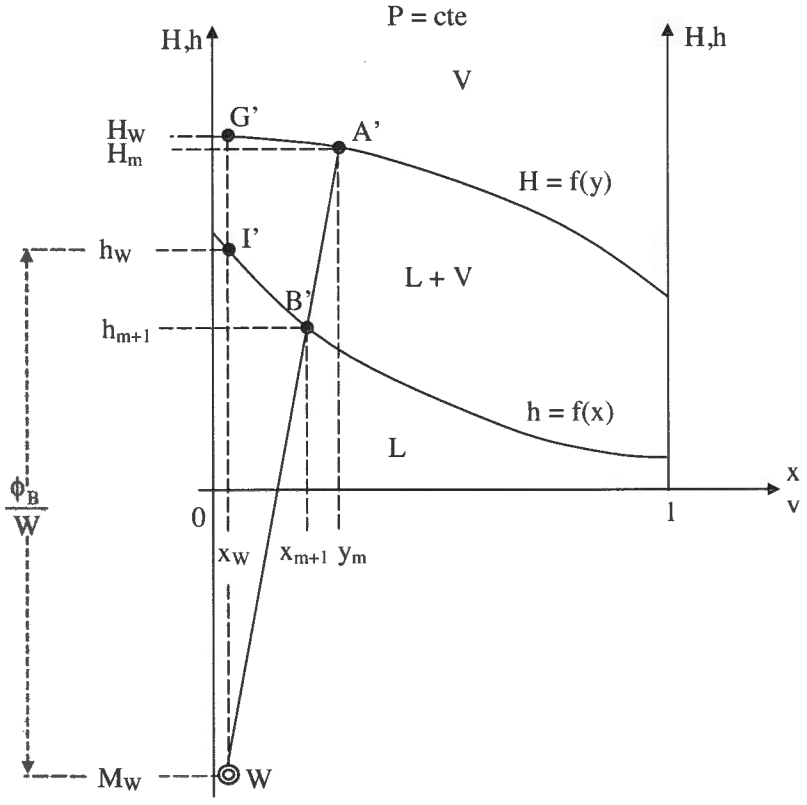


***Figure 29** : Représentation de l'alignement des points W, A' et B' dans le domaine d'épuisement.*

$$\frac{L_{m+1}}{V_m} = \frac{M_W - H_W}{M_W - h_W} = \frac{WG'}{WI'} \qquad (33)$$

Cette relation permet de connaître le rapport des débits des phases qui se croisent quelque soit le plateau considéré dans le domaine d'épuisement.

3.3.4. Conclusion

Toutes les droites issues de D et W coupent les courbes de bulle et de rosée en deux points A et B qui donnent les compositions et les enthalpies des phases qui se croisent le long de la colonne. C'est en particulier le cas de la droite qui joint D et W qui donne les compositions et les enthalpies des phases qui se croisent sur le plateau d'alimentation i : A"(H_i, y_i) et B"(h_i, x_i).

3.4. Construction de Ponchon et Savarit

Sur la figure 30 nous avons présenté une colonne à 4 plateaux numérotés du haut en bas avec les débits, les titres et les enthalpies (grandeur molaire) de chaque courant affecté de l'indice du numéro du plateau dont la phase est issue. On peut remarquer qu'une phase vapeur (A) et liquide (B) en équilibre, c'est-à-dire quittant le même plateau, ont le même indice. Les titres des phases en équilibre peuvent être obtenus à l'aide de la courbe d'équilibre disponible dans des ouvrages spécialisés (figure 31). Les phases qui se croisent ($A_1 - B_0$, $A_2 - B_1$ ...) ont un indice d'une unité d'écart. En haut de colonne le titre molaire de la phase vapeur quittant le plateau 1 (y_1) est égal au titre molaire de cette phase vapeur condensée, soit récupéré comme distillat (x_D), soit recyclé dans la colonne (x_0) : $y_1 = x_D = x_0$.

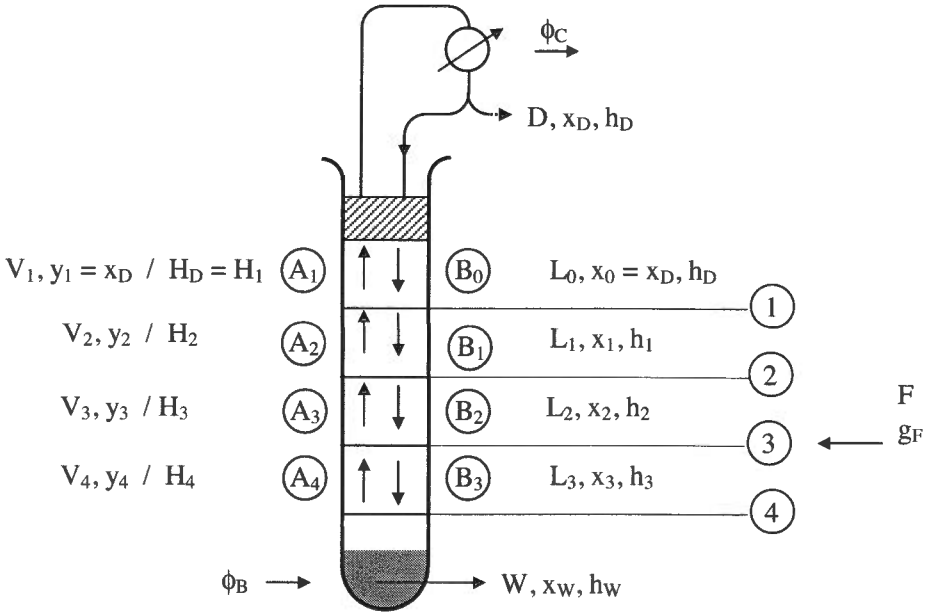


Figure 30 : Schéma d'une colonne à 4 plateaux.

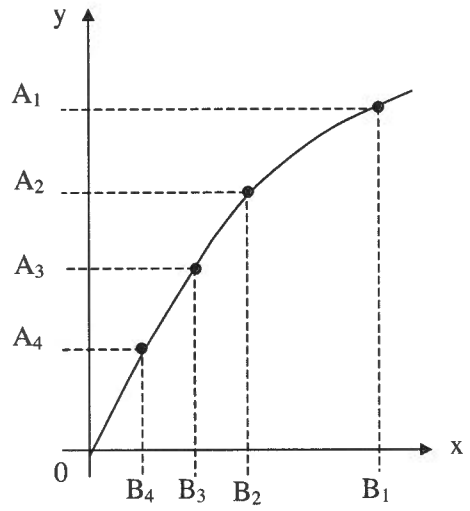


Figure 31 *: Courbe d'équilibre du mélange binaire à séparer dans la colonne de la figure 30.*

Sur la figure 32 les points D, A_1 et B_0 sont sur la même verticale d'abscisse x_D : D est le pôle de construction et la vapeur saturante A_1 croise le liquide bouillant B_0.

La vapeur saturante A_1 de composition y_1 est en équilibre avec le liquide bouillant B_1 de composition x_1 qui est accessible par la courbe de la figure 31. La droite A_1B_1 (figure 32) est une conodale.

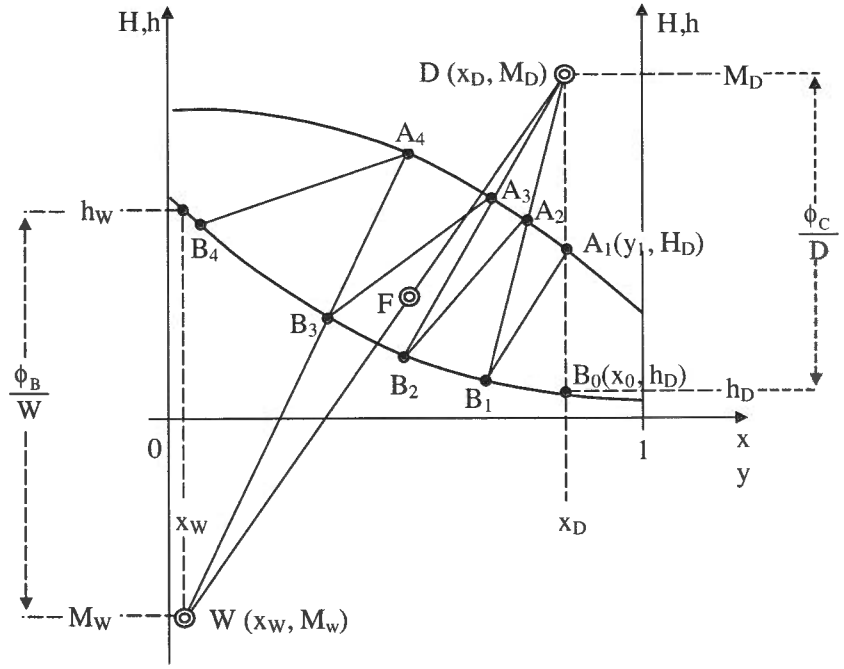


Figure 32 *: Séparation du mélange F en continu. Construction des quatre plateaux par la méthode de Ponchon et Savarit.*

Le liquide bouillant B_1 de composition x_1 et d'enthalpie h_1 croise la phase vapeur A_2 de composition y_2 et d'enthalpie H_2. Ces deux phases qui se croisent dans le domaine de concentration sont alignées avec D. Le tracé B_1D donne donc le point $A_2(y_2,H_2)$.

Cette phase $A_2(y_2, H_2)$ est en équilibre avec $B_2(x_2, h_2)$ dont la composition est donnée par la courbe 31. Le liquide bouillant B_2 aligné avec le point D donne le point A_3. La conodale A_3B_3 coupe la droite DFW ce qui signifie que l'on passe dans le domaine d'épuisement. Le pôle de construction est alors W. La séparation peut être réalisée en 4 plateaux (4 conodales) et l'alimentation F doit être positionnée sur le 3^e plateau compté à partir du haut de la colonne.

3.5. La zone d'alimentation de la colonne

Nous avons démontré que sur le diagramme enthalpique le point $F(g_F, H_T)$ se situe sur la droite DW et qu'il se déplace de W vers D lorsque la température de l'alimentation augmente. Rappelons que l'alimentation F doit être positionnée également dans une zone de la colonne de composition (x_i, y_i) proche de celle de l'alimentation (g_F). Qu'en est-il exactement ?

3.5.1. Cas d'une alimentation F biphasique (L + V)

L'alimentation $F(g_F, H_T)$ a une composition globale et une enthalpie comprises entre les deux phases liquide $B"(x_i, h_i)$ et vapeur $A"(y_i, H_i)$ qui se croisent sur le plateau i d'alimentation (figure 33). Cette alimentation biphasique L + V comprend un liquide $T(x_F, h_F)$ en équilibre avec une vapeur $K(y_F, H_F)$. La proximité des compositions x_i avec x_F et y_i avec y_F permet d'envisager une très faible perturbation de la colonne lors du mélange de l'alimentation avec la vapeur et le liquide du plateau d'alimentation.

3.5.2. Cas d'une alimentation F liquide bouillant

L'alimentation $F(g_F, H_T)$ ne contient pas de vapeur et le point $F(g_F = x_F, H_T = h_F)$ est confondu avec le point $B"$ (x_i, h_i) (figure 34). La composition d'une phase vapeur K(y,H) en équilibre avec un liquide (x_F, h_F) est obtenue par la conodale passant par F = B" = T. La composition de la vapeur (y, H) est celle qui serait en équilibre avec l'alimentation $F(x_F, h_F)$ si celle-ci contenait de la vapeur. Parce qu'elle ne contient que du liquide, seul le débit liquide de la colonne sera augmenté en-dessous de l'alimentation.

3.5.3. Cas d'une alimentation F vapeur saturante

C'est une situation comparable à la précédente avec une alimentation $F(g_F, H_T)$ qui ne contient pas de liquide (figure 35). Le point $F(g_F = y_F, H_T = H_F)$ est confondu avec le point $A"(y_i, H_i)$. La composition d'une phase liquide T(x, h) en équilibre avec une vapeur (y_F, H_F) est obtenue par la conodale passant par F = A" = K. La composition du liquide (x, h) est celle qui serait en équilibre avec l'alimentation $F(y_F, H_F)$ si celle-ci contenait du

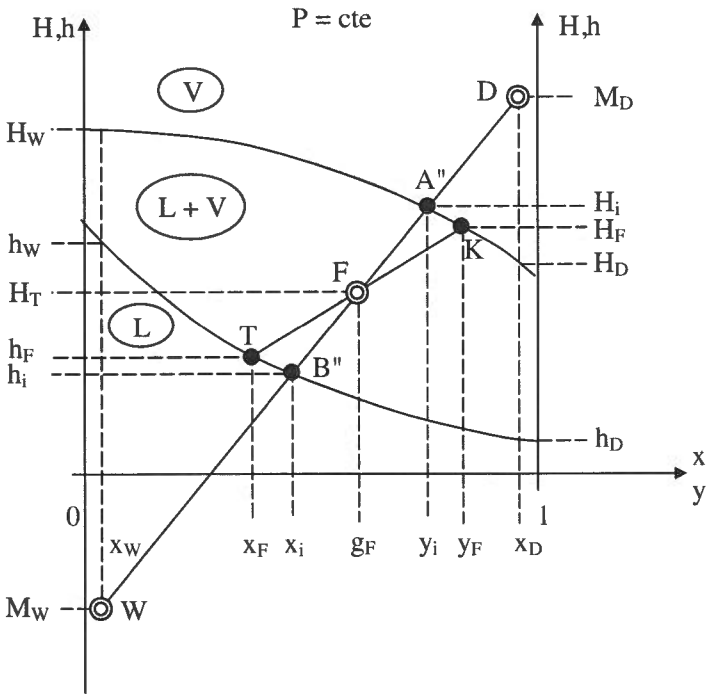


Figure 33 *: Cas d'une alimentation F introduite dans la colonne à l'état biphasique (L + V).*

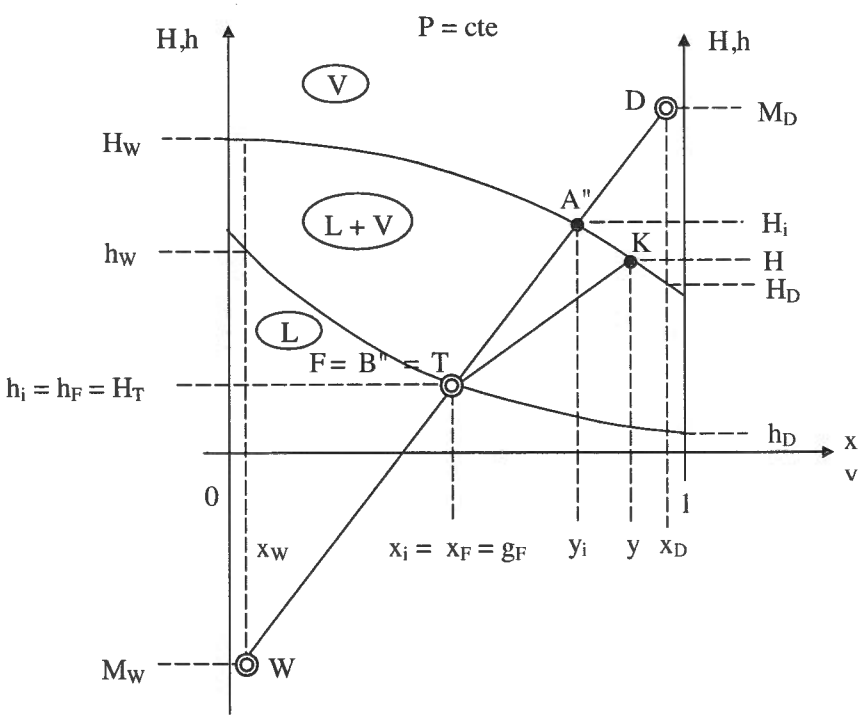


Figure 34 *: Cas d'une alimentation F introduite dans la colonne à l'état liquide bouillant.*

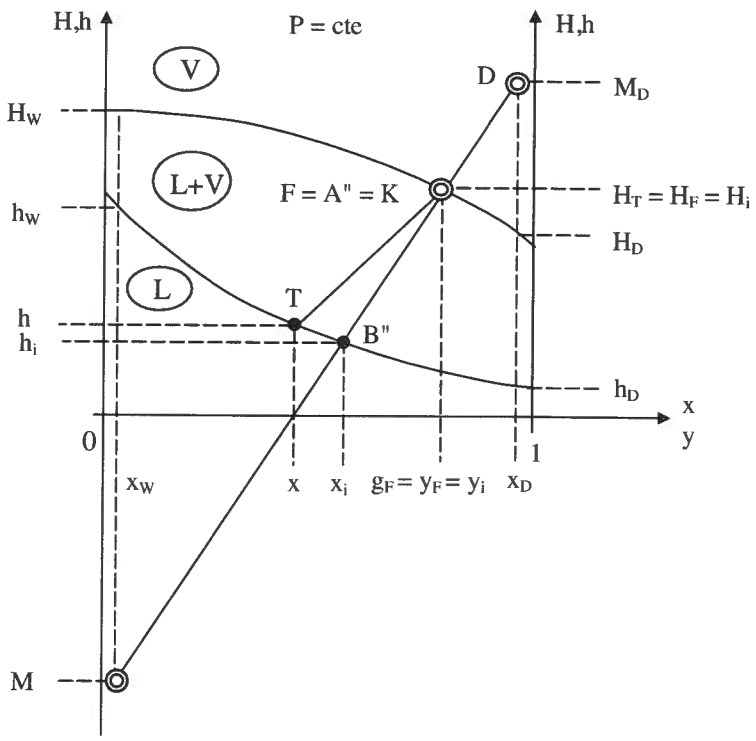


Figure 35 *: Cas d'une alimentation F introduite dans la colonne à l'état de vapeur saturante.*

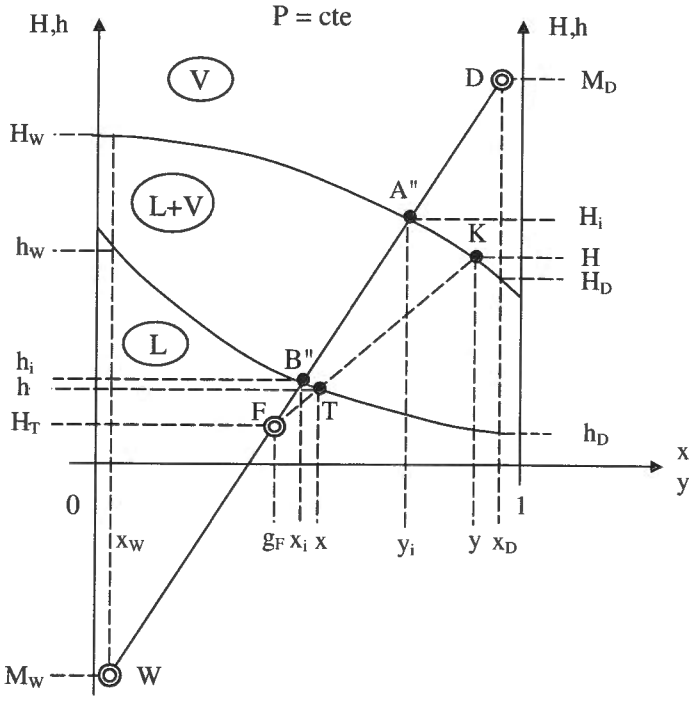


Figure 36 *: Cas d'une alimentation F introduite dans la colonne à l'état de liquide froid.*

liquide. Puisqu'elle ne contient que de la vapeur, seul le débit de vapeur de la colonne sera augmenté au-dessus de l'alimentation.

3.5.4. Cas d'une alimentation F liquide froid

L'alimentation $F(g_F, H_T)$ ne contient que du liquide et la composition g_F est inférieure aux compositions du plateau i de la colonne (x_i, y_i) (figure 36). La conodale kT qui passe par F permet de connaître des phases liquide T(x, h) et vapeur K(y, H) qui seraient en équilibre.

L'alimentation de liquide froid sera chauffée par le liquide bouillant $B''(x_i, h_i)$ et la vapeur saturante $A''(y_i, H_i)$ qui se trouvent sur le plateau d'alimentation avec simultanément une variation locale de la composition et de l'enthalpie : F et T se rapprochent de B", K se rapproche de A".

Il y aura augmentation du débit liquide et diminution du débit vapeur de part et d'autre de l'alimentation dans la colonne.

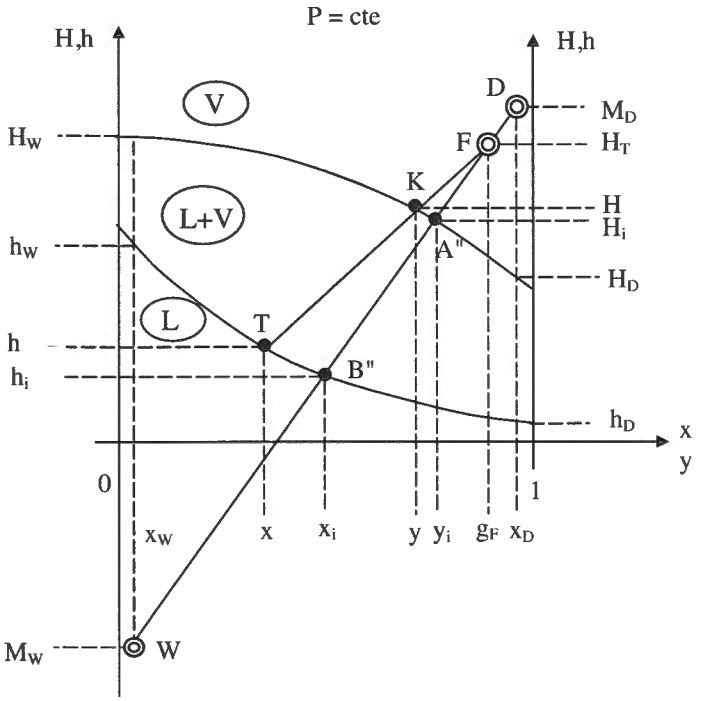


***Figure 37** : Cas d'une alimentation F introduite dans la colonne à l'état de vapeur surchauffée.*

3.5.5. Cas d'une alimentation F vapeur surchauffée

L'alimentation F (g_F, H_T) ne contient que de la vapeur surchauffée et la composition g_F est supérieure aux compositions du plateau i de la colonne (x_i, y_i) (figure 37). La conodale KT qui passe par F permet de connaître les phases liquide T(x, h) et vapeur K(y, H) qui seraient en équilibre.

L'alimentation de vapeur surchauffée réchauffera le liquide bouillant B"(x_i, h_i) et la vapeur saturante A"(y_i, H_i) qui se trouvent sur le plateau d'alimentation avec simultanément une variation locale de la composition et de l'enthalpie : F et K se rapprochent de A", T se rapproche de B".

Il y aura augmentation du débit liquide et diminution du débit vapeur de part et d'autre du niveau de l'alimentation dans la colonne.

3.6. Utilisation des données enthalpiques

3.6.1. Calcul de l'excédent de débit vapeur ou liquide provoqué par l'alimentation

A partir de la relation établie en 2.5.3. on peut écrire les égalités

$$f = \frac{H_T - h_i}{H_i - h_i} = \frac{g_F - x_i}{y_i - x_i} = \frac{\overline{FB"}}{\overline{A"B"}} \qquad (35)$$

Pour une composition de l'alimentation g_F, la température T de l'alimentation définit la position du point F par rapport à A" et B" sur les figures 33 à 37.

Le tableau suivant permet de résumer ceci :

Figure	Température T du mélange g_F	Etat thermique de l'alimentation	Position de F	Valeur de $\frac{\overline{FB"}}{\overline{A"B"}}$
33	$T_{LB} < T < T_{VS}$	Biphasique L + V	B" < F < A"	0 < f < 1
34	$T = T_{LB}$	Liquide bouillant	F = B"	f = 0
35	$T = T_{VS}$	Vapeur saturante	F = A"	f = 1
36	$T < T_{LB}$	Liquide froid	W < F < A"	f < 0
37	$T > T_{VS}$	Vapeur surchauffée	A" < F < D	f > 1

La mesure de la longueur des segments $\overline{FB"}$ et $\overline{A"B"}$ sur le diagramme enthalpique permet donc de connaître la valeur de f. Puisque le débit de l'alimentation F est généralement connu ou mesurable, on peut conclure sur les valeurs :

$$V - V' = fF \quad \text{et} \quad L' - L = F(1 - f)$$

Ces valeurs sont importantes car elles permettent de dimensionner la colonne et faire le choix du garnissage ou la taille et le nombre de trous sur les plateaux.

3.6.2. Puissance à évacuer au condenseur ϕ_C

Il s'agit de condenser la vapeur saturante $H_n = H_D$ en un liquide bouillant $h_{n+1} = h_D$. Le bilan d'énergie au niveau du condenseur conduit à l'expression (figure 26)

$$VH_D = L\,h_D + D\,h_D + \phi_C$$

Compte-tenu : du bilan sur le condenseur $V = L + D$

de la valeur du taux de reflux $R = \frac{L}{D}$

on obtient : $$\boxed{\phi_C = (R + 1).D(H_D - h_D)} \qquad (36)$$

Le bilan molaire sur le constituant le plus volatil conduit à

$$D = \frac{F(x_W - g_F)}{x_W - x_D} \qquad (37)$$

(36) et (37) donne $$\boxed{\phi_C = (R + 1)\,\frac{F(g_F - x_D)}{x_W - x_D}.(H_D - h_D)} \qquad (38)$$

3.7.3. Calcul de l'échangeur thermique : le condenseur

Le flux de chaleur ϕ_C est évacué au condenseur. Pour réaliser ce changement de phase ($V \rightarrow L$), on utilise un échangeur de chaleur dont le fluide caloporteur doit avoir le débit molaire suivant : $M = \frac{\phi_C}{Cp.\Delta T}$

ϕ_C : obtenu par les conditions opératoires et les données enthalpiques [W] (36) et (38)

Cp : capacité calorifique du fluide caloporteur [J/mol.°C]

ΔT : écart de température du fluide caloporteur entre l'entrée et la sortie de l'échangeur [°C]

3.7.4. Puissance à fournir au bouilleur ϕ_B

On comprend que la puissance à fournir au bouilleur est dépendante de l'ensemble des courants entrants ou sortants de la colonne.

Bilan d'énergie sur l'ensemble de la colonne

$$F.H_T + \phi_B = D.h_D + \phi_C + W.h_W$$

avec F = D + W il vient :

$$\boxed{\phi_B = \phi_C + D\,(h_D - H_T) + W(h_W - H_T)} \qquad (39)$$

ou encore avec $\phi_C = (R + 1)\,D(H_D - h_D)$

$$\boxed{\phi_B = (R + 1)\,D(H_D - h_D) + D\,(h_D - H_T) + W\,(h_W - H_T)} \qquad (40)$$

Le bilan au niveau du bouilleur conduit à $\phi_B = V'(H_W - h_W)$ (41)

Cette expression (41) traduit que la puissance dissipée dans le liquide bouillant (h_W) pour obtenir la vapeur saturante de même composition (H_W) définira le débit de vapeur V' dans la colonne d'épuisement.

Le bilan matière de la colonne donne $W = \dfrac{F(g_F - x_D)}{x_W - x_D}$ (42)

Le taux de rebouillage est $R' = \dfrac{V'}{W}$ (43)

(41), (42), (43) donnent $\boxed{\phi_B = R' \dfrac{F(g_F - x_D)}{x_W - x_D}\,(H_W - h_W)}$ (44)

Les 2 expressions (40) et (44) permettent d'accéder au taux de rebouillage R' c'est-à-dire au débit V'.

4. FONCTIONNEMENT D'UNE COLONNE DE RECTIFICATION

Nous avons vu précédemment que ϕ_B et ϕ_C sont des fonctions linéaires croissantes du taux de reflux. Nous savons que la séparation des constituants s'améliore lorsque le taux de reflux augmente, avec un coût énergétique plus élevé, mais simultanément le débit du distillat sera plus faible. On comprend bien qu'il faudra trouver le compromis qui devra tenir compte de la pureté du produit recherché mais aussi de l'optimum économique. Il est donc nécessaire de s'attarder sur la notion d'efficacité – coût qui fixe le taux de reflux le plus économique.

4.1. Analyse des échanges de matière sur un plateau réel : PR

Les transferts de matière dans la colonne peuvent être analysés à l'aide de la figure 38. Lorsque l'on se déplace de bas en haut de la colonne, la vapeur s'enrichit en constituant le plus volatil, $y_{n-1} < y_n < y_{n+1}$ et le liquide s'appauvrit en constituant le plus volatil $x_n > x_{n+1}$. Ce transfert a lieu dans la couche liquide de hauteur h sur le plateau à

l'interface entre les bulles et le liquide. Si l'équilibre thermodynamique arrive à s'établir $y_n = y_n^*$ et $x_n = x_n^*$ avec $y^* = \frac{\alpha x_n^*}{1+(\alpha-1)x_n^*}$.

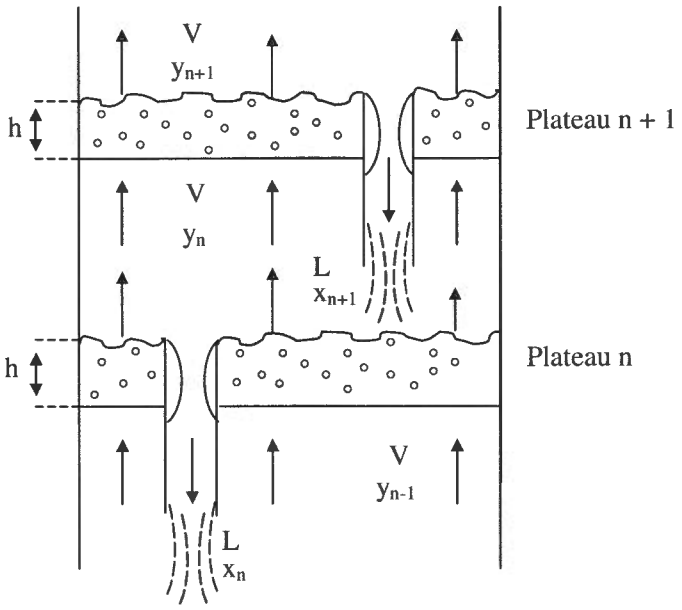


***Figure 38** : Analyse des échanges sur des plateaux réels.*

On dit que l'efficacité de l'échange est maximal soit 100 %. Dans ce cas le nombre de plateaux réels (NPR) nécessaire pour faire la séparation recherchée est égale au nombre de plateaux théoriques (NPT) : NPR = NPT.

La réalité est tout autre, car l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint c'est-à-dire que $y_n < y_n^*$ et $x_n > x_n^*$. L'efficacité de l'échange est inférieure à 100 % et le nombre de plateaux réels nécessaires est supérieur au nombre de plateaux théoriques obtenus par les constructions graphiques NPR > NPT.

Pour améliorer l'efficacité de l'échange de matière ($y_n \rightarrow y_n^*$ et $x_n \rightarrow x_n^*$) il y a deux méthodes.

1 – Augmenter le temps de contact entre la bulle et le liquide : $\tau \nearrow$
Ce temps de passage de la bulle sera augmenté en augmentant la hauteur de liquide (h ↗) ou en diminuant la vitesse (u) des bulles : u ↘ ⇒ débit de vapeur ↘ ⇒ chauffage ϕ_B ↘

2 – Augmenter la surface d'échange entre les bulles et le liquide : S ↗

Pour un volume de gaz donné, il est préférable d'avoir des petites bulles que des grosses bulles. Lorsque l'on divise une grosse bulle en 10 petites bulles, on obtient une surface d'échange qui est multiplié par 2,15.

On sait néanmoins que lorsque la hauteur de liquide augmente, on risque le phénomène de ruissellement si le débit de vapeur est insuffisant pour exercer une pression de bas en haut au niveau des trous du plateau. Inversement si les bulles sont trop petites et le débit vapeur trop important, on risque le phénomène d'engorgement dans les colonnes de garnissage et de moussage dans les colonnes à plateaux. On admet que la vitesse linéaire d'écoulement des vapeurs comptée dans la section d'une colonne vide est de l'ordre de 1 m/s.

4.2. Calcul de la hauteur réelle d'une colonne à plateau

Comme nous l'avons vu précédemment lorsque un, deux, ou les trois paramètres (h, τ, S) augmentent, l'efficacité du plateau augmente. Les figures 39 et 40 permettent de comprendre la définition de l'efficacité selon Murphree (E_M) en analysant les variations des valeurs des titres des vapeurs et des liquides sur le plateau n.

Lorsque la vapeur de titre y_{n-1} rentre sous le plateau n, son titre augmentera avant de le quitter à la valeur maximale y_n^* qui est celle en équilibre avec le liquide x_n qui s'écoule par le déversoir (fig. 39). Le point (x_n, y_n^*) est un point de la courbe d'équilibre théorique (fig. 41). Les conditions expérimentales (h, τ, Z) sont telles que la vapeur ne peut atteindre cette valeur y_n^* mais seulement la valeur y_n. Le point (x_n, y_n) est un point de la courbe d'équilibre réel (fig. 41).

L'efficacité de Murphree pour la vapeur est exprimée par un rapport

$$E_{M_y} = \frac{y_n - y_{n-1}}{y_n^* - y_{n-1}} = \frac{\Delta y_{exp}}{\Delta y_{th}} \qquad (45)$$

avec Δy_{exp} : différence expérimentale des titres entrée-sortie de la vapeur

Δy_{th} : différence théorique des titres entrée-sortie de la vapeur si l'équilibre thermodynamique était établi

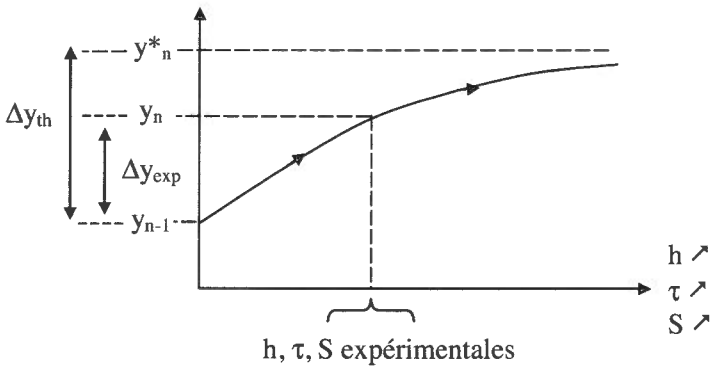


***Figure 39** : Variation du titre de la vapeur sur un plateau avec les paramètres du transfert de matière.*

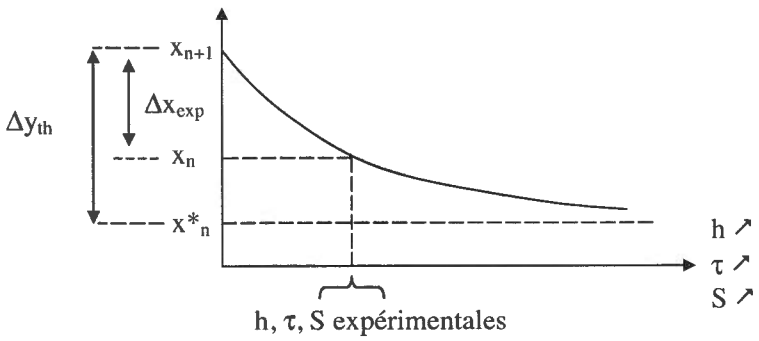


Figure 40 *: Variation du titre du liquide sur un plateau avec les paramètres du transfert de matière.*

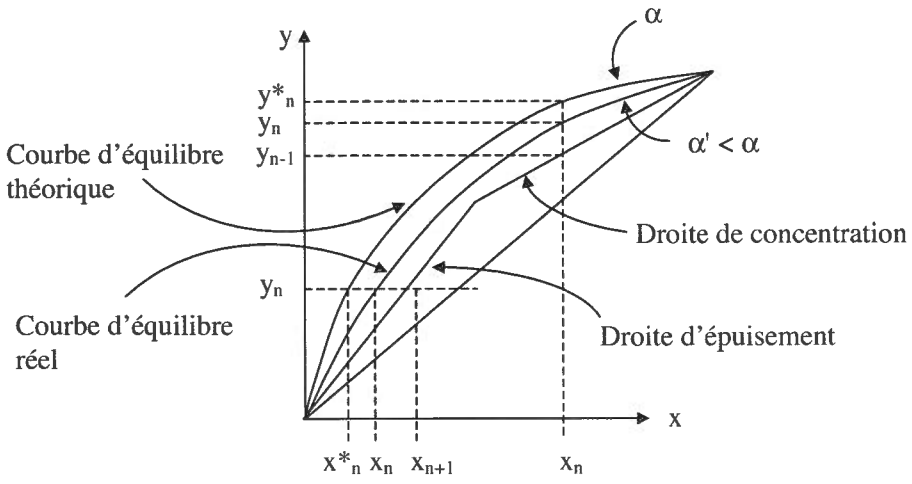


Figure 41 *: Courbe d'équilibre théorique et courbe d'équilibre réel. Efficacité de Murphree.*

Lorsque le liquide de titre x_{n+1} arrive sur le plateau n, son titre diminuera avant de le quitter à la valeur minimale x_n^* qui est en équilibre avec la vapeur y_n (fig. 40). Le point (x_n^*, y_n) se trouve sur la courbe d'équilibre théorique (fig. 41). Les conditions expérimentales (h, τ, S) sont telles que le liquide ne peut atteindre cette valeur avant de s'écouler dans le déversoir ; son titre diminuera seulement à la valeur x_n. Le point (x_n, y_n) est un point de la courbe d'équilibre réel (fig. 41).

L'efficacité de Murphree pour le liquide est exprimé par le rapport

$$E_{MX} = \frac{x_{n+1} - x_n}{x_{n+1} - x_n^*} = \frac{\Delta x_{exp}}{\Delta x_{th}} \qquad (46)$$

avec Δx_{exp} : différence expérimentale des titres entrée-sortie du liquide

Δx_{th} : différence théorique des titres entrée-sortie du liquide si l'équilibre thermodynamique était établi

On peut remarquer que si $y_n = y_n^*$ et $x_n = x_n^*$, on a $E_M = 100$ %.

La figure 41 nous permet de comprendre comment, à partir de la courbe d'équilibre théorique et les droites opératoires ($y_{n-1} = f(x_n)$ et $y_n = f(x_{n+1})$, il est possible de construire la courbe d'équilibre réel si l'on connaît l'efficacité E_M. Généralement on a 60 % < E_M < 80 %. On peut trouver les ordonnées y_n en traçant des verticales à des abscisses x_n et en appliquant l'expression $\frac{y_n - y_{n-1}}{y_n^* - y_{n-1}} = E_{M_y}$. De la même façon en traçant des horizontales à différentes ordonnées y_n on peut trouver les valeurs de x_n en appliquant l'expression $\frac{x_{n+1} - x_n}{x_{n+1} - x_n^*} = E_{M_x}$.

On peut comprendre que lorsque E_M diminue, la courbe d'équilibre réelle se rapproche des droites opératoires et s'éloigne de la courbe d'équilibre théorique. Ceci revient à dire que l'on est en pratique avec un mélange de volatilité relative plus faible que la volatilité relative théorique $\alpha' < \alpha$.

La construction du nombre de plateaux conduit donc à NPR > NPT avec la relation $NPR = \frac{NPT}{E_M}$. Si l'on connaît la distance h' entre 2 plateaux, on obtient la hauteur réelle de la colonne $H_R = h'.NPR$.

4.3. Calcul de la hauteur réelle d'une colonne garnie

Si dans le cas d'une colonne à plateau il est facile de se représenter un plateau réel ou théorique ($E_M = 100$ %), il en est autrement dans le cas d'une colonne garnie. Dans ce cas l'échange se fait de manière continue tout au long de la colonne (fig. 42). On définit ce que l'on appelle la hauteur équivalente à un plateau théorique : la HEPT. C'est la distance linéaire qui sépare le point de la colonne de titre $x_n = x_n^*$ à celui ayant la composition d'équilibre théorique correspondante $y_n = y_n^*$. Le point (x_n^*, y_n^*) se situe sur la courbe d'équilibre théorique du binaire qui circule dans la colonne. Cette distance est obtenue expérimentalement : HEPT = f(mélange, garnissage). Le nombre de plateaux théoriques (NPT) est accessible par les méthodes graphiques (MCT et PS) avec NPT = f(mélange, conditions opératoires).

Ainsi la hauteur théorique H_T = NPT.HEPT. On remarque que si HEPT décroît cela signifie que les conditions technologiques (garnissage, plateaux....) sont meilleures alors $H_T \searrow$.

Pour ce qui concerne la hauteur réelle de la colonne à garnissage H_R, un développement important sera consacré à ce calcul dans le chapitre V.

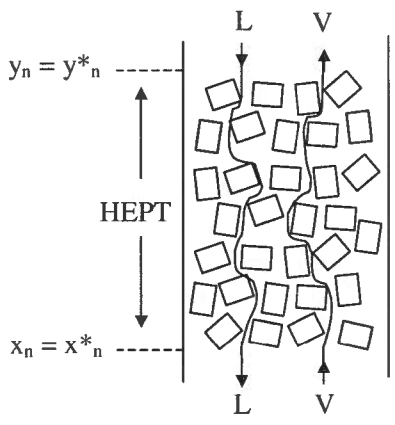


***Figure 42** : Définition de la hauteur équivalente à un plateau théorique : HEPT.*

Le caractère continu de l'échange conduira à définir les notions de HTU et NTU permettant d'accéder à la hauteur par l'expression H_R = NTU x HTU

où HTU est la hauteur d'une unité de transfert qui est déterminée par le calcul et qui prend en compte les caractéristiques physico-chimiques du mélange et la nature du garnissage.

NTU est le nombre d'unité de transfert. Il est déterminé par une intégration graphique.

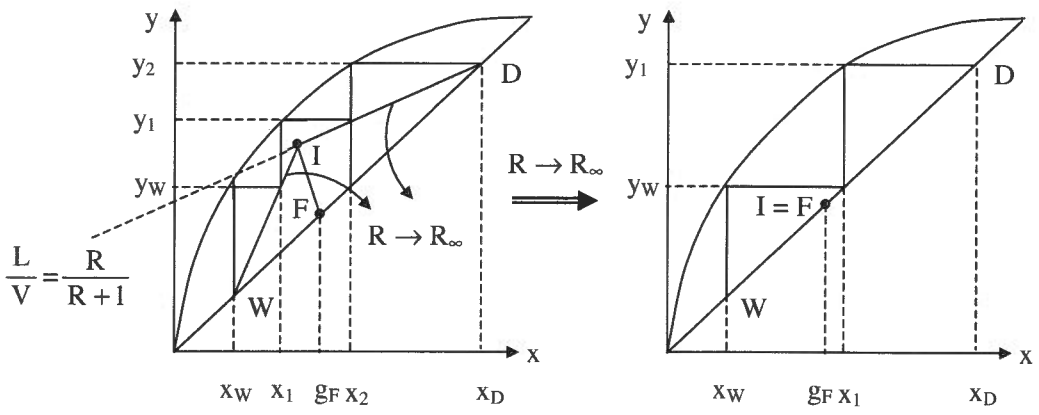
On se contentera ici d'exprimer l'efficacité de la séparation par

$$\eta = \frac{H_T}{H_R}$$

4.4. Rectification à reflux total

La figure 43 montre que la séparation d'un mélange de composition g_F nécessite 3 plateaux théoriques avec un reflux fini alors que 2 suffisent à reflux infini. Le passage du reflux fini R au reflux total ou infini R_∞ se traduit sur le diagramme de Mc Cabe et Thiele par la rotation autour des points D et W des droites de concentration et d'épuisement vers la bissectrice. Le point I est confondu avec le point F, les pentes des droites de concentration et d'épuisement sont telles que $\frac{L}{V} = \frac{L'}{V'} = 1$ soit L = L' = V = V' qui signifie que F = 0 ; comme R = R_∞ cela signifie que D = 0. Enfin puisque F = L + W on a donc W = 0.

On est alors dans un système fermé qui ne présente pas d'intérêt pratique puisque l'on ne fait aucun prélèvement en D ou W. Fréquemment dans la phase de démarrage de la colonne, on travaille à R_∞ afin de mettre la colonne en régime pour effectuer ensuite les prélèvements D et W. Il s'agit d'une condition limite de fonctionnement pour laquelle on obtient le nombre minimal de plateaux N_{min}.



$R \neq R_\infty \rightarrow NPT = 3$ **(a)**

$R = R_\infty \rightarrow NPT = N_{min} = 2$ **(b)**

***Figure 43** : Passage du reflux fini R au reflux total R_∞ sur le diagramme de Mac Cabe et Thiele.*

Sur le diagramme de Ponchon et Savarit (fig. 44), la même séparation nécessitant trois plateaux (3 conodales) à reflux fini, n'en nécessite que deux à R_∞. Les ordonnées du point D et W qui sont respectivement M_D et M_W se retrouvent à $+\infty$ et $-\infty$, en effet

$$\left.\begin{array}{l} M_D = h_D + \dfrac{\phi_C}{D} \\ M_W = h_W - \dfrac{\phi_B}{W} \end{array}\right\} \quad \begin{array}{l} \text{à } R = R_\infty \\ D = W = 0 \\ \phi_B \neq 0 \text{ et } \phi_C \neq 0 \end{array} \quad \Rightarrow \quad \begin{array}{l} M_D \rightarrow +\infty \\ \\ M_W \rightarrow -\infty \end{array}$$

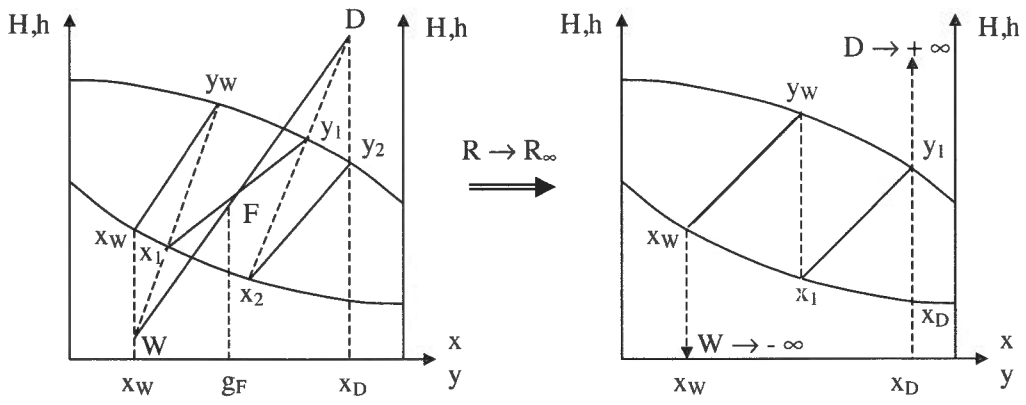
Les droites représentant les phases qui se croisent sont toutes verticales.

En conclusion la condition limite de fonctionnement à R_∞ se traduit par N_{min} qui est le nombre minimal de plateaux théoriques de la colonne en-dessous duquel la séparation envisagée $g_F \rightarrow x_D$ et x_W n'est plus possible.

4.5. Détermination de N_{min} – Equation de Fenske

A l'équilibre thermodynamique tous les points (x, y) sont liés par la relation

$$y = \frac{\alpha x}{(\alpha - 1)\, x + 1} \quad \text{soit} \quad \frac{y}{1-y} = \alpha \left(\frac{x}{1-x} \right)$$



$R \neq R_\infty \rightarrow NPT = 3$ **(a)**

$R = R_\infty \rightarrow NPT = N_{min} = 2$ **(b)**

Figure 44 *: Passage du reflux fini R au reflux total R_∞ sur le diagramme de Ponchon et Savarit.*

Si l'on considère une solution idéale, α est constant sur tout le domaine de concentration ($x_W - x_D$). A l'aide de la figure 45 on peut écrire

pour le bouilleur $\dfrac{y_W}{1-y_W} = \alpha \left(\dfrac{x_W}{1-x_W} \right)$

pour le plateau n° 1 $\dfrac{y_1}{1-y_1} = \alpha \left(\dfrac{x_1}{1-x_1} \right)$

à $R = R_\infty$ on a $x_1 = y_W$ soit $\dfrac{y_1}{1-y_1} = \alpha^2 \left(\dfrac{x_W}{1-x_W} \right)$

pour le $n^{ième}$ plateau $\dfrac{y_n}{1-y_n} = \alpha^{n+1} \left(\dfrac{x_W}{1-x_W} \right)$

puisque $y_n = x_D$ et à $R = R_\infty$ on a $n + 1 = N_{min} + 1$ qui nous donne l'équation de Fenske

$$\boxed{\frac{x_D}{1-x_D} = \alpha^{N_{min}+1} \left(\frac{x_W}{1-x_W} \right)} \qquad (47)$$

Soit $N_{min} + 1 = \dfrac{Ln \left(\dfrac{x_D}{1-x_D} / \dfrac{x_W}{1-x_W} \right)}{Ln\, \alpha}$

avec $N_{min} + 1$ = le bouilleur + nombre minimum de plateaux

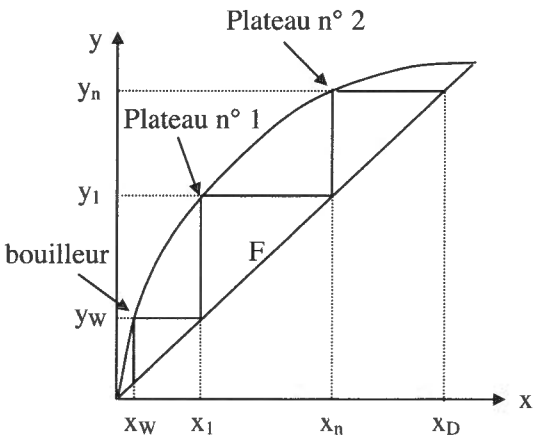


***Figure 45** : Calcul de N_{min} avec l'équation de Fenske.*

Si la volatilité relative α varie dans le domaine d'étude ($x_W - x_D$) on peut prendre des valeurs moyennes

soit avec $\alpha_{moy} = \sqrt{\alpha_W . \alpha_D}$

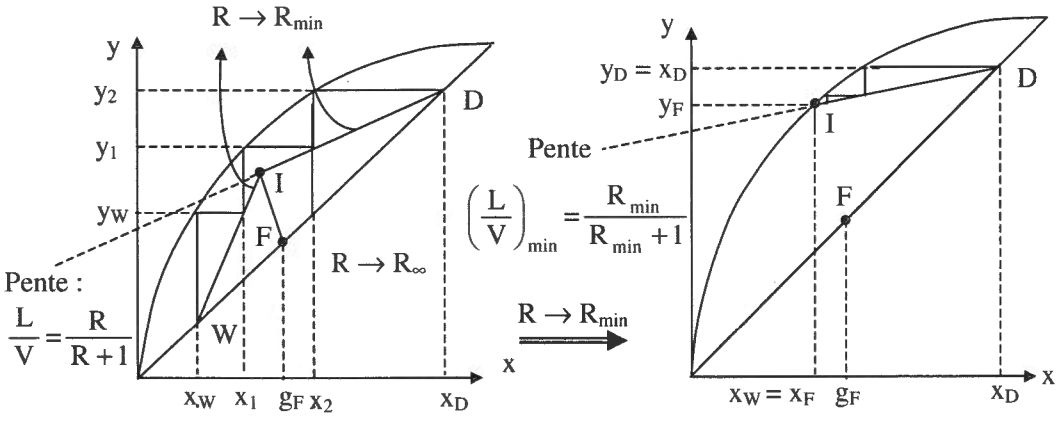
soit plus précisément $\alpha_{moy} = \sqrt[n]{\alpha_W . \alpha_1 . \alpha_2 ... \alpha_D}$

4.6. Rectification à reflux minimum R_{min}

La figure 46 montre que le reflux minimum R_{min} est obtenu lorsque le point I se trouve sur la courbe d'équilibre. Le déplacement du point I sur le prolongement de la droite d'alimentation se traduit par une diminution de la pente de la droite d'alimentation avec la valeur limite

$$\left(\frac{L}{V}\right)_{min} = \frac{R_{min}}{R_{min}+1} \qquad (48)$$

Les coordonnées du point I sont alors celles des phases liquide (x_F) et vapeur (y_F) de l'alimentation (g_F). Le tracé des plateaux conduit à un nombre de plateaux théoriques infini : NPT_∞. Ces plateaux sont regroupés au-dessus de l'alimentation dans la colonne de concentration. Cela signifie que l'alimentation F est introduite près du bouilleur qui a pour composition $x_W = x_F$.



$R \neq R_{min} \rightarrow NPT = 3$ **(a)**

$R = R_{min} \rightarrow NPT = \infty$ **(b)**

***Figure 46** : Passage du reflux R au reflux minimum R_{min} sur le diagramme de Mac Cabe et Thiele.*

Dans le cas de la construction de Ponchon et Savarit (figure 47), on constate qu'à $R = R_{min}$ le point D s'est rapproché de la courbe des vapeurs saturantes sans l'atteindre alors que le point W se trouve sur la courbe des liquides bouillants. On retrouve l'égalité $x_W = x_F$. La construction conduit a une infinité de plateaux dans le domaine de concentration (NPT_∞) et la conodale qui passe par le point F (A'B') est alors confondue avec la droite DW.

Remarque : Pour bien marquer le déplacement D et W lors du passage de R_{fini} à R_{min}, nous avons exagéré les positions de D et W à R_{fini} sur la figure 47. En toute rigueur la figure 47-a devrait être la même que la figure 44-a.

Les équations générales de A'B' et DW sont :

Pour la conodale de l'alimentation $$\frac{g_F - x_F}{y_F - x_F} = \frac{H_T - h_F}{H_F - h_F} \qquad (49)$$

Pour la droite d'alimentation $$\frac{g_F - x_W}{x_D - g_F} = \frac{H_T - M_W}{M_D - H_T} \qquad (50)$$

Lorsque le reflux tend vers R_{min} alors $W(x_W, M_W) \rightarrow B'(x_F, h_F)$ ce qui se traduit par la relation : (50)/(49)

à R_{min} $$\boxed{\frac{y_F - x_F}{x_D - g_F} = \frac{H_F - h_F}{M_D - H_T}} \qquad (51)$$

La relation (51) traduit l'alignement des points W = A'(y_F, H_F), B'(x_F, h_F), D(x_D, M_D) et F(g_F, H_T).

Ainsi la condition limite de fonctionnement (R_{min}) est le reflux minimal en-dessous duquel la séparation envisagée $g_F \rightarrow (x_W, x_D)$ n'est plus possible. On a alors une infinité de plateaux dans le domaine de concentration et la séparation est moins bonne $g_F \rightarrow (x_F, x_D)$. L'alimentation est alors positionnée près du bouilleur.

4.7. Calcul du reflux minimum R_{min}

Les expressions permettant de calculer le R_{min} en fonction des données expérimentales peuvent être établies à l'aide des figures 46 et 47.

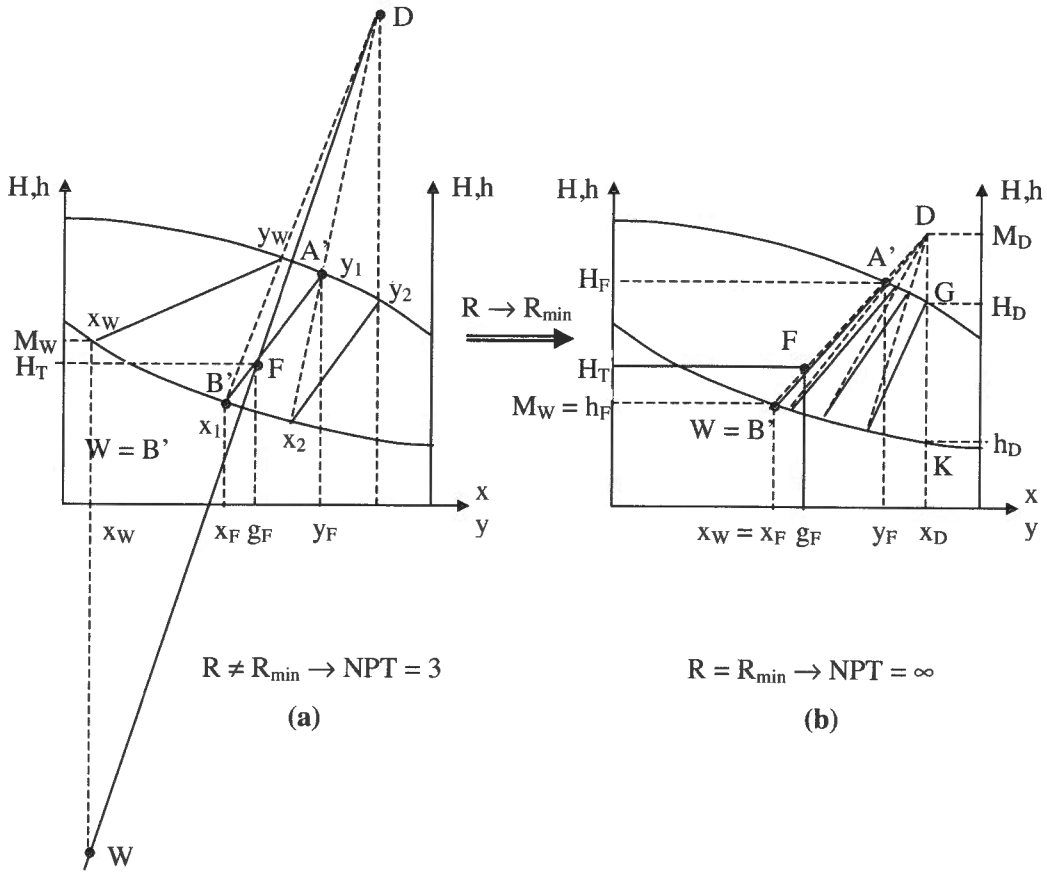


Figure 47 : *Passage du reflux R au reflux minimum R_{min} sur le diagramme de Ponchon et Savarit.*

La figure 46 du diagramme de Mac Cabe et Thiele à R = R_{min} nous indique que la pente de la droite de concentration a pour valeur :

$$\frac{R_{min}}{R_{min}+1} = \left(\frac{L}{V}\right)_{min} = \frac{y_D - x_F}{x_D - x_F} \qquad (52)$$

4.8. Conditions optimales de fonctionnement

Nous avons regardé précédemment deux conditions limites de fonctionnement en agissant sur le taux de reflux. Pour aller plus loin, la recherche de la meilleure solution passe par des considérations économiques avec les frais de fonctionnement et les frais d'investissement.

Les frais d'investissement (F_i) comportent les frais fixes indépendants de la taille de la colonne et les frais variables proportionnels au volume de la colonne c'est-à-dire du nombre de plateaux et du diamètre de la colonne, soit $F_i = f \nearrow (R)$ (NPT, diamètre).

Les frais de fonctionnement (F_f) comprennent une partie à peu près constante (salaires, entretien...) mais la part principale est constituée par le fonctionnement du condenseur (ϕ_C) et les frais d'énergie pour le chauffage du bouilleur ϕ_B. A partir des connaissances sur le fonctionnement, on peut écrire : $F_f = f \nearrow (R)$.

La solution optimale reste un compromis entre des considérations économiques et des considérations techniques comme le montre la figure 48.

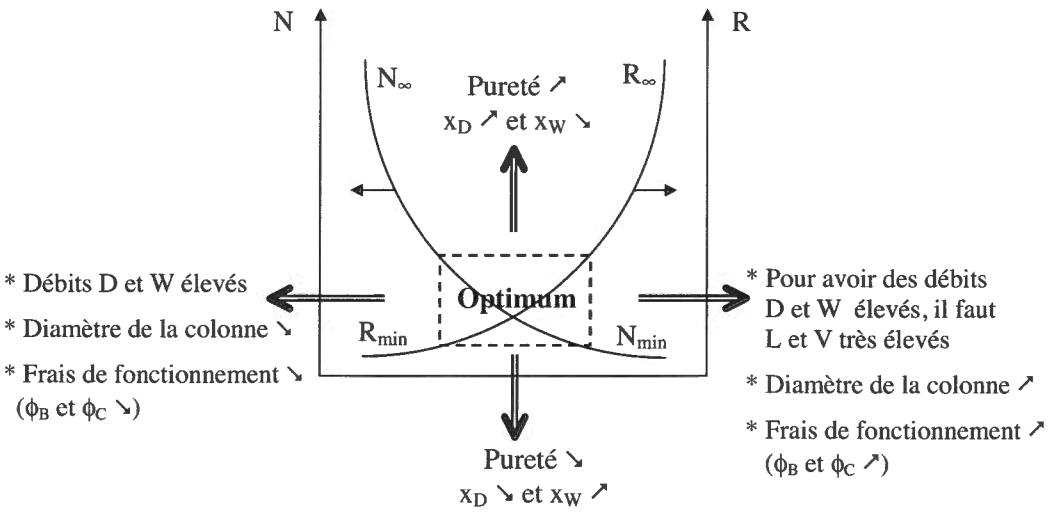


***Figure 48** : Considérations techniques et économiques pour choisir l'optimum de fonctionnement d'une colonne.*

Dans le cas du taux de reflux infini (R_∞) avec un nombre de plateaux théorique minimum (NPT_{min}), les frais de fonctionnement sont très élevés (R_∞). Les frais de construction pourraient, à première vue, paraître minimals puisque NPT est minimal et la hauteur de la colonne est donc minimale. A la vérité compte tenu que L = D.R, pour conserver un débit D significatif avec $R \rightarrow R_\infty$ il faut un débit de reflux L et un débit de vapeur V infiniment grand. En effet il faut bien considérer que les frais se rapportent à l'unité de masse de distillat et de soutirage.

Nous savons que nous sommes limités pour les débits L et V pour éviter le ruissellement, l'engorgement ou le moussage. On admet par exemple que la vitesse limite de la vapeur est de 1 m/s. Seule l'augmentation importante du diamètre de la colonne permettra un fonctionnement à R_∞. C'est pour cette raison que les frais d'investissement augmentent simultanément $F_i = f \nearrow$(NPT, diamètre).

Dans le cas du reflux minimum (R_{min}) le nombre de plateaux théoriques est infiniment grand NPT_∞. La section de la colonne a par contre une valeur minimale de sorte que les frais de fonctionnement sont donc minimaux mais les frais d'installation sont très élevés.

Le prix de revient est le cumul des frais de fonctionnement et l'investissement avec l'amortissement des capitaux investis.

En portant le coût en fonction du taux de reflux, la somme de frais de fonctionnement et d'investissement conduit à la courbe du prix de revient qui donne le reflux optimum R_{opt} (figure 49).

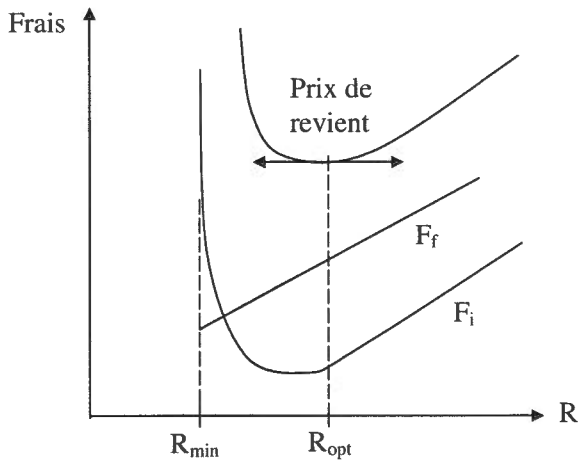


***Figure 49** : Calcul du reflux optimal à partir des frais d'investissement (F_i) et des frais de fonctionnement (F_f).*

Cette démarche longue et complexe peut être remplacée par des règles semi-empiriques avec :

$$R_{opt} \approx (1{,}2 \text{ à } 1{,}6)\, R_{min}$$

et

$$NPT_{opt} \approx (1{,}5 \text{ à } 2)\, NPT_{min}$$

On dispose également de la relation semi-empirique :

$$\left(\frac{NPT+1}{NPT_{min}+1}\right)\left(\frac{R+1}{R_{min}+1}\right) \approx 2{,}5$$

Lorsque l'on a déterminé R_{opt}, on en déduit NPT_{opt} ainsi que les flux de chaleur ϕ_C et ϕ_B.

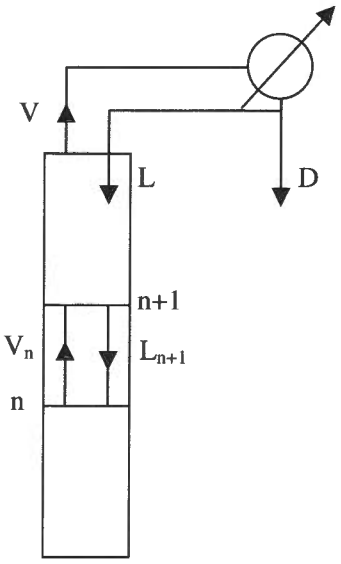
5 – DISTILLATION DISCONTINUE D'UN BINAIRE AVEC RECTIFICATION

5.1. Introduction

Dans ce mode opératoire la totalité du mélange liquide est introduit dans le bouilleur. Il est généralement retenu lorsque l'on souhaite séparer de petites quantités ou lorsque la charge initiale contient des particules solides susceptibles d'obstruer une colonne de type continu. La colonne est dans un premier temps portée à reflux total pour la mise en équilibre du mélange. En régime permanent la séparation a lieu avec F = W = 0 et D ≠ 0. Ainsi les titres et le volume du mélange dans la colonne diminuent en fonction du temps.

5.2. Bilan matière

La colonne représentée sur la figure 50 permet d'établir une relation entre les phases qui se croisent.



- Bilan matière global $V_n = L_{n+1} + D$

- Bilan matière sur le constituant le plus volatil

$$V_{n.yn} = L_{n+1}.x_{n+1} + D.x_D$$

- Equation de la droite opératoire

$$y_n = \frac{L_{n+1}}{V_n} x_{n+1} + \frac{D}{V_n}.x_D$$

avec $R = \frac{L}{D}$ et $V = L + D$

Figure 50 *: Colonne de distillation discontinue avec rectification.*

Si les hypothèses de Mac Cabe et Thiele sont vérifiées :

$$\frac{L_{n+1}}{V_n} = \frac{L}{V}$$

$$y_n = \frac{R}{R+1} x_{n+1} + \frac{1}{R+1} x_D \qquad (61)$$

5.3. Mode de fonctionnement de la colonne

La colonne peut fonctionner selon plusieurs modes opératoires

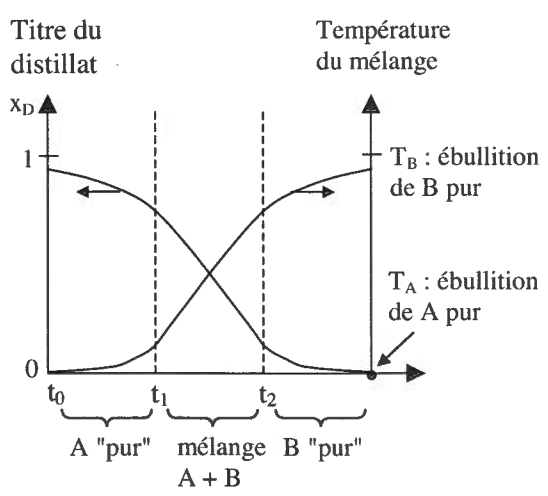
- R = cte, le distillat a une composition variable avec le temps $x_D \neq cte$

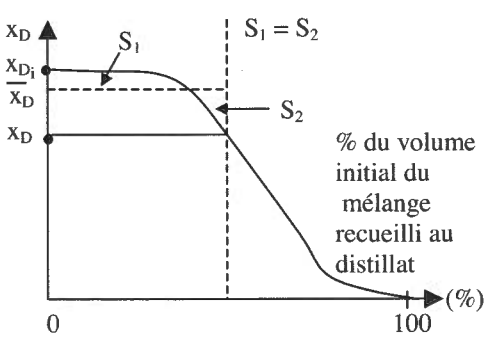
- R variable, dans un intervalle de temps limité la composition du distillat peut être fixée $x_D = cte$

- Fonctionnement cyclique avec Δt faible

$t_1 < t < t_2$	$R = 0$	soit	$L = 0$	$D \neq 0$
$t_2 < t < t_3$	$R = \infty$	soit	$L \neq 0$	$D = 0$

Ainsi quelque soit le mode opératoire le titre du distillat x_D tend à décroître au cours de la distillation. Ceci se traduit par une augmentation de la température en haut de colonne car dans ce cas le constituant le moins volatil a sa concentration qui augmente au distillat. Ces processus peuvent être représentés par les figures 51 et 52 sachant que $x_D = f(t)$ et $x_B = f(t)$.





Figures 51 et 52 : *Suivi de la distillation discontinue du mélange A-B avec :*
A : constituant le plus volatil
x_D : titre molaire instantané du distillat au temps t
$\overline{x_D}$: titre molaire moyen du distillat
x_B : titre molaire instantané du bouilleur au temps t
indice i : état initial
indice F : état final

5.4. Détermination du titre du distillat à l'aide des bilans matière

Contrairement à la distillation continue, le nombre de moles n'est plus constant dans la colonne. Nous adopterons donc la notation suivante :

D : nombre de moles récupérées au distillat
B : nombre de moles présentes dans le bouilleur

5.4.1. Titre moyen du distillat $\overline{x_D}$

• Bilan global à $t \neq t_0$

Nombre total de moles dans le distillat à t	=	Nombre total de moles dans le bouilleur à t = t_0	–	Nombre total de moles dans le bouilleur à t
D_F	=	B_i	–	B_F

• Bilan sur le constituant le plus volatil à $t \neq t_0$

$$D_F \cdot \overline{x_D} = B_i \cdot x_{B_i} - B_F \cdot x_{B_F}$$

$$\boxed{\frac{B_i}{B_F} = \frac{x_{B_F} - \overline{x_D}}{x_{B_i} - \overline{x_D}}} \qquad (62)$$

Le titre moyen du distillat $\overline{x_D}$ dépend des titres et du nombre de moles dans le bouilleur en début et en fin de distillation.

5.4.2. Titre instantané du distillat x_D – Relation de Lord Rayleigh

• Bilan différentiel entre t et t + dt

B – dB	+	dD	=	B
Nombre de moles dans le bouilleur à t + dt		Nombre de moles recueillies au distillat entre t et t + dt avec dD = dB		Nombre de moles dans le bouilleur à t

• Bilan différentiel sur le constituant le plus volatil

$$(B - dB)(x_B - dx_B) + dD \cdot x_D = B\, x_B$$

Si on néglige la différentielle du 2ème ordre $dB.dx_B$, on obtient :

$$B\, dx_B = (x_D - x_B)\, dB$$

soit $$\frac{dB}{B} = \frac{dx_B}{x_D - x_B}$$

En intégrant entre le début (indice i) et la fin (indice F) de la distillation, on obtient l'expression de Lord Rayleigh.

$$\boxed{\text{Ln}\left[\frac{B_i}{B_F}\right] = \int_F^i \frac{dx_B}{x_D - x_B}} \qquad (63) \qquad \text{avec} \quad x_D = f(t) \quad x_B = f(t)$$

Cette relation est satisfaite si

- le volume de liquide retenu dans la colonne (hold up) est très supérieur au volume cumulé de la recette au distillat
- le temps de prélèvement est tel que $t << t_l$ pour lequel la variation du titre du distillat avec le temps devient alors importante.

5.5. Etude de la distillation à reflux élevé constant

Il s'agit d'un cas particulier ($R = R_\infty$ et $N \rightarrow N_{min}$) pour lequel le nombre de moles prélevé au distillat est très faible ($D \rightarrow 0$). C'est la situation rencontrée lorsque l'on effectue une séparation maximale des constituants.

Dans ces conditions la pente de la droite opératoire est confondue avec la bissectrice sur la courbe $y = f(x)$.

$$\frac{R}{R+1} = \frac{1}{1+\frac{1}{R}} \xrightarrow{R\rightarrow\infty} 1$$

Si la volatilité relative α est considérée comme constante sur tout le domaine de concentration on dispose de la relation de Fenske

$$\frac{x_D}{1-x_D} = \alpha^{N_{min}+1}\left(\frac{x_B}{1-x_B}\right)$$

soit $$x_D = \frac{\alpha^{N_{min+1}}.x_B}{1+x_B(\alpha^{N_{min}+1}-1)} \qquad \text{avec} \quad \alpha > 1 \quad \text{donc} \ \alpha^{N_{min}+1} >> 1$$

On obtient $$\boxed{\text{Ln}\left[\frac{B_i.x_{B_i}}{B_F.x_{B_F}}\right] = \alpha^{N_{min}+1}\ \text{Ln}\left[\frac{B_i(1-x_{B_i})}{B_F(1-x_{B_F})}\right]} \qquad (64)$$

Cette relation relie la quantité du constituant $B.x_B$ et celle de l'autre $B(1 - x_B)$ en début et en fin de distillation. La valeur $\alpha^{N_{min}+1}$ fixe donc la qualité de la séparation (fig. 53).

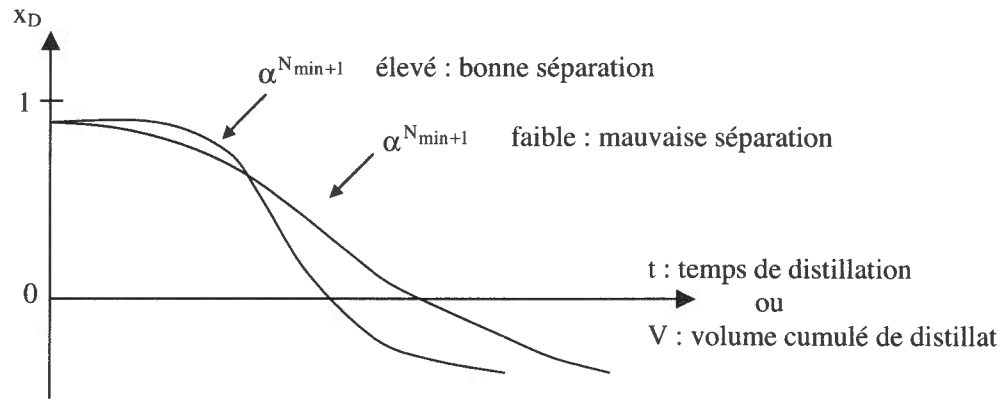


***Figure 53** : Rôle de $\alpha^{N_{min+1}}$ sur la séparation des constituants par distillation à R = cte $\rightarrow R_\infty$*

5.6. Etude de la distillation discontinue à reflux constant

La condition du reflux constant impose la pente de la droite opératoire $\frac{R}{R+1}$ qui se déplace au cours du temps selon la variation des titres du distillat x_D et du bouilleur x_B. Soit un mélange donné et une colonne à 2 plateaux théoriques fonctionnant à R = cte. La figure 54 donne la représentation graphique pour l'état initial et l'état final.

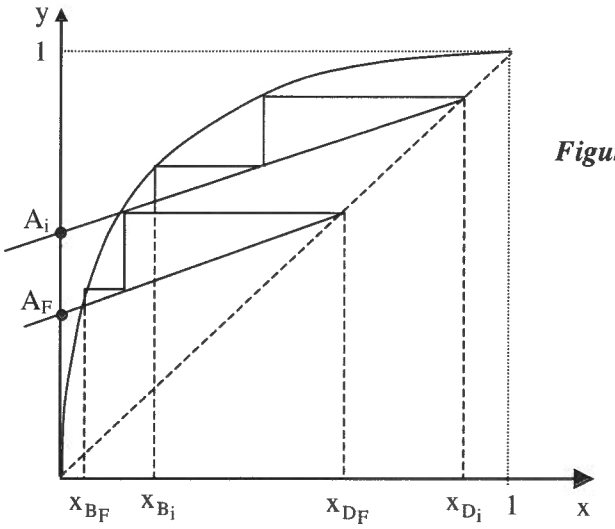


***Figure 54** : Distillation à R = cte*

$$x_{D_i} \xrightarrow{x_D = f(t)} x_{D_F}$$

$$x_{B_i} \xrightarrow{x_B = f(t)} x_{B_F}$$

$$A_i = \frac{x_{D_i}}{R+1}$$

$$A_F = \frac{x_{D_F}}{R+1}$$

Le tracé des courbes $\frac{1}{x_D - x_B} = f(x_B)$ et le calcul de la surface représentant l'intégrale $\int \frac{dx_B}{x_D - x_B}$ entre x_{B_F} et x_{B_i} nous donne la valeur B_i/B_F de la relation de

Rayleigh. Si B_i est fixé, des bilans de matière nous donnent accès à toute les autres valeurs B_F, D_F, $\overline{x_D}$.

• Calcul de la chaleur à fournir au bouilleur à R = cte en régime permanent massique

$$\left.\begin{array}{l} dQ_B = \Delta H_{vap}.dV = \Delta H_{vap}\, d\,(L + D) \\ R = \dfrac{dL}{dD} \end{array}\right\} \quad \begin{array}{l} dQ_B = \Delta H_{vap}\,(RdD + dD) \\ dQ_B = \Delta H_{vap}\,(R + 1)\,dD \end{array}$$

- Si on admet ΔH_{vap} = cte $\forall$ les compositions

$$Q_B = \Delta H_{vap} \int_i^F (R+1)dD$$

- Si on admet ΔH_{vap} et R = cte

$$Q_B = \Delta H_{vap}\,(R+1) \int_i^F dD \xrightarrow{D_i = 0} \boxed{Q_B = \Delta H_{vap}\,(R+1)\,D_F} \quad (65)$$

• Calcul du nombre de moles vaporisées V à R = cte

$$\left.\begin{array}{l} dV = d\,(L + D) \\ R = \dfrac{L}{D} \end{array}\right\} \quad dV = (R+1)\,dD$$

soit $V = \int_o^D (R+1)\,dD$

$V = D + \int_o^D RdD$

-Si R = cte $\boxed{V = D\,(R+1)}$ (66)

• Calcul du temps nécessaire pour effectuer la distillation à R = cte

- Le bilan sur le nombre de moles est $B_i - B_F = D$

- Les débits vapeurs V_n et liquide $L_{n+}1$ dans la colonne donnent $(V_n - L_{n+1})\,t = D$

- Le temps t est de la forme $t = \dfrac{B_i - B_F}{V_n\left(1 - \dfrac{L_{n+1}}{V_n}\right)}$

Sachant que $\dfrac{L_{n+1}}{V_n} = \dfrac{R}{R+1}$ et si V_n = cte dans la colonne

$$\left.\begin{array}{l} t = \dfrac{B_i - B_F}{V_n\left(1 + \dfrac{R}{R+1}\right)} \\ \text{soit la relation de Rayleigh avec} \quad q = Ln\left[\dfrac{B_i}{B_F}\right] \end{array}\right\} \quad \boxed{t = (R+1)\,\frac{B_i(e^q - 1)}{V_n.e^q}} \quad (67)$$

5.7. Etude de la distillation discontinue à reflux variable

En évitant d'affecter le rendement économique de la distillation on cherche à maintenir le titre x_D constant en ajustant le taux de reflux R.

Soit pour un mélange fixé y = f(x), une colonne qui fonctionne à 2 plateaux théoriques et R variable. La figure 55 donne la représentation graphique au cours du temps.

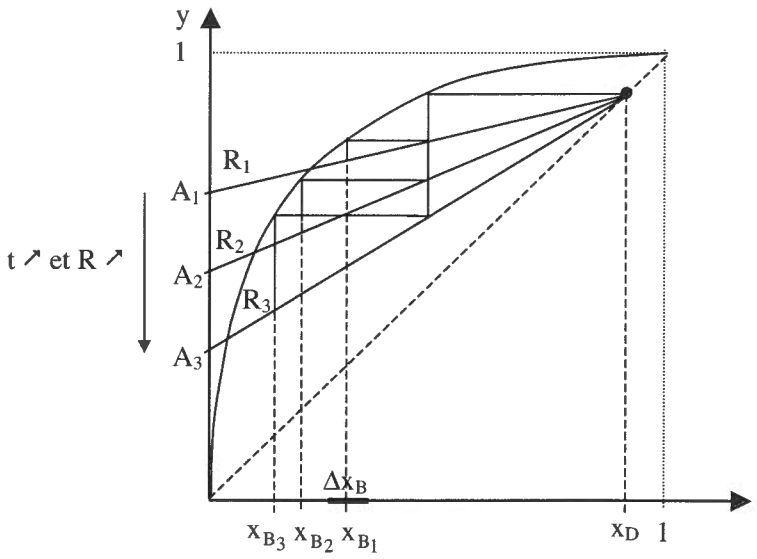


Figure 55 *: distillation discontinue à R variable.*

$$x_{B_1} \xrightarrow{R_1 \xrightarrow{R} R_2} x_{B_2} \xrightarrow{R_2 \xrightarrow{R} R_3} x_{B_3}$$

$$A = \frac{x_D}{R+1} \qquad R = \frac{x_D}{A} - 1$$

$$\text{pour } x_D = cte \Rightarrow \begin{cases} R = f(A) \\ R = f(x_B) \end{cases}$$

La valeur de x_B peut être mesurée en ligne pour contrôler la distillation et fixer le taux de reflux R de manière à maintenir x_D constant.

• Bilan matière pour chaque R fixé

Soit $x_D = cte$ et $\Delta x_B = x_{B_i} - x_{B_F}$

$$B_F = B_i - D_F$$

$$\frac{B_i}{B_F} = \frac{x_{B_F} - \overline{x_D}}{x_{B_i} - \overline{x_D}} \quad (62)$$

$$D_F = B_i \left(\frac{x_{B_i} - x_{B_F}}{x_D - x_{B_F}} \right) \qquad \text{et} \quad D_F = \sum_{R=R_i}^{R=R} D \quad (68)$$

$$\text{Ln}\left[\frac{B_i}{B_F}\right] = \int_{x_{B_F}}^{x_{B_i}} \frac{dx_B}{x_D - x_B} \qquad \text{avec } x_D = \text{cte}$$

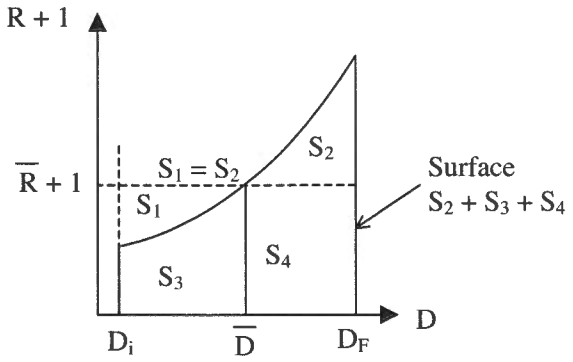
• Estimation du nombre de moles vaporisées V à x_D = cte et R variable

Nous avons déjà démontré la relation

$$Q_B = \Delta H_{vap} \int_i^F (R+1)\, dD \qquad \text{pour } \Delta H_{vap} = \text{cte}$$

La surface $S_2 + S_3 + S_4$ sous la courbe $R + 1 = f(D)$ représente l'intégrale $V = \int_i^F (R+1)\, dD$ entre $D = D_i$ et $D = D_F$.

On accède également à la valeur de $\overline{R}$ en s'assurant que $S_1 = S_2$ sur la figure 56.



$$V = \int_{D_i}^{D_F} (R+1) dD \quad (69)$$

Figure 56 *: Evaluation graphique de* $\overline{R}$ *+ 1.*

• Calcul de la chaleur fournie au bouilleur Q_B

$$Q_B = \Delta H_{vap}.V \quad (70) \qquad \text{avec } \Delta H_{vap} = \text{cte}$$

• Calcul de la chaleur moyenne fournie au bouilleur $\overline{Q_B}$

$$\boxed{\overline{Q_B} = \overline{\Delta H_{vap}}\ (\overline{R}+1)\ \overline{D_f}} \qquad (71)$$

$R = \overline{R}$ déterminé graphiquement : figure 56

$D = \overline{D}$ déterminé graphiquement : figure 56

• Calcul du temps nécessaire pour effectuer la distillation à R variable

Dans ce cas le bilan doit considérer que x_D = cte

$\frac{L_{n+1}}{V_n} = \frac{R}{R+1}$ et $x_{B_F} < x_B < x_{B_i}$ et on obtient

$$\boxed{t = \frac{B_i(x_D - x_{B_i})}{V_n} \int_{x_{B_F}}^{x_{B_i}} \left[\frac{1}{(1-L_{n+1}/V_n)(x_D - x_B)^2}\right] dx_B} \qquad (72)$$

5.8. Remarques sur le mode opératoire

• Conditions opératoires

Le titre du distillat dépend de nombreux paramètres $\overline{x_D} = f(x_{B_i}, \alpha, R, N, t)$ et ceux généralement fixés sont :

$\overline{x_D}$: titre moyen du distillat à obtenir

x_{B_i} : titre du mélange initial à purifier dans le bouilleur

B_i : nombre total de moles introduit dans le bouilleur

$\tau = \frac{D_F.\overline{x_D}}{B_i.x_{B_i}}$: fraction du constituant le plus volatil dans le bouilleur que l'on récupèrera dans le distillat

Ces conditions imposent d'autres valeurs :

- le nombre de moles recueillies dans le distillat $D_F = \tau.\frac{B_i.x_{B_i}}{\overline{x_D}}$
- le nombre total de moles du bouilleur en fin de distillation $B_F = B_i - D_F$
- le titre du mélange dans le bouilleur en fin de distillation x_{B_F}

$$\frac{B_i}{B_F} = \frac{x_{B_F} - \overline{x_D}}{x_{B_i} - \overline{x_D}}$$

Le choix du taux de reflux fixe ou variable ($\overline{R}$) impose alors :

- la chaleur fournie au bouilleur $Q_B = \Delta H_{vap} \int_i^F (R+1)\, dD$

- le nombre de moles vaporisées $V = \int_i^F (R+1)\, dD$

Le choix d'un débit de vapeur dans la colonne impose

- le temps "t" nécessaire à la séparation

- la puissance à fournir pour la séparation $P = \frac{Q_B}{t}$

• Choix de la technique de séparation par distillation

Une distillation discontinue est toujours coûteuse en temps pour obtenir un produit de haute pureté. Il faut éviter d'opérer avec une colonne de fort diamètre sur un ballon de faible volume.

La quantité de liquide retenu entre le bouilleur et le condenseur ne doit pas dépasser 5 à 20 % du volume de la charge du bouilleur.

Contrairement à la distillation continue en régime permanent, la distillation discontinue a des gradients de concentration dans la colonne qui varient avec le temps.

6 – COMPARAISON DES TECHNIQUES DE DISTILLATION

Afin de donner des ordres de grandeurs, nous avons donné quelques valeurs à des paramètres de fonctionnement dans le cas du mélange benzène-toluène (30 % - 70 %) avec $B_i = 100$ moles et $\overline{x_D} = 98$ %

	Continue	Discontinue à R = cte	Discontinue à R variable
Taux de récupération de C_6H_6 (%)	98 %	80 % intermédiaire à 50 %	80 % intermédiaire à 50 %
Dépense énergétique (en mole de vapeur)	126	324	260
Reflux	3,2	8	Variable 3,2 à 8
Nombre de plateaux	16,3	7,7	7,7
Section de passage de la colonne	1	2,5	2 ,5
Taille des bouilleurs	faible	important	important
Coût total	0,7	1	1

***Tableau 1** : Comparaison des techniques de distillation . Le choix de la colonne et du mode de fonctionnement dépendent des priorités retenues : économiques ou techniques.*

7 – DISTILLATION DES MELANGES MULTICOMPOSANTS

7.1. Analyse des gradients le long de la colonne

L'analyse des compositions chimiques le long de la colonne dans le cas de la distillation du pétrole montre que les produits légers se concentrent au-dessus de l'alimentation alors que les produits lourds se concentrent en bas de colonne (figure 56). C'est ainsi que l'on récupère au distillat le gaz de pétrole liquéfié (GPL) alors qu'au résidu le prélèvement est constitué des fractions lourdes (les paraffines ou oléfines lourdes). Dans la zone intermédiaire on retrouve de bas en haut successivement le gazole, le kérosène, le naphta, les essences. On peut ainsi positionner l'ordre de sortie des constituants en fonction de leur température d'ébullition. En haut de colonne on concentre les constituants les plus volatils et la température diminue, simultanément le bas de colonne se concentre en constituants les moins volatils et la température augmente.

La puissance de chauffage utilisée définira le gradient de température dans la colonne c'est-à-dire sa température en tête et celle de son bouilleur et par là même la répartition des concentrations de chaque constituant dans la colonne : $x_i = f(T)$.

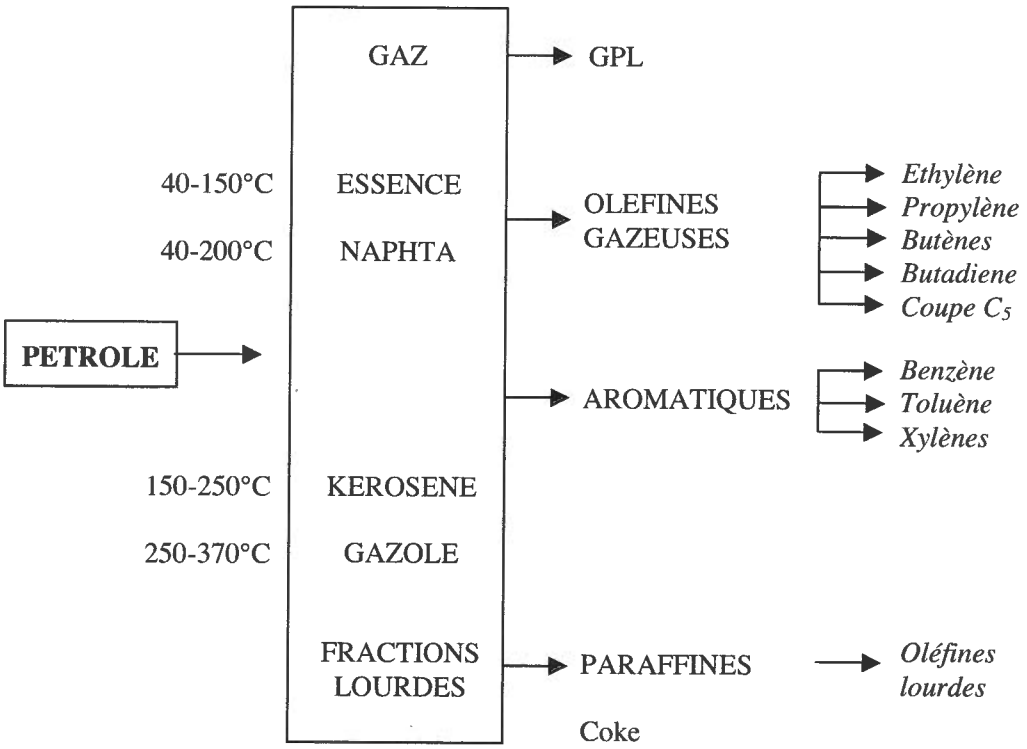


***Figure 56** : Distillation du pétrole.*

7.2. Définition des constituants clefs

Sur la colonne on enregistre des variations de concentration selon trois situations (figure 57) :
- maximum de concentration dans le distillat (a, b et c)
- maximum de concentration dans le résidu (f et g)
- maximum au cœur de la colonne (d et e)

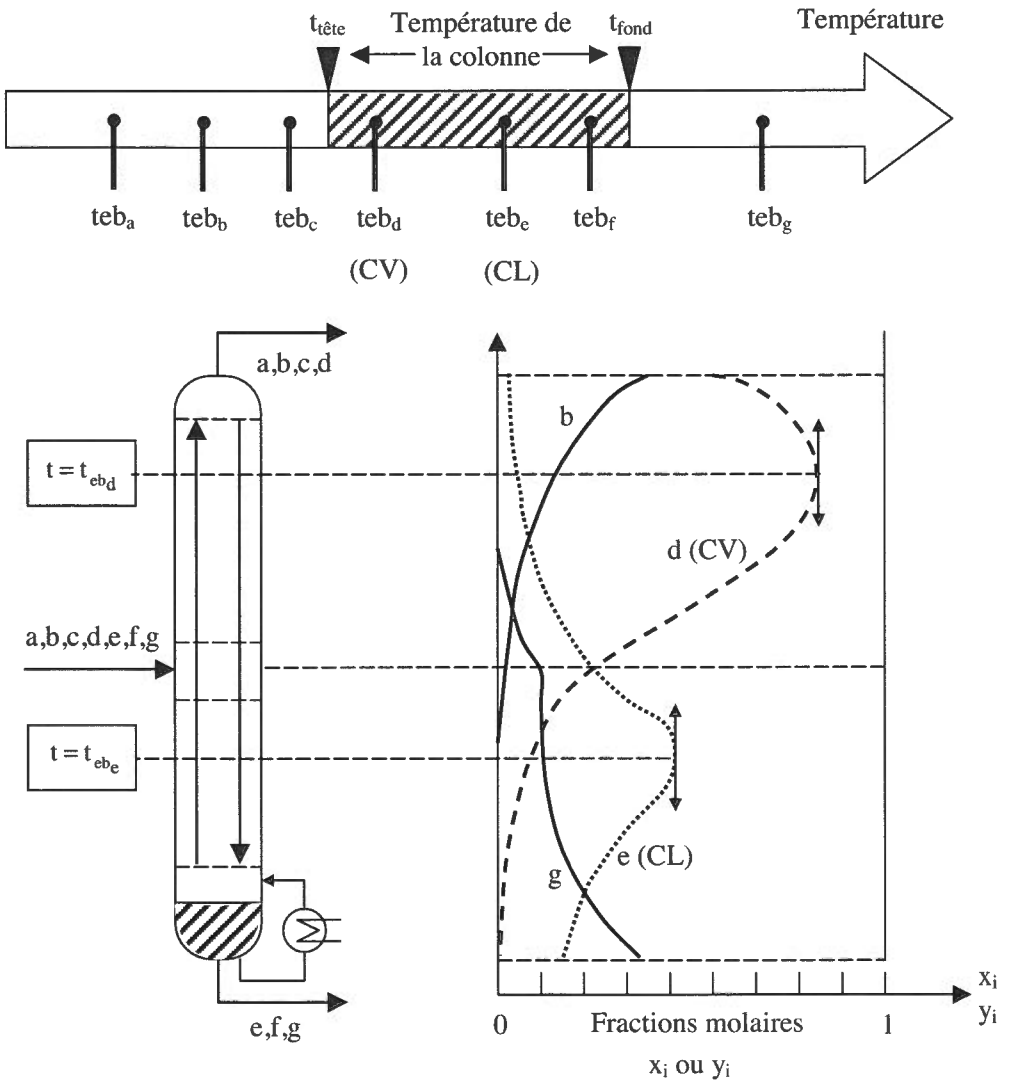


***Figure 57** : Profils des concentrations de chaque constituant dans la colonne : identification de la clef légère et la clef lourde.*

Le constituant « d » est la clef volatile ou clef légère, soit le constituant le plus lourds parmi les légers.

Le constituant « e » est la clef lourde, soit le constituant le plus léger parmi les lourds.

Ce sont ces constituants clefs qui gouvernent la méthode de séparation d'un mélange multicomposant.

7.3. Choix de la méthode de séparation

La prise en compte des investissements et des coûts énergétiques montre que la méthode est séquentielle. Elle consiste à débuter par les séparations faciles pour terminer par les séparations plus délicates. Pour cela on compare la volatilité relative des constituants en présence.

Considérons $\alpha_{AB} > \alpha_{BC} > \alpha_{CD}$

Pour séparer ces quatre constituants on peut procéder de deux manières :

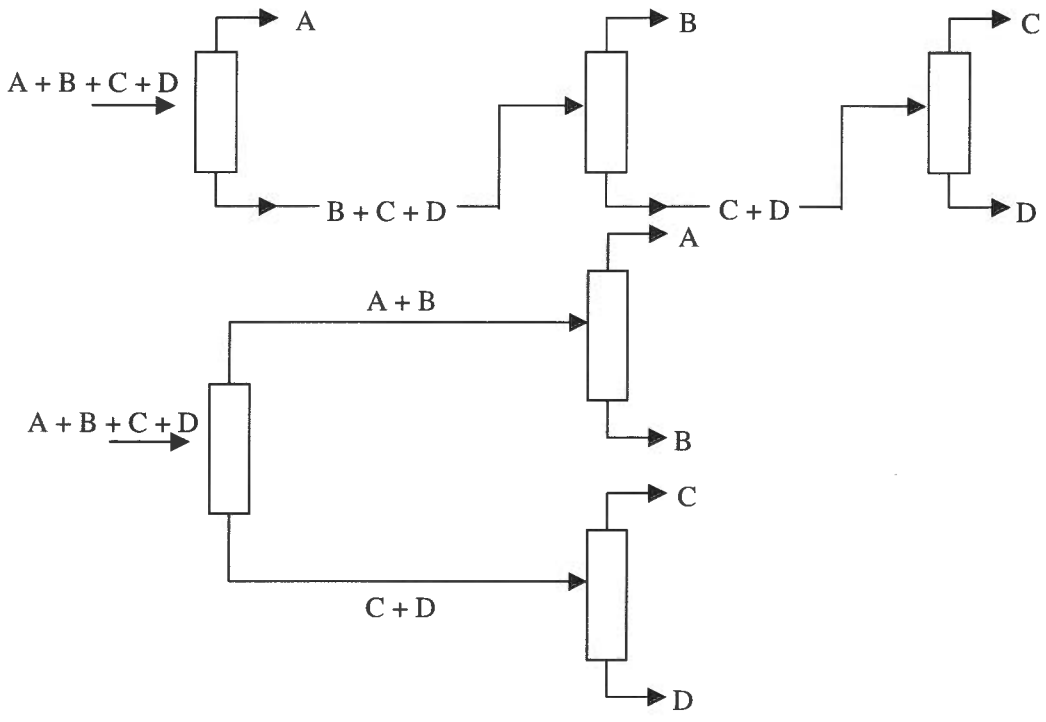


***Figure 58** : Principe de la séparation d'un mélange multicomposant.*

Le choix de la méthode dépendra des valeurs respectives des volatilités relatives.

8 – REGULATION DE LA COLONNE

L'étude du fonctionnement de la colonne montre que de nombreux paramètres sont dépendants mais que dans tous les cas leur variation modifie les titres (x_D, x_W) et les températures (t_D, t_W) aux extrémités de la colonne.

Le tableau 2 montre que la diminution de la puissance de chauffage (P↘) ou la diminution du débit du distillat (R↗) se traduit par les mêmes variations des titres (↗) et des températures (↘) aux extrémités de la colonne. Lorsque le taux de reflux augmente (R↗) il est en revanche nécessaire d'augmenter la puissance de chauffage (P↗) afin de réchauffer le fluide condensé dont le débit en reflux augmente.

Par ailleurs on remarque également un effet analogue sur les titres (↘) et sur les températures (↗) aux extrémités de la colonne lorsque le débit ou le titre de l'alimentation diminue.

L'évolution des températures des plateaux avec les paramètres (taux de reflux, chauffage) fait apparaître le plateau sensible dans la colonne. Celui-ci se caractérise par une forte variation de la température. Lorsque le capteur est positionné au-dessus du plateau sensible, la régulation se fait en agissant sur le taux de reflux (R).

Lorsque le capteur est positionné en-dessous du plateau sensible on agit sur la puissance de chauffage. On peut aussi utiliser les deux simultanément.

Ainsi lorsque le titre de l'alimentation diminue cela se traduit par une augmentation des températures (t_D et t_W). Le régulateur doit réagir soit en diminuant le débit du distillat (R↗), soit en diminuant la puissance de chauffage (P↘), soit en modifiant les deux (R↗ et P↘). Cela a pour effet de diminuer les températures et d'augmenter les titres ; il réagit bien dans le sens souhaité.

Variation des paramètres	Titres		Températures		Puissance
	x_D	x_W	t_D	t_W	P
Chauffage ↘	↗	↗	↘	↘	↘
Débit du distillat ↘ ⇒ R↗	↗	↗	↘	↘	↗
Débit de l'alimentation ↘	↘	↘	↗	↗	↘
Titre de l'alimentation ↘	↘	↘	↗	↗	↘

***Tableau 2** : Influence de la diminution des paramètres sur le sens de variation des titres du distillat x_D, du résidu x_W et des températures du distillat t_D et du résidu t_W.*

CHAPITRE IV
L'ABSORPTION

1 – EXEMPLES

La séparation des constituants d'un mélange gazeux peut être réalisée par différentes méthodes telles que l'absorption, l'adsorption, la condensation précédée d'une compression ou encore la perméation sur membrane.

L'absorption est l'une des méthodes les plus fréquemment utilisées, de plus dans un certain nombre de cas le processus d'absorption est accompagné d'une réaction chimique en phase liquide.

De nombreux exemples illustrent la capacité des liquides à dissoudre des gaz
- dissolution de l'oxygène de l'air dans le sang au cours de la respiration des humains
- dissolution de l'oxygène dans l'eau indispensable pour les poissons.

Les applications industrielles faisant appel à une colonne d'absorption peuvent être classées en familles de procédés
- lors de la synthèse des acides minéraux (HCl, H_2SO_4, HNO_3)
- lors des fermentations
  - l'absorption de O_2 et CO_2 pour la fabrication de la bière et des antibiotiques
- le lavage des gaz
  - élimination de H_2S et CO_2 du gaz de Lacq
  - élimination du SO_2 des fumées de combustion
  - élimination de H_2 du gaz de synthèse de NH_3

2 – MODE OPERATOIRE ET FONCTIONNEMENT DU PROCEDE

2.1. Objectifs

Quelque soit le transfert gaz-liquide étudié on est en présence de trois constituants : le diluant, le soluté et le solvant. Le transfert du soluté repose sur sa solubilité dans les phases gazeuse et liquide en présence.

Dans le cas de l'absorption la phase à raffiner contient le constituant majoritaire, le diluant, et le constituant minoritaire à transférer : le soluté. La phase liquide d'extraction est le solvant qu'il faut choisir en fonction du soluté à extraire.

Plusieurs situations peuvent être envisagées :

- La purification du diluant : le soluté est dans ce cas une impureté gênante et sans valeur. Il est éliminé par le solvant dans l'extrait. Le diluant purifié est alors appelé raffinat.

- La récupération du soluté : le soluté est dans ce cas le constituant recherché que l'on désire obtenir pur. On procède parfois au transfert préalable du soluté dans un solvant par absorption. La séparation ultérieure soluté-solvant (par distillation, désorption...) est alors possible et facilitée par rapport au mélange initial diluant-soluté. Le diluant appauvri en soluté est alors appelé résidu.

- Le fractionnement sélectif : il s'agit de profiter des valeurs différentes des vitesses de transfert et des solubilités des solutés dans le solvant pour les séparer.

Pour des motifs économiques (coût du solvant), on est conduit à recycler le solvant. Dans la plupart des cas l'absorption (A) est couplée à une colonne de régénération (R) et associée à une pompe et des échangeurs de chaleur (E_1, E_2, E_3) (figure 1).

Par exemple l'absorption de CS_2 par de l'huile est suivie d'une désorption du CS_2 de l'huile par une colonne d'entraînement à la vapeur d'eau.

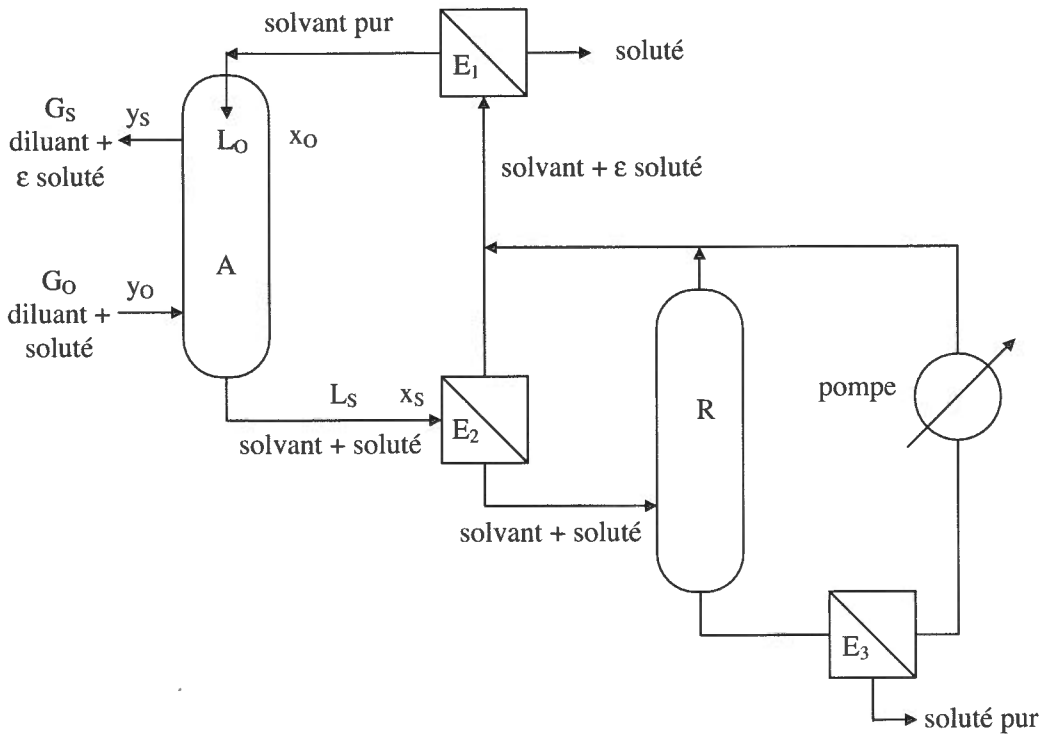


***Figure 1** : Exemple du procédé absorption-désorption.*

2.2. Les critères de choix du solvant

Le solvant met en jeu de nouvelles forces intermoléculaires avec le soluté et le diluant qui sont à l'origine de leur séparation. Ces forces peuvent être de nature différente.

- Les forces électrostatiques entre des particules chargées (ions) et des multipôles permanents.
- Les forces d'induction entre un multipôle permanent et un dipôle induit.
- Les forces d'attraction et de répulsion entre des molécules non polaires.
- Les forces de type chimique conduisent à des associations et la formation des complexes ou la rupture de liaisons existantes : liaison hydrogène, liaison donneur accepteur d'électrons dans les complexes par transfert de charge.

Le choix du solvant peut être mené selon plusieurs critères.

1 – Capacité de séparation

Pour une séparation donnée, le débit du solvant sera d'autant plus faible que sa capacité d'absorption sera plus grande. Les solvants qui ont une action chimique sur le soluté présentent en général une bonne capacité d'absorption.

2 – La sélectivité

C'est un facteur déterminant pour la séparation des mélanges gazeux complexes. L'utilisation de solvants spécifiques d'un soluté donné améliore très sensiblement la qualité de la séparation.

3 – La volatilité du solvant

Une faible volatilité présente l'avantage d'éviter son entraînement par les gaz au cours de l'absorption. Une forte volatilité facilite sa regénération.

4 – Autres propriétés importantes

La stabilité physique et chimique (température de décomposition), la viscosité, la corrosion vis-à-vis des parois du procédé, la toxicité…

5 – Le coût

Il n'est plus un critère de choix lorsqu'il est recyclé et que l'appoint nécessaire pour compenser les pertes reste faible.

2.3. Influence des paramètres qui permettent de définir les conditions opératoires

La dissolution d'un gaz dans un liquide est un phénomène exothermique. Le débit du solvant dépendra en partie des conditions thermiques du fonctionnement. L'absorption pourra être considérée comme isotherme si :
- l'exothermicité du mélange est faible
- la quantité de matière absorbée est faible

- le débit du solvant est élevée
- la colonne est rendue isotherme par un système de réfrigération

Le tableau suivant permet de conduire le procédé.

	Capacité d'absorption	Débit du solvant	Dimensions	Dépense d'énergie
Température d'entrée du solvant ↘	↗	↘	↘	↘
Taux de régénération ↘	↗	↘	↘	↘
Pression ↗	↗	↘	↘	↗

3 – DETERMINATION DU NOMBRE DE PLATEAUX THEORIQUES

3.1. Introduction

La méthode consiste à mettre en contact la phase liquide L et la phase gazeuse G pour transférer le soluté d'une phase vers l'autre.

Lorsque le soluté est transféré de la phase gazeuse vers la phase liquide, il s'agit d'une absorption. Dans le cas contraire, il s'agit d'une désorption.

La détermination du nombre de plateaux théoriques repose sur la connaissance de la courbe d'équilibre $y = f(x)$ et les résultats du bilan matière sur la colonne.

3.2. Courbe d'équilibre

A pression et température fixées, l'équilibre conduit à une courbe $y = f(x)$ qui traduit la répartition du soluté entre les deux phases. Les unités utilisées pour y (phase gazeuse) et x (phase liquide) dépendent de la nature de la séparation réalisée : fraction massique ou molaire, concentration massique, molaire ou volumique... L'unité adoptée conditionne celle retenue pour les débits de chaque phase G et L.

3.3. Bilan sur le soluté

L'opération est effectuée en continu dans une colonne verticale où les phases circulent à contre-courant (figure 1). Le bilan sur le soluté de l'ensemble de la colonne nous conduit à

$$\frac{L}{G} = \frac{y_O - y_S}{x_S - x_O}$$

avec L : débit massique ou molaire de la phase liquide

G : débit massique ou molaire de la phase gazeuse

y_O, y_S : titres massique ou molaire de la phase gazeuse à l'entrée et à la sortie de la colonne

x_O , x_S : titres massique ou molaire de la phase liquide à l'entrée et à la sortie de la colonne

Cette relation permet de tracer la droite opératoire qui traduit la relation entre des phases qui se croisent : elle a pour pente le rapport des débits L/G et passe par les extrémités de coordonnées (x_S, y_O) et (x_O, y_S).

Remarque : de la même façon qu'en distillation, cette relation est une droite lorsque :

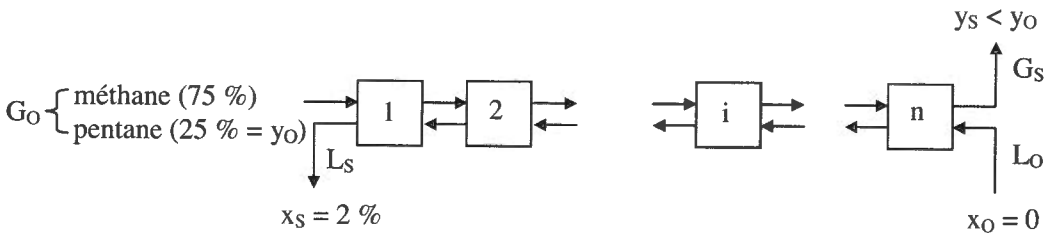
- la quantité transférée est faible et ne modifie pas les débits le long de la colonne $G_O = G_S$ et $L_O = L_S$
- les solutions sont idéales, ce qui est vérifié à faible teneur du soluté dans chaque phase et qui suppose que la chaleur de mixion est faible.

4 – TRACE DES PLATEAUX THEORIQUES

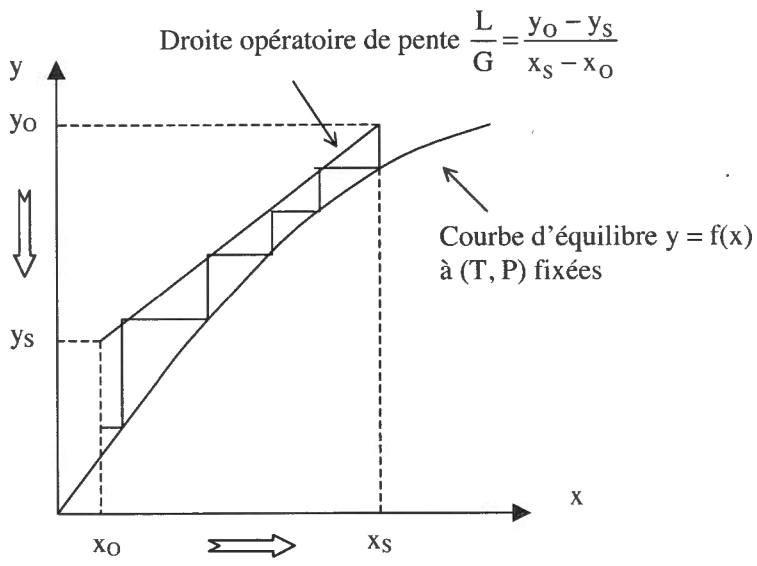
Pour un mélange donné et des conditions (T, P) fixées, la droite opératoire peut se situer au-dessus ou en-dessous de la courbe d'équilibre. Sa position dépend uniquement de la teneur en soluté dans chaque phase aux extrémités de la colonne.

4.1. Absorption du pentane par l'huile de paraffine pure

La colonne de « n » plateaux peut être représentée par le schéma suivant :



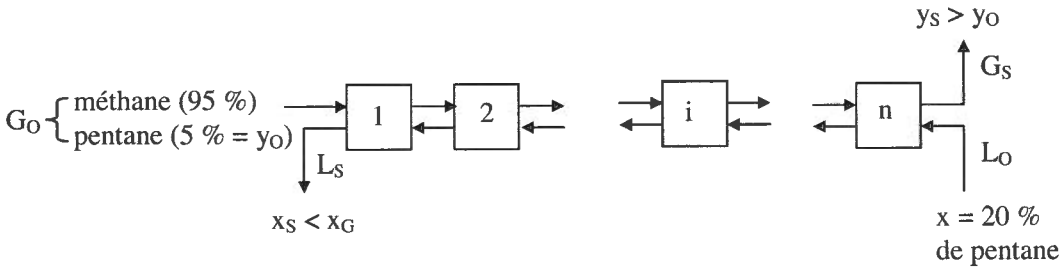
Le soluté (le pentane) est transféré de la phase gazeuse vers la phase liquide et la construction graphique se présente de la façon suivante :



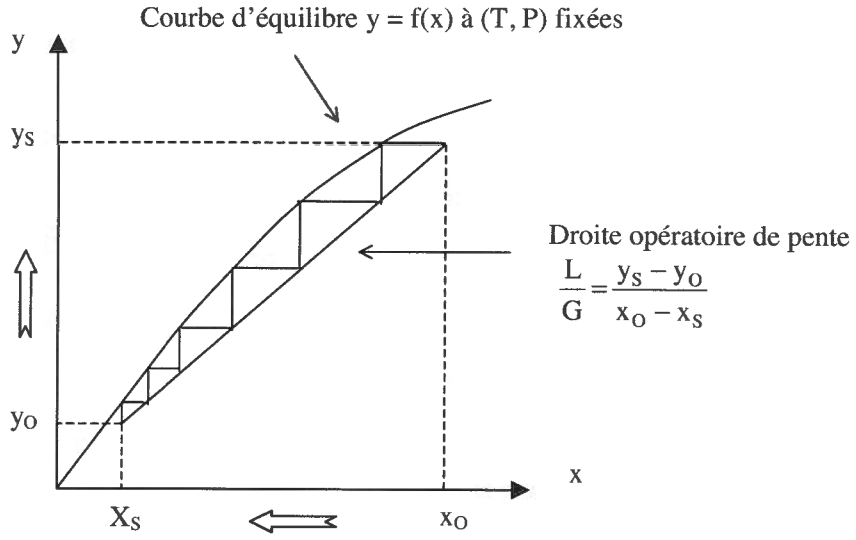
La phase gazeuse s'appauvrit en soluté (y↘), la phase liquide s'enrichit en soluté (x↗).

4.2. Désorption du pentane dans l'huile de paraffine par la phase gazeuse

Le schéma à « n » plateaux peut être représenté par une succession de bacs mélangeur-décanteur.



Le soluté (le pentane) est transféré de la phase liquide vers la phase gazeuse et la construction graphique est la suivante :



La phase gazeuse s'enrichit (y↗), la phase liquide s'appauvrit en soluté (x↘).

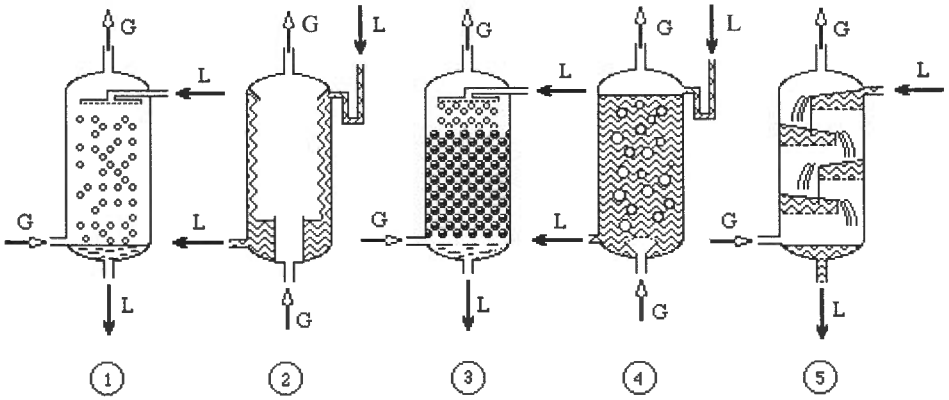
CHAPITRE V

DIMENSIONNEMENT D'UNE COLONNE

1 – LES CONTACTEURS GAZ-LIQUIDE

La séparation des constituants d'un mélange par une opération en continue dépend de nombreux paramètres : la composition et la nature du mélange, la surface d'échange interfaciale, l'épaisseur des couches limites, les gradients de concentration de part et d'autre de l'interface, les conductivités mises en jeu dans le processus de séparation et l'écoulement (débits, régime) de chaque phase en présence. Ils définissent la densité de flux matière à travers l'interface d'échange et conditionnent le dimensionnement de la colonne c'est-à-dire l'investissement pour effectuer la séparation souhaitée.

Le dimensionnement de la colonne débute par la détermination de son diamètre. Sur la figure 1 les dispositifs présentés permettent la mise en contact de phases liquide et gazeuse circulant à contre courant. Selon le type de colonne (garnissage, plateaux....) et les débits imposés, les vitesses des phases circulantes dépendront de son diamètre qui sera évalué en prenant en compte la section de passage disponible. Il existe des abaques qui permettent de prévoir la vitesse limite des phases pour éviter le processus d'engorgement. Le diamètre de la colonne sera généralement fixé à une valeur telle que la vitesse de la phase gazeuse ne dépasse pas 50 à 80 % la vitesse d'engorgement.



1 colonne à gouttes
2 colonne à film
3 colonne à garnissage
4 colonne à bulles
5 colonne à plateaux perforés

***Figure 1** : les différents types de contacteur gaz-liquide.*

L'estimation de la hauteur de la colonne est plus complexe et fait appel aux notions de plateau théorique ou d'unité de transfert.

2 – NOTION DE NOMBRE ET HAUTEUR DES PLATEAUX THEORIQUES

2.1. Détermination du nombre de plateaux théoriques : NPT

Pour déterminer NPT d'une colonne on fonctionne à reflux partiel ou reflux total et on effectue des prélèvements en tête et en pied de colonne pour connaître les compositions. Par construction graphique on peut donc atteindre la valeur de NPT en s'appuyant alternativement sur la courbe d'équilibre théorique (α théorique = $\frac{P_{satA}}{P_{satB}}$ en distillation) et sur les droites opératoires par tracé des marches ou gradins. Cette grandeur n'a d'intérêt que si l'on admet qu'elle ne dépend ni du mélange binaire utilisé ni des conditions de fonctionnement. Ces conditions ne sont en réalité jamais remplies et de nombreux facteurs interviennent :

- ceux liés à la construction : nature du plateau (trous et forme des calottes de barbotage, hauteur de liquide) ou du garnissage (taille, forme...)

- ceux liés à des facteurs physicochimiques à l'origine de la formation des bulles, des gouttes ou des films liquides (densité, viscosité, tension superficielle)

- ceux liés au fonctionnement de la colonne : débits de vapeur et de liquide

2.2. Détermination du nombre de plateaux réels dans les colonnes à plateaux : NPR

Les plateaux sont équipés de calottes à barbotage ou perforés de trous qui définissent la section de passage et la taille des bulles. Pour effectuer une séparation on constate que l'on a toujours NPR > NPT.

Le rapport NPT/NPR conduit à la valeur E_G qui représente l'efficacité globale de la colonne de séparation. L'efficacité de chaque plateau est également représentée par l'efficacité de MURPHREE qui considère que lorsque celle-ci diminue sous l'effet des différents facteurs cela revient à considérer une courbe d'équilibre réelle (α réelle) telle que $\alpha_{réelle} < \alpha_{théroque}$. Dans ce cas le rapprochement de la courbe d'équilibre et des droites opératoires a pour conséquence que pour effectuer la même séparation il faudra augmenter le nombre de plateaux réels.

Les valeurs d'efficacité trouvées se situent généralement entre 60 et 80 % mais peuvent bien entendu varier de 0 à 100%. La hauteur H de la colonne sera donc conditionnée par le nombre de plateaux réels NPR.

2.3. Cas des colonnes à garnissage : notion de HEPT

Ce type de colonne d'investissement plus faible que celles à plateaux sont particulièrement intéressantes lorsque l'on souhaite minimiser la perte de charge dans l'écoulement. C'est par exemple le cas dans une distillation à pression réduite lorsque l'on

souhaite séparer les mélanges de molécules présentant des points d'ébullition élevés mais susceptibles de se décomposer sous l'influence de la température.

Dans le cas d'une colonne à garnissage la notion de plateau théorique est encore plus arbitraire puisque les compositions du liquide et de la vapeur varient de façon continue tout le long de la colonne. On caractérise alors la qualité du garnissage par une grandeur la HEPT (hauteur équivalente à un plateau théorique) avec la relation.

HEPT x NPT = hauteur théorique de garnissage = H

Ainsi pour un mélange et des conditions de séparation fixées, la hauteur de garnissage nécessaire sera d'autant plus faible que la HEPT sera faible.

Une meilleure séparation est donc obtenue par l'augmentation de la hauteur de garnissage. La HEPT est donc une grandeur qui est l'inverse d'une efficacité.

3 – ETUDE D'UNE COLONNE A GARNISSAGE

3.1. Introduction

Dans le cas des plateaux réels, la hauteur de liquide c'est-à-dire la HEPT dépend assez peu des facteurs physiques du mélange telles que la viscosité et la tension superficielle.

En revanche le film liquide qui s'écoule et mouille le garnissage dépend fortement de ces facteurs physiques et l'on conçoit que la HEPT puisse varier beaucoup avec la nature du mélange. Il est donc clair que le principe du calcul qui consiste à assimiler une colonne à garnissage à une superposition de plateaux théoriques conduit à une représentation éloignée de la réalité. Il est alors préférable de calculer la colonne à garnissage comme un milieu continu et de lui appliquer une méthode de calcul de type différentiel : c'est la méthode de Chilton et Colburn.

3.2. Etude du transfert dans une colonne à garnissage : méthode de Chilton et Colburn

3.2.1. Introduction, hypothèses

1) Bilan sur la colonne

Considérons une colonne constituée d'un garnissage de hauteur H et un élément de cette colonne, d'épaisseur dz, situé à la hauteur Z du bas de la colonne. Pour illustrer le rôle du garnissage, nous allons considérer le cas particulier du transfert d'un soluté depuis une phase gazeuse (G) vers la phase liquide (L) par un processus d'absorption.

Pour décrire le fonctionnement de la colonne (figure 2) nous allons faire des hypothèses simplificatrices.

- Il n'y a pas de réaction chimique du soluté avec les autres constituants en présence (solvant et diluant)

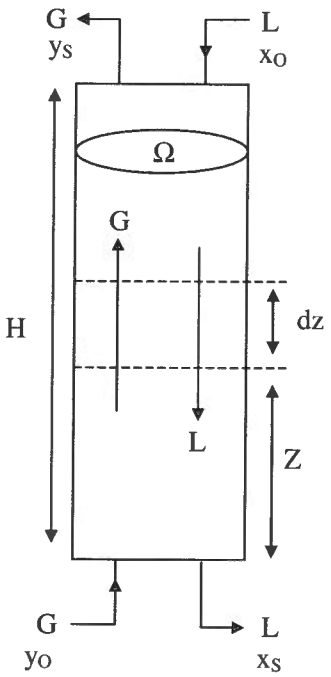
- Les régimes permanents d'écoulement et de transfert de matière sont établis.

- L'opération de transfert est isotherme (pas de chaleur de mixion).

- La solubilité entre le solvant et le diluant est négligeable et seul le soluté est transféré d'une phase à l'autre.

- Le flux molaire du soluté ϕ_M entre les deux phases se traduit par une variation continue des fractions molaires en soluté (x, y) dans chaque phase tout au long de la colonne. On considèrera néanmoins que l'on est en présence de phases suffisamment diluées et nous admettrons que les débits molaires restent constants tout au long de la colonne

$$L_O = L_S = cte = L \qquad G_O = G_S = cte = G$$



H : hauteur du garnissage à calculer [m]

Ω : section de passage droite de la colonne [m^2]

G : débit molaire de la phase gazeuse [mol/s]

L : débit molaire de la phase liquide [mol/s]

x : fraction molaire du soluté dans la phase liquide [-]

y : fraction molaire du soluté dans la phase gazeuse [-]

indice $_O$: caractérise la phase qui rentre dans la colonne

indice $_S$: caractérise la phase qui sort de la colonne

***Figure 2** : Colonne d'absorption.*

Les hypothèses et les écritures adoptées ici sont utilisables également dans une autre opération de séparation (distillation, extraction liquide-liquide...).

3.2.2. Bilans de matière sur le soluté transféré

1) Bilan sur la colonne

En régime permanent le bilan global sur le soluté sur l'ensemble de la colonne conduit à :

$$G.y_O + L.x_O = G.y_S + L.x_S \qquad (1)$$

La droite opératoire représentative des phases qui se croisent a pour pente $\frac{L}{G} = \frac{y_O - y_S}{x_S - x_O}$ et passe par les extrémités de coordonnées (x_O, y_S) et (x_S, y_O).

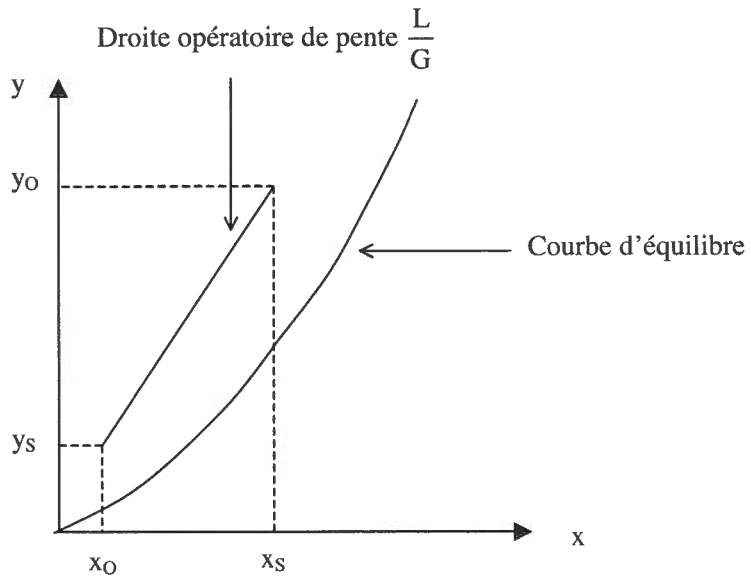


***Figure 3** : Courbe d'équilibre et droite opératoire dans le cas d'une absorption gaz-liquide.*

On peut remarquer que compte tenu du sens du transfert du soluté, de la phase gazeuse vers la phase liquide, la droite opératoire est au-dessus de la courbe d'équilibre. Lorsque l'on se situe dans la zone à très forte dilution la courbe d'équilibre est assimilée à une droite.

2) Bilan macroscopique sur le tronçon de hauteur dz

La variation des fractions molaires en soluté de chaque phase dx et dy correspond au flux transféré à travers l'interface. Ce qui est perdu par une phase est gagné par l'autre.

Le flux élémentaire du soluté transféré $d\phi_M$ dans le volume élémentaire $\Omega.dz$ est de la forme :

$$d\phi_M = Gdy = Ldx \qquad (2)$$

ϕ_M [mol/s]

G, L [mol/s]

x, y [-]

avec x et y : fractions molaires des phases liquide et gazeuse qui se croisent à la côte z

3) Bilan du transfert à l'interface sur le tronçon de hauteur dz

Dans la première partie de l'ouvrage (I), on a montré que le flux du soluté dépendait d'un coefficient de transfert qui mesure la facilité avec laquelle le transfert a lieu, de l'aire d'échange interfacial dS et d'une différence de fraction molaire qui est la force motrice du transfert.

Si l'on se place dans l'hypothèse ou l'équilibre thermodynamique est atteint à l'interface, les concentrations locales sont des concentrations d'équilibre. Dans ces conditions il n'y a plus de résistance au transfert sur l'interface et l'étude du processus se réduit à l'étude des transferts dans chaque phase séparée par une interface de résistance nulle.

Les expressions sont de la forme

$$dN = \frac{d\phi_M}{dS} = kg\,(y - y^{i*}) = k_l\,(x^{i*} - x) \qquad (3)$$

La surface d'échange interfacial dS contenue dans le tronçon d'épaisseur dz peut se mettre sous la forme

$dS = A.\Omega\,dz$ (4) avec Ω : section droite de la colonne [m^2]

A : aire interfaciale d'échange entre le gaz et le liquide par unité de volume de la colonne [$m^2/m^3 = m^{-1}$]

La grandeur A est également appelée aire spécifique d'interface et dépend largement des caractéristiques géométriques du garnissage utilisé. A l'aide des expressions (2), (3) et (4) on dispose des égalités

$$d\phi_M = Gdy = Ldx = k_g\,(y - y^{i*})\,A.\Omega\,dz = k_l\,(x^{i*} - x)\,A.\Omega.dz \qquad (4)$$

avec dN : densité de flux molaire dans le tronçon dz [mol/s.m^2]

ϕ_M : flux molaire [mol/s]

dS : surface élémentaire d'échange gaz-liquide [m^2]

k_g : coefficient de transfert de matière dans le film gazeux [mol/s.m^2]

k_l : coefficient de transfert de matière dans le film liquide [mol/s.m^2]

x, y : fractions molaires au sein des phases qui se croisent [-]

x^{i*}, y^{i*} : fractions molaires de chaque phase à l'interface en équilibre

thermodynamique avec l'autre phase[-]

$k_g.dS$, $k_l.dS$: conductances de transfert de chaque phase [mol/s]

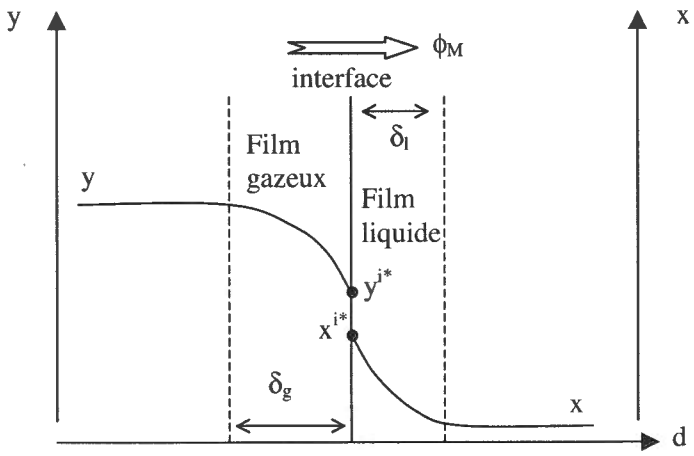


Figure 4 *: Analyse du transfert de matière ϕ_M au voisinage d'une interface à l'équilibre thermodynamique.*

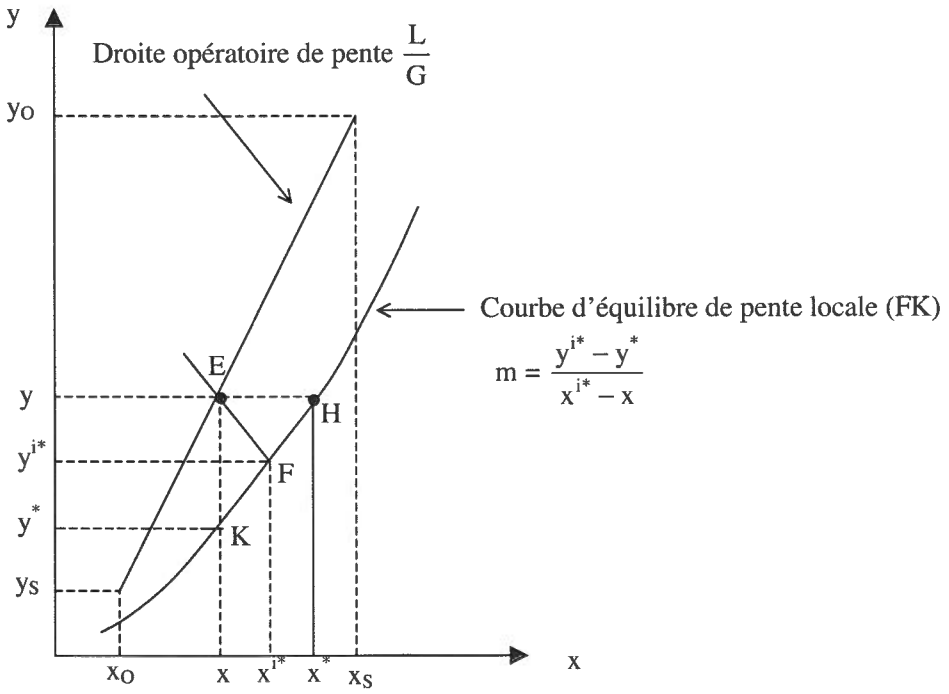


Figure 5 *: Etude du transfert dans une colonne d'absorption.*

Dans les expressions (3) et (4) les fractions molaires x^{i*} et y^{i*} sont inaccessibles par l'expérience. Pour s'affranchir de ces données on adopte parfois une écriture différence et les expressions sont alors de la forme :

$$dN = \frac{d\phi_M}{dS} = K_G (y - y^*) = K_L (x^* - x) \qquad (5)$$

$$d\phi_M = Gdy = Ldx = K_G (y - y^*) A\Omega dz = K_L (x^* - x) A\Omega dz \qquad (6)$$

avec K_G et K_L : coefficients d'échange globaux pour les phases gazeuse et liquide [mole/s.m^2]

avec $K_L < k_l$ et $K_G < k_g$

x^* : fraction molaire du soluté dans le liquide qui serait à l'équilibre thermodynamique avec le gaz de fraction molaire y

y^* : fraction molaire du soluté dans le gaz qui serait à l'équilibre thermodynamique avec le liquide de fraction molaire x

avec $(x^* - x) > (x^{i*} - x)$ et $(y - y^*) > (y - y^{i*})$

3.3. Relations entre les coefficients k_l, k_g, K_L et K_G

Les relations (3) et (5) d'une part et la valeur de la pente locale (KF) $m = \frac{y^{i*} - y^*}{x^{i*} - x}$ d'autre part permettent d'accéder aux relations suivantes selon une procédure évoquée dans la partie I de cet ouvrage :

$$\boxed{\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_g} + m \frac{1}{k_l}} \qquad (7)$$

$$\boxed{\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_l} + \frac{1}{mk_g}} \qquad (8)$$

Les coefficients de film k_l et k_g vont définir la qualité du transfert représenté sur la figure 5 par la pente de la courbe EF qui traduit comment évolue les concentrations entre le cœur de la phase (point E) et celle à l'interface à l'équilibre (point F).

Le réarrangement de l'équation (3) nous permet d'exprimer la pente de cette droite EF : $\delta = -\frac{k_l}{k_g} = \frac{y - y^{i*}}{x - x^{i*}}$ qui traduit le rapport des forces motrices dans le gaz et dans le liquide. La détermination de cette valeur est importante pour calculer la hauteur de garnissage.

4 – DETERMINATION DE LA HAUTEUR DE GARNISSAGE

4.1. Notion d'unité de transfert

En intégrant sur toute la longueur de la colonne les bilans (4) et (6) obtenus sur le tronçon dz, on accède aux hauteurs

$$h = \int_{O}^{H} dz = \frac{G}{k_g A\Omega} \int_{y_s}^{y_o} \frac{dy}{y - y^{i*}} = \frac{L}{k_l A\Omega} \int_{x_o}^{x_s} \frac{dx}{x^{i*} - x} \qquad (9)$$

et

$$H = \int_{O}^{H} dz = \frac{G}{K_G A\Omega} \int_{y_s}^{y_o} \frac{dy}{y - y^{*}} = \frac{L}{K_L A\Omega} \int_{x_o}^{x_s} \frac{dx}{x^{*} - x} \qquad (10)$$

Par analogie à la notion d'étage théorique pour laquelle nous avions

$$H = HEPT \times NPT \equiv [\text{hauteur}] \times [\text{grandeur sans dimension}]$$

nous pouvons calculer la hauteur de garnissage nécessaire à l'aide :

soit de la relation (9) avec $h_g = hut_g.nut_g$ et $h_l = hut_l.nut_l$

soit de la relation (10) avec $H_G = HUT_G.NUT_G$ et $H_L = HUT_L.NUT_L$

Il s'agit donc de calculer au moins une des quatre valeurs suivantes h_g, h_l, H_G et H_L pour conclure sur la hauteur de garnissage à utiliser avec

H_G et H_L : hauteurs du garnissage calculées pour le gaz et le liquide à partir des bilans globaux

$HUT_G = \frac{G}{K_G A\Omega}$ et $HUT_L = \frac{L}{K_L A\Omega}$: hauteurs des unités de transfert global dans le gaz et le liquide [m]

$NUT_G = \int_{y_s}^{y_o} \frac{dy}{y - y^{*}}$ et $NUT_L = \int_{xo}^{x_s} \frac{dx}{x^{*} - x}$: nombre d'unités de transfert global dans le gaz et le liquide [-]

h_g et h_l : hauteurs du garnissage calculées pour le gaz et le liquide à partir des bilans locaux

$hut_g = \frac{G}{k_g A\Omega}$ et $hut_l = \frac{L}{k_l A\Omega}$: hauteurs des unités de transfert de film dans le gaz et le liquide [m]

$nut_g = \int_{y_s}^{y_o} \frac{dy}{y - y^{i*}}$ et $nut_l = \int_{x_o}^{x_s} \frac{dx}{x^{i*} - x}$: nombres d'unités de transfert de film dans le gaz et le liquide [-}

On note par ailleurs que $$\frac{K_L}{K_G} = \frac{L}{G} \cdot \frac{HUT_G}{HUT_L} \qquad (11)$$

$$\frac{k_l}{k_g} = \frac{L}{G} \cdot \frac{hut_g}{hut_l} \qquad (12)$$

Compte tenu des expressions (7) et (8) on obtient également

$$\boxed{HUT_G = hut_g + m.\frac{G}{L} hut_l} \qquad (13)$$

$$\boxed{HUT_L = hut_l + \frac{L}{m.G} hut_g} \qquad (14)$$

Le groupe mG/L représente le rapport des pentes de la courbe d'équilibre m et de la droite opératoire L/G.

La pente de la droite opératoire L/G est imposée par les caractéristiques du garnissage, le diamètre de la colonne, et les contraintes de productivité ou de pureté. Sa valeur est constante sur toute la hauteur de la colonne compte tenu des hypothèses retenues : transfert d'un seul constituant (le soluté) ou transferts équimolaires pour un binaire et limité aux faibles concentrations.

La pente de la courbe d'équilibre m varie généralement, néanmoins localement on dispose de l'égalité $m = \frac{k_l}{k_g}$. Rappelons que les résistances aux transferts côté gaz et côté liquide ont pour expression $Rg = \frac{1}{k_g.S}$ et $R_l = \frac{1}{k_l.S}$ et que l'on peut alors étudier les égalités $\boxed{m = \frac{k_l}{k_g} = \frac{R_g}{R_l}}$ (15).

La valeur de HTU de la colonne dépendra donc de la pente locale de la courbe d'équilibre et les relations (7), (8), (11), (12), (13), (14) et (15) permettent d'analyser 3 situations particulières.

1 – Les résistances au transfert de matière des deux phases sont équivalentes ($R_g = R_l$) : la valeur de $m \approx 1$ et aucune simplification n'est envisageable. C'est la situation rencontrée lors de l'absorption de SO_2 dans l'acétone ou l'eau. Il est alors nécessaire

de calculer les 2 valeurs HUT_L et HUT_G ou hut_l et hut_g compte tenu des valeurs de L et G.

2 – La résistance au transfert de matière est plus importante du côté gazeux ($R_g > R_l$) : ceci signifie que la solubilité du soluté est plus élevée dans le liquide que dans le gaz ($k_l > k_g$). Cela se traduit par une valeur de m élevée et corrélativement $K_L = k_l$ (8) et $HUT_L \approx hut_l$ (14). L'évaluation de HUT de la colonne reviendra alors à estimer la valeur de $HUT_G > HUT_L$. C'est le cas de l'absorption de NH_3 ou HCl par l'eau et celui de la distillation en général.

3 – La résistance au transfert de matière est plus importante du côté liquide ($R_l > R_g$) : ceci signifie que la solubilité du soluté est plus élevée dans le gaz que dans le liquide ($k_g > k_l$). Cela se traduit par une valeur de m faible et corrélativement $K_G \approx k_g$ (7) et $HUT_G \approx hut_g$ (13). L'évaluation de HUT de la colonne reviendra alors à estimer la valeur de $HUT_L > HUT_G$. C'est le cas de l'absorption des hydrocarbures par l'huile ou du CO_2 par l'eau et parfois de la zone d'épuisement en distillation.

Ainsi lorsque la résistance au transfert est prépondérante dans une phase, l'influence du groupe mG/L est alors réduit. L'évaluation de la hauteur de la colonne peut être obtenue en considérant les valeurs de hut et nut dans la phase résistante.

4.2. Calcul de la hauteur du garnissage

4.2.1. Introduction

Pour calculer cette hauteur, on peut utiliser les expressions obtenues sur les bilans globaux ou celles obtenues sur les bilans locaux autour de l'interface. Les expressions (13) et (14) montrent que les hauteurs des unités de transfert globales HUT_G et HUT_L ont le mérite de s'affranchir des données à l'interface mais présentent chacune des caractéristiques dépendantes à la fois du film liquide (hut_l) et du film gazeux (hut_g). Il se trouve que les hauteurs hut_g et hut_l sont dépendantes de chacune des phases et qu'elles peuvent être estimées indépendamment à l'aide de corrélations.

4.2.2. Méthode retenue pour le calcul de la hauteur h du garnissage

Nous allons donc utiliser les corrélations empiriques pour accéder aux hauteurs liquide et gazeuse des unités de transfert. La démarche consistera donc pour le gaz et le liquide de calculer les valeurs h_l et h_g avec

$$h_l = hut_l.nut_l$$

et $$h_g = hut_g.nut_g$$

Etape 1 : Calcul de hut_g et hut_l en [cm]

On dispose de la formule de PRATT pour les gaz

$$hut_g = \frac{1}{C}\,\frac{\varepsilon}{A}\left(\frac{d_e.G'}{\mu_g\,\varepsilon}\right)^{0,25}\cdot\left(\frac{\mu_g}{\rho_g.D_g}\right)^{0,67}$$

avec $\frac{d_e.G}{\mu_g\,\varepsilon} \equiv$ nombre de Reynolds modifié pour le gaz

$\frac{\mu_g}{\rho_g.D_g} \equiv$ nombre de Schmidt du gaz

Le calcul est effectué avec les unités du système CGS [centimètre : cm, gramme : g, seconde : s]

avec ε : fraction du vide [-]

A : surface spécifique du garnissage [$cm^2/cm^3 \equiv cm^{-1}$]

d_e : diamètre équivalent du garnissage = $4\,\varepsilon/A$ [cm]

G' : débit massique du gaz par unité de surface [$g/s.cm^2$] avec $G' = \frac{M_g}{S}$

M_g : débit massique du gaz [g/s]

S : section de la colonne [cm^2] avec $S = \frac{\pi D^2}{4}$

D : diamètre de la colonne [cm]

μ_g : viscosité dynamique du gaz en Poise [g/cm.s]

ρ_g : masse volumique du gaz [g/cm^3]

D_g : coefficient de diffusion du soluté dans la phase gazeuse [cm^2/s]

C : constante [-] valant 0,07 pour les selles de Berl [unité CGS]

0,105 pour les anneaux Rasching empilés en vrac [unité CGS]

0,125 pour les anneaux de Pall [unité CGS]

hut_g : hauteur d'une unité pour le gaz [cm]

Pour le liquide on dispose de la formule de SHERWOOD et HOLLOWAY.

Le calcul est effectué avec les unités du système CGS [centimètre : cm, gramme : g, seconde : s]

$$hut_l = B\left(\frac{L'}{\mu_l}\right)^{0,25}\left(\frac{\mu_l}{\rho_l.D_l}\right)^{0,5} \quad \text{avec} \quad \frac{\mu_l}{\rho_l.D_l} \equiv \text{nombre de Schmidt du liquide}$$

L' : débit massique du liquide par unité de surface [g/s.cm^2] avec $L' = \frac{M_l}{S}$

M_l : débit massique du liquide [g/s]

S : section de la colonne [cm^2] avec $S = \frac{\pi D^2}{4}$

D : diamètre de la colonne [cm]

μ_l : viscosité dynamique du liquide en Poise [g/cm.s]

ρ_l : masse volumique du liquide [g/cm^3]

D_l : coefficient de diffusion du soluté dans la phase liquide [cm^2/s]

B : constante [-] valent 0,12 pour les selles de Berl [unité CGS]

0,3 pour les anneaux Rasching [unité CGS]

hut_l : hauteur d'une unité de transfert pour le liquide [cm]

Etape 2 : Détermination de la pente $\delta = -\frac{k_l}{k_g}$

Nous avons montré que ce rapport était accessible par la relation (12)

$$\frac{k_l}{k_g} = \frac{L}{G} \cdot \frac{hut_g}{hut_l}$$

L et G : débits molaires des phases liquide et gazeuse en régime permanent [mol/s]

La droite EF (figure 5) a une perte δ dont la valeur dépend de celles des résistances relatives au transfert du soluté dans chaque phase. En effet on dispose des relations :

$$\delta = -\frac{k_l}{k_g} = \frac{y - y^{i*}}{x - x^{i*}} = -\frac{R_g}{R_l}$$

si $R_g \approx R_l$ $\quad \delta \rightarrow -1$

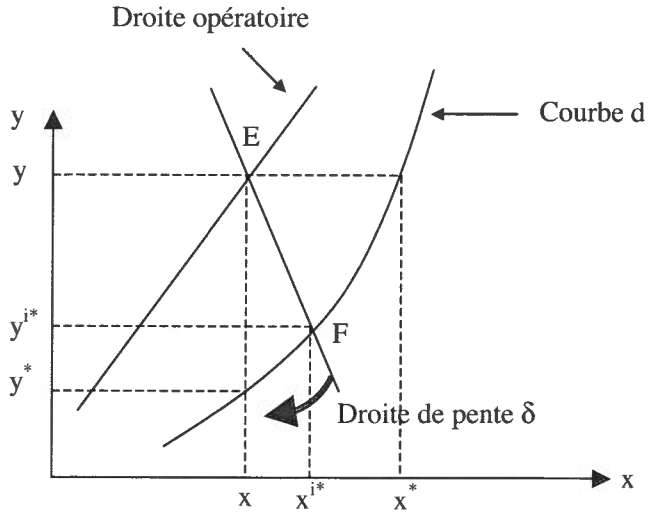
si $R_g >> R_l$ $\quad \delta \rightarrow -\infty$

Si $R_g << R_l$ $\quad \delta \rightarrow 0$

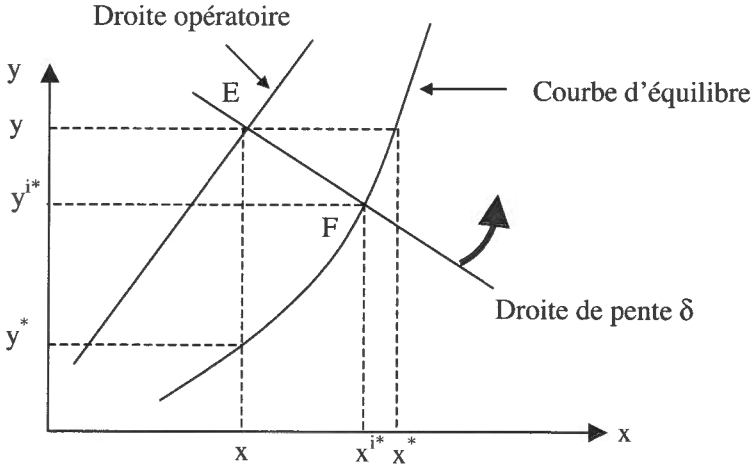
Etape 3 : Calcul de nut_g et nut_l

On dispose des expressions suivantes : $nut_g = \int_{y_s}^{y_o} \frac{dy}{y - y^{i*}}$ et $nut_l = \int_{xo}^{x_s} \frac{dx}{x^{i*} - x}$.

Si $R_g >> R_l$ la droite EF tend vers une verticale. La valeur de nut_g diminue car $(y - y^{i*})$ augmente. Simultanément nut_l augmente car $x^{i*} \rightarrow x$. On a par ailleurs $nut_g \rightarrow NUT_G$, $K_L \approx k_l$ et $HUT_L \approx hut_l$.



Si $R_g << R_l$ la droite EF tend vers une horizontale. La valeur de nut_l diminue car $(x^{i*} - x)$ augmente. Dans ce cas nut_g augmente car $y^{i*} \rightarrow y$ et $nut_l \rightarrow NUT_L$, $K_G \approx k_g$ et $HUT_G \approx hut_g$.



A partir des tracés de la courbe d'équilibre et de la droite opératoire il est possible d'obtenir des couples de points avec leurs coordonnées E(x,y) et $F(x^{i*},y^{i*})$ en traçant des droites parallèles de pentes δ.

Le tracé des courbes $1/x^{i*}-x = f(x)$ et $1/y-y^{i*} = f(y)$ et la mesure des surfaces situées sous les courbes obtenues entre x_O et x_S pour le liquide et y_O et y_S pour le gaz nous permet d'accéder aux valeurs de nut_l et nut_g comme indiqué sur la figure 6.

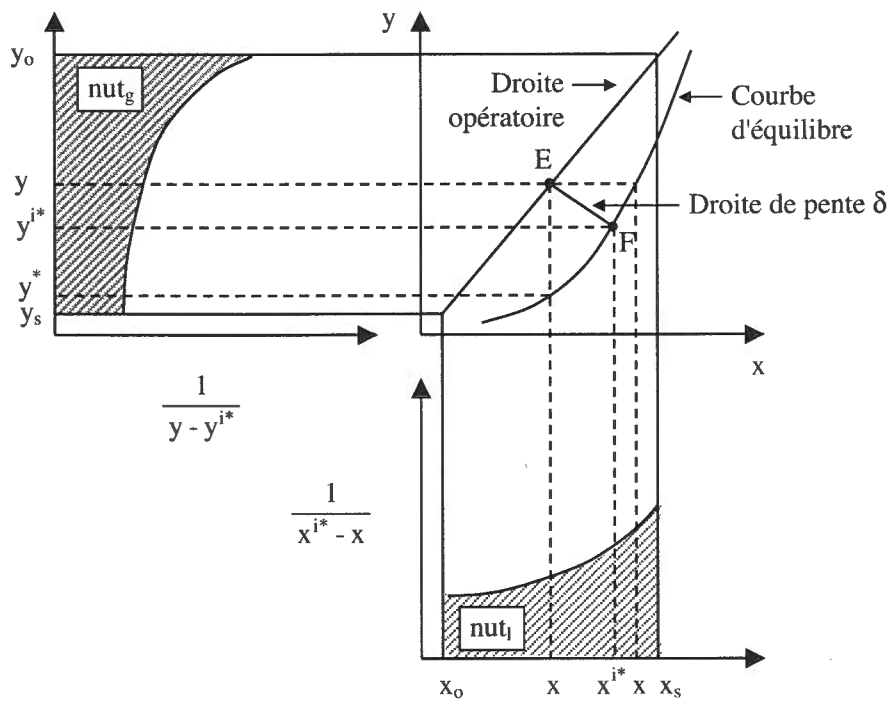
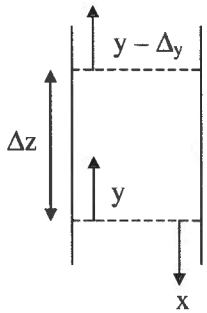


Figure 6 *: Calcul du nombre d'unités de transfert par intégration graphique.*

Etape 4 : Comparaison des valeurs h_l et h_g obtenues

Ainsi lorsque $R_g \neq R_l$, la hauteur de garnissage nécessaire pour la séparation est évaluée en comparant les valeurs de h = hut.nut pour le gaz et pour le liquide. On retiendra la valeur la plus élevée et on rajoutera une unité de transfert pour tenir compte de l'imprécision de la méthode graphique.

5 – DEFINITIONS DES GRANDEURS HUT ET HEPT



Rappelons que si la longueur Δz de garnissage est équivalente à un plateau théorique, cela signifie que le gaz de composition $y - \Delta y$ et le liquide de composition x qui sortent du tronçon sont à l'équilibre thermodynamique (égalité des fugacités et des potentiels chimiques). Si y^* est le titre du gaz en équilibre avec x, la définition de la HEPT est donc :

$$y - \Delta y_{HEPT} = y^* \quad \text{soit} \quad \boxed{\frac{\Delta y_{HEPT}}{y - y^*} = 1 = HEPT} \qquad (16)$$

Nous avons par ailleurs l'expression de la longueur de garnissage H qui est de la forme :

$$H = HUT.NUT = HUT. \int_{z} \frac{dy}{y - y^*}$$

La longueur de garnissage correspondant à une unité de transfert est donc définie par

$$\boxed{\int_{HUT} \frac{dy}{y - y^*} = 1 = HUT} \qquad (17)$$

On voit donc que les définitions (16) et (17) sont très voisines, la première faisant appel à une différence finie, la seconde à une différentielle.

6 – COMPARAISON DES GRANDEURS NUT ET NPT

Considérons, par souci de simplification, le cas particulier pour lequel la courbe d'équilibre et la droite opératoire sont des droites comme indiquées sur la figure 7.

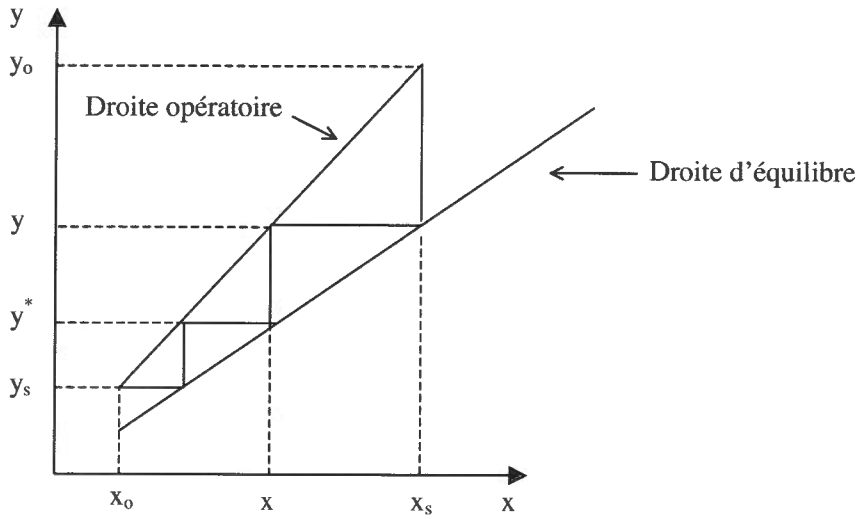


***Figure 7** : Cas d'une colonne pour laquelle l'équilibre et les conditions opératoires $\left(\frac{L}{G}\right)$ sont représentées par des droites.*

A partir de la définition $NUT_G = \int_{y_s}^{y_o} \frac{dy}{y - y^*}$ et son évaluation graphique, de l'équation de la droite d'équilibre $\frac{y^*}{1-y^*} = \alpha \left(\frac{x}{1-x}\right)$, et de l'équation de la droite

opératoire $y = \frac{L}{G}(x - x_O) + y_S$, il est possible d'obtenir une autre expression de NUT_G pour la colonne

$$\boxed{NUT_G = \frac{y_O - y_S}{(y - y^*)m_l}} \quad (18) \qquad \text{avec} \quad (y - y^*)_{m_l} = \frac{(y - y^*)_{x_S} - (y - y^*)_{x_O}}{\text{Ln}\dfrac{(y - y^*)_{x_S}}{(y - y^*)_{x_O}}}$$

La valeur $(y - y^*)_{m_l}$ représente donc la *moyenne logarithmique* de l'écart des fractions molaires gazeuses entre les phases qui se croisent et les phases à l'équilibre sur chaque unité de transfert.

Le tracé des plateaux sur la figure 7 dans les limites des fractions molaires d'entrée et sortie de la phase gazeuse est de la forme

$$y_O - y_S = \sum_{NPT} (y - y^*)$$

L'écart $\Delta y = y - y^*$ varie le long de la colonne mais on peut considérer que

$$\sum_{NPT} (y - y^*) = NPT.(y - y^*)_{m_a}$$

La valeur $(y - y^*)_{m_a}$ représente la moyenne arithmétique de l'écart des fractions molaires gazeuses entre les phases qui se croisent et les phases à l'équilibre sur chaque plateau théorique.

On obtient donc $$\boxed{NPT = \frac{y_O - y_S}{(y^* - y)_{m_a}}} \quad (19)$$

La comparaison entre les deux expressions montre qu'il faut s'attendre à ce que NUT et NPT déterminées conduisent à des résultats voisins. C'est effectivement ce que l'on constate à ± 10 % près.

Lors du dimensionnement de colonnes à distiller à garnissage, certains préfèrent travailler avec la notion de hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT). Ainsi, dans le cas d'un binaire A-B ne présentant pas de trop grandes difficultés de séparation, les points d'ébullition diffèrent d'au moins 10°C, on entend souvent dire par les utilisateurs industriels qu'un garnissage en vrac donne un plateau théorique par mètre de garnissage alors qu'un garnissage ordonné donne 3 à 5 plateaux théoriques. Ce ne sont là que des ordres de grandeur dont le mérite principal est de comparer les garnissages empilés en vrac ou de manière ordonnée.

CHAPITRE VI

EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

1 – PRINCIPES – DEFINITIONS

L'extraction liquide-liquide parfois appelée extraction par solvant consiste à transférer un ou plusieurs solutés contenus dans une solution liquide L_o vers un autre liquide non miscible S_o (le solvant). La concentration finale du soluté dans chaque phase (L et S) dépend de sa solubilité dans les liquides mis en jeu. Le solvant s'enrichi en soluté et est alors appelé extrait (E), la solution de départ s'appauvrit en soluté, elle est alors appelée raffinat (R).

La solution initiale L_o et le solvant pur S_o sont mis en contact pour favoriser le transfert du soluté. Généralement, la densité des deux phases liquides sortantes sont différentes et peuvent donc être séparées par décantation. Ces deux étapes sont réalisées dans un bac mélangeur-décanteur représenté sur la figure 1.

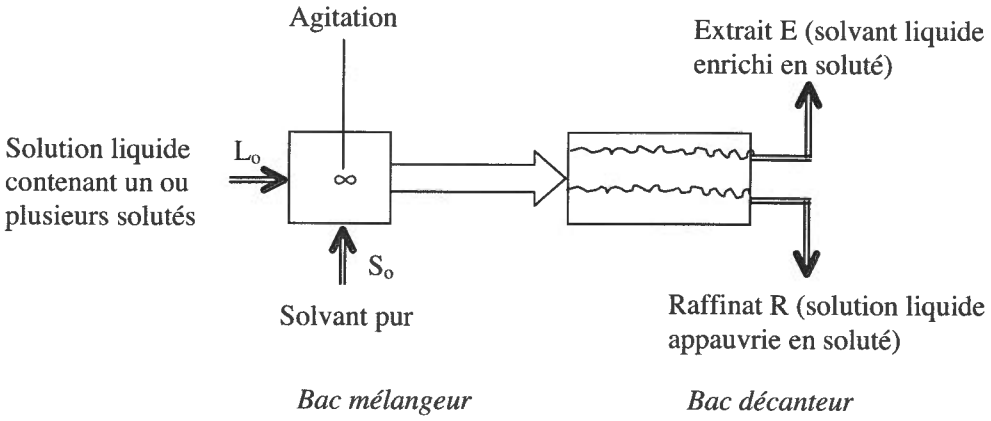


***Figure 1** : Schéma d'un bac mélangeur décanteur.*

Ainsi l'extraction liquide-liquide est une opération de séparation qui fait intervenir le transfert de matière d'un soluté entre deux phases liquides totalement ou partiellement miscibles entre elles.

Contrairement à la distillation, le soluté ne change pas d'état au cours du transfert. La thermique intervient essentiellement en modifiant la solubilité du soluté dans chaque phase.

2 – EXEMPLES D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

• Si l'on souhaite éviter le choc thermique conduisant à la destruction des molécules, l'extraction est une opération séduisante que l'on préfère même à la distillation à basse température. Par exemple les longues chaînes d'acides gras peuvent être séparés des huiles végétales par distillation sous vide mais de façon plus économique par extraction liquide avec le propane liquide.

• Le tantale et le nobium peuvent être séparés par une cristallisation fractionnée longue et délicate mais de façon plus aisée par extraction liquide d'une solution d'acide fluorhydrique par le méthyl isobutyl kétone.

• L'extraction liquide-liquide est largement développée dans le secteur de l'hydrométallurgie en séparant les métaux en solution et le traitement des combustibles nucléaires irradiés de manière plus économique que par des méthodes mettant en jeu des réactions chimiques qui conduisent notamment à la formation de sous-produits à stocker ou à traiter.

• Les aromatiques et hydrocarbures paraffiniques qui ont des poids moléculaires voisins et des pressions de vapeurs saturantes voisines ne permet pas d'envisager leur séparation par distillation. L'extraction liquide-liquide est en revanche tout à fait possible par de nombreux solvants comme le dioxyde de souffre liquide et le diéthylène glycol.

• De nombreux produits pharmaceutiques instables ou thermosensibles comme la pénicilline sont obtenus dans des mélanges si complexes que seule l'extraction par solvant répond aux exigences de la procédure.

3 – REPRESENTATION DES MELANGES SUR LES DIAGRAMMES TERNAIRES

3.1. Lecture des diagrammes ternaires

La présence des trois constituants dans le mélange liquide, le soluté C et les deux constituants A et B, nous conduit à adopter une présentation graphique au moyen des triangles équilatéraux.

Chaque sommet représente un constituant pur A, B ou C. Sur chaque côté du triangle on peut indiquer la composition des mélanges binaires (entre 0 % et 100 %) A-B, B-C, A-C. Chaque point au cœur du triangle représente un mélange ternaire A-B-C. Il s'agit donc de positionner le point représentatif en fonction de la proportion de chaque constituant sachant que % A + % B + % = 100 %. La figure 2 rappelle les règles de lecture du diagramme.

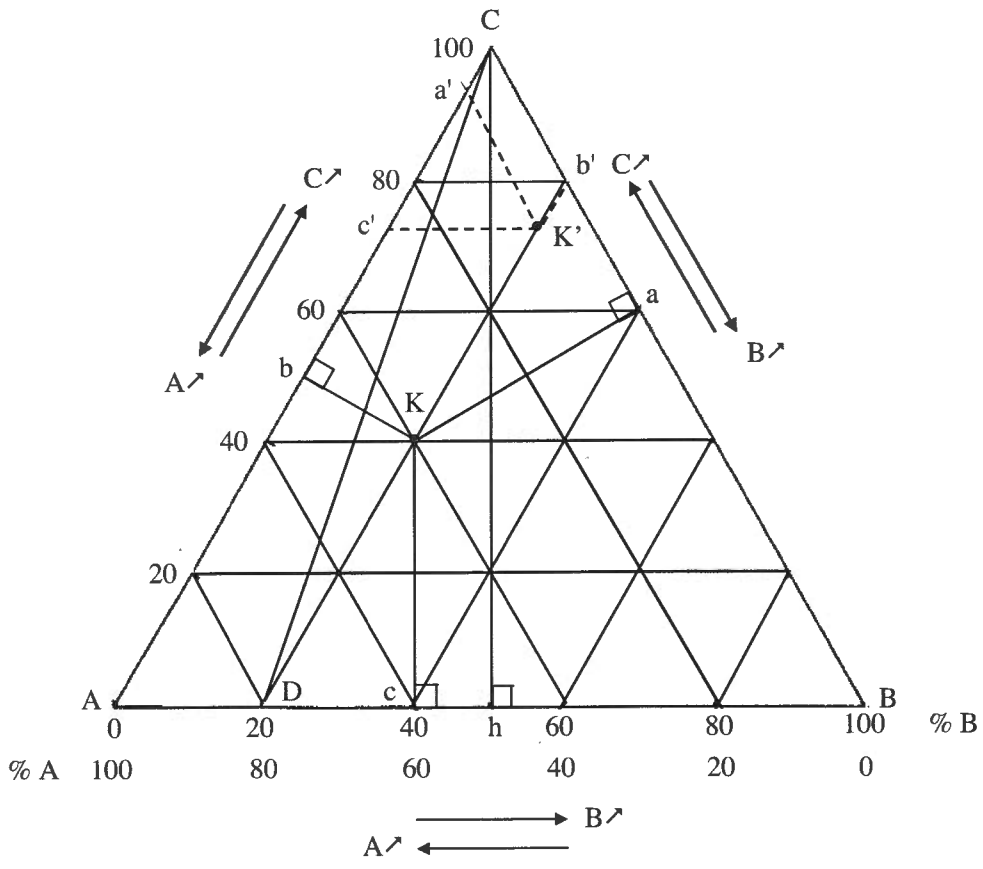


***Figure 2** : Principe de lecture des compositions sur les diagrammes ternaires.*

Les propriétés des triangles permettent d'effectuer la lecture des concentrations de différentes manières (figure 2) :

1) Pour un mélange ternaire K, la somme des distances perpendiculaires aux côtés Ka + Kb + Kc est égale à la longueur de la hauteur Ch du triangle ABC. La hauteur Ch représente la totalité des fractions de chaque constituant soit 100 % de sorte que l'on peut lire sur le diagramme

$$\% A = Ka = 40 \% A$$

$$\% B = Kb = 20 \% B$$

$$\% C = Kc = 40 \% C$$

soit $Ch = 100 \% = Ka + Kb + Kc = 1$

Chaque longueur de segment perpendiculaire à un côté représente le pourcentage du constituant du sommet opposé à ce côté.

2) On peut également obtenir les concentrations d'un mélange ternaire K' en traçant les parallèles à chaque côté du triangle. La somme des trois segments obtenus sur les côtés du triangle Ca' + Cb' + Ac' est égale à la longueur du côté CA du triangle ABC : CA = Ca' + a'c' + c'A, soit CA = CB = AB = 100 % = Ca' + Cb' + Ac' et les fractions de chaque constituant sont :

$$\% A = Ca' = 10 \% A$$

$$\% B = Cb' = 20 \% B$$

$$\% C = Ac' = 70 \% C$$

3) Le point D représente un binaire contenant 80 % de A et 20 % de B. Si à ce binaire on rajoute le constituant C pour obtenir un ternaire, le point représentatif de la composition de ce ternaire se trouvera sur la droite DC. Lorsque la quantité de C augmentera, le point représentant le ternaire se trouvera de plus en plus proche de C. En tout point de la droite la proportion A/B restera inchangée et égale à 4.

Remarque : l'unité utilisée pour indiquer la proportion des différents constituants peut être un pourcentage molaire, un pourcentage massique...

3.2. Règle des mélanges : relation barycentrique ou règles des segments inverses

Considérons un mélange ternaire (A + B + C) de masse R qui est mélangée à un mélange ternaire (A + B + C) de masse Ekg mais de composition distincte. Le point M représentatif du ternaire (A + B + C) final a une composition intermédiaire entre R et E qui se situe graphiquement en un point de la droite RE dont on peut déterminer la position en écrivant les bilans massiques à l'aide de la figure 3.

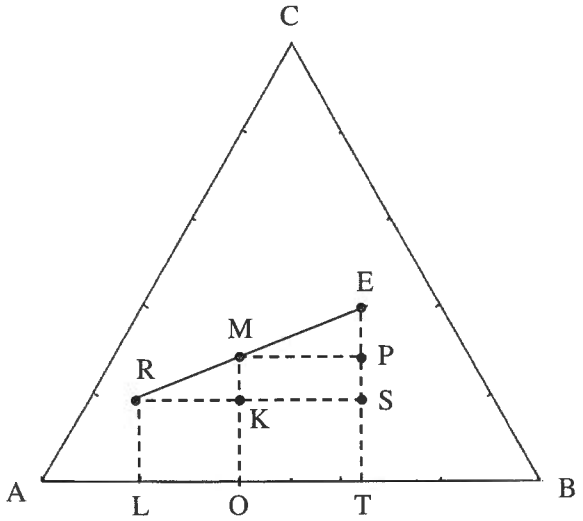


Figure 3 *: Relation barycentrique entre les compositions de M, R et E.*

• Bilan massique global

$$R + E = M$$

R : masse (kg) du mélange R
E : masse (kg) du mélange E
M : masse (kg) du mélange M

• Bilan massique sur le constituant C

$$R.x_R + E.x_E = M.x_M$$

$$R.x_R + E.x_E = (R + E)x_M$$

$x_R = \overline{RL}$ = pourcentage de C dans R

$x_E = \overline{ET}$ = pourcentage de C dans E

$x_M = \overline{MO}$ = pourcentage de C dans M

Soit $$\frac{R}{E} = \frac{x_E - x_M}{x_M - x_R} = \frac{\overline{EP}}{\overline{PS}} \quad (1)$$

Les relations dans les triangles semblables donnent $\frac{\overline{EP}}{\overline{PS}} = \frac{\overline{ME}}{\overline{RM}}$ (2)

(1) + (2) conduit à la règle des phases ou règle des segments inverses :

$$\boxed{\frac{R}{E} = \frac{\overline{ME}}{\overline{RM}}} \quad (3)$$

Cette relation permet de positionner le point M à partir des masses R et E.

Ainsi lorsque $\frac{R}{E} > 1$, le point M est plus proche de R que de E.

Si $\frac{R}{E} < 1$, le point M est plus proche de E que de R.

• Les bilans massiques sur les trois constituants conduisent aux relations qui traduisent le fait que le point M est le barycentre des points R et E affectés de coefficients égaux aux masses totales des mélanges correspondants. Ces trois points (M, R et E) sont alignés.

3.3. Représentation des ternaires sur des diagrammes rectangulaires

Les relations d'équilibre liquide-liquide sont rarement disponibles sous forme analytique de sorte qu'une opération d'extraction liquide-liquide est fréquemment analysé sur des diagrammes triangulaires. L'utilisation des triangles équilatéraux décrits précédemment impose des échelles équivalentes pour chaque binaire. Si l'on souhaite augmenter la précision d'un tracé il est nécessaire de dilater une ou deux échelles, et dans ce cas on peut utiliser soit les triangles rectangles, soit les triangles isocèles, soit des triangles rectangles-isocèles. C'est en particulier nécessaire lorsque la variation de la concentration de l'un des constituants au cours de l'extraction reste faible.

Pour les triangles isocèles les graduations de 0 à 100 % sont maintenues sur chaque côté du triangle.

Dans le cas des triangles rectangles il suffit de graduer de 0 à 100 % les deux côtés de l'angle droit comme représenté sur la figure 4.

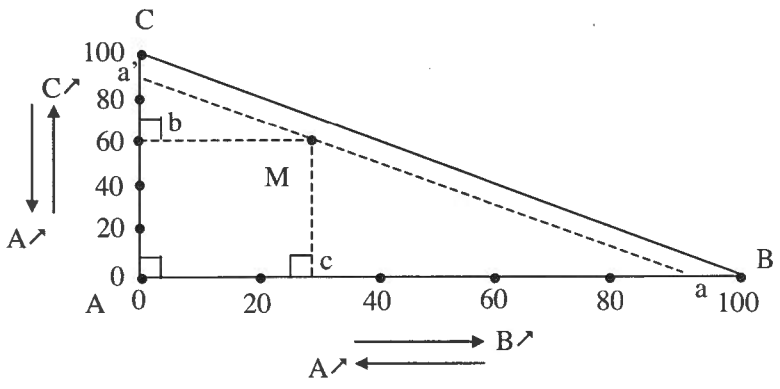


***Figure 4** : Représentation d'un mélange ternaire sur un triangle rectangle.*

A partir du point M représentant le ternaire A + B + C, les parallèles aux 3 côtés donnent des segments bM et Mc dont les longueurs correspondent au pourcentage du constituant du sommet opposé soit

$$\overline{bM} = \overline{Ac} = \% B = 30\ \%$$

$$\overline{Mc} = \overline{Ab} = \% C = 60\ \%$$

Par différence on en déduit $\overline{a'C} = \overline{aB} = \% A = 10\ \%$

4 – LES DIAGRAMMES DE SOLUBILITE PARTIELLE

Si les trois composants d'un mélange sont miscibles en toute proportion, le système est sans intérêt pour l'extraction liquide-liquide. Il est en effet indispensable que le système considéré présente sur le diagramme triangulaire un domaine de démixtion ou zone de non-miscibilité caractérisé par la formation de 2 phases non miscibles. Ce dernier est limité de la zone monophasique par une courbe binodale (isotherme de solubilité) et selon la nature des trois constituants on observe plusieurs situations.

4.1. Systèmes à trois liquides et un, deux ou trois binaires

Le système ternaire à 1 binaire partiellement soluble est le plus fréquemment rencontré et l'on peut citer :

	A	B	C
Système 1	Eau	Chloroforme	Acétone
Système 2	Benzène	Eau	Acide acétique

Lorsque le ternaire se situe dans le domaine monophasique (1ρ) la solution est liquide et homogène.

Certains constituants peuvent conduire à 2 ou 3 domaines d'immiscibilité (fig. 5).

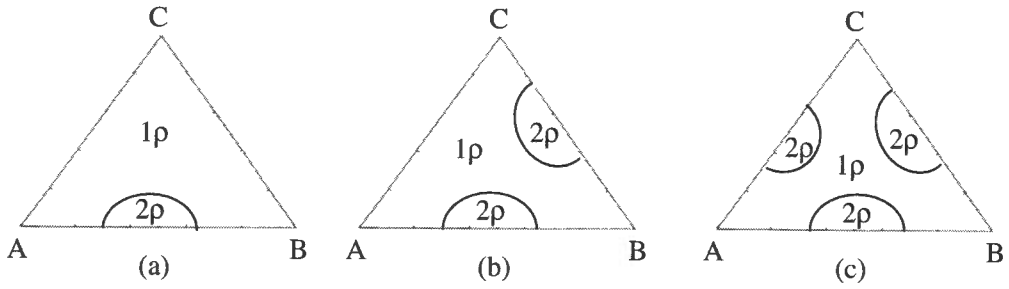


***Figure 5** : Systèmes à trois liquides : (a) 1 binaire non miscible*
(b) 2 binaires non miscibles
(c) 3 binaires non miscibles

Tout mélange dont le point représentatif se situe dans le domaine biphasique (2ρ) conduit spontanément à la formation de deux phases liquides non miscibles : une riche en B et une riche en A pour le cas (a). La teneur en soluté C dans chaque phase n'est pas identique ; c'est cette différence qui est exploitée dans l'opération par extraction liquide-liquide.

4.1.1. Effet de la température

Dans la plupart des cas l'augmentation de la température se traduit par une augmentation des solubilités respectives de A et B. Comme indiqué figure 6, ceci se traduit par une diminution de la surface du domaine biphasique.

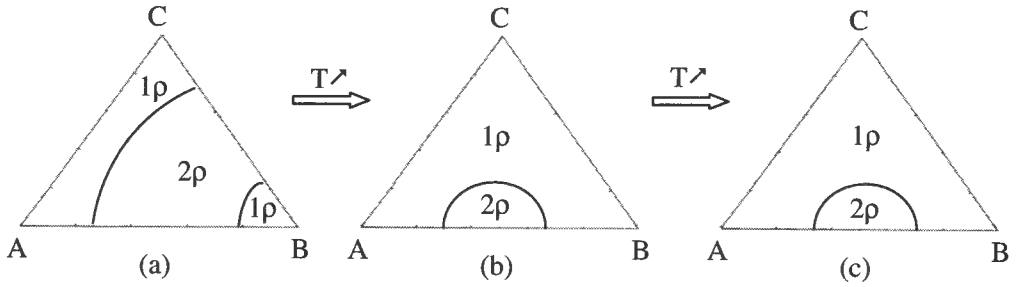
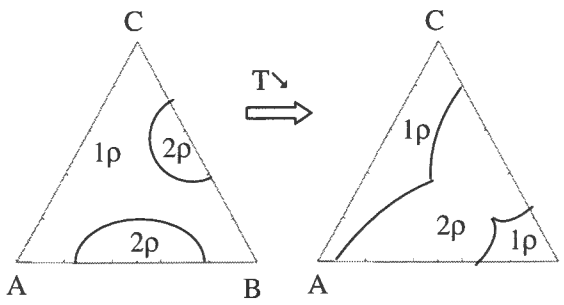


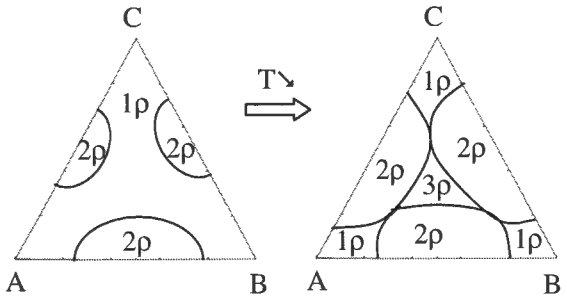
***Figure 6** : Influence de la température sur le mélange chlorobenzène (A) – eau (B) – méthyl éthyl kétone (C)*

Le ternaire de la figure 6 concerne un système pour lequel à faible température les binaires AB et BC indiquent une limite de solubilité alors qu'à température plus élevée seul le binaire AB présente un domaine d'imiscibilité.

Plus généralement lorsque l'on a affaire à un système pour lequel on a 2 ou 3 binaires partiellement solubles (fig. 7), la diminution de la température conduit au rapprochement et la superposition des domaines dont la forme finale dépend de celles des deux domaines à T plus élevée.



a) 2 binaires non miscibles



b) 2 binaires non miscibles

***Figure 7** : Rôle de la température sur les ternaires à 2 ou 3 binaires non miscibles.*

4.1.2. Effet de la pression

Excepté à pression élevée (domaine supercritique) l'influence de la pression sur l'équilibre liquide-liquide est si faible qu'il est généralement ignoré.

4.2. Système à 2 liquides partiellement solubles et un solide

Pour le mélange naphtalène (C) – aniline (A) – iso octane (B), le solide C dissout dans le liquide A forme une solution saturée en K, et dans le liquide B la solution est saturée en L (fig. 8). Le binaire liquide A-B n'est plus miscible pour les compositions comprises entre H et J.

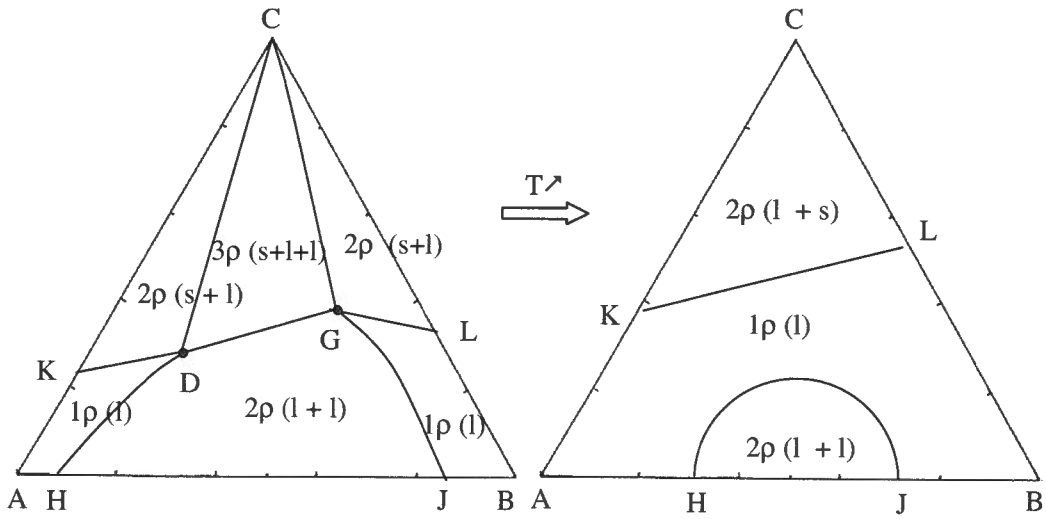


***Figure 8** : Rôle de la température sur le mélange naphtalène (C) – aniline (A) – iso octane (B).*

A basse température on distingue plusieurs zones :

- AKDH et BJGL : solutions de liquides ternaires monophasiques respectivement riche en A et riche en B
- HDGJ : solutions de liquides ternaires formant deux phases non miscibles dont les compositions sont obtenues sur les courbes DH et GJ
- CDG : domaine triphasique contenant le solide C pur et 2 solutions liquides non miscibles de composition D et G
- CKD et CGL : domaines biphasiques contenant le solide C pur et une solution liquide de composition obtenue respectivement sur KD ou sur GL

A température plus élevée le domaine triphasique disparaît et les deux domaines biphasiques sont séparés par un domaine monophasique.

5 – CHOIX DU SOLVANT

Le choix du solvant est déterminant puisqu'il fait apparaître un domaine biphasique mais dans la pratique il est nécessaire de prendre en compte de nombreuses autres contraintes.

5.1. La sélectivité β

L'efficacité d'un solvant B pour extraire le soluté C du liquide A consiste à mesurer à l'équilibre thermodynamique les concentrations de C dans l'extrait E et dans le raffinat R. Par définition on a :

$$\beta = \frac{[C]_E}{[C]_R} \times \frac{[A]_R}{[A]_E}$$

Si le liquide A est faiblement soluble dans le solvant B : $[A]_R \rightarrow 100\ \%$
Si le solvant B est faiblement soluble dans le liquide A : $[A]_E \rightarrow 0\ \%$

$$\frac{[A]_R}{[A]_E} \rightarrow q \qquad \text{donc} \qquad \beta' = \frac{\beta}{q} = \frac{[C]_E}{[C]_R} = \frac{y_E}{x_R}$$

Pour les opérations d'extraction on a généralement $\beta' > 1$. Si $\beta' = 1$ aucune séparation n' est possible. Plus β' est grand, meilleur est la séparation. La valeur de β' n'est pas constante lorsque la concentration moyenne du soluté dans le mélange augmente. Les différentes valeurs de β' sont des données thermodynamiques à l'équilibre représentées sur la courbe de partage ou courbe de distribution.

Aux faibles concentrations le comportement idéal de la solution conduit à une droite de type $y_E = \beta' x_R$ tant que l'idéalité est respectée. Cet aspect peut être compris en regardant plus loin sur la figure 9.

5.2. Régénération et recyclage du solvant

La nécessaire régénération du solvant pour sa réutilisation est généralement obtenue par distillation. Dans ce cas il faut que l'un des constituants (le solvant ou le soluté dans l'extrait) soit beaucoup plus volatil de manière à réduire les coûts énergétiques de la séparation. Ainsi si le solvant est le constituant le plus volatil, il faut que sa chaleur latente de vaporisation soit faible.

5.3. Densité

La séparation des phases par décantation est plus rapide et meilleure lorsque la différence de densité des deux phases est grande.

5.4. Tension interfaciale

Lorsque la tension interfaciale entre les 2 phases augmente la coalescence de l'émulsion se produit plus spontanément de sorte que la séparation par décantation est aisée et rapide. Simultanément la dispersion des gouttes d'un des liquides dans l'autre est plus difficile ce qui est moins favorable à un bon transfert du soluté d'une phase vers l'autre.

5.5. Autres propriétés

Le solvant doit être chimiquement stable et inerte vis-à-vis des autres composants et des parois des installations.

La viscosité, la tension de vapeur et la température d'ébullition doivent être faibles pour rendre plus aisé sa manipulation et son stockage.

Le solvant doit être de préférence non toxique, non inflammable et bon marché.

6 – COURBE DE DISTRIBUTION ET DROITES DE CONJUGAISON (CONODALES)

Tout mélange liquide ternaire ayant une composition globale se situant à l'intérieur du domaine de démixtion génère la formation de deux phases liquides non miscibles de compositions distinctes. Celles-ci sont régies par la thermodynamique des mélanges à l'équilibre.

Les constituants du ternaire de composition M (fig. 9a) se répartissent dans l'extrait E riche en B et dans le raffinat R riche en A. Dans le cas retenu, le soluté C est en concentration supérieure en E qu'en R (hauteur y > hauteur x). La relation barycentrique obtenue à partir des bilans massiques font que les points R, M et E sont alignés. Tout autre mélange de départ situé sur cette droite RE conduit à des phases non miscibles de mêmes compositions. Cette droite RE est la droite de conjugaison représentant l'équilibre de composition des deux phases. De la même façon le mélange M' conduit à la formation de deux phases non miscibles de composition R' et E'. Bien que sur le diagramme ternaire (fig. 9a) on ai représenté que quatre conodales, il y a en réalité une infinité de droites dans le domaine biphasique. Ces droites sont rarement parallèles et leurs pentes varient progressivement dans un sens ou dans l'autre. Dans de très rares cas la pente s'inverse en passant par une droite de conjugaison horizontale pour laquelle la teneur en soluté est alors identique dans les deux phases. Un tel système est qualifié de solutropic.

Le point P est le point critique (droite conjuguée réduite à un point) traduisant la limite de passage du domaine biphasique au domaine monophasique. Au point P les courbes de limite de solubilité des solutions riches en A et celles riches en B se rejoignent. Le point P est généralement distinct de celui représentant la teneur maximale de C sur la courbe binodale.

La courbe de distribution (fig. 9b) représente à l'équilibre la concentration du soluté dans l'extrait (y) en fonction de la concentration du soluté dans le raffinat (x). Ainsi si dans le diagramme ternaire (fig. 9a) l'équilibre thermodynamique est représenté par une droite (la conodale RE), sur la courbe de distribution chaque équilibre est représenté par un point de coordonnées (R,E) = (x,y).

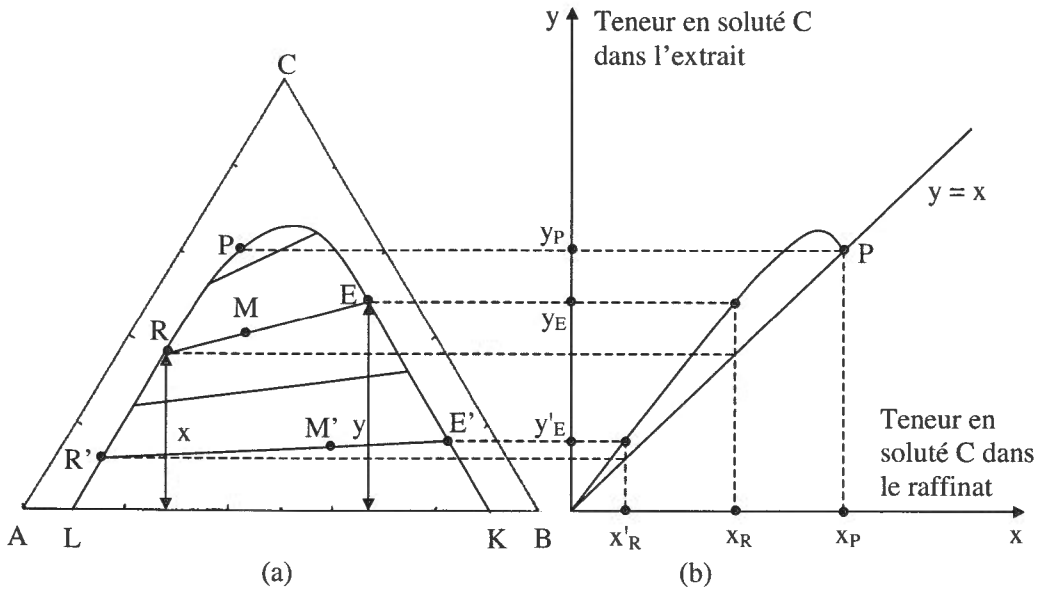


Figure 9 *: Courbe de distribution (b) obtenue à partir des droites de conjugaison (a) du ternaire liquide dont le binaire A-B est partiellement miscible.*

Compte tenu des pentes des conodales, la courbe de distribution se situe au-dessus de la bissectrice y = x qui traduit bien que le constituant C se concentre préférentiellement dans l'extrait. Inversement lorsque la courbe se situe sous la bissectrice, le soluté se concentre dans le raffinat et les pentes des droites de conjugaison sont négatives.

Le choix d'un solvant B consiste tout d'abord à vérifier que le coefficient de distribution $\beta = y/x$ à l'équilibre soit le plus grand possible ce qui limitera d'autant la quantité de solvant nécessaire à l'extraction.

7 – SCHEMA DES PROCEDES D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

7.1. Introduction et conventions

Nous conviendrons dans ce qui suivra qu'à chaque étage ou plateau d'échange de matière l'équilibre théorique prévu par la thermodynamique est atteint. Les bacs mélangeur-décanteur sont disposés en série ou en parallèle. Les phases non miscibles sont mises en contact avec une circulation à co ou contre-courant. La procédure peut être menée en discontinu (batch) ou en continu. Le schéma de l'extraction à étage unique (figure 10) comprend :

- L'alimentation F (exprimé en masse pour le mode discontinu ou en débit massique pour le mode continu) qui contient le diluant A et le soluté à extraire C de fraction massique x_F.

- Le solvant S_0 (en masse ou en débit massique) contenant le constituant B, pur de préférence ($y_0 \rightarrow 0$). Si le solvant S est recyclé il peut contenir une teneur résiduelle en C de fraction massique $y_0 \neq 0$.

- L'addition de S_0 et F conduit au mélange M_1 (en masse ou en débit massique) de fraction massique globale en C : $x_{M_1} = y_{M_1}$.

- La séparation des phases non miscibles du mélange M_1 conduit à l'équilibre au raffinat R_1 (en masse ou en débit massique) et à l'extrait E_1 (en masse ou en débit massique) de fractions massiques respectives x_1 et y_1.

Lorsque plusieurs étages de séparation sont mis en œuvre les courants et les titres qui circulent sont indicés par le numéro du plateau dont ils sont issus.

7.2. Extraction à étage unique

Ce mode opératoire est celui pratiqué en discontinu en laboratoire avec les ampoules à décanter. Il peut néanmoins être réalisé en continu et dans les deux cas le schéma du procédé peut être représenté par la figure 10. En nous intéressant plus particulièrement à l'évolution de la teneur en soluté C on peut étudier l'extraction sur le diagramme ternaire ou sur la courbe de distribution (figure 11).

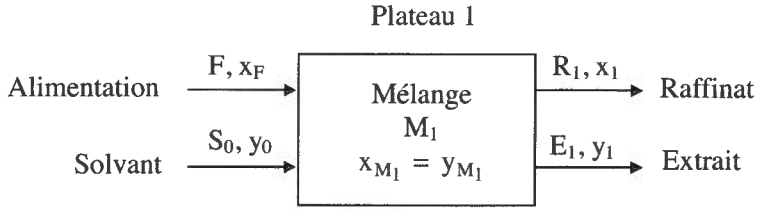


***Figure 10** : Schéma de l'extraction à étage unique.*

Les conodales du diagramme triangulaire sont obtenues à partir de la courbe d'équilibre fournie par les données thermodynamiques du mélange ou à défaut accessible par l'expérience.

En régime permanent, les bilans matière et la règle des segments inverses (3) peuvent nous permettre d'accéder aux inconnues : les titres et les débits des phases sortantes à partir des données. On peut également optimiser les conditions en évaluant les débits maximum et minimum de solvant pour réaliser l'extraction souhaitée.

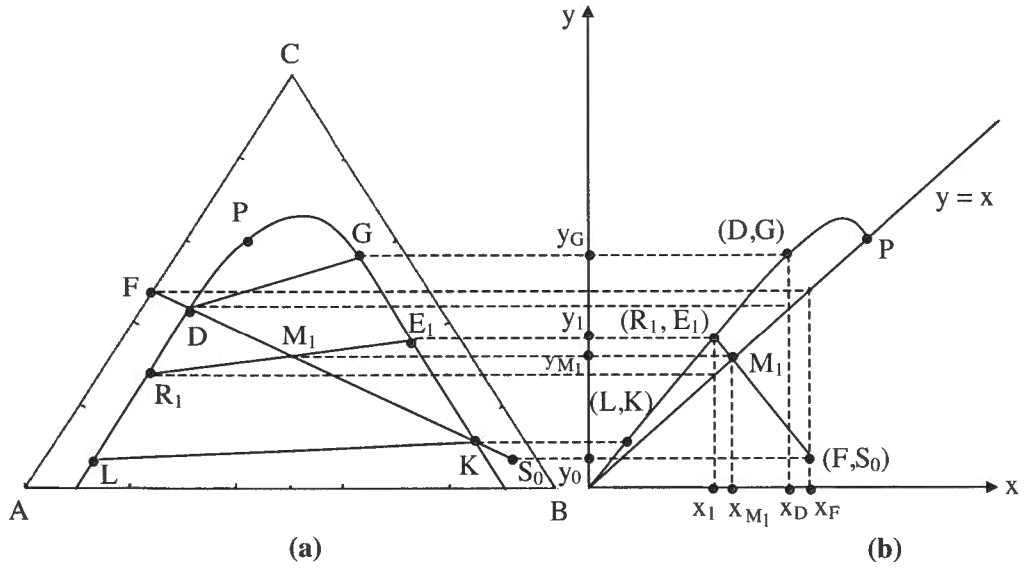


***Figure 11** : Suivi de l'extraction à étage unique.*

Ainsi si F, S_0, x_F et y_0 sont fixés (figure 11) on peut écrire :

Le bilan matière global : $F + S_0 = M_1 = E_1 + R_1$ (4)

Le bilan matière sur le soluté C : $F.x_F + S_0.y_0 = M_1.x_{M_1} = E_1.y_1 + R_1.x_1$ (5)

La règle des segments inverses appliquée sur le soluté C des solutions initiales S_0 et F :

$$\frac{S_o}{F} = \frac{x_F - x_{M_1}}{x_{M_1} - y_0} \qquad (6)$$

La relation (6) permet d'accéder à x_{M_1} c'est-à-dire à la position de M_1 sur le diagramme ternaire puisqu'il se situe également sur la droite F S_0. La conodale qui passe par M_1 donne les coordonnées x_1 et y_1 des points R_1 et E_1 donc les valeurs des débits correspondants avec (4) et (5).

Plus précisément on dispose d'une nouvelle relation :

$$\frac{E_1}{R_1} = \frac{M_1 - R_1}{R_1} = \frac{x_{M_1} - x_1}{y_1 - x_{M_1}} \qquad (7)$$

A l'aide de cette dernière, de l'expression analytique $y_1 = f(x_1)$ si elle est disponible, et de la relation (5) modifiée $M_1.x_{M_1} = (M_1 - R_1)\, y_1 + R_1.x_1$ il est possible de calculer les débits E_1 et R_1.

Deux valeurs limites peuvent être envisagées pour le débit du solvant :

- Le débit de solvant minimum ; dans ce cas le point M_1 se trouve en D pour lequel les teneurs en soluté C dans l'extrait et le raffinat sont respectivement obtenues graphiquement par les points G et D à l'aide de la conodale passant par D.

- Le débit de solvant maximum ; dans ce cas le point M_1 se trouve en K et les teneurs en soluté C dans l'extrait et le raffinat sont respectivement obtenues graphiquement par les points K et L.

Les solutions initiales (F, S_0) (figure 11b) donnent un mélange biphasique de composition globale représentée par M_1. La séparation des constituants dans chaque phase conduit à l'équilibre au point (R_1, E_1) de concentration en soluté C (x_1, y_1). La cinétique de transfert du soluté dans chaque phase exige du temps et un dispositif adapté (bac mélangeur- décanteur) pour mettre en contact les deux phases. Le point M_1 se déplace jusqu'à (R_1, E_1) si l'on a tout mis en œuvre pour atteindre l'équilibre ou entre M_1 et (R_1 E_1) dans le cas contraire. La pente de cette droite opératoire nous informe sur le rapport des débits des phases : le raffinat et l'extrait :

$$-\frac{R_1}{E_1} = \frac{y_1 - x_{M_1}}{x_1 - x_{M_1}} = \frac{y_1 - y_0}{x_1 - x_F} \qquad (8)$$

On retrouve une expression équivalente à (7) qui exprimait la règle des segments inverses.

Pour que le point M_1 de la figure 11b se situe sur la droite joignant (R_1,E_1) à (F,S_0), l'écriture des bilans montre que la condition à remplir est $\frac{F}{S_0} = \frac{R_1}{E_1}$. Cette condition n'est pas toujours satisfaite.

Lorsque le solvant S est pur en B, le point (F, S_0) se trouve sur l'axe des x, toujours dans le prolongement de la droite de pente $-\frac{R_1}{E_1}$ mais de valeur différente.

En résumé l'extraction à étage unique est comparable à la distillation flash avec le solvant qui remplace l'énergie.

7.3. Extraction à étages multiples et courants croisés

7.3.1. Principe de fonctionnement et bilans matières

Le transfert du soluté C dans le solvant B peut être amélioré en renouvelant l'opération décrite précédemment. Dans le cas d'un dispositif comprenant trois plateaux on peut opérer en mode discontinu ou continu selon le schéma représenté sur la figure 12.

Les masses (en batch) ou les débits massiques (en continu) de solvant S_0, S_1 et S_2 ne sont pas nécessairement identiques mais les fractions massiques sont toutes égales à y_0

et l'on a la relation $S = S_0 + S_1 + S_2$ (9). Si les températures des plateaux sont distinctes il est alors indispensable de s'appuyer sur chaque isotherme de distribution ou binodale

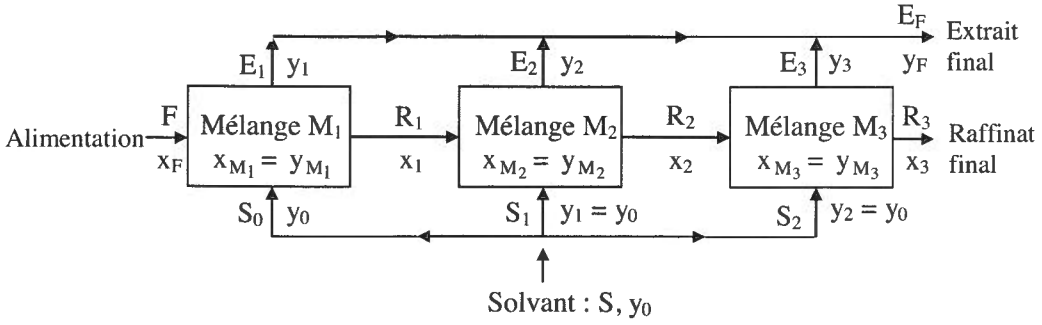


***Figure 12** : Schéma de l'extraction à trois étages.*

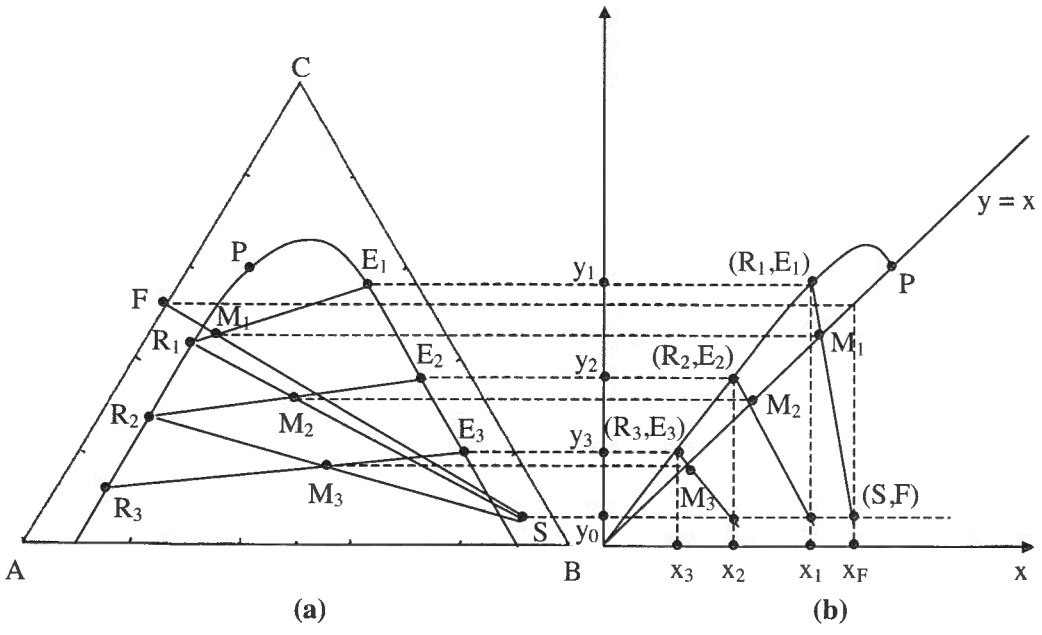


***Figure 13** : Suivi de l'extraction à étages multiples.*

Les solutions extraites des débits E_1, E_2, E_3 et de titres y_1, y_2, y_3 sont collectées dans un extrait final de débit E_F et de titre y_F pour effectuer le traitement régénérant du solvant avec

$$E_F = E_1 + E_2 + E_3 \qquad (10)$$

et

$$E_F.y_F = E_1.y_1 + E_2.y_2 + E_3.y_3 \qquad (11)$$

Pour chaque étage les bilans matières en régime permanent sont de la forme :

Bilan global sur l'étage n :

$$R_{n-1} + S_{n-1} = M_n = E_n + R_n \qquad (12)$$

Bilan sur le soluté C :

$$R_{n-1}.x_{n-1} + S_{n-1}.y_{n-1} = M_n.x_{Mn} = E_n.y_n + R_n.x_n \qquad (13)$$

Dans le cas particulier du premier étage : $R_{n-1} = F$ et $x_{n-1} = x_F$

Ce mode d'extraction à étages multiples présente un intérêt économique. On peut effectivement montrer que pour un raffinat de composition finale fixée, l'augmentation du nombre de plateaux permet de diminuer la quantité de solvant nécessaire à l'extraction, tous les autres paramètres étant constants par ailleurs.

7.3.2. Représentation graphique de l'extraction

Le suivi de l'extraction peut être mené graphiquement en s'appuyant sur le diagramme triangulaire ou sur la courbe d'équilibre (figures 13a et 13b). La démarche est analogue à celle décrite dans l'extraction à étage unique.

On observe que les points M, R et E représentants les mélanges globaux, les raffinats et les extraits ont les teneurs en soluté C qui diminuent lorsque le nombre de plateaux augmente.

Les couples de points de la figure 12b : M_n et (R_n, E_n) donnent les droites opératoires de chaque étage dont les pentes traduisent le rapport des débits massiques des phases sortantes de chaque étage soit :

$$-\frac{R_n}{E_n} = \frac{y_n - x_{M_n}}{x_n - x_{M_n}} = \frac{y_n - y_0}{x_n - x_F} \qquad (14)$$

Puisqu'à chaque étage le débit S_{n-1} peut être différent et que la relation (12) doit être respectée, les pentes des droites opératoires peuvent donc être différentes.

La construction de la figure 12b consiste donc à s'appuyer alternativement sur la courbe d'équilibre $y = f(x)$ et sur l'horizontale $y = y_0$ (titre du soluté C du solvant identique pour chaque étage) en respectant les valeurs des pentes $-\frac{R_1}{E_1}$, $-\frac{R_2}{E_2}$ et $-\frac{R_3}{E_3}$ obtenues à partir des calculs des bilans.

Si la teneur en soluté C dans le raffinat diminue lorsque le nombre d'étages augmente on peut vérifier que le gain obtenu par chaque étage complémentaire devient faible compte tenu du surcoût occasionné. Un optimum est donc recherché selon la valeur ajoutée lorsque la pureté du raffinat augmente.

7.4. Extraction continue à contre-courant

7.4.1. Principe de fonctionnement

L'utilisation optimale de la capacité d'extraction du solvant est obtenue par des dispositifs dont la conception met en contact les phases non miscibles qui circulent à contre-courant. Par exemple pour un mélange donné et un débit de solvant fixé, le nombre d'étages nécessaires pour extraire le soluté est alors plus faible que lorsque l'on utilise le mode des courants croisés décrit précédemment.

Le schéma de fonctionnement (figure 14) montre que les courants du raffinat et de l'extrait s'écoulent d'étage en étage à contre-courant. La colonne d'extraction présentera une extrémité avec une forte concentration en soluté C (x_F et y_1 élevées) et l'autre extrémité à faible concentration (x_n et y_0 faibles).

Pour chaque plateau i il faut distinguer les phases à l'équilibre (de même indice E_i et R_i) qui quittent le plateau i, et celles qui se croisent (avec un indice d'écart E_{i+1} et R_i) avant ou après le plateau i.

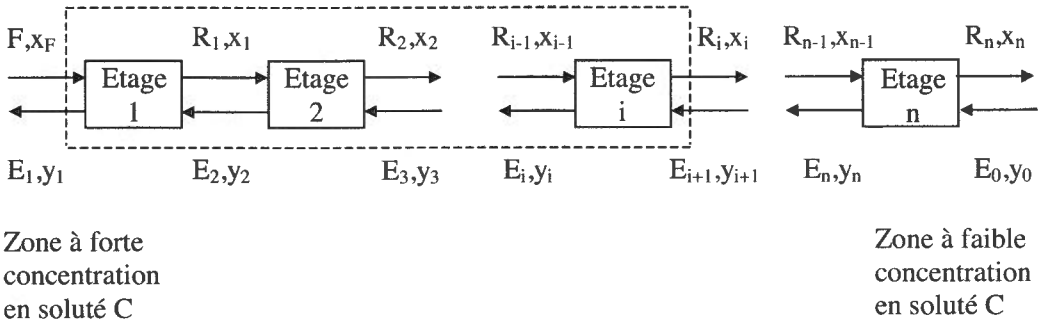


***Figure 14** : Schéma de principe de l'extraction continue à contre-courant.*

Pour déterminer le nombre d'étages théoriques nécessaires à l'extraction recherchée, il nous faut nous déplacer par construction ou par calcul d'une extrémité à l'autre de la colonne en utilisant successivement sur chaque plateau la relation entre les phases qui se croisent et celle entre les phases à l'équilibre.

Nous disposons de la courbe de distribution du soluté du ternaire $y_i = f(x_i)$ ou des connodales du diagramme triangulaire qui traduisent l'équilibre de concentration entre les phases. En l'absence de ces données, elles sont accessibles par l'expérience. Il s'agit d'établir la relation qui lie les titres des phases qui se croisent $y_{i+1} = f(x_i)$ en écrivant les bilans matière en régime permanent.

Si l'on utilise la courbe de distribution la construction graphique est de type Mac Cabe et Thiele. Lorsque l'on s'appuie sur le diagramme ternaire la construction est de type Ponchon et Savarit.

7.4.2. Détermination du nombre de plateaux par la construction graphique de Mac Cabe et Thiele

• Equation de la droite opératoire

La relation entre les titres des phases qui se croisent est obtenue en effectuant les bilans massiques entre un plateau i quelconque et une extrémité de la colonne :

Bilan global : $$E_1 + R_i = F + E_{i+1} \qquad (15)$$

Bilan sur le soluté C : $E_1.y_1 + R_i.x_i = F.x_F + E_{i+1}.y_{i+1}$ (16)

Quelque soit le plateau i de la colonne, on dispose donc d'une relation entre les titres des phases qui se croisent $y_{i+1} = f(x_i)$:

$$y_{i+1} = \frac{R_i}{E_{i+1}} x_i + \frac{E_1.y_1 - F.x_F}{E_{i+1}} \quad (17)$$

Les débits massiques R_i et E_{i+1} varient sur toute la hauteur de la colonne et la relation (17) se présente sous la forme d'une courbe qui peut être tracée si l'on dispose de toutes ces valeurs.

Néanmoins, si les solutions sont idéales elles obéissent à la loi de Henry, c'est-à-dire que les variations des compositions des phases ne modifient pas leur débit massique le long de la colonne. C'est toujours le cas pour les solutions diluées et parfois le cas pour les solutions concentrées. On peut alors écrire les égalités suivantes :

$$E_0 = E_i = E_n = E \quad (18)$$

et $$F = R_i = R_n = R \quad (19)$$

L'équation de la droite opératoire $y_{i+1} = f(x_i)$ est alors de la forme :

$$y_{i+1} = \frac{R}{E} x_i + \frac{E.y_1 - F.x_F}{E} \quad (20)$$

• Représentation graphique

L'équation (20) est celle d'une droite

- de pente $\frac{R}{E} = \frac{y_1 - y_0}{x_F - x_n}$

- d'ordonnée à l'origine égale à $\frac{E.y_1 - F.x_F}{E}$

- située entre les points caractérisant les concentrations des phases qui se croisent aux extrémités de la colonne (x_F, y_1) et (x_n, y_0)

La position de cette droite opératoire $y_{i+1} = f(x_i)$ vis-à-vis de la courbe d'équilibre $y_i = f(x_i)$ définie le sens du transfert du soluté C. Il a toujours lieu de manière à tendre vers une composition donnée par la courbe d'équilibre $y_i = f(x_i)$ c'est-à-dire une composition traduisant l'enthalpie libre minimum du mélange. Cette condition peut donner lieu au transfert du soluté C depuis la phase riche en A vers la phase riche en B (extraction) ou inversement (réextraction ou désextraction). La relation (20) nous indique que cela dépend des titres et des débits des phases en présence. Pour un mélange donné les deux situations sont envisagées sur la figure 15.

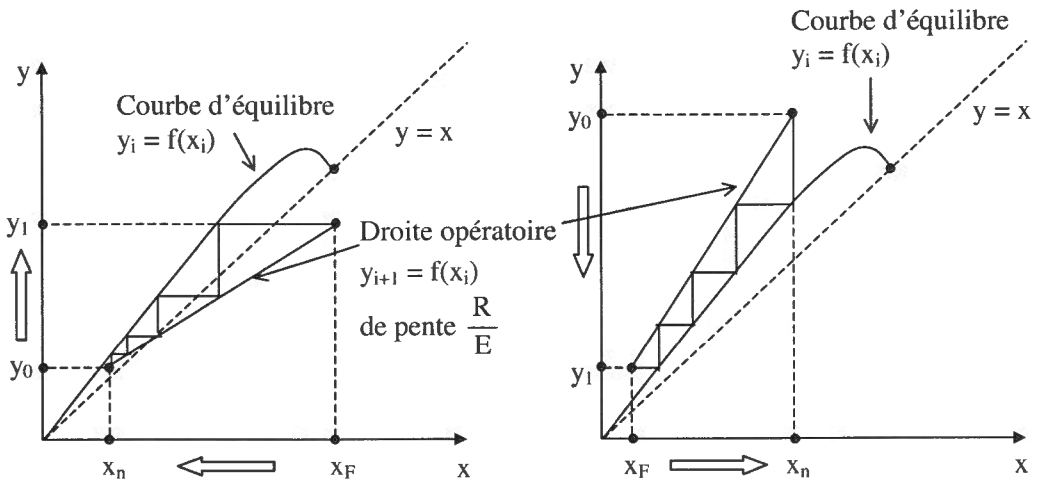


***Figure 15** : Construction de Mac Cabe et Thiele.*

Ainsi lorsque la droite opératoire se trouve sous la courbe d'équilibre il s'agit d'une extraction du soluté C dans A au moyen du solvant B : alors lorsque n↗, x↘ et y↗. Lorsque la droite opératoire se trouve au-dessus de la courbe d'équilibre on est en présence d'une désextraction avec transfert du soluté C depuis le solvant B vers le diluant A : dans ce cas quand n↗ alors x↗ et y↘.

Généralement, l'élimination du soluté C du solvant B est plutôt effectuée par distillation. La régénération du solvant B par réextraction n'est pas pour autant systématiquement écartée notamment pour les constituants thermosensibles. Par exemple la pénicilline contenue dans une fermentation acide est extraite avec l'acétate d'amyle. Une seconde extraction par une solution aqueuse tampon conduit à la solution aqueuse de pénicilline.

La détermination du nombre de plateaux théoriques c'est-à-dire au rendement de l'extraction près, à la taille de l'installation nécessaire pour réaliser le transfert du soluté d'une phase dans l'autre est obtenue en s'appuyant alternativement sur la droite opératoire et sur la courbe d'équilibre. Le nombre de marches nous donne le nombre de plateaux, soit sur la figure 15, quatre plateaux pour l'extraction et quatre plateaux pour la désextraction.

7.4.3. Détermination du nombre de plateaux par la construction graphique de Ponchon et Savarit

• Relation entre les phases qui se croisent sur le diagramme triangulaire

La relation (15) peut être exprimée différemment, soit :

$$E_1 - F = E_{i+1} - R_i = P \qquad (21)$$

P représente le bilan massique net en chaque point de la colonne

L'écriture des bilans massiques sur chaque constituant peut être étudiée à partir des conventions adoptées sur la figure 16 représentant les domaines mono et biphasiques sur un diagramme triangulaire rectangle. Soit les phases qui se croisent R_i et E_{i+1} et leur fraction massique en B (u) et en C (z)

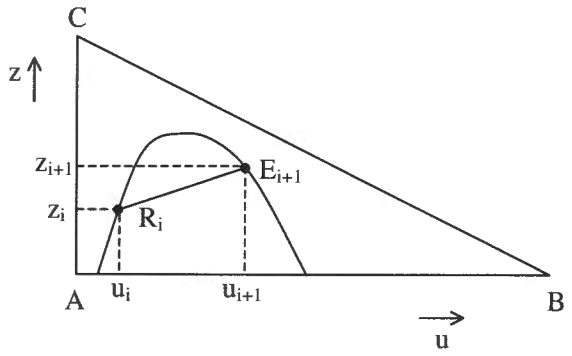


***Figure 16** : Bilans sur les phases qui se croisent R_i et E_{i+1}.*

Le bilan massique sur le soluté C s'écrit à partir de (21) :

$$E_{i+1}.z_{i+1} - R_i.z_i = P.z_P = (E_{i+1} - R_i)\, z_P \qquad (22)$$

$P.z_p$ est le flux net de soluté C dans la colonne

Le bilan massique sur le solvant B s'écrit à partir de (21) :

$$E_{i+1}.u_{i+1} - R_i.u_i = P.u_p = (E_{i+1} - R_i)\, u_P \qquad (23)$$

$P.u_p$ est le flux net de solvant B dans la colonne

A partir des relations (22) et (23) on obtient les égalités :

$$\frac{R_i}{E_{i+1}} = \frac{u_{i+1} - u_p}{u_i - u_p} = \frac{z_{i+1} - z_p}{z_i - z_p} \qquad (24)$$

La relation (24) se traduit sur la figure 16 par l'alignement des points R_i (u_i, z_i) et E_{i+1} (u_{i+1}, z_{i+1}) avec un point P (u_p, z_p). Ce point P n'a pas de signification physique sur le diagramme mais constitue un pôle de construction pour évaluer le nombre de plateaux théoriques. En effet cet alignement des points des phases qui se croisent avec le pôle P s'applique en particulier aux phases qui se croisent aux extrémités de la colonne (F, E_1) et (R_n, E_0). La connaissance des titres de ces phases permettent de positionner le point P qui se situe en dehors du triangle (figure 17).

• Position du pôle P sur le diagramme

L'extraction du soluté C contenu dans le diluant A de l'alimentation F, réalisée par une solution riche en solvant B, mais pouvant contenir une faible fraction de A et de C s'il s'agit d'un ternaire recyclé E_0, est représenté sur la figure 17. Les points représentant les

phases sortantes E_1 et R_n se trouvent obligatoirement sur la courbe binodale car elles caractérisent des phases non miscibles.

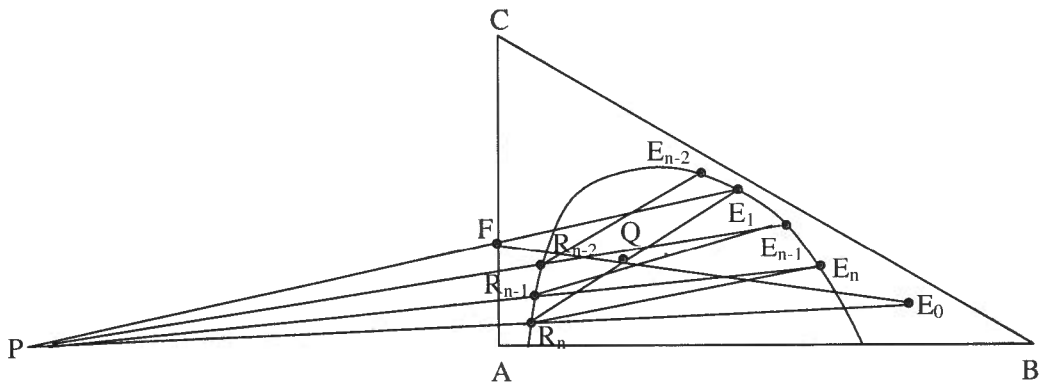


***Figure 17** : Construction de Ponchon et Savarit.*

L'intersection des droites FE_1 et E_0R_n nous donne le point P.

• Détermination graphique des débits des phases

La règle des segments inverses aux droites FE_0 et R_nE_1 qui se coupent en Q nous permet d'écrire

$$\frac{F}{E_0} = \frac{\overline{QE_0}}{\overline{FQ}} \quad \text{et} \quad \frac{R_n}{E_1} = \frac{\overline{QE_1}}{\overline{R_nQ}} \tag{25}$$

Rappelons que nous avons par ailleurs en régime permanent :

$$E_0 + F = E_1 + R_n = Q \tag{26}$$

La relation (26) peut être utilisée pour avoir le bilan sur chaque constituant de sorte qu'il est possible d'accéder à des inconnues (titres ou débits) à partir des contraintes et données du fonctionnement du procédé.

• Détermination graphique du nombre de plateaux

Le raffinat R_n et l'extrait E_n sont deux phases à l'équilibre qui sortent du plateau n. Le titre y_n de l'extrait E_n est obtenu à partir du titre x_n du raffinat R_n au moyen de la courbe d'équilibre $y_i = f(x_i)$. La droite R_nE_n est donc une conodale.

La phase E_n croise la phase R_{n-1}. Ces deux points sont donc alignés avec P. La droite E_nP nous donne donc la composition x_{n-1} du raffinat R_{n-1}. La phase R_{n-1} est en équilibre avec E_{n-1} ... etc...

Lorsqu'une conodale coupe la droite PFE_1 le tracé est terminé. Le nombre de conodales donne le nombre de plateaux, soit 2,5 plateaux sur la figure 17.

• Vérification de l'hypothèse de Mac Cabe et Thiele

Par commodité on considère souvent dans la construction de Mac Cabe et Thiele que l'on a affaire à des solutions idéales pour tracer la droite opératoire. En revanche aucune hypothèse n'a été faite dans la construction de Ponchon et Savarit.

On dispose du bilan global sur l'étage « n » :

$$R_n + E_n = R_{n-1} + E_0 = Q' \qquad (27)$$

et des règles des segments inverses

$$\frac{R_n}{E_n} = \frac{\overline{Q'E_n}}{\overline{Q'R_n}} \quad \text{et} \quad \frac{R_{n-1}}{E_0} = \frac{\overline{Q'E_0}}{\overline{Q'R_{n-1}}} \qquad (28)$$

Si l'hypothèse est bien justifiée, en effectuant les calculs pour chaque étage, l'égalité suivante doit être vérifiée.

$$\frac{F}{E_1} = \frac{R_1}{E_2} = \frac{R_2}{E_3} \ldots = \frac{R_{i-1}}{E_i} = \ldots \frac{R_n}{E_0} \qquad (29)$$

7.5. Extractions à deux alimentations

7.5.1. Introduction

De nombreuses configurations sont utilisées dans les schémas de procédé de manière à prendre en compte les contraintes et les caractéristiques des mélanges.

7.5.2. Extraction à deux alimentations indépendantes

Cette situation est celle pour laquelle les deux alimentations F et F' sont constituées du binaire (diluant A + soluté C) mais de composition différente $x_{F'} < x_F$. Compte tenu du gradient de concentration en soluté d'une colonne d'extraction , le dispositif consiste à introduire l'alimentation riche en C (F) à l'extrémité de la colonne. L'alimentation F' doit être introduite dans la zone de la colonne ou la concentration en soluté est proche de celle de l'alimentation ($x_{F'} \approx x_K$).

Le schéma du procédé (figure 18) conduit à l'existence de deux droites opératoires de pentes variant avec les débits d'alimentation F et F' traduisant l'existence des zones d'enrichissement et d'appauvrissement en soluté C (figure 19).

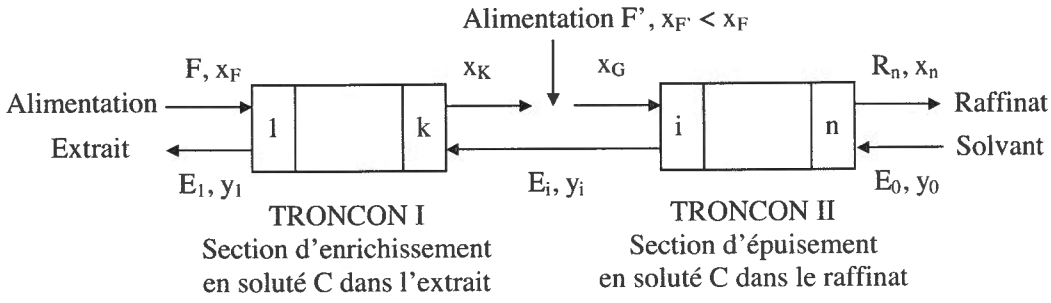


***Figure 18** : Schéma du procédé à deux alimentations F et F' avec $x_{F'} < x_F$.*

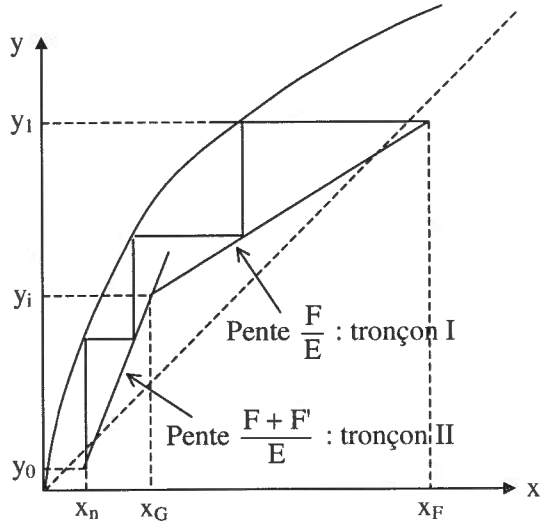


***Figure 19** : Construction de Mac Cabe et Thiele pour deux alimentations.*

7.5.3. Extraction avec reflux

Par analogie à ce que nous avons pu détailler dans le cas d'une distillation, l'introduction d'un reflux permet d'améliorer le transfert du soluté C de l'alimentation binaire F (A + C) vers le solvant B. Ce reflux est situé à l'extrémité de la section d'enrichissement en soluté C dans l'extrait (figure 20). Cela nécessite toutefois d'éliminer (par distillation ou réextraction) tout le solvant B de l'extrait E_1. La solution est alors un binaire (A + C) riche en C. Une fraction du débit est purgée (P), l'autre fraction le reflux R_0 alimente la colonne et devient l'équivalent de l'alimentation riche en C représentée sur la figure 18.

L'alimentation F doit également être introduite dans une zone de la colonne à concentration équivalente ($x_K \approx x_F$).

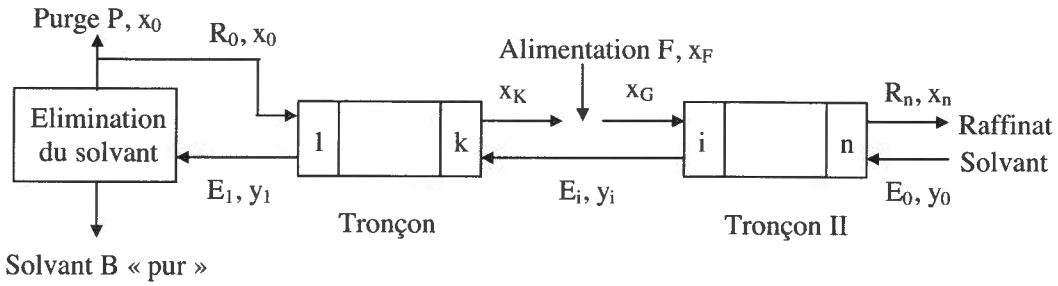


***Figure 20** : Schéma du procédé d'extraction avec reflux.*

Comme dans la distillation, le réglage du taux de reflux $\tau = \frac{R_0}{P}$ permet de contrôler les puretés de P (C + ε A) et de R_n (A + ε C) en agissant sur la pente de la droite d'enrichissement (tronçon I) de la figure 19.

7.5.4. Extraction avec section de lavage

Ce schéma de procédé est mis en œuvre lorsque l'on cherche à séparer deux solutés C et C' contenus dans le diluant A. En effet, le solvant B retenu pour extraire efficacement le soluté C concentre parfois également une quantité significative du soluté C'. L'idée consiste donc à laver l'extrait pour limiter la teneur finale en C' dans le solvant A.

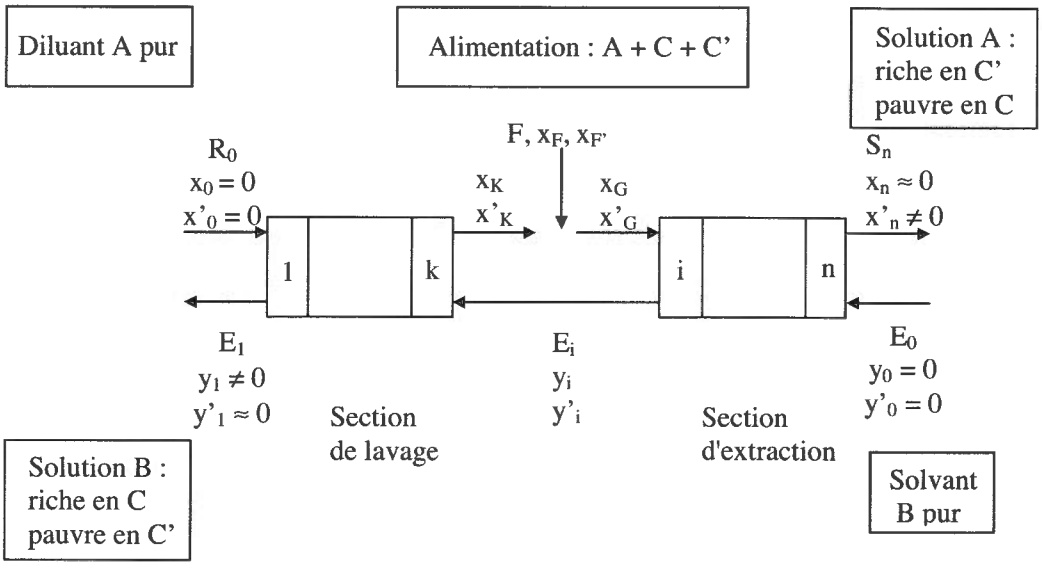


***Figure 21** : Schéma du procédé d'extraction avec section de lavage.*

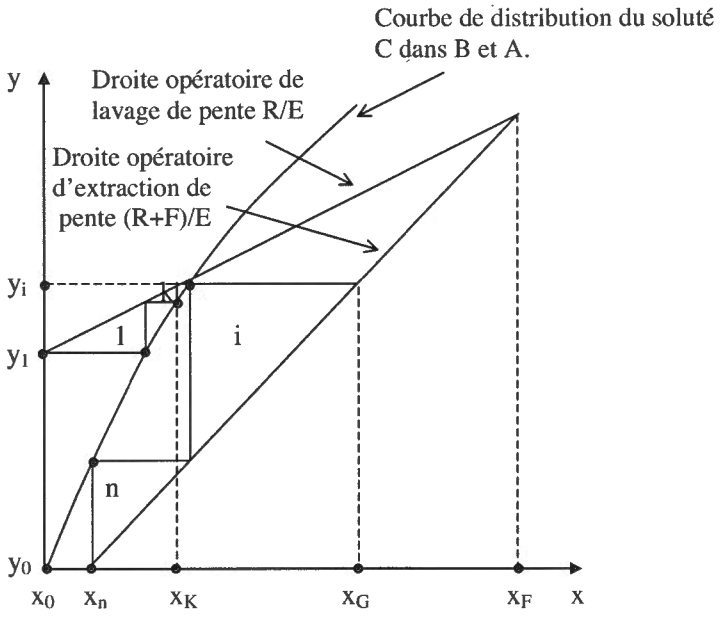


***Figure 22** : Suivi de l'extraction du soluté C.*

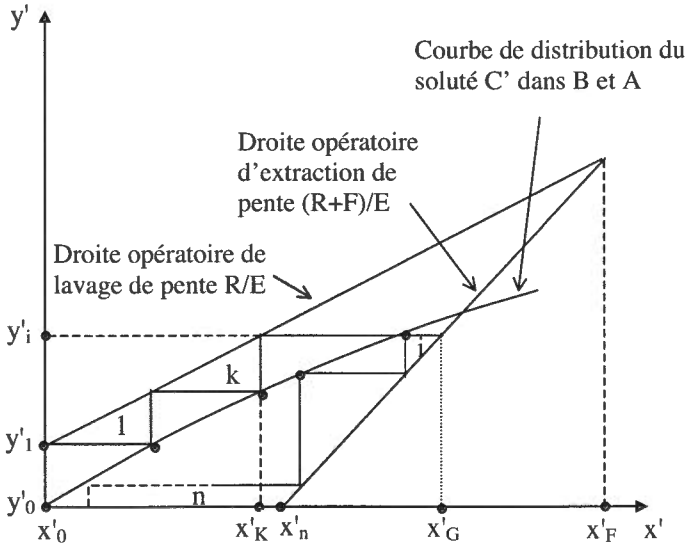


***Figure 23** : Suivi de l'extraction du soluté C'.*

Pour simplifier l'analyse on peut considérer que le diluant A et le solvant B sont non miscibles en toute proportion et qu'ils sont introduits purs aux deux extrémités de la colonne. Par ailleurs le transfert de chaque soluté à l'interface se fait indépendamment de la présence de l'autre.

L'alimentation F (A + C + C') est positionnée en tenant compte des concentrations locales en C et C' dans la colonne. Elle divise la colonne en deux tronçons : la section de lavage et la section d'extraction.

On adopte les conventions suivantes :

x et x' sont les concentrations massiques de C et C' dans le raffinat
y et y' sont les concentrations massiques de C et C' dans l'extrait

Les figures 21 , 22 et 23 permettent de suivre l'évolution de la teneur des solutés le long de la colonne.

On remarque que le rapport des débits modifie le nombre d'étage dans chaque section et sur chaque constituant. Le nombre d'étages dépend également de la solubilité respective de chaque soluté dans le diluant A et le solvant B.

Un reflux permet de limiter le nombre d'étages. Il peut être placé aux deux extrémités de la colonne.

8 - CONCLUSION

La plupart des séparations par extraction liquide-liquide font intervenir de nombreux constituants (plus de 4). Si un des constituants est en concentration plus importante, la résolution du problème reste simple, ce qui n'est plus le cas lorsque le nombre de constituants majeurs augmente. Les constructions graphiques deviennent extrêmement délicates et seul le calcul informatisé peut alors être utilisé. Il est alors possible d'envisager également les extractions avec des réactions chimiques.

CHAPITRE VII
EXTRACTION SOLIDE-LIQUIDE

1 – DEFINITIONS

L'extraction solide-liquide est l'opération fondamentale qui a pour but, par immersion dans un liquide et mise en solution d'extraire un ou plusieurs constituants d'un solide.

Il s'agit d'une opération de transfert ou d'échange de matière entre une phase solide contenant la matière à extraire et une phase liquide, le solvant.

Le champs d'application de l'extraction solide-liquide étant très vaste, le grand nombre de vocables employées pour définir les opérations et les produits circulants impose la définition de quelques termes couramment utilisés.

Le liquide d'extraction, appelé solvant, dissout un (ou plusieurs) constituant solide ou liquide, dénommé soluté(s) pour donner une solution ou extrait (solvant + soluté(s)). Le solide appauvri en soluté(s) est appelé raffinat ou résidu ; il est inerte ou insoluble. Les noms de surverse ou sousverse sont employés pour désigner les phases sortantes des appareils industriels fonctionnant en continue. La solution extraite sort par la partie supérieure, le solide inerte par la partie inférieure.

On peut noter des définitions de quelques extractions solide-liquide respectant un mode opératoire particulier :

La lixiviation lavage ou lessivage (leaching en anglais) : elle s'applique essentiellement en hydrométallurgie ou dans le cas de la pollution des nappes phréatiques par les déchets des décharges : le solide divisé est mis en contact à un liquide s'écoulant à chaud ou à froid, qui solubilise le soluté.

La macération est la mise en contact plus ou moins prolongée à froid d'un liquide et du solide (des plantes) en vue d'extraire les parties solubles. Cette opération est fréquente pour l'extraction des parfums.

La percolation consiste à mettre en contact un lit de particule et un fluide en écoulement généralement chaud, pour extraire en continu le soluté. La préparation du café relève de cette opération.

La décoction consiste à mettre en contact un solide divisé en suspension dans un liquide à l'ébullition. C'est le principe utilisé parfois pour le thé. Lorsque le fluide s'écoule sur le solide à une température légèrement inférieure à la température d'ébullition et que l'on

laisse refroidir le mélange ensuite, il s'agit d'une *infusion*. L'élution consiste à extraire le soluté fixé à la surface d'un solide par le solvant. C'est le processus mis en œuvre par la chromatographie.

2– EXEMPLES D'EXTRACTION SOLIDE-LIQUIDE

Les industries agroalimentaires, pharmaceutiques et de la parfumerie utilisent fréquemment ce type d'opération au moyen d'un solvant : l'eau, l'alcool ou les solvants organiques chlorés.

Quelques exemples peuvent être cités.

- La caféine est extraite à l'eau du café et du thé. Le café décaféiné est obtenu par son élimination de la caféine du grain vert ou par des solvants chlorés.

- Les parfums naturels sont isolés des plantes (fleurs, racines, tiges) par les alcools ou les corps gras et donnent des teintures, infusions ou pommades.

- Les huiles alimentaires (colza, soja, tournesol, arachide) sont extraites des graines oléagineuses par pression puis extraction à l'hexane.

- L'or et l'argent sont isolés des minerais par dissolution dans une solution de cyanure de potassium.

- Le cuivre est extrait des minerais à faible teneur (< 1,5 %) sous forme de sulfate par l'acide sulfurique ou une solution de sulfate ferrique.

3 – MECANISME D'EXTRACTION : ETAPES DU TRANSFERT DE MATIERE

3.1. Processus élémentaires

L'extraction solide-liquide est réalisée par contact intime du solvant avec le solide et suivi d'une décantation et filtration. Elle se définie comme le résultat du transfert du soluté présent dans le solide vers le liquide. Ce transfert exige un certain temps et introduit la notion de vitesse d'extraction qui est régi par trois processus élémentaires (figure 1).

1 – Passage du solvant dans le solide et dissolution du soluté au sein des particules du solide

2 – La diffusion du soluté du cœur vers la surface de la particule

3 – La diffusion du soluté depuis la surface de la particule vers le cœur du solvant

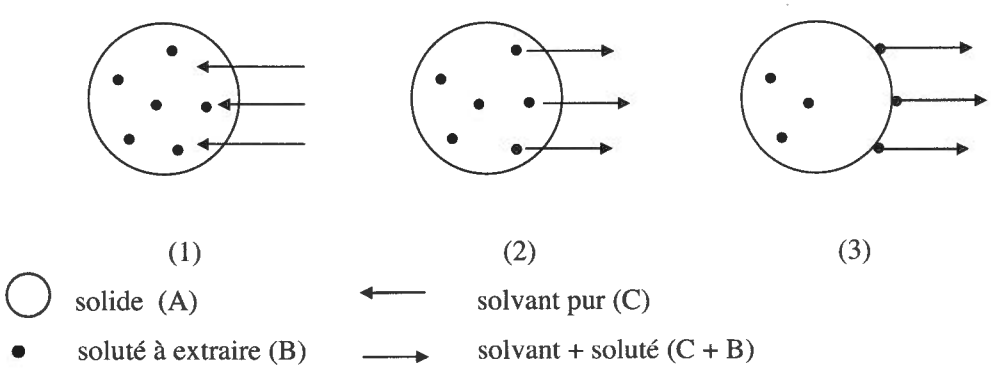


***Figure 1** : Mécanisme de transfert du soluté au cours de l'extraction solide-liquide.*

3.2. Paramètres agissant sur le transfert de matière

- *La nature du solvant* : Il doit être sélectif, posséder une grande capacité de dissolution, une température d'ébullition peu élevée, une faible viscosité et être si possible non toxique, ininflammable et non explosif.

- *La température* : L'élévation de la température augmente généralement, la solubilité du soluté dans le solvant et le coefficient de diffusion du soluté au sein du solvant. Une température trop élevée risque de dégrader les molécules thermosensibles.

- *Degré d'agitation* : maintien le solide en suspension, homogénéise le liquide et favorise les échanges de chaleur et de matière à la surface du solide.

- *Concentration résiduaire du soluté* : la vitesse d'extraction dépend du taux de saturation du solvant. Dans le cas ou le soluté est un liquide dans un solide poreux, la dissolution propre du liquide est rapide et la vitesse de transfert dépend surtout de la vitesse de diffusion dans le film liquide à la surface du solide. Néanmoins dans le cas des cellules végétales, à parois très imperméables, c'est la diffusion interne (dialyse) qui est très lente et qui règle la vitesse de transfert car la vitesse de dissolution du soluté dans le solvant n'a qu'un effet négligeable. Ceci revient à dire qu'une agitation vigoureuse des particules dans le solvant a peu d'influence sur un phénomène de dialyse.

- *Humidité* : ce facteur est important dans le cas des solvants hydrophobes car la diffusivité est inversement proportionnelle à la teneur en eau du solide.

3.3. Notion d'étage de transfert : bac mélangeur – décanteur

La totalité du processus peut être décomposé expérimentalement par un bac mélangeur décanteur qui assure le contact entre le solvant liquide et le solide puis la séparation mécanique des deux phases (figure 2).

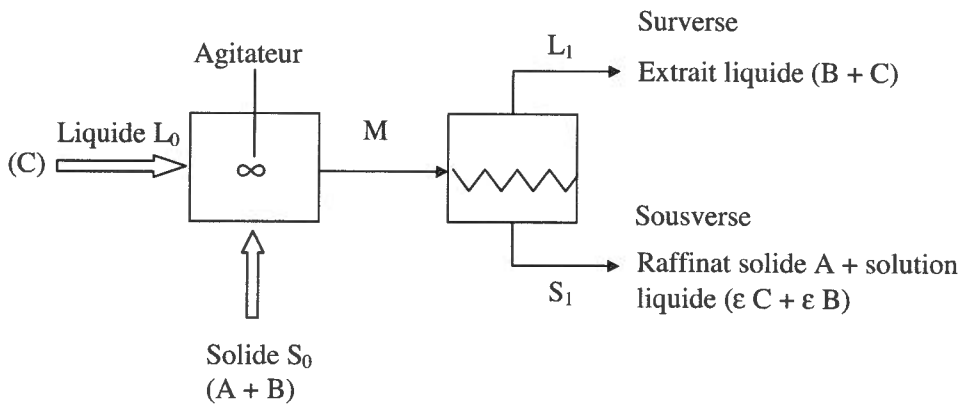


***Figure 2** : Bac mélangeur décanteur.*

La conception de l'étage idéal est celui d'une extraction pour laquelle la solution, séparée du solide (extrait liquide) est en équilibre avec la solution qui se trouve au contact du solide (raffinat solide). Cela revient à considérer que ces 2 liquides ont une même composition ⇒ composition de la solution liquide (B + C) = composition de la solution liquide (ε C + ε B).

Cette description de la figure 2 représente ce qui est réalisé dans un réacteur discontinu (extraction dans une ampoule à décanter dans le laboratoire). L'ensemble constitue l'étage unitaire symbolisé par le schéma simplifié suivant :

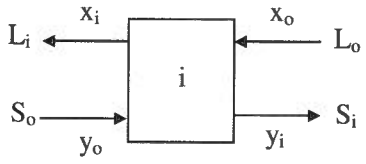


***Figure 3** : Représentation d'un étage théorique ou idéal.*

Les phases S_o et L_i puis S_i et L_o se croisent. Les phases L_i et S_i sont à l'équilibre. Les titres x pour le liquide et y pour le solide correspondent généralement à une valeur (concentration, fraction molaire ou massique...) rapportée à celle du soluté. En régime permanent le bilan sur le soluté peut s'écrire : $L_i.x_i + S_i.y_i = L_o.x_o + S_o.y_o$

Dans l'industrie les extractions se font très souvent selon des opérations continues en raison du grand tonnage de matière à traiter et par des méthodes à contre-courant. Elles sont caractérisées par un cheminement ininterrompu du solide et du solvant. Il existe de nombreux types d'appareils permettant ces opérations : les extracteurs à lit mobile ou fixe et les extracteurs à immersion. Le schéma du procédé est alors représenté par une succession de plateaux (figure 4).

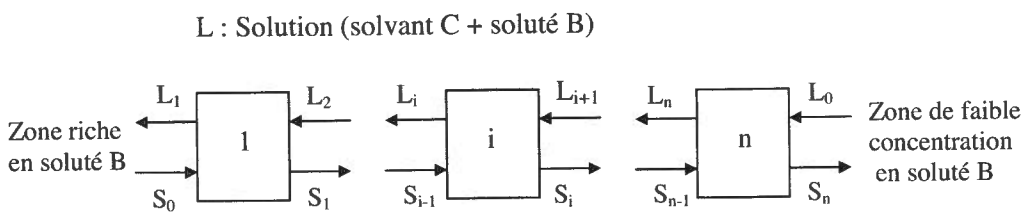


***Figure 4** : Représentation d'une extraction liquide-solide continue.*

4 – REPRESENTATION DES EQUILIBRES DANS L'EXTRACTION SOLIDE-LIQUIDE

4.1. Le diagramme triangulaire et le diagramme de distribution

Dans le cas de l'extraction solide-liquide on privilégie l'analyse du transfert du soluté B et on adopte la représentation du triangle rectangle d'un emploi plus commode et plus général (figure 5).

D'une manière générale le constituant solide inerte A peut être soluble dans le solvant C. A partir des droites de conjugaison du diagramme ternaire sur la courbe binodale, il est possible de représenter le diagramme de distribution y = f(x) caractérisant les phases à l'équilibre.

On retrouve alors les représentations adoptées en extraction liquide-liquide avec pour un solvant C, un solide A et un soluté B, une courbe d'équilibre et des droites de conjugaison qui caractérisent l'équilibre entre la phase solide et la phase liquide. Puisque l'on considère que le solide A est soluble dans le solvant, on obtient une courbe d'équilibre qui n'est pas sur la bissectrice du diagramme y = f(x) et les droites de conjugaisons ne sont pas verticales.

La partie A'P de la courbe binodale représente la phase solide (y), la partie C'P représente la phase liquide (x). A partir d'un mélange M on obtient à l'équilibre deux phases à l'équilibre de composition $x = \frac{B}{A+B+C}$ et $y = \frac{B}{A+B+C}$ traduisant respectivement les fractions massiques de B dans le liquide et B dans le solide.

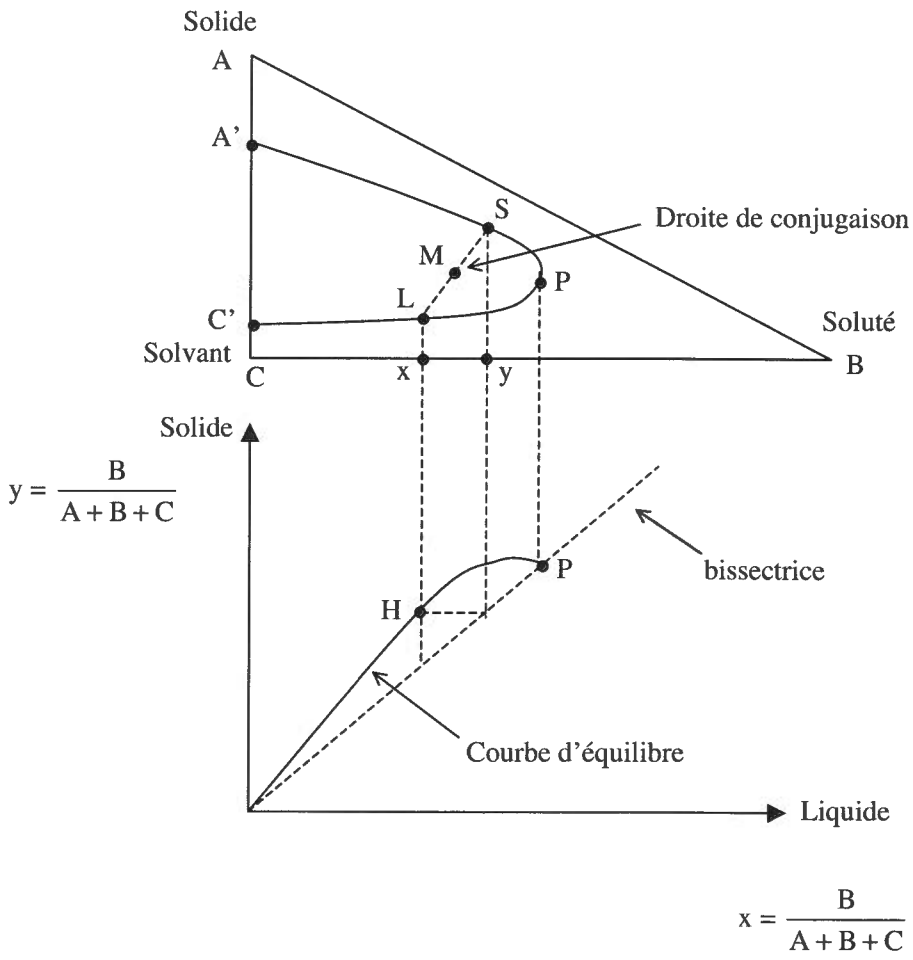


Figure 5 *: Représentation des équilibres : la droite de conjugaison LK correspondant au point H.*
x, y : fractions massiques du soluté des phases liquide et solide

4.2. Diagramme ternaire modifié

Les mécanismes d'extraction mettent en jeu de nombreux processus élémentaires : adsorption, absorption, diffusion, solubilité partielle ou totale... Pour simplifier l'étude dans le cas de l'extraction solide-liquide on peut admettre quelques hypothèses simplificatrices.

4.2.1. Hypothèses simplificatrices

- Le soluté B à extraire est soluble en toute proposition dans le solvant C.
- Il n'y a pas d'adsorption sélective de la solution B + C sur le solide inerte A.
- Le temps de contact et l'agitation sont importants.

Ces hypothèses traduisent des situations idéales pour lesquelles la concentration de la solution (B + C) au cœur et à la surface du solide A et celle de la phase liquide (B + C) autour du solide sont identiques : $x_i = y_i$.
Dans ces conditions la courbe d'équilibre y = f(x) se confond avec la 1ère bissectrice ce qui se traduit par des droites de conjugaison (SL) verticales. La représentation sur la courbe y = f(x) n'offre alors aucun intérêt.

- Si le solide inerte A est insoluble dans le solvant C, la partie liquide de la courbe C'P de la figure 5 est alors confondue avec le côté CB du triangle rectangle.

4.2.2. Représentation de la courbe d'équilibre des compositions des surverses et des sousverses (figure 6)

Lorsque l'ensemble des conditions simplificatrices sont réunies le diagramme ternaire (A + B + C) est représenté en portant

$$z = \frac{A}{B+C} \text{ en fonction de } x = \frac{B_L}{B_L + C_L} \text{ et de } y = \frac{B_S}{B_S + C_S}$$

avec A : masse du solide A inerte [kg] ou [mole]

B : masse du soluté liquide [kg] ou [mole]

C : masse du solvant liquide [kg] ou [mole]

indice S : signifie que le constituant est sur la surface ou dans le solide (sousverse)

indice L : signifie que le constituant est au cœur de la phase liquide (surverse)

Ces masses peuvent être converties en débits dans le cas des procédés en continu [kg/h] ou [mole/h]

x : rapport massique ou molaire du soluté B_L et de la solution liquide (solvant C_L + soluté B_L) de la surverse avec $0 < x < 1$

y : rapport massique ou molaire du soluté B_S et de la solution liquide (solvant C_S + soluté B_S) dans la sousverse avec $0 < y < 1$

z : rapport massique ou molaire du solide A et de la solution liquide (solvant C + soluté B) dans la sousverse ou dans la surverse avec $0 < z < \infty$

Puisque sur la figure 6 la courbe de sousverse n'est pas horizontale, cela signifie que la solution (B + C) au cœur du solide A est adhérente à la surface et z varie avec la composition y de la phase liquide. Lorsque la masse de solution (B_S + C_S) retenue par le solide est indépendante de la composition, la courbe des compositions des sousverses est alors une horizontale.

Pour la composition de la solution d'une sousverse S_n donnée, on trouve la valeur de y_{S_n} sur l'axe des abcisses. Celle de la surverse L est x_L. La courbe L'L (figure 6) indique que le solide est soluble dans le solvant C de sorte que $z_L \neq 0$.

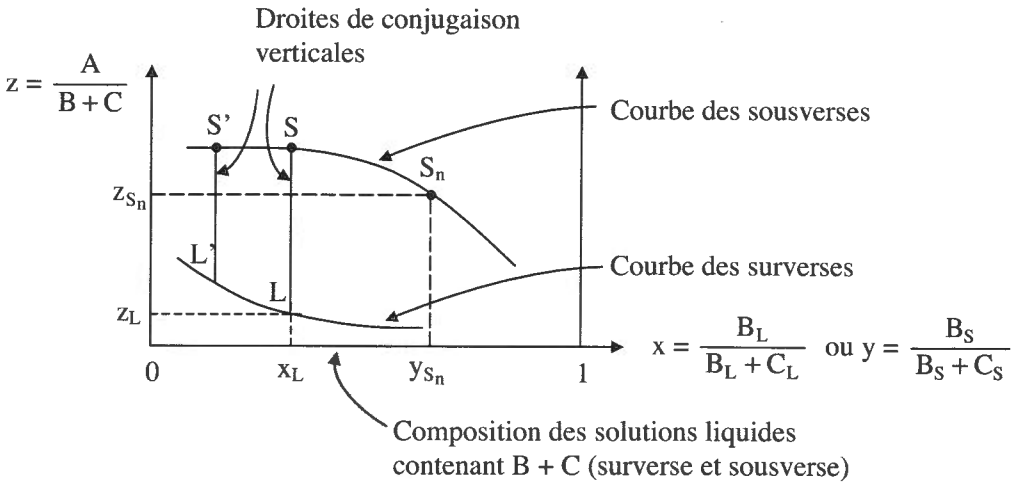


***Figure 6** : Diagramme ternaire solide A – solvant C – soluté B avec les droites de conjugaison verticales.*

4.2.3. Diagramme de Janecke

Il consiste à porter sur des axes rectangulaires les valeurs y = f(x) avec :

$$y = \frac{C_S}{C_S + A} \quad \text{et} \quad x = \frac{B_L}{C_L + A}$$

A : masse du solide
B : masse de soluté
C : masse de solvant

La particularité très intéressante de cette représentation est que l'addition d'un solvant (C) pur à un mélange déplace le point figuratif du ternaire sur une ligne parallèle aux ordonnées dans le sens croissant tandis que l'élimination du solvant produit le cheminement inverse.

5 – CAS DE L'EXTRACTION SOLIDE-LIQUIDE CONTINUE

5.1. Extraction à étage unique

L'analyse du processus de séparation des phases dans le bac mélangeur décanteur revient à considérer d'une façon générale que sur un plateau donné un mélange de débit massique M conduit à deux courants, la surverse L et la sousverse S (fig. 7).

En régime permanent le bilan matière global s'écrit :

$$M = L + S \qquad (1)$$

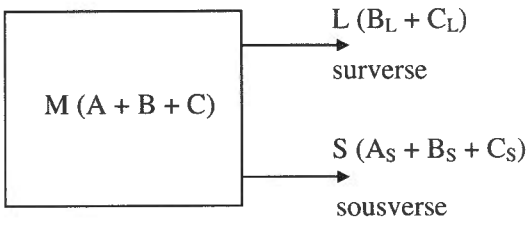


***Figure 7** : Extraction à l'étage unique.*

Soit les compositions définies précédemment sur la figure 6 avec :

$$x_L = \frac{B_L}{B_L + C_L} \qquad y_S = \frac{B_S}{B_S + C_S} \quad \text{et} \quad x_M = \frac{B}{B+C}$$

$$z_L = \frac{A_L}{B_L + C_L} \qquad z_S = \frac{A_S}{B_S + C_S} \quad \text{et} \quad z_M = \frac{A}{B+C}$$

indice L : la composition considérée est celle de la phase liquide dans la surverse

indice S : la composition considérée est celle à la surface du solide dans la sousverse

indice M : la composition considérée est celle du mélange

Le bilan matière pour la surverse :

$$M.x_M = L.x_L + S.y_S \qquad (2)$$

Le bilan matière pour la sousverse conduit à :

$$M.z_M = L.z_L + S.z_S \qquad (3)$$

Les relations (1) et (2) conduisent à

$$\frac{L}{S} = \frac{x_M - y_S}{x_L - x_M} \qquad (4)$$

Les relations (1) et (3) conduisent à

$$\frac{L}{S} = \frac{z_M - z_S}{z_L - z_M} \qquad (5)$$

L'égalité des équations (4) et (5) signifie que les points $M(x_M, y_M)$, $L(x_L, y_L)$ et $S(x_S, y_S)$ sont alignés sur la figure 8

avec $$\frac{x_M - y_S}{x_L - x_M} = \frac{z_M - z_S}{z_L - z_M} \qquad (6)$$

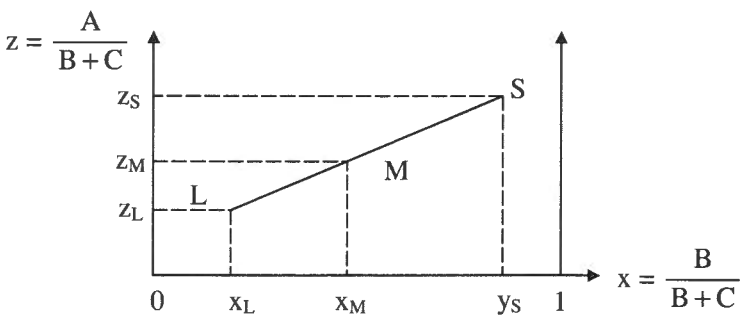


Figure 8 : Points représentatifs des courants S et L issus du mélange M.

Les relations (4) et (5) peuvent également s'écrire :

$$\frac{L}{S} = \frac{\overline{MS}}{\overline{LM}} \quad \text{et} \quad \frac{L}{S} = \frac{\overline{MS}}{\overline{LM}} \qquad (7)$$

Cela signifie que la position du point M entre L et S est déterminée par la règle des segments inverses et est accessible par les débits des phases liquides de la surverse L et la sousverse S.

5.2. Cas de l'extraction liquide-solide continue à contre-courant à étages multiples

5.2.1. Introduction

On peut s'inspirer de ce que nous avons déjà exposé dans l'extraction liquide-liquide. Nous allons analyser l'extraction continue à contre-courant à étages multiples dans lesquels il y a mélange du solide et du solvant, extraction et séparation mécanique du solide et de la solution.

Nous allons considérer que l'on se trouve dans les conditions d'équilibre à souverse variable. Nous avons vu que dans ce cas la courbe de sousverse n'est pas linéaire et que si on a $x_i = y_i$ les droites de conjugaison sont verticales.

Les courants de surverse L et de souverse S sont indicés avec celui du plateau dont la phase est issue.

Nous nous plaçons dans la situation d'un régime permanent. Pour une extraction solide-liquide à n plateaux nous avons le schéma de la figure 9.

5.2.2. Relation entre les phases à l'équilibre

Selon le schéma de la figure 9, les phases L et S de même indice quittent le même plateau ; elles sont à l'équilibre.

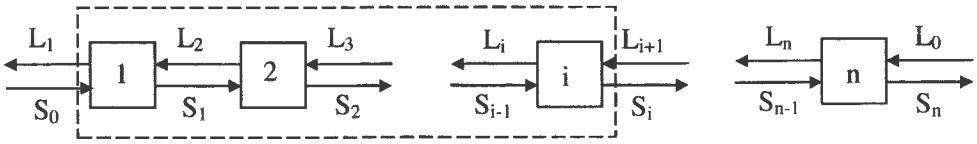


***Figure 9** : Schéma de l'extraction solide-liquide.*

Les hypothèses retenues pour la notion d'équilibre revient à dire que le liquide de la sousverse à l'intérieur et à la surface du solide S_i a la même composition que le liquide L_i de la surverse, soit $y_i = x_i$, soit encore les droites de conjugaison sont verticales.

5.2.3. Relation entre les phases qui se croisent

A l'aide de la figure 9 nous pouvons effectuer les bilans massiques entre le plateau i quelconque de la colonne et une extrémité de la colonne.

Bilan global : $L_1 + S_i = L_{i+1} + S_0$ (8)

La relation (8) peut être exprimée différemment, soit :

$$L_1 - S_0 = L_{i+1} - S_i = P \qquad (9)$$

P représente le débit massique net en chaque point de la colonne.

Soit : $x = \dfrac{B_L}{B_L + C_L}$ $y = \dfrac{B_S}{B_S + C_S}$ $z = \dfrac{A}{B + C}$

Les bilans massiques sur les fractions y et z sont effectués à partir des données de la figure 10 pour laquelle nous nous sommes placés dans un cas général puisque la courbe de surverse n'est pas confondue avec l'axe des x.

Le bilan massique sur la fraction x et y s'écrit à partir de (9) :

$$L_{i+1}.x_{i+1} - S_i.y_i = P\,x_p = (L_{i+1} - S_i)\,x_p \qquad (10)$$

$P\,x_P$ est le flux net de B dans la colonne

Le bilan massique sur la fraction A s'écrit à partir de (9) :

$$L_{i+1}.z_{i+1} - S_i.z_i = P.z_p = (L_{i+n} - S_i)\,z_p \qquad (11)$$

$P\,y_P$ est le flux net de A dans la colonne

Les relations (10) et (11) conduisent à :

$$\frac{L_{i+1}}{S_i} = \frac{y_i - x_p}{x_{i+1} - x_p} = \frac{z_i - z_p}{z_{i+1} - z_p} \qquad (12)$$

La relation (12) traduit l'alignement des points L_{i+1} (x_{i+1},z_{i+1}), Si (y_i,z_i) et $P(x_p,z_p)$ (figure 10).

Le point P n'a pas de signification physique sur le diagramme mais constitue un pôle de construction. Cette relation entre les phases qui se croisent L_{i+1} et S_i est en particulier applicable aux 2 extrémités de la colonne.

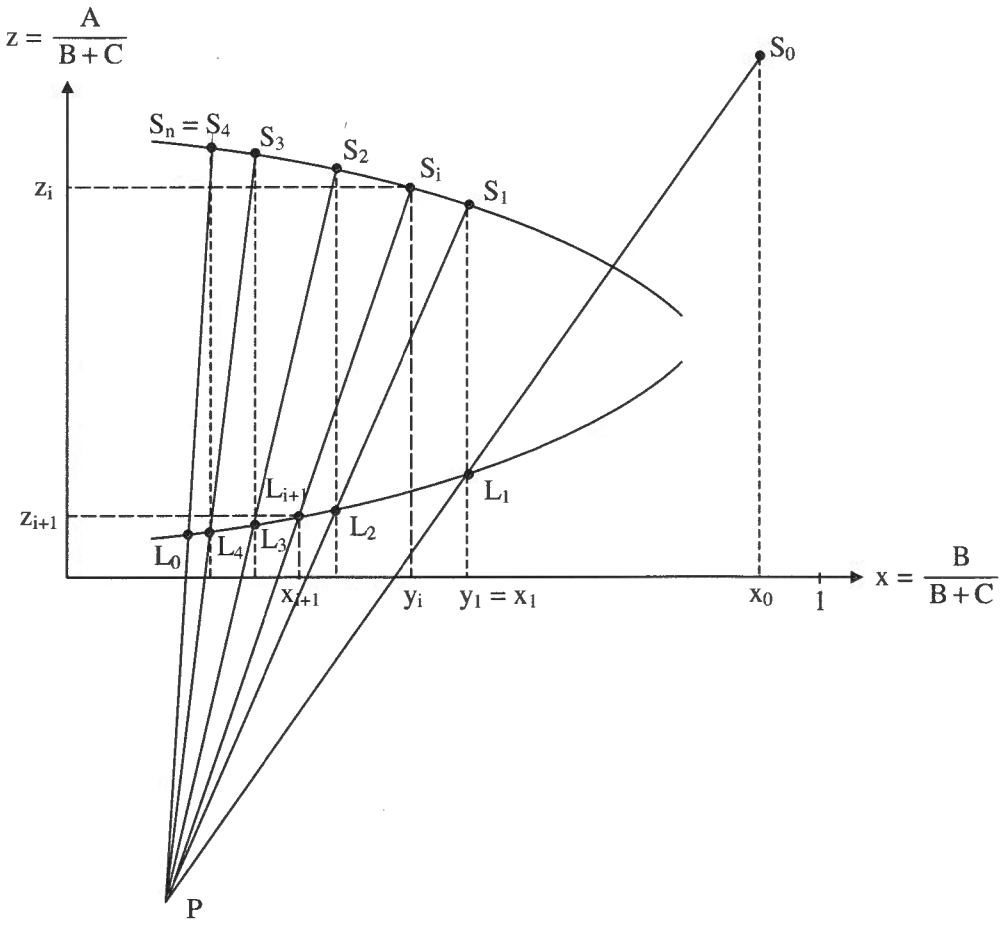


***Figure 10** : Bilan sur les phases qui se croisent S_i et L_{i+1}.*

La connaissance des titres de ces phases permet de positionner le point P en traçant les droites L_1S_0 et L_0S_n. En effet les phases L_1 et S_0 se croisent à une extrémité et les phases L_0 et S_n à l'autre extrémité.

5.2.4. Détermination du nombre de plateaux théoriques

A partir du point L_1, l'équilibre de phases L_1 et S_1 nous donne le point S_1 en traçant la verticale en L_1. La surverse S_1 croise la sousverse L_1, ces deux points sont alignés avec P. Le tracé de S_1P donne L_2 qui est en équilibre avec S_2. On obtient S_2 en traçant la verticale en L_2 ... etc...

On compte le nombre de droites de conjugaison (les verticales) qui donne le nombre d'équilibre donc le nombre de plateaux. On obtient pour notre construction (figure 10) 4 plateaux.

5.2.5. Relations pour calculer les débits des phases entrante et sortante

Soit le point Q (figure 11) l'intersection des segments S_0L_0 et S_nL_1. La règle des segments inverses nous permet d'écrire que le rapport des bilans massiques est accessible avec le rapport de la longueur de deux segments, soit :

$$\frac{\overline{S_0Q}}{\overline{QL_0}} = \frac{L_0}{S_0} \quad \text{et} \quad \frac{\overline{S_nQ}}{\overline{QL_1}} = \frac{L_1}{S_n}$$

Ainsi la mesure de la longueur des segments permet d'accéder au rapport des débits entrants puis des débits sortants qui doivent être égaux en régime permanent. Il est également possible de vérifier si les débits de la surverse et la sousverse sont constants tout au long de la colonne.

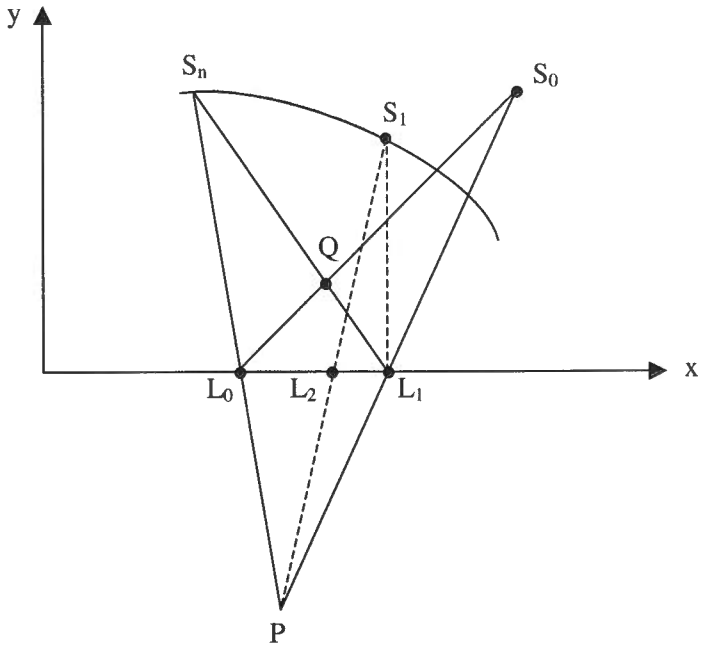


Figure 11 : Calcul des débits L et S.

5.3. Efficacité des étages

La détermination graphique du nombre d'étages théoriques se rapporte à des conditions idéales pour lesquelles il y a équilibre entre la solution séparée du solide et celle qui se trouve en contact du solide. Cet équilibre conduit à $x_i = y_i$. Cet équilibre théorique est très long à atteindre de sorte que dans la pratique il n'est jamais obtenu. Il en résulte que pour le nombre de plateaux théoriques calculés on extrait une quantité de soluté toujours inférieure à celle prévue. L'efficacité ou rendement est la traduction de cet écart entre les conditions idéales et les conditions réelles. L'efficacité Murphree détaillée dans le chapitre sur la distillation est également utilisée en extraction.

Elle s'exprime par la formule :

$$\eta = \frac{x_0 - x}{x_0 - x^*} = 1 - \frac{x - x^*}{x_0 - x^*}$$

x_0 : titre du soluté à l'origine dans le solide (pas d'extraction)

x : titre moyen du soluté dans le solide après l'extraction

x* : titre du soluté dans le solide à l'équilibre avec une phase liquide de titre y

On a $0\ \% < \eta < 100\ \%$ qui représente le rapport de la quantité de soluté extraite au bout du temps considéré et la quantité de soluté que l'on devrait extraire dans les conditions d'équilibre.

On a la relation entre le nombre de plateaux réels NPR et le nombre de plateaux théoriques NPT

$$NPR \times \eta = NPT$$

Ainsi le nombre de plateaux réels doit toujours être supérieur au nombre de plateaux théoriques.

CHAPITRE VIII
CRISTALLISATION INDUSTRIELLE

1 – DEFINITIONS

C'est la maîtrise du changement d'état qui permet, à partir d'une phase gazeuse ou liquide, d'obtenir un solide appelé cristal, de structure régulière et organisée. On distingue trois types de cristallisation selon que celle-ci a lieu : en phase gazeuse, en bain fondu, en solution liquide. Nous nous intéresserons au cas d'une solution liquide pour laquelle le soluté passe à l'état de cristal solide organisé. Notons d'ores et déjà que ce changement d'état conditionne la mise en forme des produits organiques ou minéraux mais également de leur purification.

2 – EXEMPLES D'APPLICATIONS

Le sel et le sucre, cristallisés à l'aide des procédés de l'industrie chimique, sont parmi les matériaux les plus connus. Les halogénures d'argent à l'échelle du micron sont présents dans les émulsions photographiques. L'industrie microélectronique est fondée sur la production de cristaux à base de silicium ou d'arséniure de gallium. La formation des calculs rénaux est due à la cristallisation de matériaux tels que les phosphates et oxalates de calcium.

3 – COURBES DE SOLUBILITE ET MODE OPERATOIRE

3.1. Courbe de solubilité : courbe d'équilibre L-S

Un constituant présente une solubilité limite dans un solvant qui dépend des propriétés physicochimiques du système considéré et de sa température. Cette limite thermodynamique est représentée par une courbe d'équilibre qui fourni la concentration théorique maximale du constituant dans le solvant choisi en fonction de la température, appelée également courbe de saturation (figure 1). Elle peut être obtenue expérimentalement en ajoutant de manière continue le soluté dans le solvant pur à température fixée. Lorsque les premiers cristaux ne sont plus solubilisés, on obtient un point sur la courbe d'équilibre. On renouvelle l'expérience à différentes températures pour obtenir la courbe dans le domaine qui nous intéresse c'est-à-dire en général à $10 < T < 100°C$. Cette courbe traduit donc l'équilibre liquide-solide pour le soluté en fonction de la température.

3.2. Cristallisation. Courbe de sursaturation

A partir d'une solution liquide homogène et stable M, l'obtention d'une suspension contenant le solvant et le soluté cristallisé est réalisable de plusieurs manières :

- en augmentant la concentration de la solution (Mx) par évaporation ou vaporisation du solvant
- en diminuant la température de la solution (My)
- en combinant la variation de la température et de la concentration (Mz)
- on peut également agir sur la variation du pH, ajouter des amorces dans la solution...

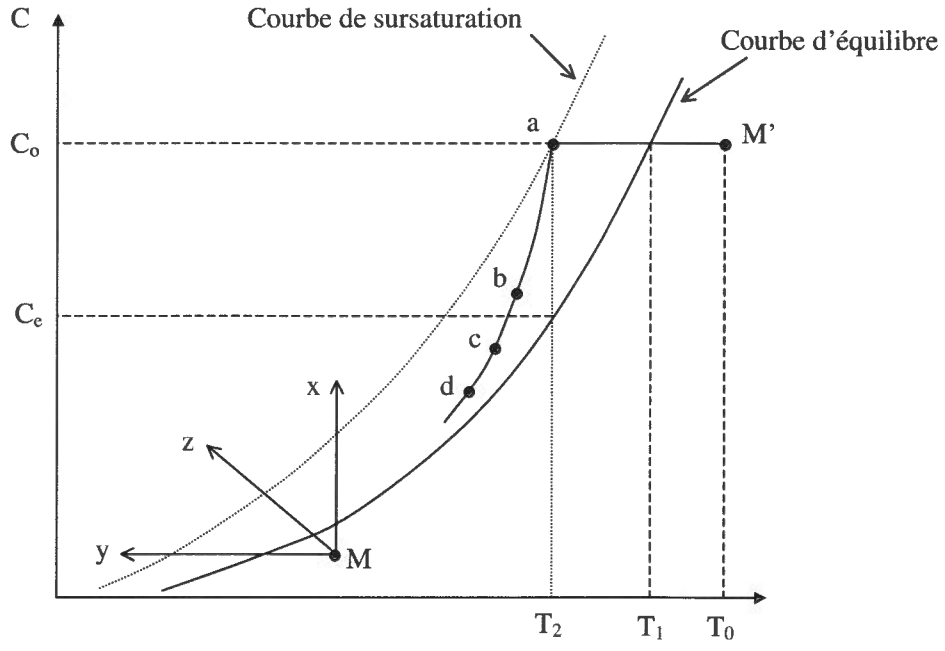


***Figure 1** : Courbe d'évolution de la concentration en solution au cours d'une cristallisation obtenue par refroidissement.*

Considérons le refroidissement d'une solution M' de concentration initiale C_o à la température T_0. A la température T_1 on atteint la quantité maximale théorique de soluté pouvant être dissoute dans le solvant. Néanmoins les premiers cristaux n'apparaissent qu'à la température T_2 pour laquelle la solution est en sursaturation. La courbe de sursaturation correspond à la quantité maximale réelle du soluté pour laquelle la solution cristallise. Elle est la limite de métastabilité. L'espace entre les deux courbes est donc la zone métastable dans laquelle la nucléation est pratiquement nulle alors que la solution est sursaturée. En fait il conviendrait de préciser quel temps de latence est pris en compte pour dire qu'il n'y a pas de nucléation. La largeur de cette zone dépend des conditions expérimentales.

Par exemple des solutions peuvent rester à l'état métastable pendant plusieurs jours si le milieu n'est pas agité, mais déposer des cristaux en quelques secondes sous agitation

violente. La largeur dépend bien entendu du couple solvant-soluté avec des variations $5 < \Delta T < 30°C$. Si $T < T_2$ on est alors dans une zone dite de nucléation spontanée c'est-à-dire de séparation stable du soluté et du solvant.

Dès que la cristallisation débute à $T = T_2$ la concentration de la solution va décroître et l'expérimentateur cherchera à contrôler sa température pour limiter la multiplication des sites de nucléation et favoriser la croissance des cristaux. Il est pour cela nécessaire d'optimiser les conditions opératoires car on observe que lorsque les deux courbes (saturation et sursaturation) sont proches, on favorise le mécanisme de croissance.

4 – APPROCHE PHENOMENOLOGIQUE

La nucléation ou germination se poursuit tant que la sursaturation se maintient à un niveau suffisant. Pendant ce temps, les cristaux croissent, ce qui contribue à diminuer la sursaturation. Les mécanismes mis en jeu méritent d'être précisés pour mieux contrôler les processus de nucléation et croissance.

4.1. Processus de nucléation

Le terme de cristallisation est réservé à la formation des cristaux par variation de température ou de pH alors que la formation de cristaux par mélange de réactifs appropriés est qualifiée de précipitation. L'apparition des cristaux est généré par plusieurs mécanismes :

• **La nucléation primaire** (Fig. 1 – point a)

L'apparition des germes se fait dans un milieu où n'existe encore aucun cristal de la phase qui précipite.

- La nucléation est dite primaire homogène si les germes se forment dans le volume de la solution

- La nucléation est dite primaire hétérogène si les germes se forment sur les parois du cristallisoir ou de l'agitateur mais également sur des particules étrangères (poussières ou particules résiduelles de l'opération de cristallisation précédente).

On peut exprimer le processus de nucléation primaire par l'expression $J_p = K_p \Delta C^n$

avec J_p : fréquence de nucléation primaire des germes $[s^{-1}.m^{-3}]$

$\Delta C = C_o - C_e$: écart des concentrations à T_2 entre la limite de sursaturation C_o et à l'équilibre C_e $[kg.m^{-3}]$

K_p : constante cinétique fonction de T, l'unité dépend de l'exposant n

n : fonction de T avec $n >> 1$

• **La nucléation secondaire** (fig. 1 – point c)

Lorsque la suspension obtenue est dense, les chocs entre les cristaux libèrent des particules de tailles microscopiques qui peuvent se mettre à croître. De la même manière un mauvais contrôle de la température peut provoquer une remontée brutale de la sursaturation. On assiste alors à une nouvelle vague de nucléation dite secondaire.

Cette nucléation secondaire quasi-inconnue en phase vapeur et en bain fondu peut jouer un rôle prépondérant dans les cristallisoirs industriels. Elle apparaît donc après la phase de croissance des particules (fig. 1 – point b). L'expression du processus de nucléation secondaire est de la forme :

$$J_S = K_S \, \varepsilon^h \, (\Delta C)^i M_T^j$$

J_S : fréquence de nucléation secondaire [$m^{-3}.s^{-1}$]

ε : puissance transmise par l'agitateur par unité de masse de suspension [W/kg]

M_T : concentration des cristaux en suspension dans la solution [kg/m^3]

ΔC : sursaturation au moment de la nucléation secondaire [kg/m^3]

i : exposant avec $0{,}5 < i < 3$

j : exposant avec $0{,}5 < j < 2$

h : exposant avec $0 < h < 1$

i, j, h : largement fonction de la nature du matériau cristallisé et des conditions hydrodynamique

K_S : constante cinétique fonction de T et du type d'agitateur, unité = f(i,j,h)

4.2. Processus de croissance (fig. 1 – point b)

• **Transfert de matière solution-solide**

La croissance des particules peut être considérée dans un milieu pur, c'est-à-dire un système ne contenant que le soluté et le solvant, mais on sait que l'adsorption des impuretés sur la surface du cristal modifiera la cinétique de croissance.

La cinétique de transfert du soluté entre la solution et la surface du solide cristallisé joue un rôle essentiel. Elle dépend d'ailleurs largement de la façon dont la solution est agitée. Le modèle couramment utilisé pour décrire le transfert de matière d'un liquide vers un solide est le modèle du film et l'équation utilisée est de la forme :

$$N = \frac{D}{\delta} (C - C_i) \qquad \text{soit} \qquad N = k_D (C - C_i)$$

avec C : concentration moyenne en solution loin du cristal [$kg.m^{-3}$]

C_i : concentration à l'interface cristal-solution [$kg.m^{-3}$]

δ : épaisseur de la couche limite [m]

D : coefficient de diffusion du soluté dans le film à T [m^2/s]

k_D : coefficient de transfert [m/s]

N : densité de flux massique [$kg/m^2.s$]

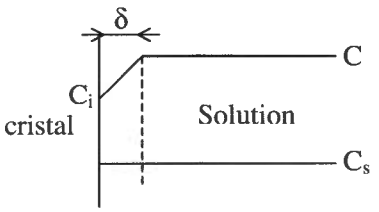


***Figure 2** : Profil de concentration autour d'un cristal dans le modèle du film.*

Le coefficient k_D globalise le transfert de matière par diffusion et convection. Lorsque l'agitation augmente l'épaisseur de la couche limite diminue et k_D augmente. Des corrélations avec des nombres sans dimensions (Sh, Sc, Re) permettent d'accéder à la valeur k_D. La force motrice est donc proportionnelle à $C - C_i$. La sursaturation à l'interface $C_i - C_s$ gouverne la vitesse de croissance du cristal. La vitesse de croissance résulte d'une compétition entre

- l'adsorption du soluté sur le cristal existant
- la solubilisation du soluté cristallisé

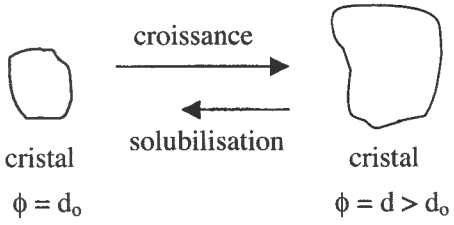


***Figure 3** : Croissance du cristal.*

La croissance est très sensible au $\Delta T = f(t)$ ou encore $\Delta C = f(t)$.

• Bilan matière pour une croissance par refroidissement

On considère un réacteur contenant une solution aqueuse de volume V ayant achevé l'étape de nucléation. On cherche à suivre l'étape de croissance des cristaux dans la solution présentant une concentration initiale C_o.

* *Bilan matière entre la solution et les cristaux entre $t = t_o$ et t*

Masse de soluté perdue par la solution = masse cristallisée

Soit masse de solvant x $\frac{\text{masse de soluté}}{\text{masse de solvant}}$ = masse de soluté cristallisée

Entre t_o et t on obtient :

$$\boxed{m_{H_2O} \times (C_o - C_t) = m_t - m_o} \qquad (1) \qquad \text{avec} \quad C_o > C_t \quad m_t > m_o$$

m_{H_2O} = masse totale du solvant = cte [kg]

C_o : rapport des masses du soluté dans le solvant à t_o [-]

C_t : rapport des masses du soluté dans le solvant à t [-]

m_t : masse de soluté cristallisée à t [kg]

m_o : masse de l'amorce cristallisée à t_o [kg]

* *Etude de la masse cristallisée*

Dans le cas d'un cristal pur on dispose de la relation

$$\boxed{m = N_c.\rho_s.\phi_v.L^3} \qquad (2)$$

N_c : nombre de cristaux considéré comme constant au cours de la croissance [–]

ρ_s : masse volumique du soluté [kg/m^3]

ϕ_v : facteur de forme corrigeant le volume cubique : $\phi_v < 1$ [–]

L : taille des cristaux [m]

L^3 : volume des cristaux considérés comme cubique [m^3]

Entre t_o et t on obtient :

$$m_t - m_o = N_c.\rho_s\phi_v\,(L^3 - L_o^3) \qquad \text{avec} \quad m_t > m_o \quad L > L_o$$

L_o : taille des cristaux d'amorce [m]

* *Vitesse de croissance des cristaux*

Si la croissance est isotrope on peut écrire :

$$G = \frac{\Delta L}{\Delta t} = \frac{L - L_o}{t - t_o} \qquad (3)$$

L : taille du cristal à t [m]

L_o : taille de l'amorce à t_o [m]

G : vitesse de croissance = cte [m/s]

Δt : temps de croissance [s]

• Variation de la concentration de la solution C = f(t)

Les expressions (1), (2) et (3) nous donnent

$$C_t = C_o - \frac{m_o}{m_{H_2O}} \left[\left(\frac{L_o + G.\Delta t}{L_o} \right)^3 - 1 \right] \qquad (4)$$

• Modèle de Nyvlt-Mullin T = f(t)

Lorsque les conditions opératoires sont optimisées, on peut admettre que la courbe de limite de sursaturation est proche de la courbe d'équilibre et la cristallisation ne dépend alors que de la concentration de la solution en sursaturation et de la température. Dans un faible domaine de température on peut considérer une variation linéaire de la concentration à l'équilibre

$$C_e = a + b\,T \qquad (5)$$

C_e : concentration à l'équilibre de la solution à l'instant t : $C_e = C_t$

L'expression de la courbe de refroidissement T = f(t) permet de contrôler le processus :

$$a + bT = C_o - \frac{m_o}{m_{H_2O}} \left[\left(\frac{L_o + G.\Delta t}{L_o} \right)^3 - 1 \right]$$

a et b sont des constantes liées à la nature des constituants

4.3. Phénomènes particuliers

Si le processus de nucléation augmente le nombre de cristaux dans la solution, l'agrégation ou agglomération d'une part, et le mûrissement d'autre part, tendent à le diminuer.

• **Agrégation** (fig. 1 point d)

En cristallisation industrielle ce phénomène est important. Ce mécanisme a surtout lieu pendant la croissance lorsque la sursaturation est encore importante. Les différents stades de rapprochement et d'agglomération des particules peuvent être les suivants :

- petites particules isolées
- floc non cimenté
- agrégats moyennement cimentés
- agrégats cimentés

Ce processus se produit avec des cristaux de faible taille ($0,1 < \phi < 10\ \mu m$) et la cinétique d'agglomération augmente lorsque

- les cinétiques de cristallisation sont grandes
- les concentrations des réactifs sont élevées, ce qui peut entraîner une sursaturation élevée
- le milieu est fortement agité

• **Mûrissement**

Lorsque la croissance est terminée du moins en apparence, la concentration de la solution est revenue à la concentration d'équilibre, C_e, c'est-à-dire à la valeur de la solubilité. A ce stade on assiste alors à une diminution considérable du nombre de cristaux par dissolution des plus petits et croissance des plus gros. Le soluté généré par dissolution est récupéré par les plus gros cristaux qui vont croître. Théoriquement ce processus cesse que lorsque les cristaux ont rigoureusement la même taille.

• **Dispersion des vitesses de croissance**

Les conditions expérimentales sont généralement à l'origine de cette dispersion qui est provoquée par

- des effets de pollution par des impuretés
- la non-uniformité des surfaces
- la brisure ou l'érosion des cristaux

5 – CONCLUSION

Les processus décrits précédemment ne se développent pas de manière séquentielle mais de façon simultanée.

L'étude thermodynamique du processus de germination montre que la nucléation d'un soluté dans une solution à une température fixée conduit à un germe cristallin stable ayant un rayon critique r_c pour une sursaturation donnée. Si on lui ajoute une molécule on

observe une croissance, si on lui retire une molécule il se dissout spontanément puisque dans les deux cas il y a diminution de ΔG du système (figure 4). On observe expérimentalement que le rayon critique diminue lorsque la sursaturation augmente et inversement. La courbe $r_c = f(t)$ présente un minimum pour un couple solvant-soluté. Le processus de nucléation se déclenche à t_1 et s'achève à $t_3 < t < t_5$.

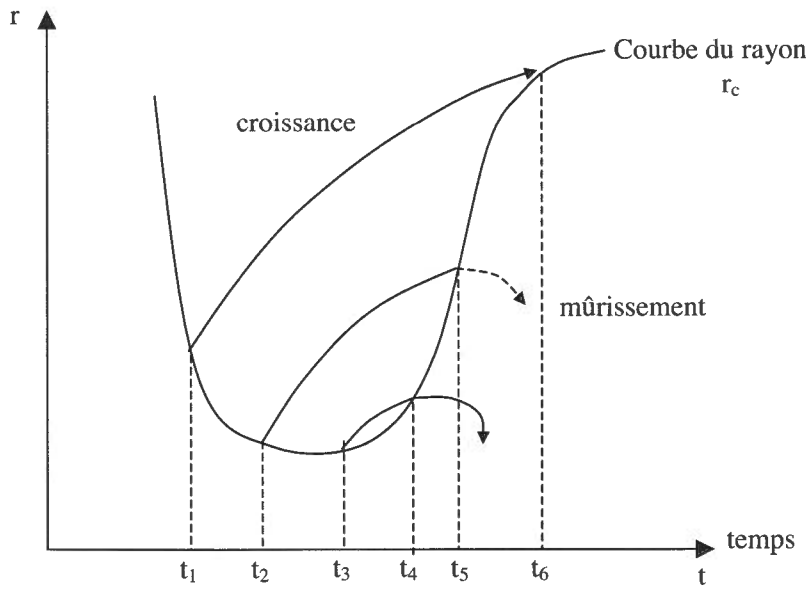


***Figure 4** : Evolution du rayon critique r_c en fonction du temps dans une solution où la sursaturation passe par un maximum.*

Quand le rayon r d'un cristal formé à un temps « t » est supérieur à r_c on assiste au processus de croissance. Pour un temps t'> t, lorsque $r < r_c$ le cristal se dissout en favorisant le mûrissement. Pour les germes formés entre t_2 et t_3 on assiste à leur dissolution entre t_5 et t_4 respectivement. Ce mécanisme de dissolution augmente la sursaturation et favorise la croissance des autres particules de taille importante.

La croissance débute peu après t_1 et se termine pratiquement à la fin de la cristallisation et théoriquement lorsque toutes les particules ont la même taille ou s'il ne reste qu'un seul cristal. Dans ce cas il s'agit de la particule de rayon initial r_1 qui s'est formée la première à t_1 et qui a toujours été un peu plus grosse que toutes les autres.

Cette analyse concerne une opération isotherme mais la cinétique du processus peut être accélérée par contrôle de la variation de la température. Cette démarche est possible grâce aux automates programmables.

CHAPITRE IX

EXERCICES AVEC SOLUTIONS DETAILLEES

1 – FONCTIONNEMENT D'UNE COLONNE DE RECTIFICATION AVEC 2 ALIMENTATIONS ET UN SOUTIRAGE INTERMEDIAIRE – COURS AU CHAPITRE III

La séparation d'un mélange binaire benzène-toluène est réalisé au moyen d'une colonne de rectification fonctionnant à la pression atmosphérique avec 2 alimentations F_1 et F_2 et un soutirage S_L ayant pour débits $F_1 = F_2 = S_L = 100$ kmol/h et pour titres $x_{F1} = 0,7$, $x_{F2} = 0,3$, $x_S = 0,5$.

En régime permanent la colonne doit fournir les constituants séparés titrant respectivement $x_D = 0,95$ et $x_B = 0,05$ à des débits identiques D = B = 50 kmol/h.

1.1. Etude des propriétés du mélange étudié

Le tableau ci-dessous fournit les pressions de vapeur saturantes (mmHg) en fonction de la température (°C) des constituants purs benzène (1) et toluène (2).

T (°C)	80,1	100	110,6
P_{sat}^1 (mmHg)	760	1344	1770
P_{sat}^2 (mmHg)	291,5	557	760

1.1.1. Quelles sont les températures d'ébullition de ces constituants à la pression atmosphérique ?

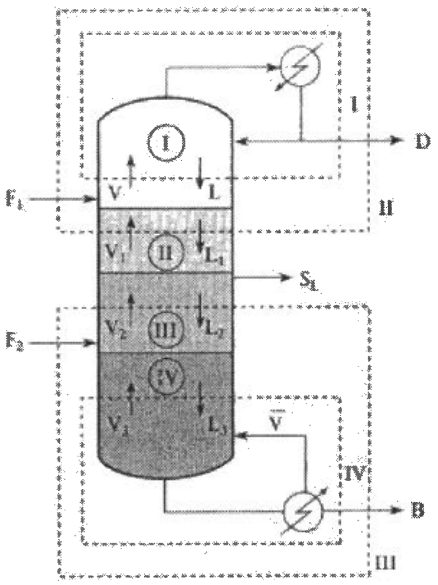
- Quel est le constituant le plus volatil ?
- Que peut-on dire sur le comportement thermodynamique de ces deux constituants au cours du mélange ?

1.1.2. Compléter le tableau joint à la courbe d'équilibre en calculant les titres molaires de la vapeur (y) en équilibre avec le liquide de composition (x). Expliquer comment vous effectuer ce calcul ?

1.2. Etude de la colonne à 2 alimentations et 1 soutirage intermédiaire

1.2.1. A partir du schéma ci-contre établir les équations des 4 droites opératoires en effectuant les bilans molaires dans les 4 domaines considérés. Pour simplifier l'écriture on ne fera pas figurer les indices sur les titres des phases qui se croisent.

L'équation $y_n = f(x_{n+1})$ s'écrira $y = f(x)$.



1.2.2. Etablir les expressions de f_1, f_2, f_s (fraction du débit du courant considéré à l'état vapeur) en fonction des débits internes de vapeur dans la colonne.

De la même façon établir les expressions liant $(1 - f_1)$, $(1 - f_2)$ et $(1 - f_s)$ avec les débits internes de liquide dans la colonne.

1.2.3. Sachant que les trois courants F_1, F_2 et S_L sont à l'état de liquides bouillants et le débit de vapeur $\overline{V}$ dans le bouilleur est mesuré à 100 kmol/h.

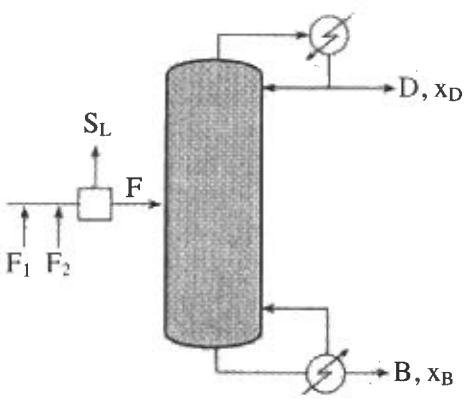
- Conclure sur les valeurs des débits de vapeurs $\overline{V}$, V_1, V_2, V_3 en kmol/h.
- Conclure sur les valeurs des débits de liquide L, L_1, L_2, L_3 en kmol/h.
- Conclure sur la valeur du taux de reflux R.
- Calculer le débit minimum de la vapeur V_{min} pour effectuer cette séparation.

1.2.4. - Tracer les 4 droites opératoires et les 3 droites d'état thermiques des 2 alimentations et du soutirage.

- Déterminer le nombre de plateaux théoriques nécessaires pour effectuer cette séparation dans les conditions expérimentales retenues.
- Conclure sur la position optimum des alimentations et du soutirage dans la colonne (numérotation des plateaux croissante du haut vers le bas de la colonne).

1.3. Etude de la séparation avec 1 alimentation équipée d'un mélangeur et d'un diviseur de courant

Pour obtenir la séparation souhaitée il est possible d'opérer en l'absence du soutirage intermédiaire. Le schéma ci-contre propose d'opérer avec une seule alimentation F obtenue après le mélange préalable des 2 alimentations $F_1 = F_2 = 100$ kmol/h, puis, le soutirage d'une fraction de ce courant S_L = 100 kmol/h correspondant au débit du soutirage intermédiaire dans la configuration précédente.



Les obligations pour les titres et les débits des dist,illat et résidu restent les mêmes, D = B = 50 kmol/h, $x_D = 0,95$, $x_B = 0,05$.

1.3.1. Calculer le titre de l'alimentation F.

1.3.2. Cette nouvelle configuration oblige à augmenter le taux de reflux. On choisit dans ce cas R' = 2R avec R : taux de reflux calculé dans la question II.3.

- Tracer les droites opératoires et la droite d'alimentation.
- Estimer graphiquement le nombre de plateaux théoriques.
- Déterminer la position optimum de l'alimentation F.
- Calculer le débit de vapeur $\overline{V}'$ au bouilleur.
- Calculer le débit de vapeur minimum V_{min} pour effectuer cette séparation.

1.4. Comparaison des deux configurations

1.4.1. A partir des données ci-dessous calculer les puissances Q_B et Q_B' (en MW) à fournir au bouilleur en régime permanent pour effectuer cette séparation.

1.4.2. Indiquer les avantages et les inconvénients de chaque configuration.

Données : Enthalpie des corps purs en Btu/lb.mol

	Liquide bouillant	Vapeur saturante
Toluène pur	8075	21885
Benzène pur	4900	18130

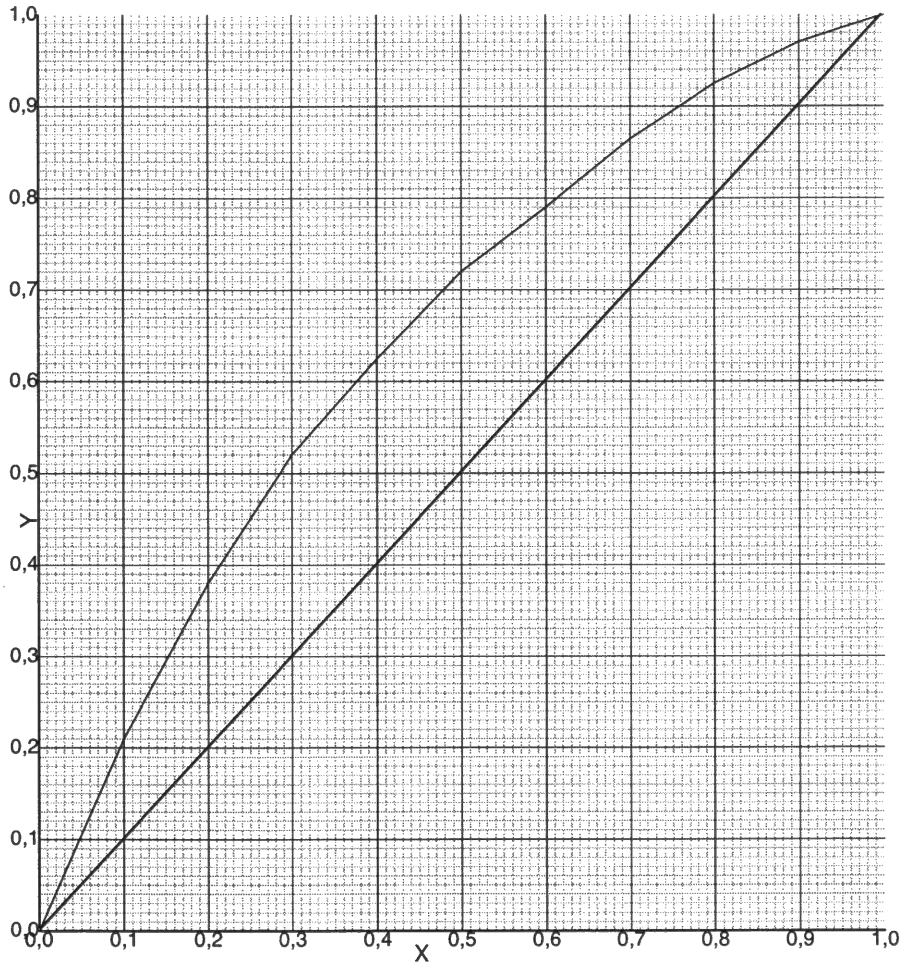
avec 1 Btu = 1,055 KJ

1lb = 0,4536 kg

Courbe d'équilibre Liquide-Vapeur du mélange Benzène-Toluène

Calcul des titres y=f(x)

x	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
y									



SOLUTION EXERCICE 1

1.1. Etude des propriétés du mélange étudié

1.1.1. - Benzène : 80,1°C, toluène : 110,6°C

- Constituant le plus volatil : benzène car P_{sat} benzène > P_{sat} toluène

- Mélange idéal car composition chimique proche pour les 2 constituants :

$V_m = h_m = 0$, soit $E_{11} = E_{22} = E_{12}$

1.2.2. La colonne présente un gradient de température avec les valeurs extrêmes T_{haut} = 80,1°C et T_{bas} = 110,6°C. Le coefficient de volatilité va donc varier selon les rapports $\alpha = \frac{P^1_{sat}}{P^2_{sat}}$ avec :

$T = 80,1°C \quad \alpha_1 = 2,61$

$T = 100°C \quad \alpha_2 = 2,41$

$T = 110,6°C \quad \alpha_3 = 2,33$

$$\bar{\alpha} = \frac{\sum^{n} \alpha}{n} = 2,45$$

ou

$$\bar{\alpha} = \sqrt[n]{\alpha_1 . \alpha_2 ... \alpha_n} = 2,45$$

Calcul des vapeurs pour le tableau (voir tableau joint) :

$$y = \frac{\bar{\alpha}.x}{1+(\bar{\alpha}-1)x} \qquad \text{avec } \bar{\alpha} = 2,45$$

1.2. Etude de la colonne à 2 alimentations et 1 soutirage intermédiaire

1.2.1. Domaine I $\quad y = \frac{L}{V} x + \frac{D}{V} x_D$

Domaine II $\quad y = \frac{L_1}{V_1} x + \frac{D.x_D - F_1.x_{F_1}}{V_1}$

Domaine III $\quad y = \frac{L_2}{V_2} x + \frac{F_2.x_{F_2} - B.x_B}{V_2}$

Domaine IV $\quad y = \frac{L_3}{V_3} x - \frac{B.x_B}{V_3}$

1.2.2. $f_1 = \dfrac{\overline{V} - V_1}{F_1}$ $\qquad 1 - f_1 = \dfrac{L_1 - L}{F_1}$

$f_S = \dfrac{V_2 - V_1}{S_L}$ $\qquad 1 - f_S = \dfrac{L_1 - L_2}{S_L}$

$f_2 = \dfrac{V_2 - V_3}{F_2}$ $\qquad 1 - f_2 = \dfrac{L_3 - L_2}{F_2}$

1.2.3. * $F_1 = F_2 = S_L$ = liquides bouillants $\rightarrow f_1 = f_S = f_2 = 0$

$\Rightarrow \overline{V} = V_1 = V_2 = V_3 = 100$ kmol/h

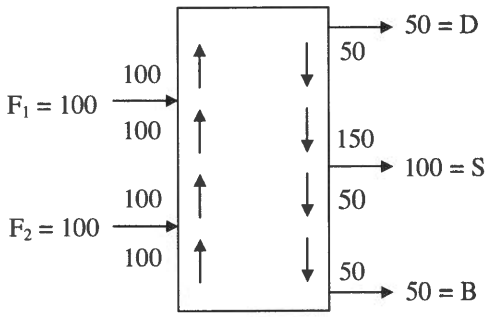
* $B = 50$ kmol/h

$L_3 = V_3 + B = 150$ kmol/h

$L_2 = L_3 - (1 - f_2)\, F_2 = 50$ kmol/h

$L_1 = S_L = L_2 = 150$ kmol/h

$L = L_1 - (1 - f_1)\, F_1 = 50$ kmol/h



* $R = \dfrac{L}{D} = \dfrac{50}{50} = 1$

* $y_{F_1} = \dfrac{\overline{\alpha}.x_{F_1}}{1 + (\overline{\alpha} + 1)\, x_{F_1}} = 0{,}851$

$\dfrac{R_{min}}{R_{min} + 1} = \dfrac{x_D - y_{F_1}}{x_D - x_{F_1}} = 0{,}396 \Rightarrow R_{min} = 0{,}6556$

$\dfrac{R_{min}}{R_{min} + 1} = \dfrac{L_{min}}{V_{min}} = \dfrac{R_{min}\, D}{V_{min}} \Rightarrow V_{min} = D\,(R_{min} + 1) = 82{,}78$ kmol/h

1.2.4.

	Equations-droites	Pentes	Abscisses
I	$y = 0{,}5\, x + 0{,}475$	$R = \dfrac{L}{D} = 1 \Rightarrow \dfrac{R}{R+1} = 0{,}5$	$x_D = 0{,}95$
II	$y = 1{,}5\, x - 0{,}225$	$\dfrac{L_1}{V_1} = 1{,}5$	
III	$y = 0{,}5\, x + 0{,}275$	$\dfrac{L_2}{V_2} = 0{,}5$	
IV	$y = 1{,}5\, x - 0{,}025$	$\dfrac{L_3}{V_3} = 1{,}5$	$x_B = 0{,}05$

Alimentation F_1	$f_1 = 0 \Rightarrow$ pente ∞	$x_{F_1} = 0,7$
Alimentation F_2	$f_2 = 0 \Rightarrow$ pente ∞	$x_{F_2} = 0,3$
Soutirage S_L	$f_S = 0 \Rightarrow$ pente ∞	$x_S = 0,5$

Nombre de plateaux : 11 : 10 + 1 - voir le tracé

Position des alimentations F_1 : entre le plateau 2 et 3

F_2 : entre le plateau 5 et 6

Position du soutirage S : entre le plateau 4 et 5

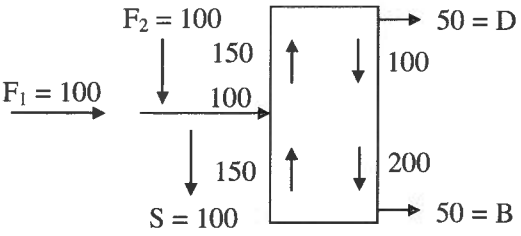
1.3. Etude de la séparation avec 1 alimentation équipée d'un mélangeur et d'un diviseur de courant

1.3.1. $F = D + B \Rightarrow F_{gF} = D.x_D + B.x_B$

$$g_F = \frac{D.x_D + B.x_B}{F} = 0,5$$

1.3.2. * $R' = 2\,R = 2$

* Equations/droites	Pentes	Abscisses
Alimentation F	$f = 0 \rightarrow$ pente ∞	$g_F = 0,5$
Concentration	pente $= \frac{R}{R+1} = \frac{2}{3}$	$x_D = 0,95$
Epuisement $y = 0,66\,x + 0,32$	0,66	$x_B = 0,05$



Nombre de plateaux : 1 0 : 9 + 1 (voir figure)

Position optimum de l'alimentation entre le plateau n° 4 et n° 5 (voir figure)

* Tout au long de la colonne V est constant

avec $\overline{V}' = L + D$ et $R' = \frac{L}{D} = 2R \Rightarrow \overline{V}' = D(2R + 1) = 150$ kmol/h

* $\left.\begin{array}{l} \frac{R_{min}}{R_{min}+1} = \frac{x_D - y_F}{x_D - x_F} \\ y_F = \frac{\overline{\alpha}.x_F}{1+(\overline{\alpha}-1)x_F} = 0{,}710 \end{array}\right\} \rightarrow R_{min} = 1{,}141$

$V_{min} = D(R_{min} + 1) = 107{,}066$ kmol/h

1.4. Comparaison des deux configurations

* Dans le bouilleur $\overline{V} = 100$ kmol/h et $\overline{V}' = 150$ kmol/h

Dans les deux cas on a du toluène presque pur ($x_B = 0{,}05$)

Enthalpie de vaporisation pour le toluène pur

$$\Delta H_V = H_V - L_L \quad (21885 - 8075) \times \frac{1{,}055}{0{,}4536} = 32119{,}8 \text{ kJ/mol}$$

$$Q_B = \overline{V}.\Delta H_V = \frac{100}{3600}.32119{,}8 = 892 \text{ kW} = 0{,}89 \text{ MW}$$

$$Q'_B = \overline{V}'.\Delta H_V = \frac{150}{3600}.32119{,}8 = 1335 \text{ KW} = 1{,}33 \text{ MW}$$

Soit $Q'_B = 1{,}5 \, .Q_B$

* Paramètres	Configuration 1 (2 alimentations + 1 soutirage)	Configuration 2 (1 alimentation)
Taux de reflux	1	2
Nombre de plateaux	11	10
Position des alimentations	F_1 : n° 2-n° 3	
et soutirage	F_2 : n° 5-n° 6	F : n° 4-n° 5
	S_L : n° 4-n° 5	
Débits au bouilleur		
L (kmol/h)	150	200
V (kmol/h)	100	150
Puissance fournie au bouilleur (MW)	0,89	1,33

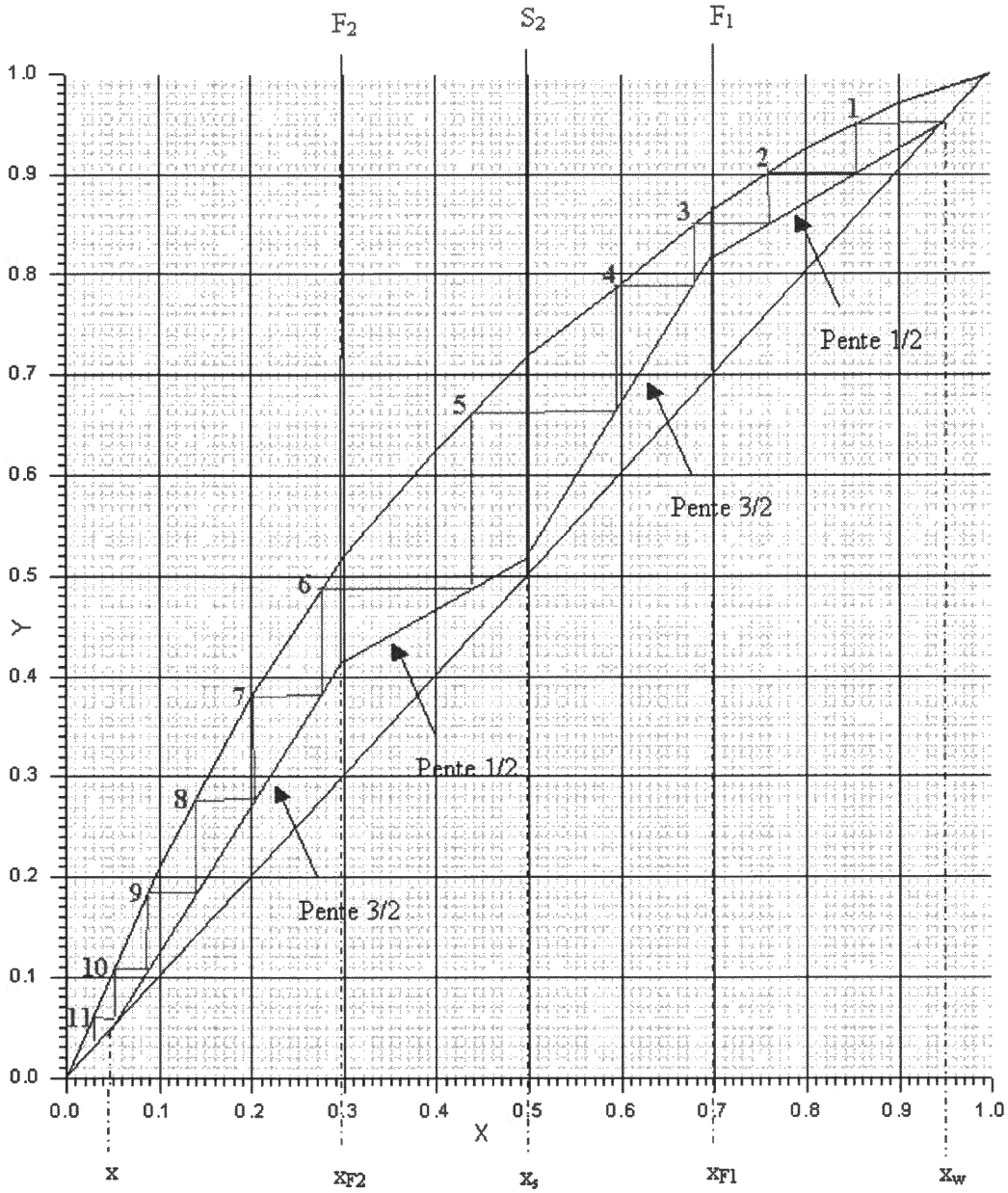
Dans les deux cas il faut traiter une charge de 100 kmol/h titrant 0,5. Le passage de la configuration 1 à 2 est réalisée avec R' = R x 2. Les débits de distillat sont les mêmes. Le nombre de plateaux est proche. L'augmentation du taux de reflux augmente les débits internes (L = 150 → L' = 200) et (V = 100 → V' = 150) soit $L' = L \times \frac{2}{1,5}$ et $\overline{V}' = V \times 1,5$. Par conséquent l'énergie à fournir est supérieure dans la configuration 2 avec $Q'_B = Q_B \times 1,5$. Le mode opératoire n° 1 est donc plus intéressant puisque pour les mêmes débits et les mêmes titres des distillat et résidu, la consommation énergétique est plus faible. Il est donc préférable de maintenir les deux alimentations séparées plutôt que de les mélanger avant de l'introduire seule dans la colonne.

Distillation du mélange Benzène-Toluène

Colonne à 2 alimentations et 1 soutirage intermédiaire.

Calcul des titres y = f(x)

x	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
y	0.21	0.38	0.51	0.62	0.72	0.79	0.85	0.91	0.96

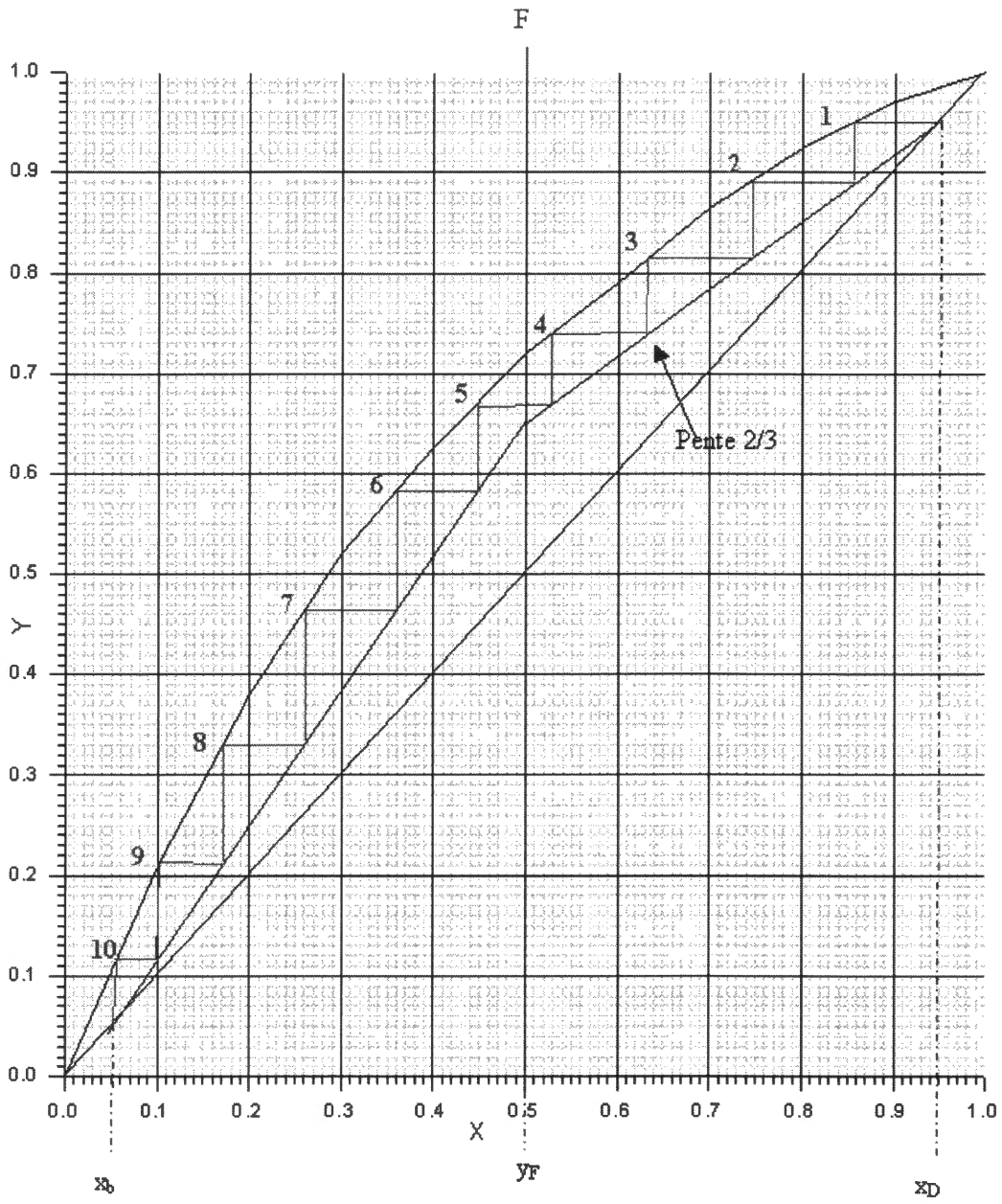


Distillation du mélange Benzène-Toluène

Colonne à 1 alimentation équipée d'un mélangeur et d'un diviseur de courant

Calcul des titres y = f(x)

x	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
y	0.21	0.38	0.51	0.62	0.72	0.79	0.85	0.91	0.96



2 – SEPARATION DE L'OXYGENE ET DE L'AZOTE DE L'AIR PAR DISTILLATION A HAUTE PRESSION (5 atm) ET BASSE TEMPERATURE (-160°C) – COURS AU CHAPITRE III

Le procédé considéré (figure 1) sépare les gaz à basse température et est essentiellement constitué d'une unité de liquéfaction du mélange sous pression associée à une colonne de rectification. Il permet de récupérer les trois constituants essentiels de l'air qui, lorsqu'il est sec est un ternaire de composition molaire suivante :

N_2 : 78,08 % + O_2 : 20,95 % + Ar : 0,93 % + impuretés gazeuses : 0,04 %

Nous nous intéresserons uniquement au fonctionnement de la colonne double de distillation présentée sur la figure 2. Connue sous le nom de double colonne de LINDE, elle peut assurer une production en continu de 1000 tonnes/jour d'oxygène et d'azote purs avec un bon rendement matière. Pour simplifier notre étude nous allons considérer un mélange binaire N_2 + O_2 ce qui d'ailleurs se justifie lorsque la pureté de l'oxygène souhaitée n'est pas supérieure à 95 %. Dans ces conditions nous montrerons comment les constructions de type Mc Cabe et Thiele permettent d'obtenir quelques renseignements sur le fonctionnement de l'installation.

La double colonne de LINDE schématisée sur la figure 3 comprend une première colonne opérant à pression élevée surmontée d'une deuxième colonne opérant à la pression atmosphérique. Ce montage se caractérise par un condensateur en tête de colonne haute pression qui assure simultanément la fonction de bouilleur de la colonne à la pression atmosphérique. En effet, la température d'ébullition de l'azote (constituant le plus volatil) sous 5 atm ($\approx$ 95 K) est supérieure à celle de l'oxygène sous 1 atm ($\approx$ 90 K). L'oxygène « pur » dans le bouilleur de la colonne à pression atmosphérique agit alors comme liquide réfrigérant du condenseur de la colonne haute pression.

La description de la circulation des flux en régime permanent peut être suivie sur la figure 3.

L'air, refroidi à environ 100 K $\approx$ - 173°C et comprimé à 5-6 atmosphères, est proche des conditions de condensation. Introduit dans le bouilleur-échangeur de la colonne haute pression, l'air se condense et apporte par sa chaleur latente l'énergie nécessaire à la distillation des constituants. On peut considérer que l'alimentation de la colonne haute pression s'effectue à l'état de liquide bouillant (lb) avec un débit molaire d'air (N_2 + O_2) : F = 100 mol/h et un titre molaire g_F = 0,79. Cette première séparation à haute pression concentre l'azote en tête de colonne puisqu'il s'agit du constituant le plus volatil ; à P = 5 atm, T_{eb} (N_2) $\approx$ 95 K $\approx$ -178°C et T_{eb} (O_2) $\approx$ 110 K $\approx$ -163°C. Les titres molaires* du distillat D, x_D = 0,98 et du résidu W, x_W = 0,60 traduisent le fait qu'une deuxième séparation est nécessaire si l'on souhaite récupérer de l'oxygène pur.

La deuxième rectification à lieu à P = 1 atm pour laquelle les corps purs ont les températures d'ébullitions suivantes T_{eb} (N_2) $\approx$ 77 K $\approx$ -194°C et T_{eb} (O_2) $\approx$ 90 K $\approx$ -

* Les titres molaires sont donnés par rapport au constituant le plus volatil : l'azote : avec x pour les liquides et y pour les gaz

183°C. Le distillat liquide de débit molaire D après détente de P = 5 atm à P = 1 atm est introduit à l'état de liquide bouillant (lb) en haut de la colonne à basse pression. Le résidu liquide de débit molaire W après détente de P = 5 atm à P = 1 atm alimente également la colonne basse pression à l'état de liquide bouillant (lb). Les deux constituants « purs » sont alors soutirés à l'état de vapeur saturante ; en tête de colonne, le distillat D' riche en azote titre $y_{D'} = 0,99$ alors que le résidu W prélevé au-dessus du bouilleur est riche en oxygène et titre $y_{W'} = 0,05$.

2.1. Bilans en régime permanent

2.1.1. Calculer les débits D et W en posant les bilans matière sur la colonne haute pression.

2.1.2. Calculer les débits D' et W' en posant les bilans matière sur le procédé.

2.2. Construction de Mc Cabe et Thiele de la colonne basse pression

2.2.1. A l'aide de la figure 4, établir les équations des droites opératoires en posant les bilans dans le domaine de concentration et dans le domaine d'épuisement. On admettra que les hypothèses de Lewis sont satisfaites.

2.2.2. A l'aide du diagramme d'équilibre (figure 5), déterminer graphiquement le nombre d'étages théoriques en s'aidant de la partie agrandie du diagramme. On rappelle que le résidu W' et le distillat D' sont soutirés à l'état de vapeur. Numéroter les plateaux dans l'ordre croissant de bas en haut de la colonne.

- Combien y a-t-il de plateaux dans la colonne ?
- Sur quel plateau l'alimentation W doit-elle être effectuée ?
- Quel est le titre $x_{W'}$ du liquide dans le bouilleur-condenseur ?

2.3. Construction de Mac Cabe et Thiele de la colonne haute pression

2.3.1. Rappelons que la puissance nécessaire pour vaporiser le mélange (95 % d'oxygène) du bouilleur de la colonne basse pression est apportée par la condensation du mélange (98 % d'azote) en tête de la colonne haute pression, ce qui impose le débit de vapeur d'azote V au dernier plateau.

En admettant que l'on est en présence d'oxygène et d'azote purs on se propose de calculer le taux de reflux $R = \frac{L}{D}$ dans la colonne haute pression.

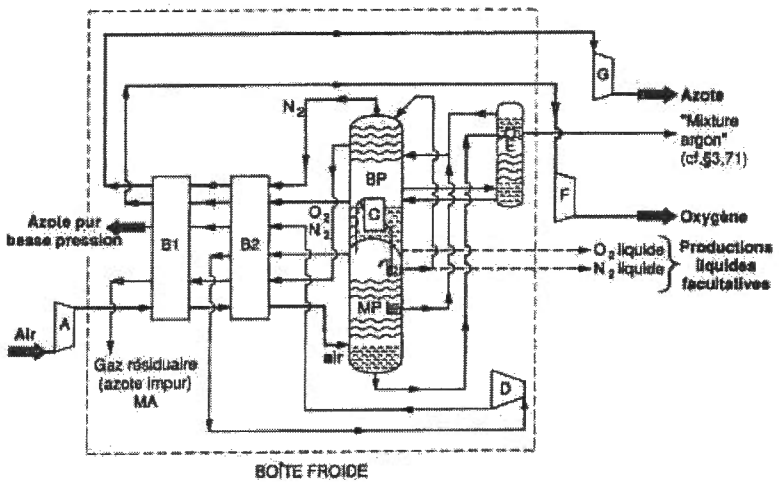
- Calculer le débit de vapeur V à l'aide du bilan énergétique du bouilleur-condenseur en considérant que seulement 90 % de la puissance contenue dans le flux de vapeur d'azote V est transférée au flux d'oxygène liquide dans le bouilleur (voir données et figure 3).
- Calculer la puissance fournie à l'oxygène du bouilleur.
- Calculer le débit de reflux L et le taux de reflux R.

2.3.2. A l'aide du diagramme d'équilibre (figure 6), déterminer graphiquement le nombre de plateaux théoriques.

Références : Techniques de l'Ingénieur, traité génie des procédés chimiques (figures 1 et 2) J. 6020 pp 1974-1975 – Handbook Chemical Engineering.

Données :

- Chaleur latente de vaporisation de l'oxygène pur sous 1 atm : $L_{O_2} = 6{,}81$ kJ/mole
- Chaleur latente de vaporisation de l'azote pur sous 5 atm : $L_{N_2} = 4\ ,83$ kJ/mole



A compresseur d'air
B1 et B2 échangeurs (épuration et refroidissement de l'air)
C condenseur-vaporiseur (cf. fig. 2)
BP colonne basse pression } séparation de
MP colonne moyenne pression } O_2 et N_2
D turbine de détente d'azote (production de froid)
E colonne de « mixture argon » (cf. § 3,71)
F compresseur d'oxygène
G compresseur d'azote
MA mise à l'air

Figure 1 *: Appareil de distillation de l'air « simple cycle sur échangeurs réversibles ».*

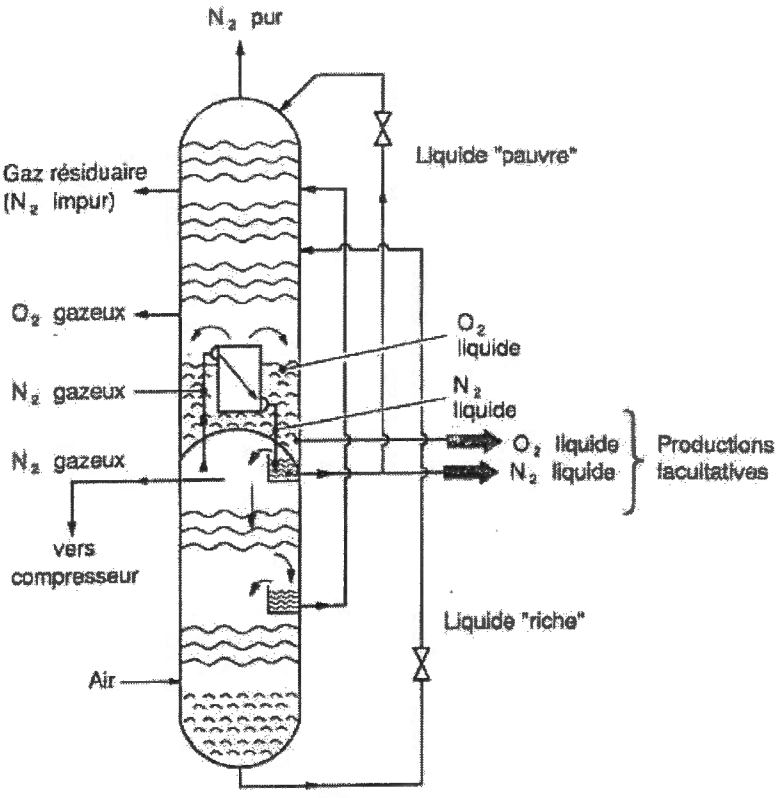


Figure 2 *: Détail du fonctionnement du condenseur-vaporisateur dans la double colonne de distillation.*

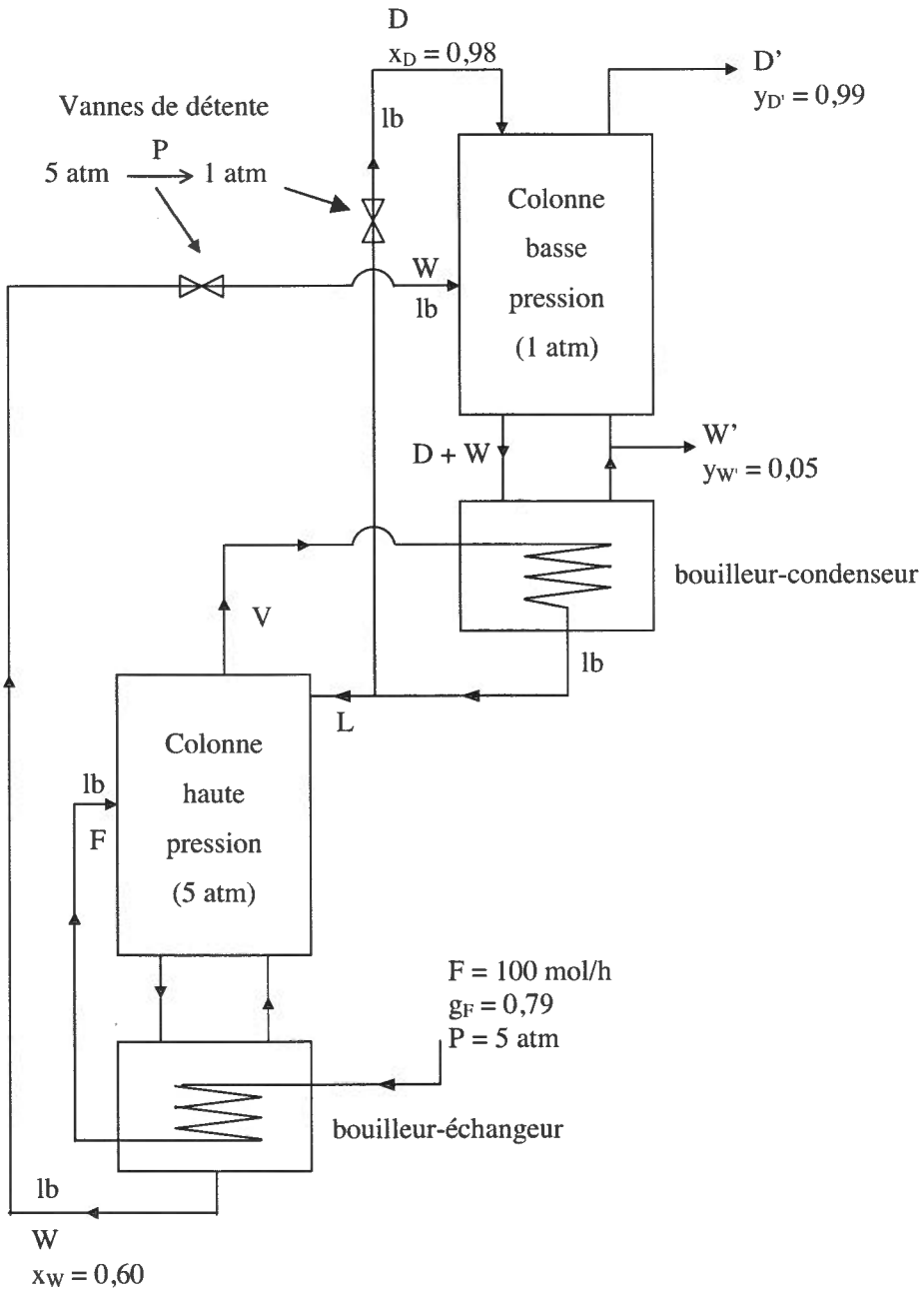


Figure 3 *: Schéma de la double colonne de LINDE (Notation, lb : liquide bouillant).*

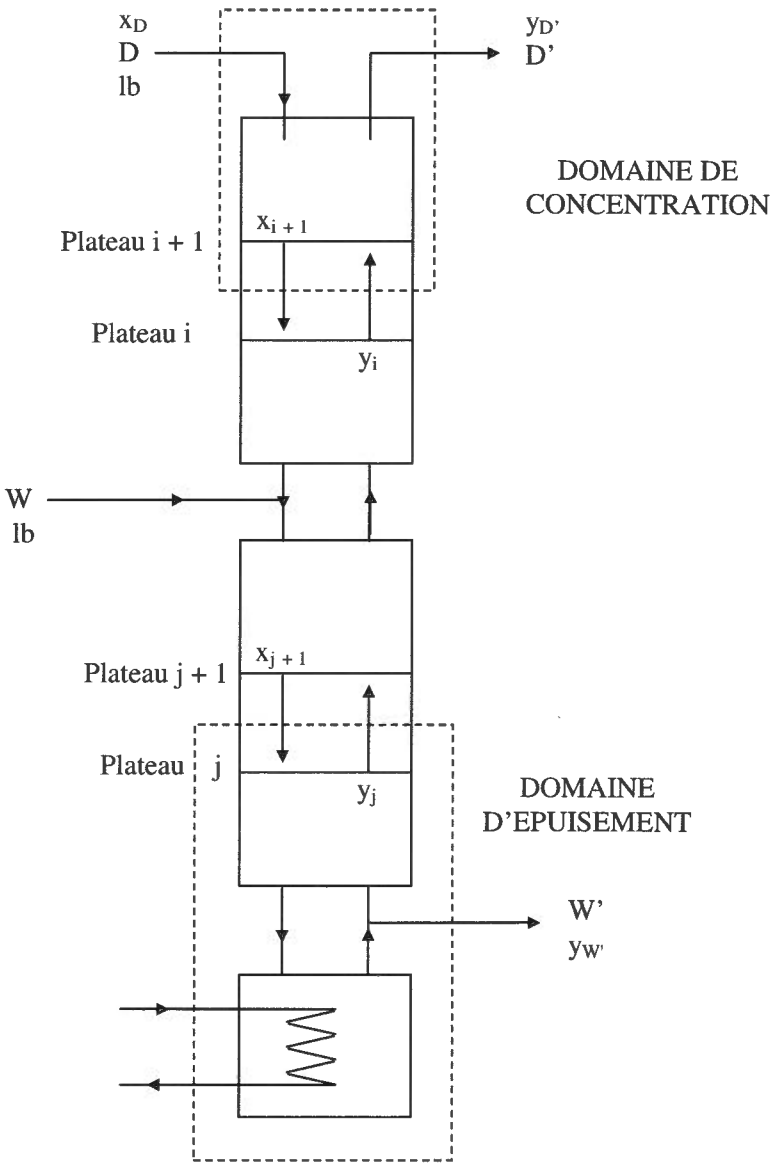


***Figure 4** : Schéma de la colonne basse pression (P = 1 atm)*

(Notation, lb : liquide bouillant).

Distillation de l'air à basse pression (1 atm)

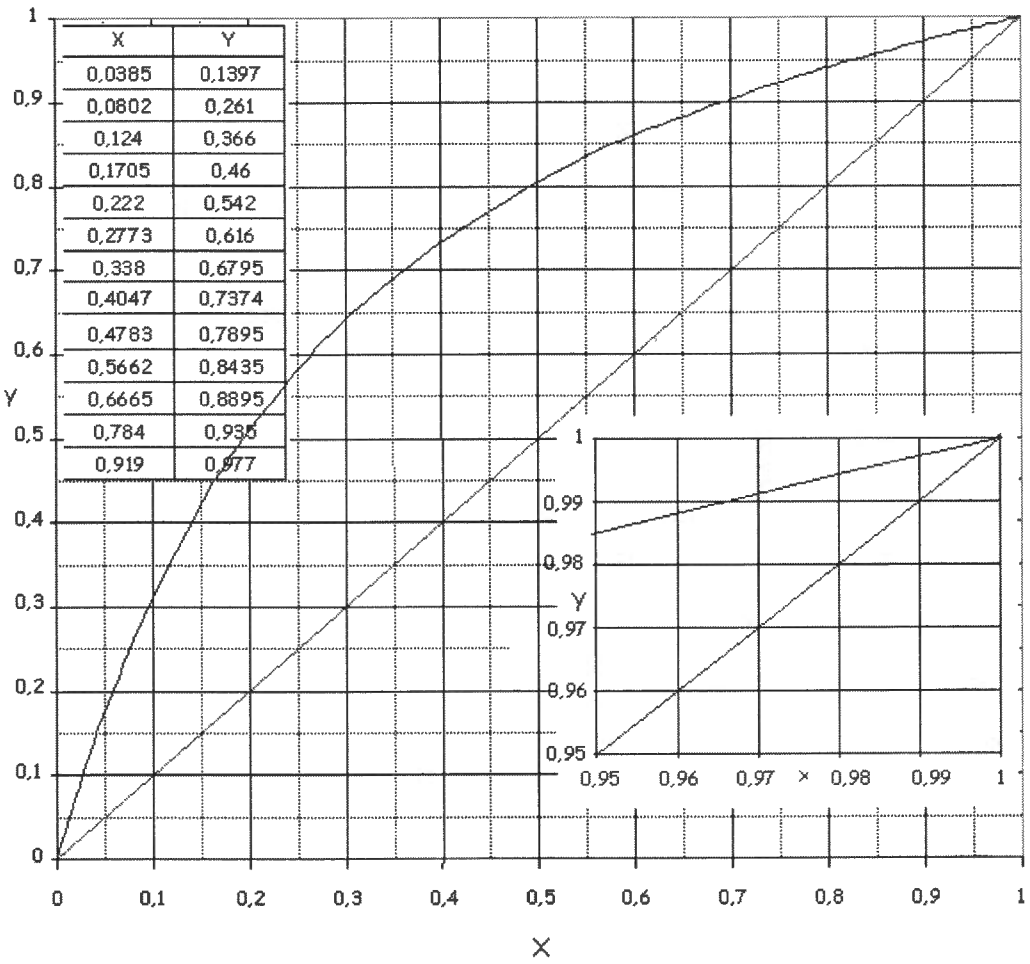


Figure 5 *: Courbe d'équilibre liquide-vapeur du mélange azote-oxygène à P = 101,3 kPa.*

Avec x : titre molaire de l'azote dans la phase liquide

y : titre molaire de l'azote dans la phase vapeur

Distillation de l'air à haute pression (5 atm)

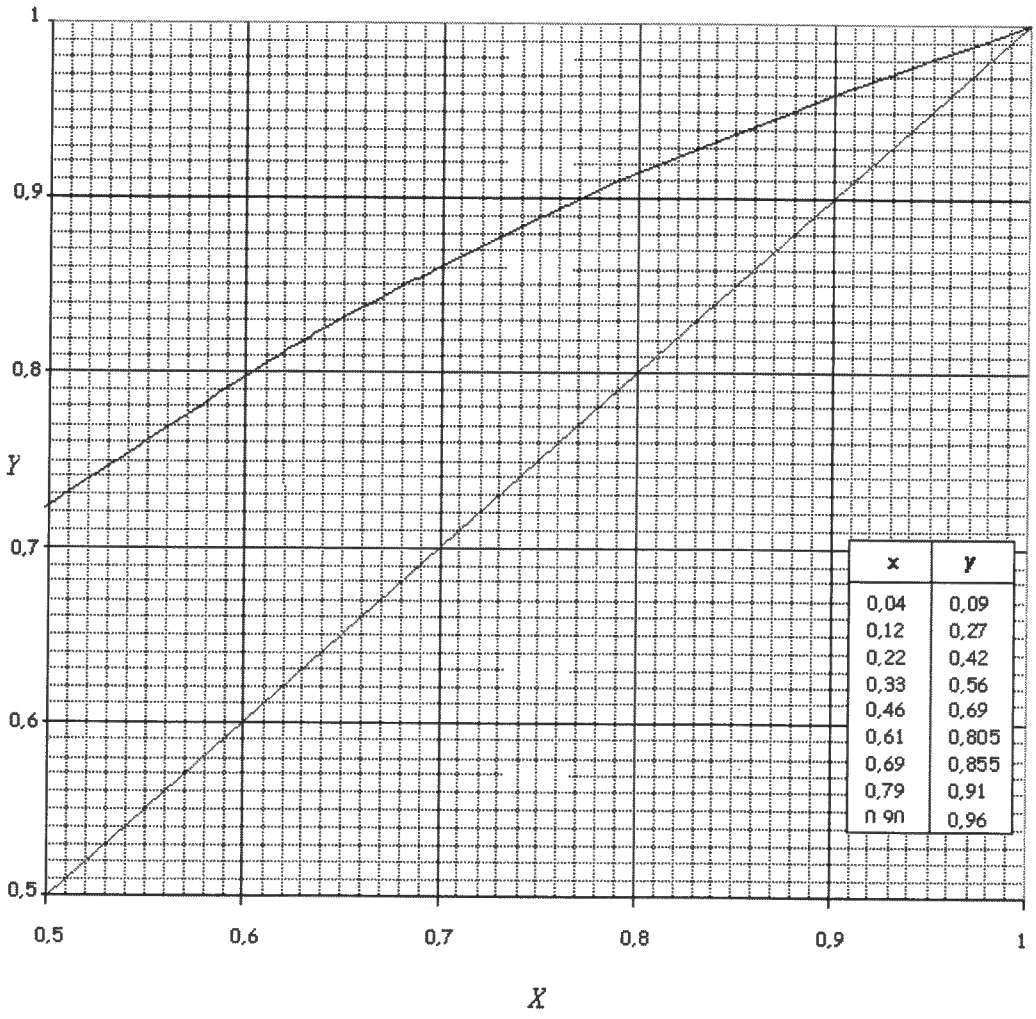


Figure 6 *: Courbe d'équilibre liquide-vapeur du mélange azote-oxygène à P = 506,5 kPa.*

Avec x : titre molaire de l'azote dans la phase liquide

y : titre molaire de l'azote dans la phase vapeur

SOLUTION EXERCICE 2

2.1. Bilan en régime permanent

* $F = D + W$ (colonne haute pression)

$F.g_F = D.x_D + W.x_W = D.x_D + (F - D)\, x_W$

$D = 50$ mol/h $\qquad W = 50$ mol/h

* $F = D' + W'$ (procédé)

$F.g_F + D'.y_{D'} + W'.y_{W'} = D'.y_{D'} + (F - D')\, y_{W'}$

$D' = 78{,}72$ mol/h $\qquad W' = 21{,}28$ mol/h

2.2. Construction de Mc Cabe et Thiele de la colonne basse pression

Equation de la droite de concentration

$$D.x_D + D'.y_i = D.x_{i+1} + D'.y_{D'} \qquad \text{soit} \quad y_i = \frac{D}{D'}\, x_{i+1} - \frac{D}{D'}\, x_D + y_{D'}$$

$$y_i = 0{,}635\, x_{i+1} - 0{,}3675$$

Equation de la droite d'épuisement

$$(D + W)\, x_{j+1} = D'.y_j + W'.y_{W'} \qquad \text{soit} \quad y_j = \frac{F}{D'}\, x_{j+1} - \frac{W'}{D'}.y_{W'}$$

$$\text{soit} \quad y_j = 1{,}270\, x_{j+1} - 0{,}0135$$

Nombre de plateaux (figure 5) : 8 = 7 + bouilleur

Plateau de l'alimentation (figure 5) : entre le 5 et le 6^e

Le titre $x_{W'}$ du liquide dans le bouilleur-condenseur : $x_{W'} \approx 0{,}02$

2.3. Construction de Mc Cabe et Thiele de la colonne haute pression

* Bilan énergétique : débit de vapeur V

$$L_{N_2}.V.\,90\,\% = L_{O_2}.(D + W) \rightarrow V = \frac{L_{O_2}}{L_{N_2}} \times \frac{F}{0{,}9} = 156{,}66 \text{ mol/h}$$

* Puissance fournie à l'oxygène : P

$$P = L_{N_2}.V.0{,}9 = 4{,}83.\frac{156{,}66}{3600}.0{,}9 = 0{,}189 \text{ kW}$$

* Débit L : $V = L + D \rightarrow L = 106{,}66$ mol/h

* Reflux : $R = \frac{L}{D} = 2{,}133$

* Nombre de plateaux (figure 6) : 5

  Position de l'alimentation (figure 6) : entre le plateau n° 2 et n° 3

Distillation de l'air à basse pression (1 atm)

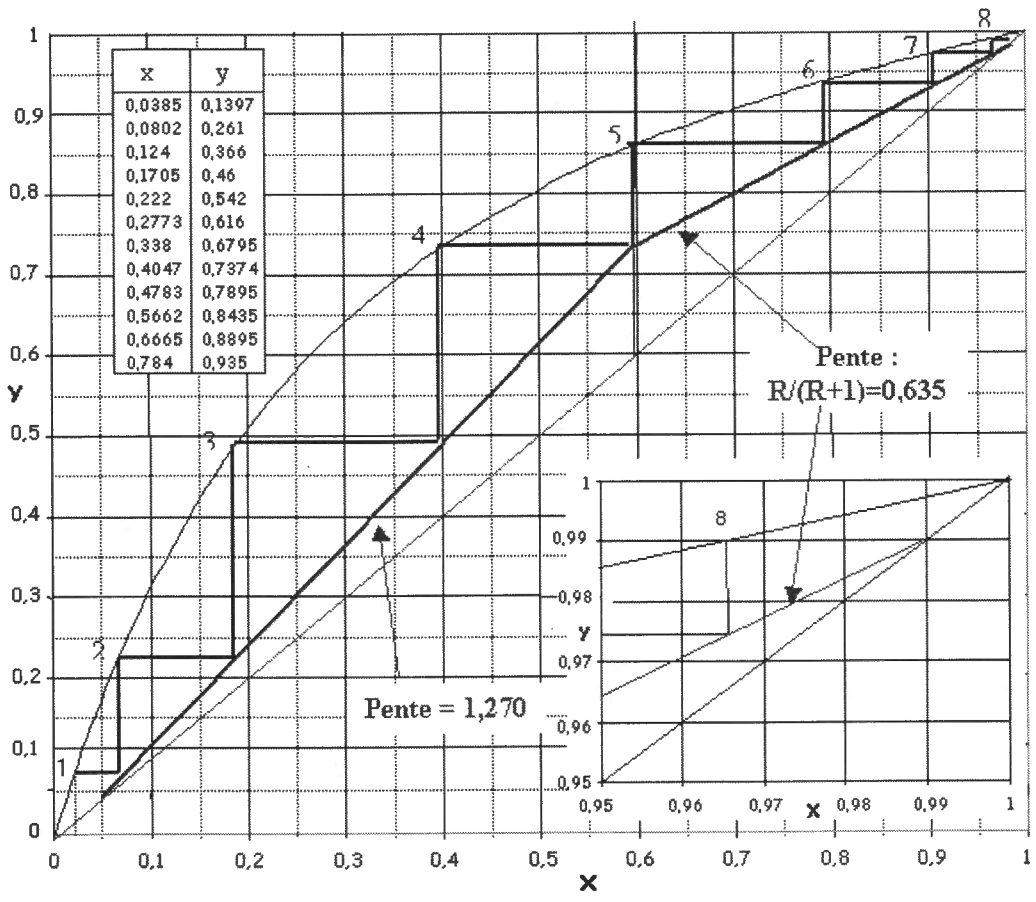


Figure 5 *: Courbe d'équilibre liquide-vapeur du mélange azote-oxygène à P = 101,3 kPa.*

Avec x : titre molaire de l'azote dans la phase liquide

y : titre molaire de l'azote dans la phase vapeur

Distillation de l'air à haute pression (5 atm)

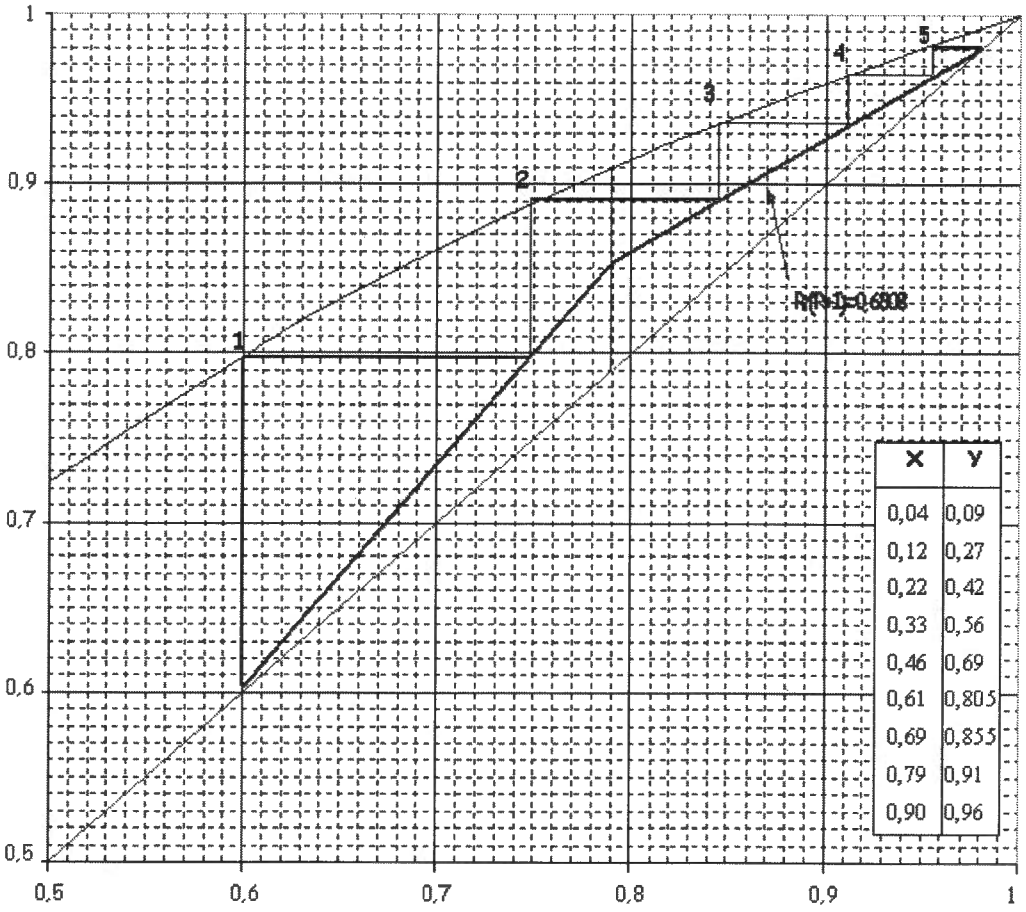


Figure 6 *: Courbe d'équilibre liquide-vapeur du mélange azote-oxygène à P = 506,5 kPa.*

Avec x : titre molaire de l'azote dans la phase liquide

y : titre molaire de l'azote dans la phase vapeur

3 – ETUDE DE LA RENTABILITE ECONOMIQUE D'UNE DISTILLATION CONTINUE – COURS AU CHAPITRE III

On souhaite séparer un mélange équimolaire benzène-toluène avec une colonne de rectification fonctionnant en mode discontinu. Le volume du mélange introduit initialement dans le bouilleur est de 100 kmoles et on se propose de déterminer la solution la plus rentable économiquement pour 2 conditions opératoires.

3.1. Bilan matière sur la colonne

En adaptant les notations suivantes :

D : nombre de moles du distillat

B : nombre de moles dans le bouilleur

x_D : titre molaire instantané en benzène dans le distillat

$\overline{x_D}$: titre molaire moyen en benzène dans le distillat

x_B : titre molaire instantané en benzène dans le bouilleur

indice i : état initial

indice f : état final

3.1.1. Exprimer le bilan matière sur la colonne pour établir la relation permettant d'accéder au titre moyen du distillat $\overline{x_D}$.

3.1.2. Exprimer le bilan différentiel pour établir la relation de Rayleigh.

3.2. Distillation discontinue à reflux constant (x_D variable)

La colonne utilisée est constituée d'un bouilleur et de 4 plateaux réels soit N = 5 étages de partage présentant une efficacité de 100 %. Le taux de reflux est fixé à R = 4 au cours de la séparation.

3.2.1. Déterminer *à l'aide de la figure 1*, les couples x_D et x_B obtenus au cours du temps. *Compléter son tableau A.*

3.2.2. *A l'aide de la figure 2*, déterminer le rapport $\text{Ln}\,\frac{B_i}{B_F} = q_1$ lorsque l'on cesse la distillation pour $x_{B_f} = 0{,}1$.

a – Expliquer votre démarche. *Remplir le tableau B_1.*

b – En déduire les valeurs D_F, B_F et $\overline{x_D}$.

3.2.3. Etude énergétique de la séparation à reflux constant

a – Etablir l'expression générale donnant la chaleur fournie au bouilleur en fonction de ΔH_{vap}, R et D. On négligera l'énergie nécessaire pour élever le mélange à la température de bulle.

b – Avec R constant, et, si ΔH_{vap} est considéré comme constante au cours de l'opération, et à l'aide des données, calculer :
- le nombre de moles vaporisées : V_1. Commenter.
- la chaleur fournie au bouilleur Q_{B_1} en MJ.

c – A partir de la relation de Rayleight il est possible de déterminer le temps « t_1 » nécessaire pour effectuer cette opération à reflux constant que l'on calculera sachant que :

$$t_1 = (R+1)\frac{B_i(e^q - 1)}{V.e^q}$$ avec

R : taux de reflux

B_i : nombre de moles dans le mélange initial

$$q = \text{Ln}\frac{B_i}{B_f}$$

V : débit de vapeur de la colonne fixé à 75 kmol/h

d – Calculer la puissance P_1 à fournir au bouilleur en KW

3.3. Distillation discontinue à reflux variable (x_D constant)

A partir du même mélange initial (équimolaire de 100 kmoles) on se propose de maintenir le titre en distillat constant $x_D = 0,9$ en faisant varier le taux de reflux au cours de la séparation.

Dans ce cas on utilise une colonne comprenant 1 bouilleur et 6 plateaux réels, soit N = 7 plateaux d'échange de rendement 100 %.

3.3.1. Détermination des valeurs extrêmes des reflux R_i et R_f.

a – Comment peut-on fixer le taux de reflux initial R_i.

b – On augmentera le reflux jusqu'à une valeur R_f pour laquelle le titre du bouilleur aura atteint $x_{B_f} = 0,1$.
- Pour ces conditions de fin de distillation ($x_D = 0,9$ et $x_{B_f} = 0,1$) calculer le taux de reflux minimum $Rmin_f$. La valeur de y_{B_F} est obtenue graphiquement.
- Vérifier si pour $R_f = 1,5.Rmin_f$, la colonne utilisée est capable d'atteindre la séparation souhaitée *à l'aide de la figure 3*. Expliquer et conclure.

3.3.2. Détermination du volume de la recette D en fonction de R.

a – Etablir l'expression donnant le nombre de moles D recueilli au distillat en fonction de B_i, x_{B_i}, x_B et x_D.

b – *A l'aide des figures 3 et 4*, déterminer x_B pour les différents taux de reflux. *Compléter les tableaux C_1 et C_2.*

3.3.3. Etude énergétique de la séparation à reflux variable

a – Donner l'expression de la chaleur fournie au bouilleur Q_B lorsque R et D varient.

b – *A l'aide de la figure 5*, estimer le nombre de moles vaporisées : V_2. *Remplir le tableau D* et expliquer votre démarche. Conclure sur la valeur obtenue compte tenu du nombre de moles de benzène au départ dans le bouilleur.

c – Calculer la chaleur fournie au bouilleur Q_{B_2} avec ΔH_{vap} considérée constante au cours de l'opération.

d – Calcul de la valeur moyenne $\overline{Q_{B_2}}$

- *A l'aide de la figure 2* estimer $q_2 = \text{Ln} \dfrac{B_i}{B_f}$. *Remplir le tableau B_2* et déduire les valeurs B_f et D_f.

- Donner l'expression conduisant à $\overline{Q_{B_2}}$ pour $R = \overline{R}$.

- Expliquer comment vous évaluer le reflux moyen $\overline{R}$ *à l'aide de la figure 5* et calculer $\overline{Q_{B_2}}$.

e – A partir de la relation de Rayleigh il est possible de déterminer le temps « t_2 » nécessaire pour effectuer cette opération à reflux variable :

$$t_2 = \frac{B_i(x_D - x_{B_i})}{V} \int_{xB_f}^{xB_i} \left[\frac{1}{(1 - L/V)(x_D - x_B)^2} \right] dx_B$$

V : débit de vapeur dans la colonne fixé à 75 kmol/h

L : débit de liquide dans la vapeur

A l'aide de la figure 6 calculer le temps t_2. Remplir le tableau E.

f – Calculer la puissance P_2 à fournir au bouilleur en KW.

3.4. Pour les 2 conditions retenues, *remplir le tableau F.*

Comparer les valeurs et *donner vos conclusions sous le tableau F.*

Données : ΔH_{vap} du benzène pur : 30770 KJ/Kmol

ΔH_{vap} du toluène pur : 31198 KJ/Kmol

***Tableau F** : Distillation discontinue du mélange benzène-toluène à P = 101,3 kPa. Comparaison des 2 modes opératoires.*

Paramètres	Distillation à R constant	Distillation à R variable
Nombres d'étages N	5	7
B_i (kmoles)	100	100
x_{Bi}	0,5	0,5
D_F (kmoles)		
x_{Df}	$\overline{x}_D$ =	$x_D = 0,9$
B_F		
x_{Bf}		
Reflux	R = 4	$\overline{R}$ =
Nombre de moles vaporisées	V_1 =	V_2 =
Q_B [MJ]	Q_{B1} =	Q_{B2} =
t (h)	t_1 =	t_2 =
P [KW]	P_1 =	P_2 =

Commentaires – conclusions

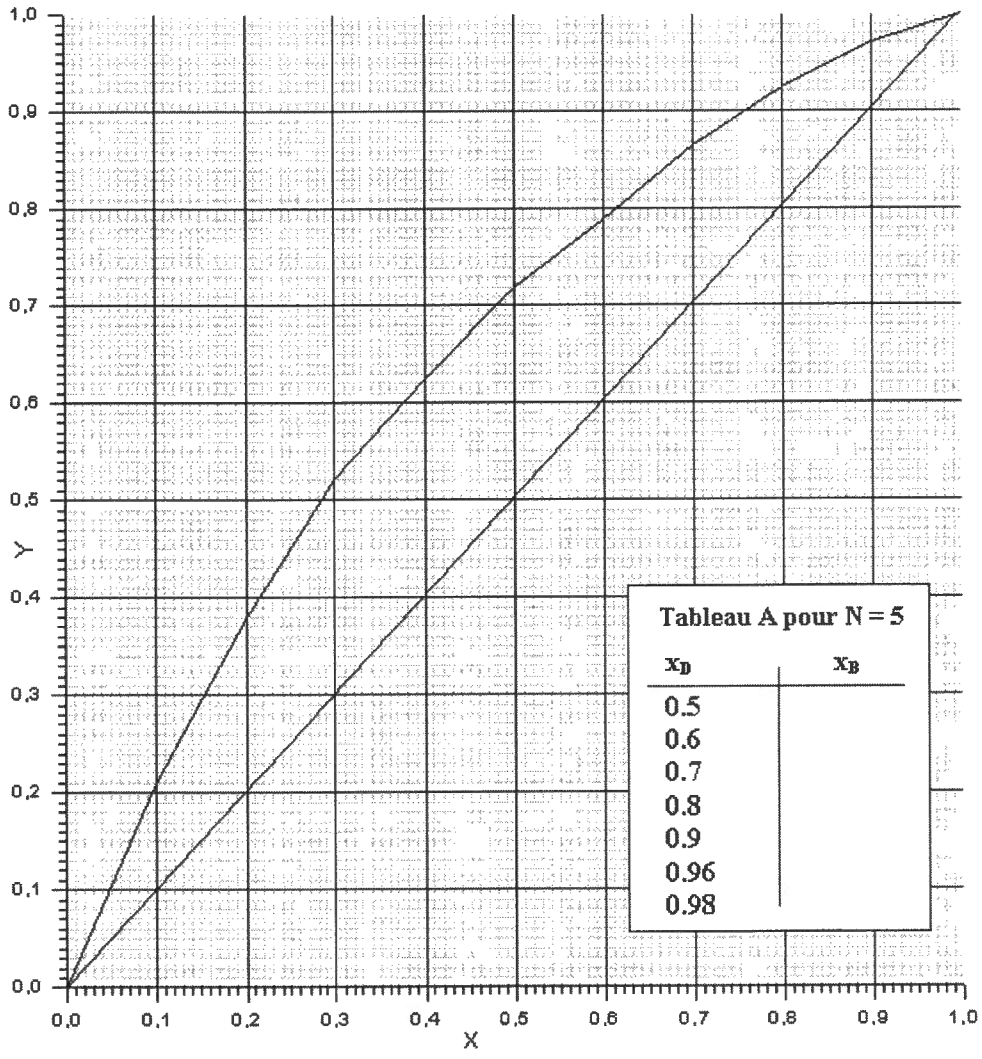


Figure 1 : *Distillation discontinue à reflux constant : R = 4*

Courbe d'équilibre liquide-vapeur du mélange benzène-toluène

x : titre molaire de l'azote dans la phase liquide

y : titre molaire de l'azote dans la phase vapeur

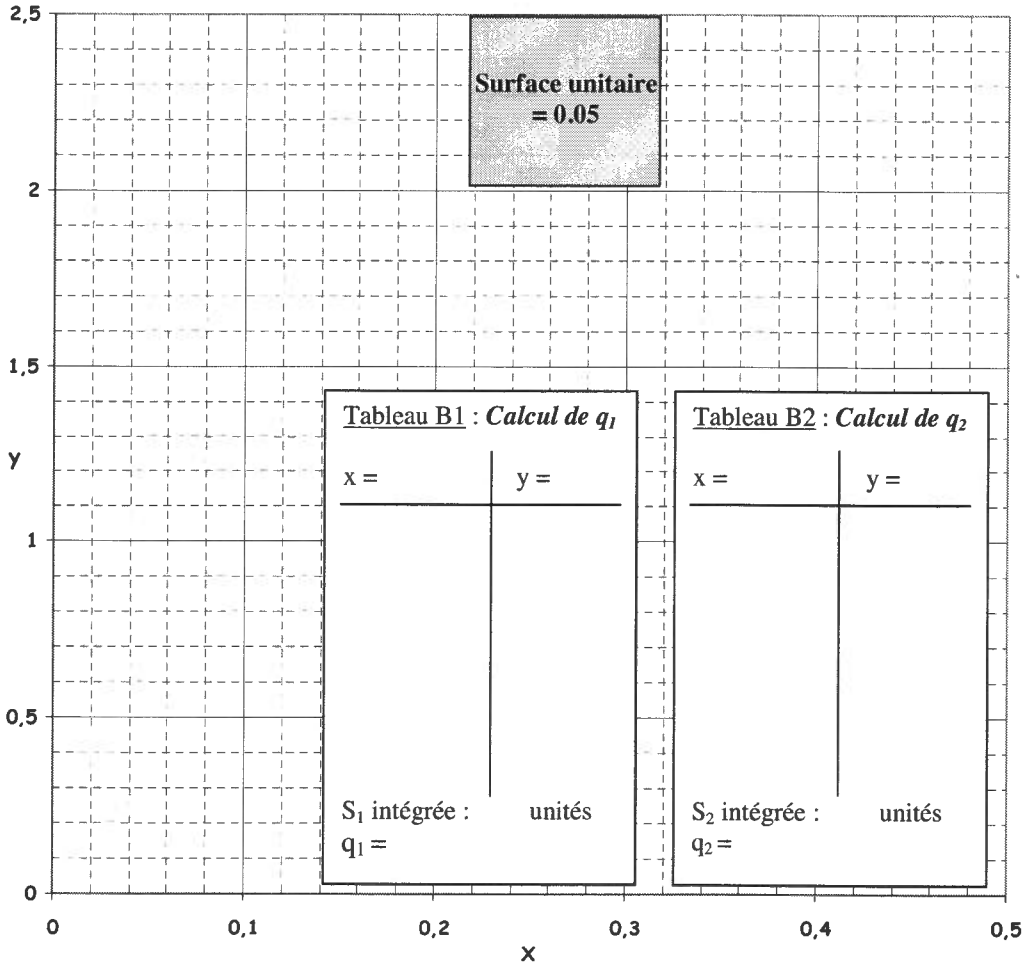


Figure 2 : *Distillation discontinue du mélange Benzène-Toluène à P = 101.3 kPa*

Détermination graphique de Ln (B_i/B_f) = q

I - Reflux constant : R = 4 : q_1 =

II - Reflux variable (x_D=0.9) : q_2 =

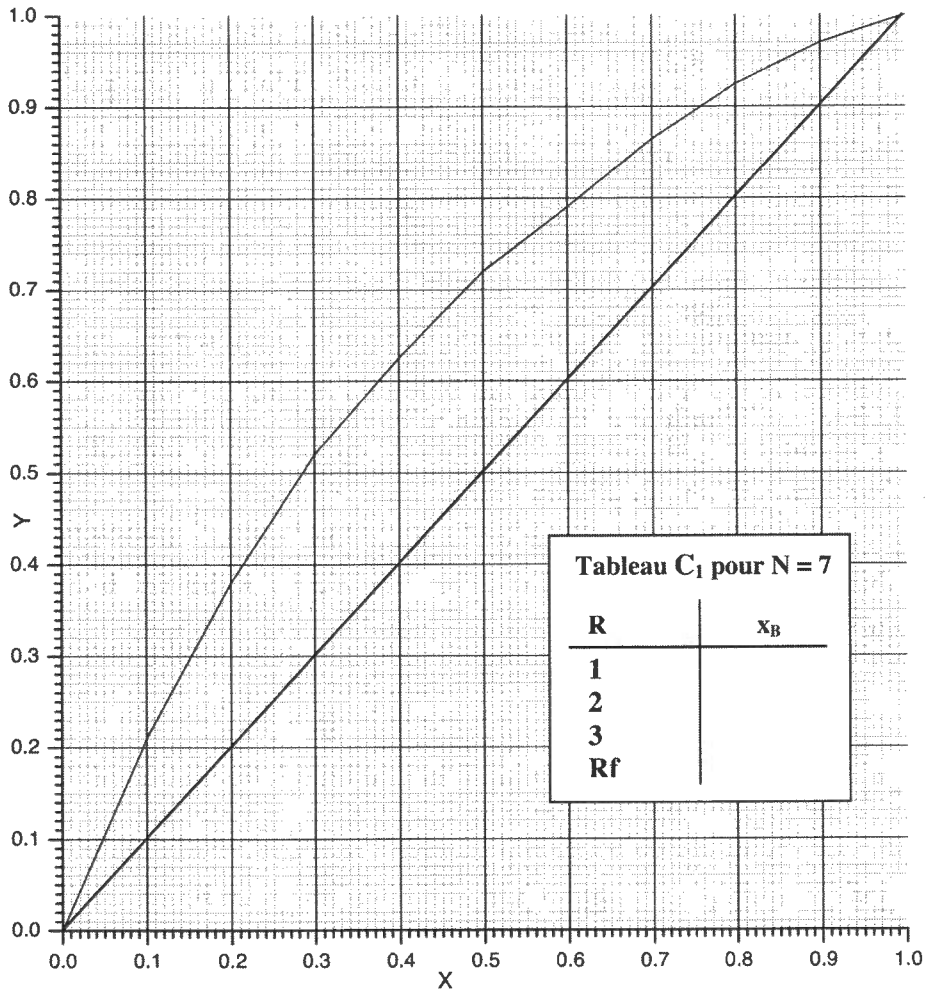


Figure 3 *: Distillation discontinue à reflux variable (x_D= 0,9)*

Courbe d'équilibre Liquide-Vapeur du mélange Benzène-Toluène à P =101.3 kPa

x : titre molaire du benzène dans la phase liquide

y : titre molaire du benzène dans la phase vapeur

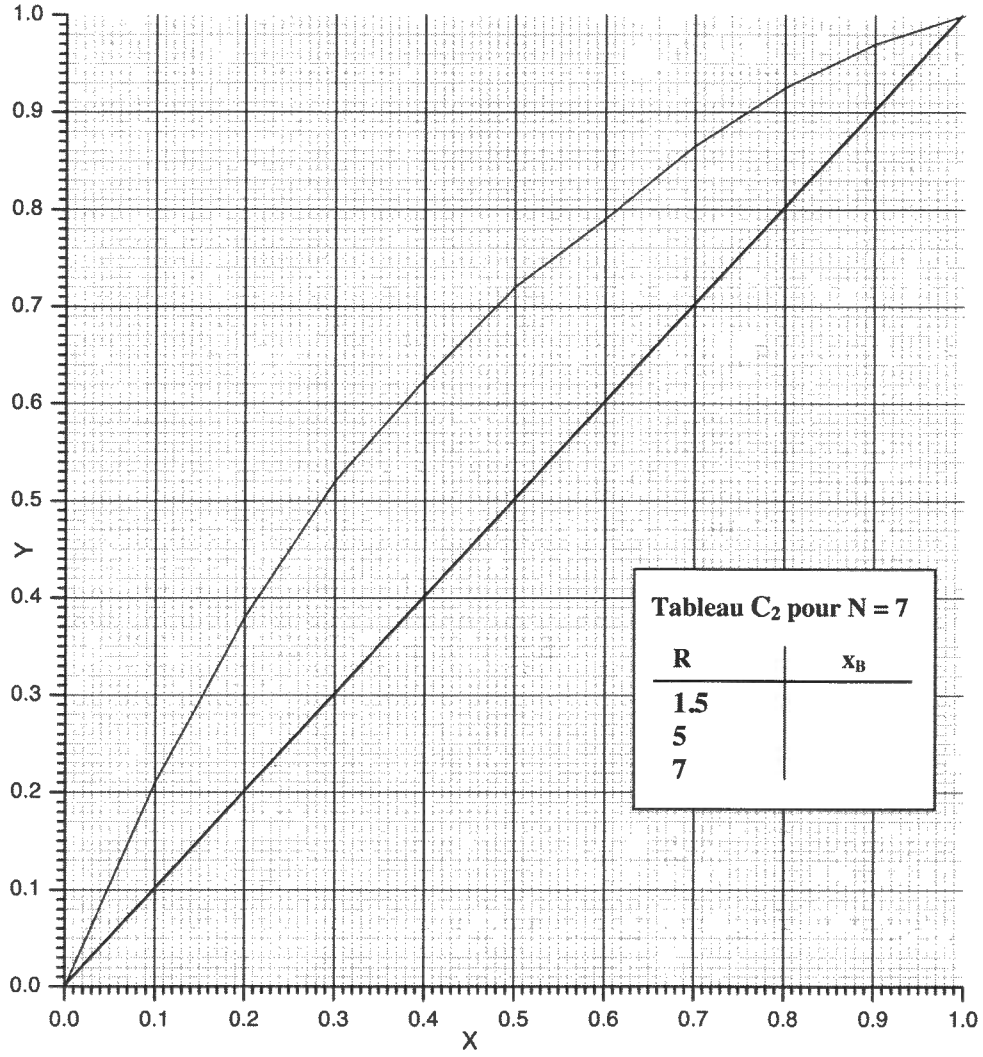


Figure 4 *: Distillation discontinue à reflux variable (x_D= 0,9)*

Courbe d'équilibre Liquide-Vapeur du mélange Benzène-Toluène à P = 101.3 kPa

x : titre molaire du benzène dans la phase liquide
y : titre molaire du benzène dans la phase vapeur

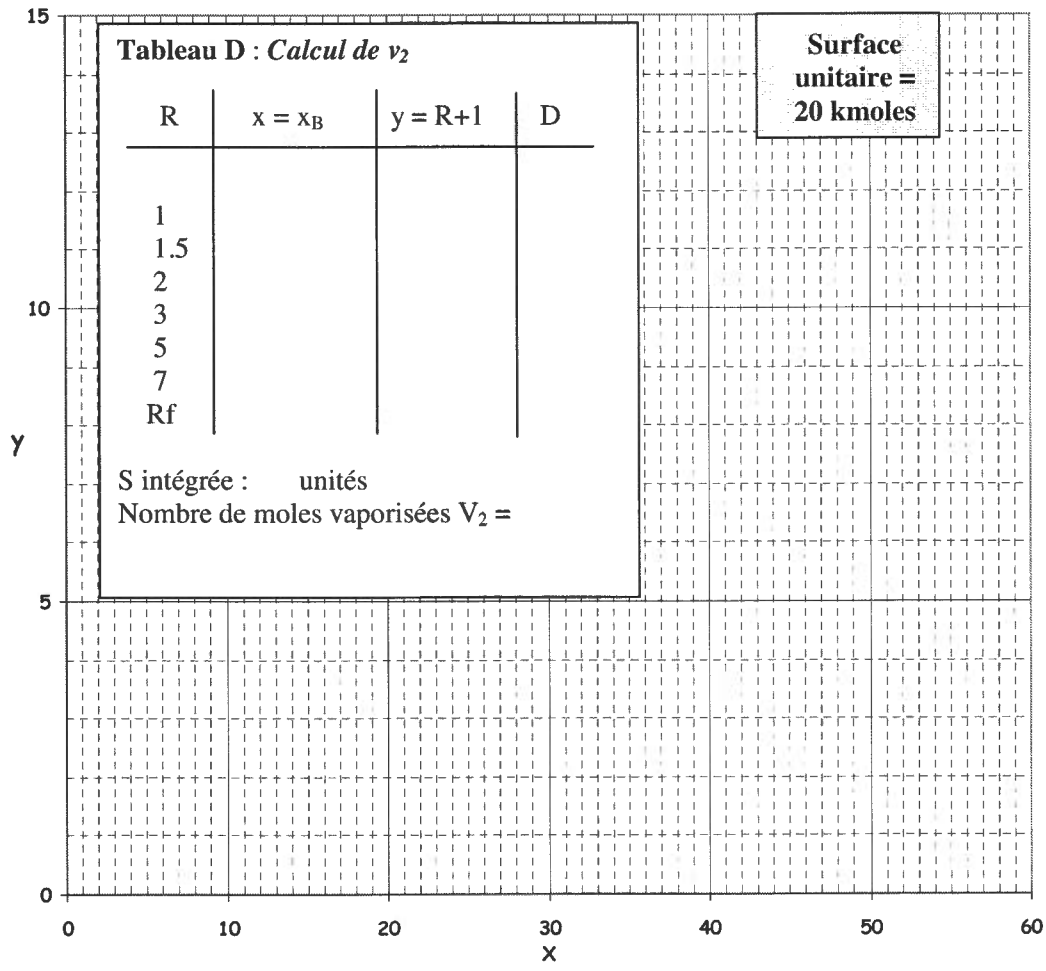


Figure 5 : *Distillation discontinue du mélange Benzène-Toluène à P = 101.3 kPa à reflux variable*

Détermination du nombre de moles vaporisées v par intégration graphique

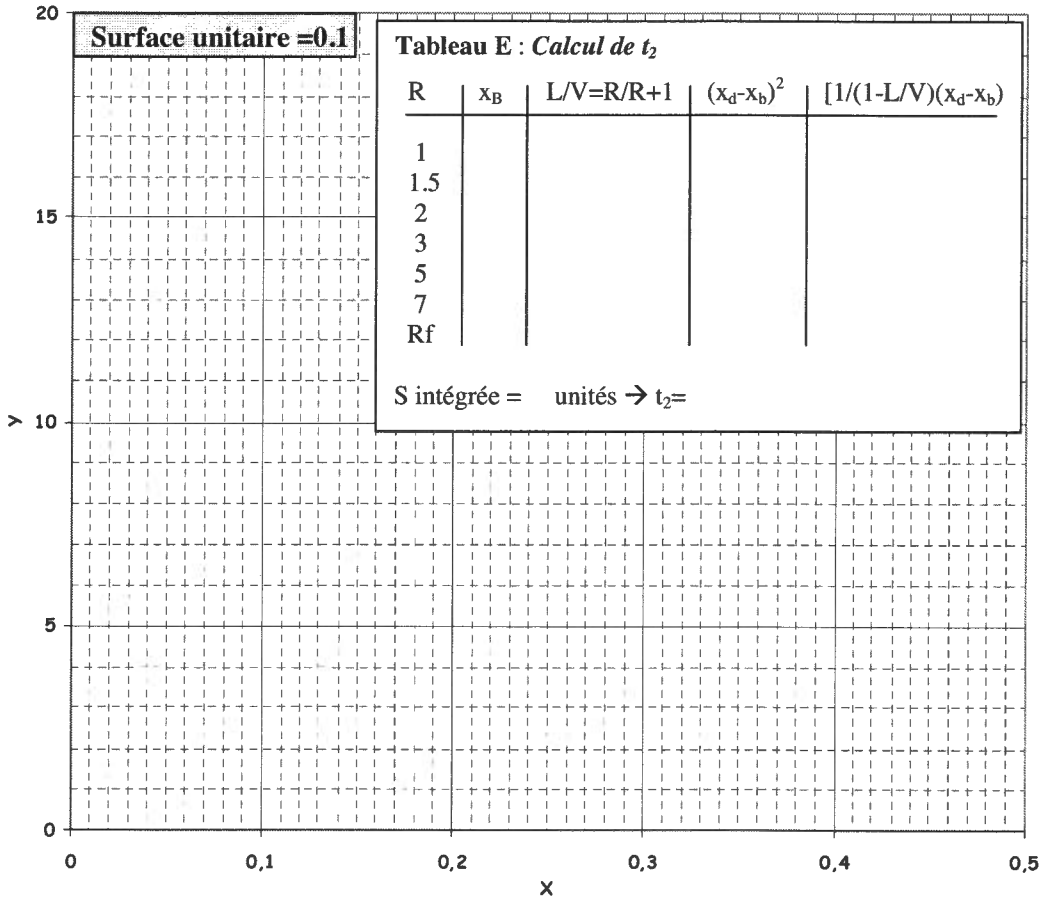


***Figure 6** : Distillation discontinue à reflux variable (x_D = 0,9) du mélange Benzène-Toluène à P = 101.3 kPa*

Détermination graphique du temps de distillation pour V = 75 kmol/h

SOLUTION EXERCICE 3

3.1. Bilan matière sur la colonne

* $D_F = B_i - B_F \rightarrow D_F.\bar{x}_D = B_i.x_{B_i} - B_F.x_{B_F}$

$$\bar{x}_D = \frac{B_i.x_{B_i} - B_F.x_{B_F}}{D_F}$$

* Nombre de moles dans le bouilleur à t + td : $B - dB$ + Nombre de moles recueillies au distillat entre t et t + dt : $+ dB$ = Nombre de moles dans le bouilleur à t : $= B$

Bilan sur le constituant le plus volatil en négligeant la différentielle de 2ème ordre : $dB.dx_B$

$$(B - dB)(x_B - dx_B) + dB.x_D = B.x_B$$

$B.dx_B = (x_D - x_B)\,dB \rightarrow$ relation de Rayleigh $\quad Ln\left(\frac{B_i}{B_F}\right) = \int_f^i \frac{dx_B}{x_D - x_B}$

3.2. Distillation continue à reflux constant (x_D variable)

* Voir la figure 1 et le tableau A

Pour éviter de surcharger la figure, 3 conditions ont été retenues : $x_D = 0,5$ / $x_D = 0,7$ et $x_D = 0,98$. Sur le tableau A d'autres valeurs ont été reportées.

* Voir la figure 2 et le tableau B_I

On trace $1/x_D - x_B = f(x_B)$ à partir des valeurs obtenues sur le tableau A. L'intégration est menée entre $x_i = 0,5$ et $x_F = 0,1$

$$Ln\frac{B_i}{B_F} = 0,7 \Rightarrow \frac{B_i}{B_F} = 2,01$$

Comme $D_F = B_i - B_F = \left(B_i - \frac{B_i}{2,01}\right) = 50,25$ kmol $\Rightarrow B_F = 49,75$ kmol

A l'aide du bilan de la 1ère question : $\bar{x}_D = 0,896$

* $dQ_B = \Delta H_{vap} \times dV$

$V = L + D$, $R = \frac{L}{D}$ $\Rightarrow V = (R + 1) D$

$$Q_B = \int \Delta H_{vap} (R + 1) dD$$

Si $R = cte$ et $\Delta H_{vap} = cte \Rightarrow Q_B = \Delta H_{vap} (R + 1) \int_i^F dD$

Si $D_i = V$ $\quad Q_B = \Delta H_{vap} (R + 1) D_F$

$V_1 = (R + 1) D_F = 249$ kmol

En admettant que la vapeur soit uniquement constituée de benzène au niveau du bouilleur tout au long de l'opération, chaque mole est donc vaporisée 5 fois, puisque l'on récupère seulement 50,25 kmol au distillat.

La chaleur fournie au bouilleur dépend de l'enthalpie du mélange équimolaire. On admet $\overline{\Delta H_V} = \frac{\Delta H_1 + \Delta H_2}{2}$, soit $\Delta H_V = 30984$ kJ/kmol.

Puisque $V_1 = 249$ kmol $\Rightarrow Q_{B_1} = \Delta H_V . V_1 = 7715$ MJ

L'expression de t_1 proposée dans les ouvrages spécialisés conduit à $t_1 = 12100$ s = 3 h 20.

La puissance P_1 à fournir au bouilleur est donc

$$P_1 = \frac{Q_{B_1}}{t_1} = 637 \text{ kW}$$

3.3. Distillation discontinue à reflux variable (x_D = constant)

* R_i ne doit pas être inférieur à une valeur estimée par la pente de la droite opératoire pour $R = R_{min}$

$$R_{min} = \frac{x_D - y_B}{y_B - x_B} = R_i$$

Pente pour R_{min} : $\frac{R_{min}}{R_{min} + 1} = \frac{x_D - y_D}{x_D - x_B} = 0{,}45$

Intersection de la droite opératoire avec la courbe d'équilibre avec

$x_B = 0{,}5$ et $y_B = 0{,}72 \Rightarrow R_i = 0{,}8$

$R_F = 1{,}5\ R_{min}$ avec $x_D = 0{,}9$ et $x_B = 0{,}1$

pour $x_B = 0{,}1 \rightarrow y_B = 0{,}2$

$R_{min_F} = 7 \Rightarrow R_F = 10{,}5$

$$\text{Si } R_F = 10{,}5 \rightarrow \frac{R_F}{R_F+1} = 0{,}913 \quad \text{avec } (x_D, x_D) = (0{,}9/0{,}9) \quad \xrightarrow[\text{Figure 3}]{\text{pour N = 7}} \quad x_B = 0{,}095 < 0{,}1$$

la colonne permet donc d'atteindre la valeur $x_D = 0{,}1$

Le volume de la recette D est calculée à l'aide de $D = B_i \left(\frac{x_{B_i} - x_B}{x_D - x_B} \right)$ qui dépend du titre x_B.

Les valeurs de x_B qui sont liées au taux de reflux sont reportées sur les tableaux C_1 et C_2 des figures 3 et 4.

* Chaleur fournie au bouilleur

$$dQ_B = \Delta H_{vap}.dV \quad V = (R+1)\,D \quad \xrightarrow{\Delta H_{vap} = cte} \quad Q_B = \Delta H_{vap} \int_{D=D_{min}}^{D=D_{max}} (R+1)\,dD$$

La figure 5 après intégration entre $D_{min} = 0$ kmol et $D_{max} = 50{,}31$ kmol conduit à $V_2 = 155$ kmol. Chaque mole de benzène est vaporisée 3 fois.

La chaleur fournie au bouilleur est obtenue par

$$Q_{B_2} = \overline{\Delta H}_{vap} . V_2 = 4802 \text{ MJ}$$

La figure 2 après intégration graphique conduit à $\text{Ln} \frac{B_i}{B_F} = 0{,}685$

soit $B_F = 50{,}25$ kmol et $D_F = 49{,}75$ kmol

La figure 5 pour $S_1 = S_2$ donne $\overline{R} + 1 = 3{,}3$ puisque $D_F = 49{,}60$ kmol $\Rightarrow \overline{Q}_{B_2} = \overline{\Delta H}_{vap} (\overline{R} + 1) D_F = 5070{,}4$ MJ

La surface intégrée sur la figure 6 entre $x_B = 0{,}1$ et $x_B = 0{,}5$ conduit à 4 unités. Pour $V = 75$ kmol/h, $x_D = 0{,}9$, $B_i = 100$ kmol, $x_{B_i} = 0{,}5$ on obtient :

$$t_2 = 7680 \text{ s} = 2 \text{ h } 08$$

La puissance P_2 à fournir au bouilleur est alors

$$P_2 = \frac{Q_2}{t_2} = 625 \text{ kW}$$

3.4. Comparaison des 2 modes opératoires (tableau F)

Paramètres	Distillation à R constant	Distillation à R variable
Nombres d'étages N	5	7
B_i (kmoles)	100	100
x_{Bi}	0,5	0,5
D_F (kmoles)	50,25	49,75
x_{Df}	$\overline{x}_D = 0,896$	$x_D = 0,9$
B_F (kmoles)	49,75	50,25
x_{Bf}	0,1	0,095
Reflux	R = 4	$\overline{R} = 2,3$
Nombre de moles vaporisées	$V_1 = 249$	$V_2 = 155$
Q_B [MJ]	$Q_{B_1} = 7715$	$Q_{B_2} = 4802$
t (h)	t_1 = 3h20	t_2 = 2h08
P [KW]	$P_1 = 637$	$P_2 = 625$

Commentaires – conclusions

Les conditions retenues permettent dans chaque cas d'obtenir des titres et des volumes des constituants séparés très proches.

En revanche le fonctionnement à reflux variable conduit à une consommation énergétique plus faible $Q_{B_2} \approx 0,6.Q_{B_1}$, un temps de traitement diminué $t_2 \approx 2/3\ t_1$. La puissance installée est identique ($P_1 = 637$ et $P_2 = 625$KW).

Le fonctionnement à reflux variable conduit en fait à limiter le nombre de moles vaporisées 155 kmoles au lieu de 249 kmoles mais nécessite d'utiliser une colonne plus performante : 7 plateaux au lieu de 5 plateaux.

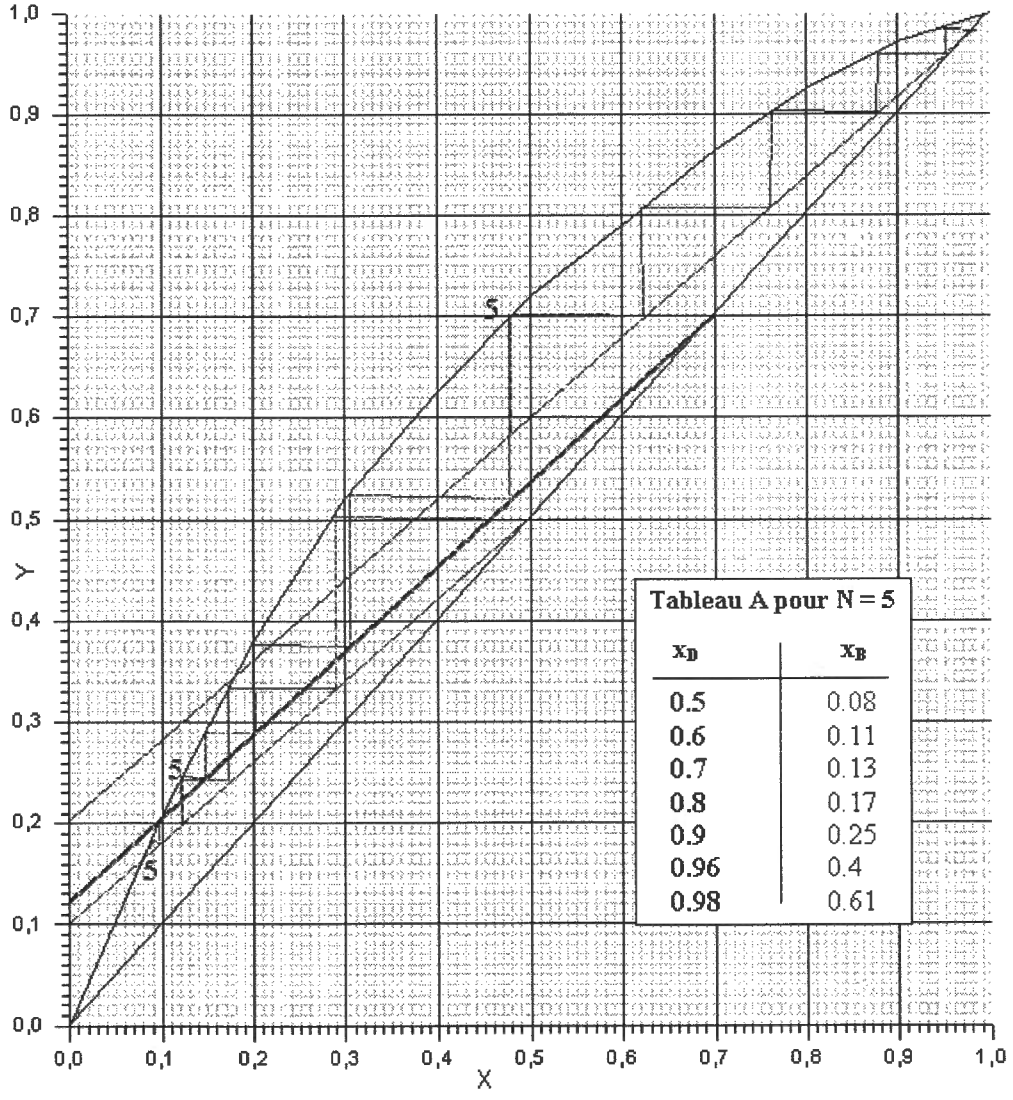


Figure 1 *: Distillation discontinue à reflux constant : R = 4*

Courbe d'équilibre Liquide-Vapeur du mélange Benzène-Toluène

x : titre molaire du benzène dans la phase liquide

y : titre molaire du benzène dans la phase vapeur

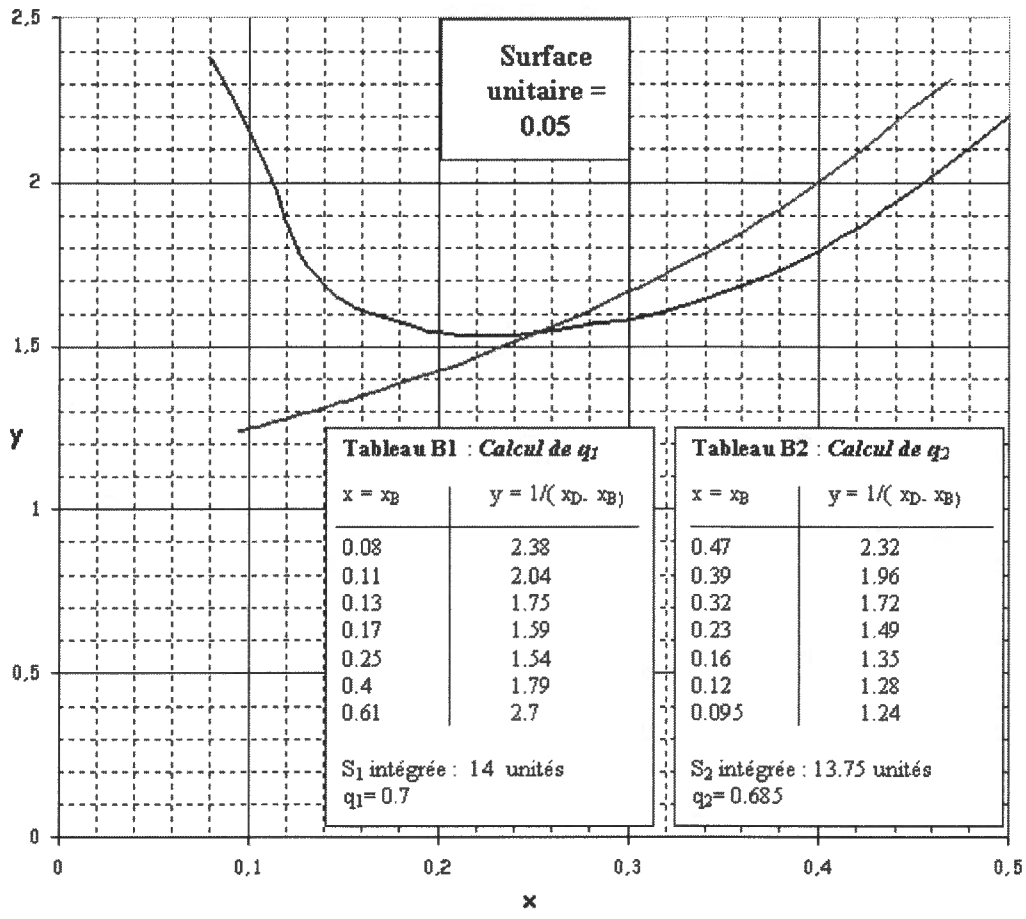


***Figure 2** : Distillation discontinue du mélange Benzène-Toluène à P = 101.3 kPa*

Détermination graphique de Ln (B_i/B_f) = q

I. Reflux constant : R = 4 : $q_1 = 0.7$

II. Reflux variable ($x_D = 0.9$) : $q_2 = 0.685$

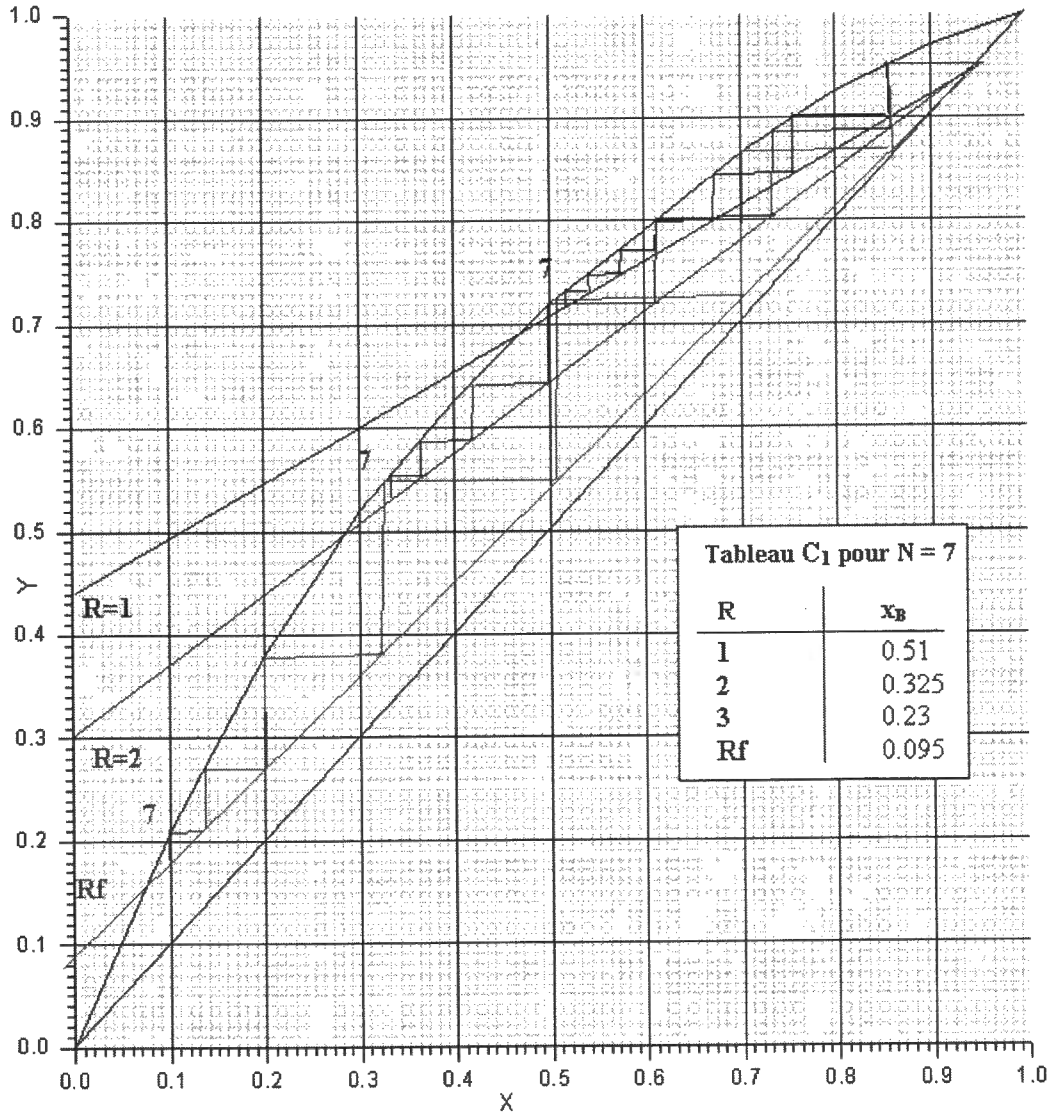


***Figure 3** : Distillation discontinue à reflux variable ($x_D = 0.9$)*

Courbe d'équilibre Liquide-Vapeur du mélange Benzène-Toluène à P = 101.3 kPa

x : titre molaire du benzène dans la phase liquide
y : titre molaire du benzène dans la phase vapeur

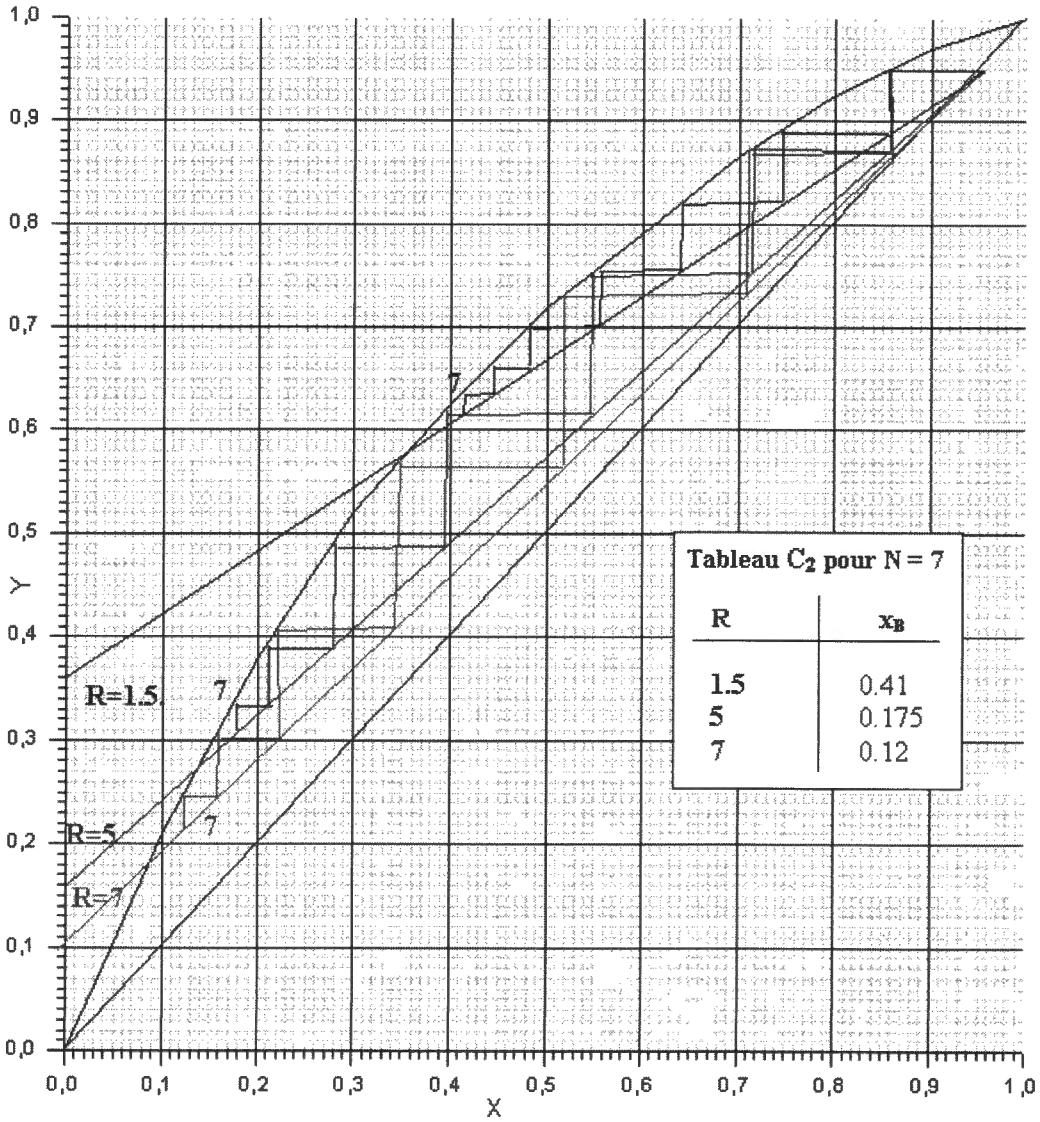


Figure 4 *: Distillation discontinue à reflux variable ($x_D = 0.9$)*

Courbe d'équilibre Liquide-Vapeur du mélange Benzène-Toluène à P = 101.3 kPa

x : titre molaire du benzène dans la phase liquide
y : titre molaire du benzène dans la phase vapeur

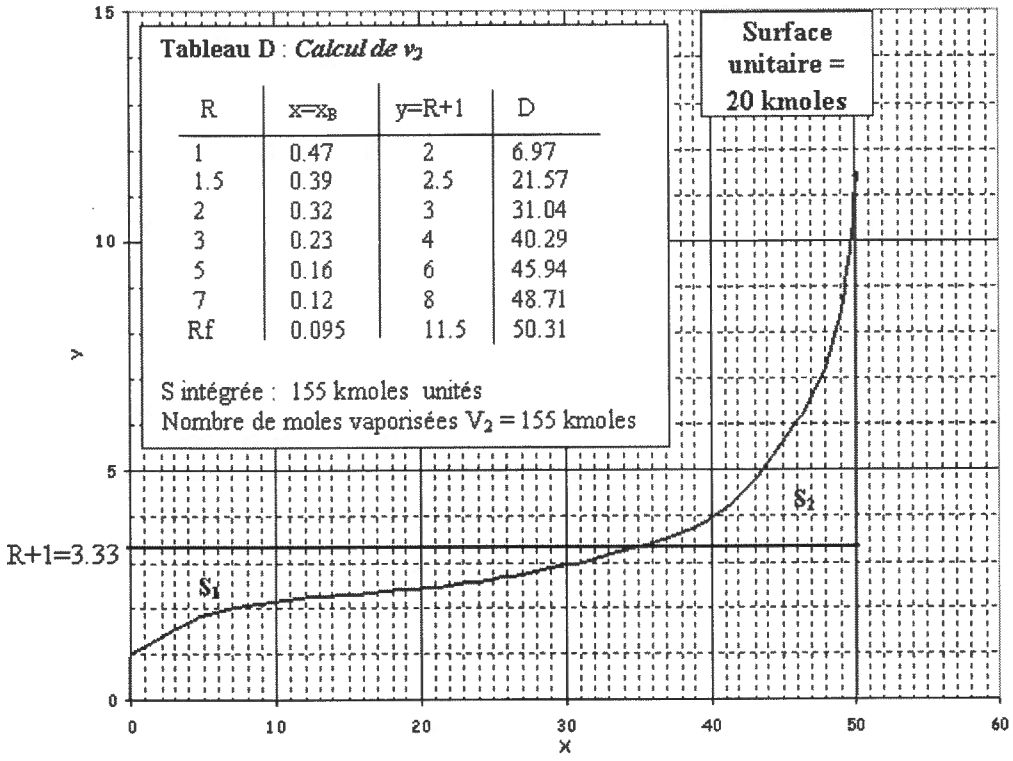


Figure 5 : *Distillation discontinue du mélange Benzène-Toluène à P = 101.3 kPa à reflux variable*

Détermination du nombre de moles vaporisées v par intégration graphique

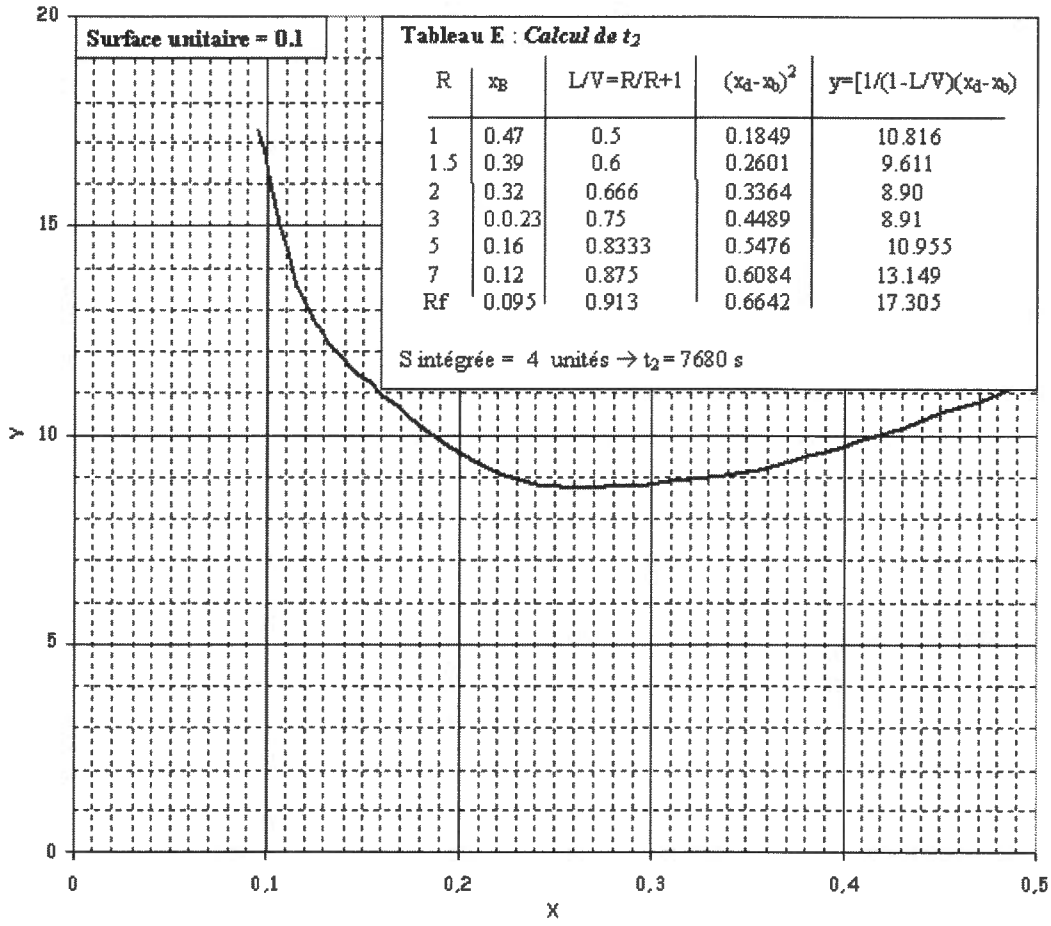


Figure 6 *: Distillation discontinue à reflux variable (x_D = 0.9) du mélange Benzène-Toluène à P = 101.3 kPa*

Détermination graphique du temps de distillation pour V=75 kmol/h

4 – CALCUL DE LA HAUTEUR D'UNE COLONNE D'ABSORPTION A GARNISSAGE – COURS AU CHAPITRE IV ET V

On désire traiter 1000 Nm^3/h* d'un gaz de raffinerie à y_o = 3 % en moles de H_2S. Ce gaz peut être considéré comme un mélange de H_2S et d'un hydrocarbure de masse moléculaire 51. La teneur en H_2S de ce mélange doit être ramenée à y_s = 0,03 %. On dispose pour cela d'une colonne à garnissage et d'un solvant : une solution aqueuse de monoéthanolamine à 15,3 % en poids. L'opération de séparation à lieu à 40°C sous 10^5Pa. On souhaite déterminer la hauteur de garnissage nécessaire pour effectuer cette absorption. Le garnissage utilisé est constitué d'anneaux de Raschig de 51 mm de diamètre en céramique empilés en vrac.

Données physiques à 40°C et 10^5Pa

Concentration du soluté H_2S à l'équilibre thermodynamique dans la phase gazeuse d'hydrocarbure (y en % mol) et la phase liquide aqueuse de monoéthanolamine à 15,3 % (x en % mol)

x en % mol de H_2S	y en % mol de H_2S
0,643	0,132
1,06	0,395
1,35	0,658
1,855	1,315
2,85	3,95
3,34	6,58

Masse volumique du liquide	ρ_l : 0,996 g/cm^3
Masse volumique du gaz	$\rho_g = 1{,}97.10^{-3}$g/cm^3
Viscosité du liquide	μ_l : 1,02 c Po (centipoise)
Coefficient de diffusion de H_2S dans le liquide	$D_l = 2.10^{-5}$cm^2/S
Coefficient de diffusion de H_2S dans le gaz	D_g = 0,09 cm^2/S

4.1. Détermination des conditions d'écoulement des fluides

4.1.1. Bilan molaire de la colonne en régime permanent

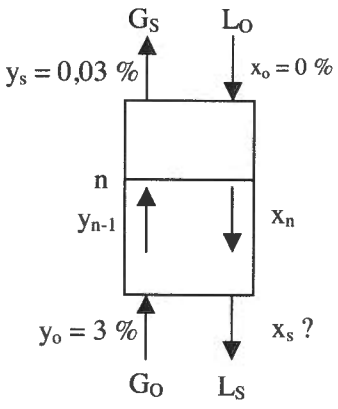
a – Que peut-on dire sur la valeur des débits molaires L_O et L_S d'une part G_O et G_S et d'autre part

b – Exprimer le bilan molaire de la colonne et établir l'équation de la droite opératoire $y_{n-1} = f(x_n)$.

*Nm^3/h : normaux m^3/h : c'est le débit volumique du gaz dans les conditions standard 10^5Pa et 0°C = 273 K.

c – Déterminer graphiquement (figure 1) la valeur du taux de solvant molaire minimum : $\left(\frac{L}{G}\right)_{min}$

d – En adoptant un taux de solvant supérieur de 15 % au taux de solvant minimum, en déduire le rapport des débits molaires $(L/G)_{mol}$ et le titre de la phase aqueuse x_s après passage dans la colonne.



4.1.2. Calcul des débits

Après la correction de température pour le débit gazeux, et, la prise en compte des compositions chimiques du gaz et du liquide on obtient les valeurs des débits suivants :

$$G = 2259 \text{ kg/h} = 44742 \text{ mol/h} \qquad L = 1198 \text{ kg/h}$$

En déduire le débit molaire de la phase liquide.

4.1.3. Calcul de la vitesse maximale du gaz U_M dans la colonne vide (figure 2)

La vitesse U_M est accessible à l'aide de l'abaque de Sherwood, Shipley et Holloway modifié par Eckert. Il permet de prévoir pour une valeur fixée de $x = \left(\frac{L}{G}\right)_{mas}\sqrt{\frac{\rho_g}{\rho_l}}$, la valeur de y qui dépend des propriétés physiques du fluide et des caractéristiques du garnissage :

$$y = \frac{U_M^2 . a . \psi}{g \varepsilon^3}\left(\frac{\rho_g}{\rho_l}\right)\mu_l^{0,2}$$

a – Calculer la valeur de $x = \left(\frac{L}{G}\right)_{mas}\sqrt{\frac{\rho_g}{\rho_l}}$

b – A l'aide de l'abaque, déterminer la valeur de y à la limite de l'engorgement et lorsque le garnissage est en vrac.

c – En déduire la vitesse maximale du gaz U_M dans la colonne vide.

Données : Pour les calculs vous utiliserez les grandeurs ci-dessous avec les dimensions et les valeurs indiquées.

L : débit massique du liquide : 1198 kg/h

G : débit massique du gaz : 2259 kg/h

ρ_l : masse volumique du liquide : 0,996 g/cm^3

ρ_g : masse volumique du gaz : 1,97.10^{-3}g/cm^3

μ_l : viscosité du liquide, en centipoise : 1,02 cPo

g : accélération de la pesanteur : 981 cm/s^2

a : surface spécifique du garnissage : 0,95 cm^2/cm^3

ε : fraction de vide du garnissage [-] : 0,75

U_M : vitesse maximale du gaz dans la colonne vide [cm/s]

$\psi = \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_L}$: terme correctif pour les liquides visqueux de densité différente de celle de l'eau [-] : 1,004

4.1.4. Calcul du diamètre de la colonne

Dans la pratique, pour un empilement d'anneaux Raschig en vrac, on fixe la vitesse du gaz U_G à 60 % de la vitesse U_M.

a – Calculer le débit volumique du gaz G (1000 Nm^3/h) corrigé de l'effet de température (T = 313 K).

b – Calculer le diamètre D de la colonne nécessaire dans les conditions choisies : 10^{5}Pa, 313 K, $U_G = 0{,}6\ U_M$.

4.2. Calcul de la hauteur du garnissage

4.2.1. Calcul des hut de film

Les hut$_l$ et hut$_g$ sont accessibles par les expressions suivantes :

Celle de Sherwood et Holloway pour hut$_l$

$$hut_l = B \left(\frac{L'}{\mu_l}\right)^{0,25} \left(\frac{\mu_l}{\rho_l . D_l}\right)^{0,5}$$

Celle de Pratt pour hut$_g$

$$hut_g = \frac{1}{C} . \frac{\varepsilon}{a} \left(\frac{d_e . G'}{\mu_g . \varepsilon}\right)^{0,25} \left(\frac{\mu_g}{\rho_g . D_g}\right)^{0,67}$$

Calculer les valeurs de hut_l et hut_g. En comparant les deux valeurs obtenues conclure sur les résistances au transfert côté gaz et côté liquide.

Données : Pour calculer les grandeurs hut_l et hut_g vous utiliserez les grandeurs ci-dessous avec les dimensions et les valeurs indiquées ou à calculer.

μ_l : viscosité du liquide (en poise) : $1{,}02.10^{-2}$Po [g/cm.s]

ρ_l : masse volumique du liquide : 0,996 g/cm^3

D_l : coefficient de diffusion de H_2S dans le liquide : 2.10^{-5}cm^2/s

B : constante de fonction de la nature et les dimensions du garnissage [unité CGS] : 0,28

$L' = \frac{L}{S}$: débit massique du liquide par unité de surface [g/cm^2.s]

L : débit massique du liquide : 332,77 g/s

S : section de passage de la colonne à vide : $0{,}247.10^4$cm^2

$G' = \frac{G}{S}$: débit massique du gaz par unité de surface [g/cm^2.s]

G : débit massique du gaz : 627,5 g/s

μ_g : viscosité du gaz (en poise) : 9.10^{-5}Po [g/cm.s]

ρ_g : masse volumique du gaz : $1{,}97.10^{-3}$ g/cm^3

D_g : coefficient de diffusion de H_2S dans le gaz : 0,09 cm^2/s

ε : fraction de vide du garnissage [-] : 0,75

$d_e : \frac{4\varepsilon}{a}$: diamètre équivalent du garnissage [cm]

a : surface spécifique du garnissage : 0,95 cm^2/cm^3

C : constante fonction de la nature et les dimensions du garnissage [-] : 0,105

4.2.2. A l'aide des valeurs de hut_l et hut_g calculées précédemment déterminer la valeur du rapport $\delta = -\frac{k_l}{k_g}$.

4.2.3. Tracer la courbe permettant d'accéder à la valeur de nut_g (figure 3) après avoir complété le tableau.

4.2.4. Conclure sur la hauteur du garnissage.

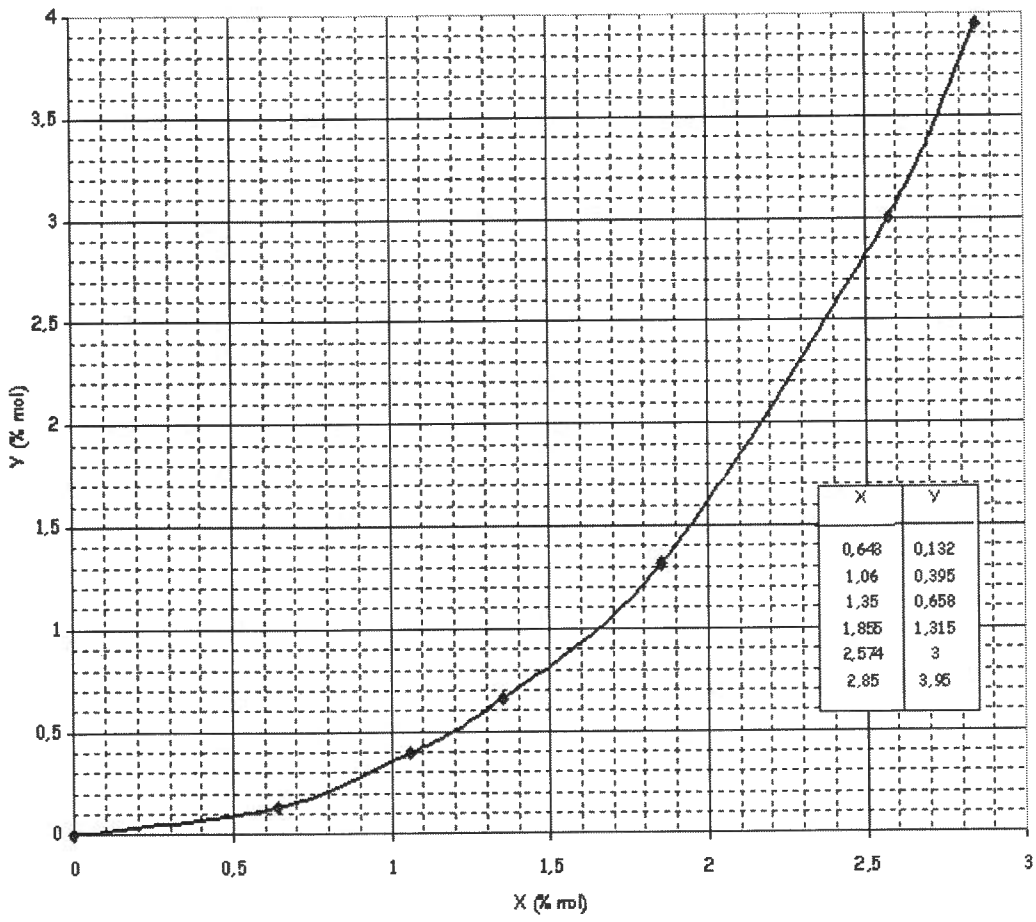


Figure 1 *: Courbe d'équilibre liquide – gaz à T= 40°C et P= 10^5 Pa*

Avec : y = % mol de H_2S dans le gaz d'hydrocarbures

x = % mol de H_2S dans la solution aqueuse liquide à 15.3% de monoéthanolamine

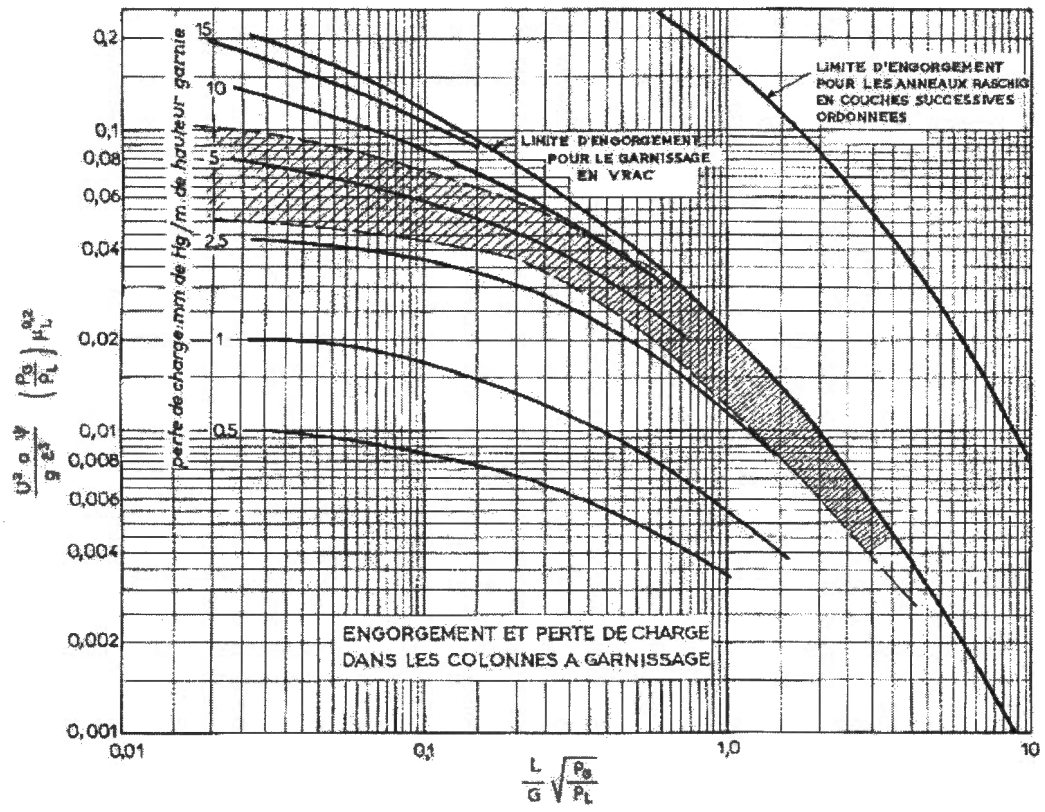


Figure 2 *: Abaque de Sherwood, Shippley et Holloway modifié par Eckert.*

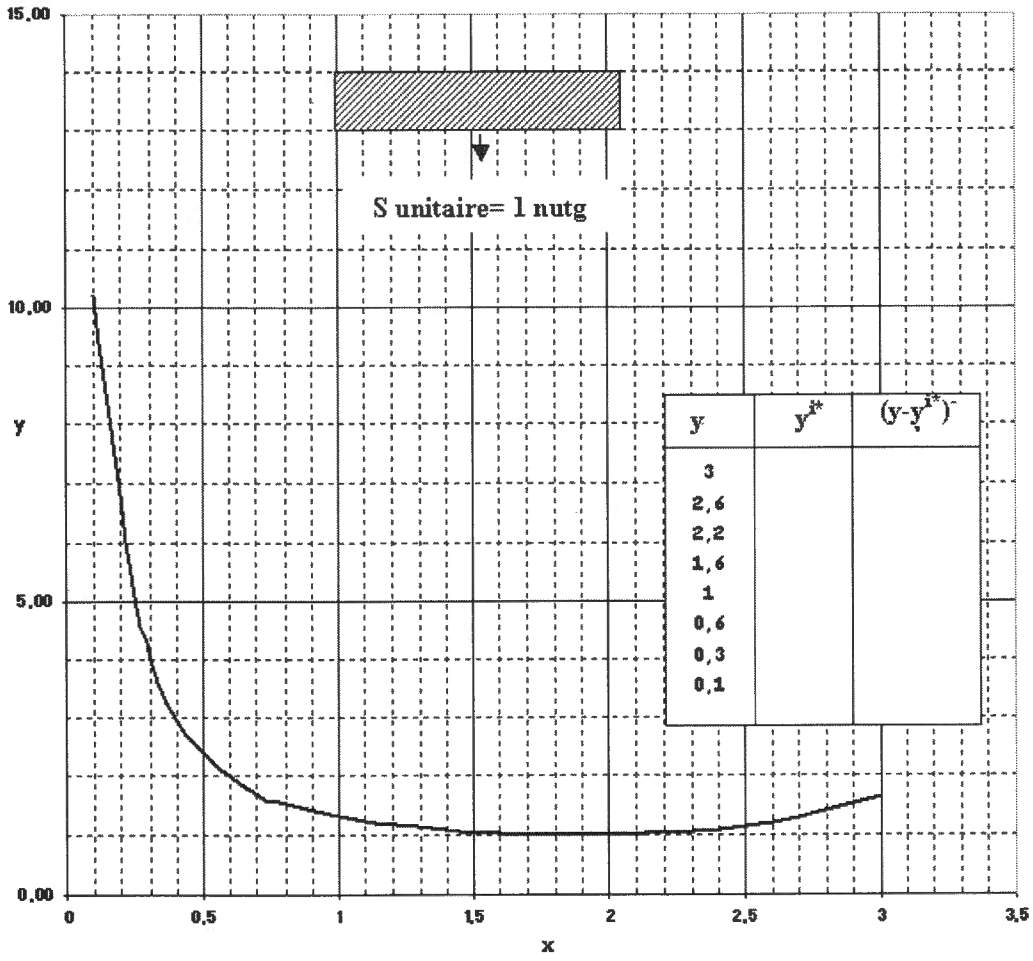


***Figure 3** : Détermination graphique de* $nut_g = \int_{ys}^{y0} \frac{dy}{y - y^{i*}}$

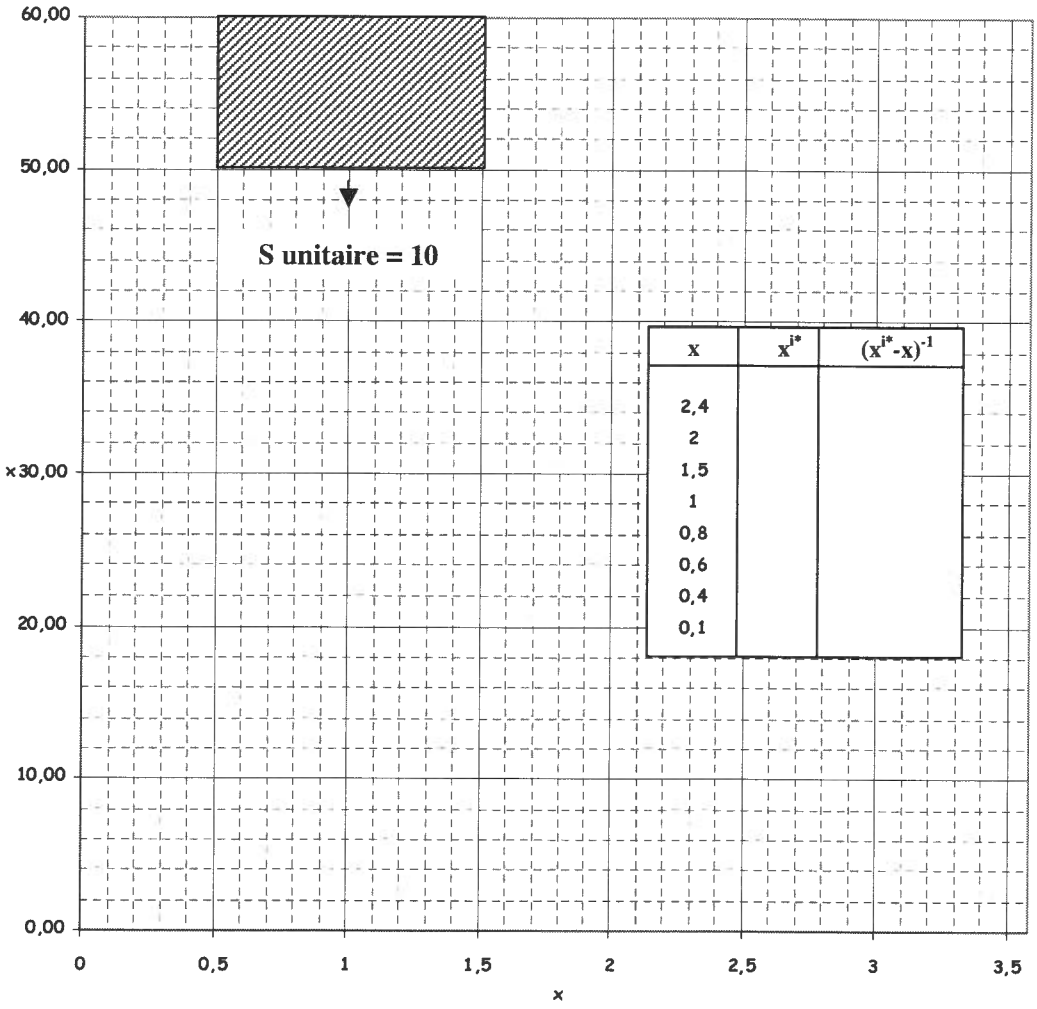


Figure 4 *: Détermination graphique de* $nut_i = \int_{x0}^{xs} \frac{dx}{x^{i*} - x}$

SOLUTION EXERCICE 4

4.1. Détermination des conditions d'écoulement des fluides

4.1.1. Bilan molaire de la colonne en régime permanent

Les concentrations de $[H_2S]$ sont faibles dans les phases liquide et gazeuse. On admet $L_0 = L_S = L$ et $G_0 = G_S = G$

$$G.y_0 + L.x_n = L.x_S + G.y_{n-1} \text{ soit } y_{n-1} = \frac{L}{G}(x_n - x_S) + y_0$$

Le taux de solvant molaire minimum est celui en dessous duquel la séparation n'est plus possible.

Sur la figure 1 $\left(\frac{L}{G}\right)_{min}$ est obtenu en joignant les points $(x_0/y_S) = (0/0,03)$ avec $(x_S/y_0) =$ (2,574/3). On obtient par la pente $\left(\frac{L}{G}\right)_{min} = 1,15$.

On adopte $\frac{L}{G} = \left(\frac{L}{G}\right)_{min} + 15\ \% \left(\frac{L}{G}\right)_{min}$ soit $\frac{L}{G} = 1,33$ ce qui conduit à $x_S = 2,24\ \%$.

4.1.2. Calcul des débits

$$\frac{L}{G} = 1,327 \Rightarrow L = 1,327 \times 44742 = 59367 \text{ mol/h}$$

4.1.3. Calcul de U_M

* $x = \left(\frac{L}{G}\right).\sqrt{\frac{\rho_g}{\rho_l}} = 0,02358$

* A l'aide de l'abaque (figure 2) : pour $x = 0,0236 \Rightarrow y = 0,21$

* L'expression donnée dans l'énoncé $y = f(u_M)$ conduit à $U_M^2 = 4,5838.10^4\ cm^2/s^2$ soit $U_M = 2,14$ n/s

4.1.4. Calcul du diamètre de la colonne

$$U_G = 0,6\ U_M = 1,28 \text{ m/s}$$

Le débit volumique du gaz est après correction sur la température

$$G = 1000 \times \frac{313}{273} = 1146 \text{ m}^3/\text{h} = 0{,}318 \text{ m}^3/\text{s}$$

On dispose de la relation $S = \frac{G}{U_G} = 0{,}2479 \text{ m}^2$

Soit le diamètre $D = \sqrt{\frac{4S}{\pi}} = 56{,}2 \text{ cm}$

4.2. Calcul de la hauteur de garnissage

L'expression de Sherwood et Holloway avec les données conduit à $hut_l = 12{,}1$ cm..

Celle de Pratt avec les données conduit à $hut_g = 49{,}8 \text{ cm} \approx 4\ hut_l$.

On peut dire que la résistance au transfert de matière se situe du côté du gaz. L'étape limitante du transfert de matière est donc dans la phase gazeuse. En première approximation on peut écrire $hut_g = HUT_G$. La hauteur de garnissage sera donc estimée à l'aide de hut_g.

On a la relation $m = \frac{k_l}{k_m} = \frac{L}{G}\left(\frac{hut_g}{hut_l}\right) = 5{,}46$

Sur la figure 1 bis on a tracé des droites parallèles de pente $\delta = -m = -5{,}46$ qui conduit à des couples de points (y, y^{i*}) et (x, x^{i*}).

Sur la figure 3 on trace $\frac{1}{(y - y^{i*})} = f(y)$ et sur la figure 4 $\frac{1}{(x - x^{i*})} = f(x)$.

L'intégration graphique entre $y_S = 0{,}03$ % et $y_0 = 3$ % sur la figure 3 conduit à la valeur de $nut_g = 5{,}7$.

L'intégration graphique entre $x_0 = 0$ % et $x_S = 2{,}24$ % sur la figure 4 conduit à la valeur de $nut_l = 21{,}2$.

Les hauteurs calculées sont donc :

pour le gaz $h_g = hut_g \times nut_g = 2{,}8$ m

pour le liquide $h_l = hut_l \times nut_l = 2{,}6$ m

On prend la hauteur la plus élevée qui est celle calculée sur le gaz. On peut par sécurité rajouter 1 nut_g soit une valeur de 6,7 qui conduit à une hauteur finale de 3,5 m de garnissage. Cette hauteur permettra donc d'assurer la séparation du mélange dans les conditions opératoires retenues.

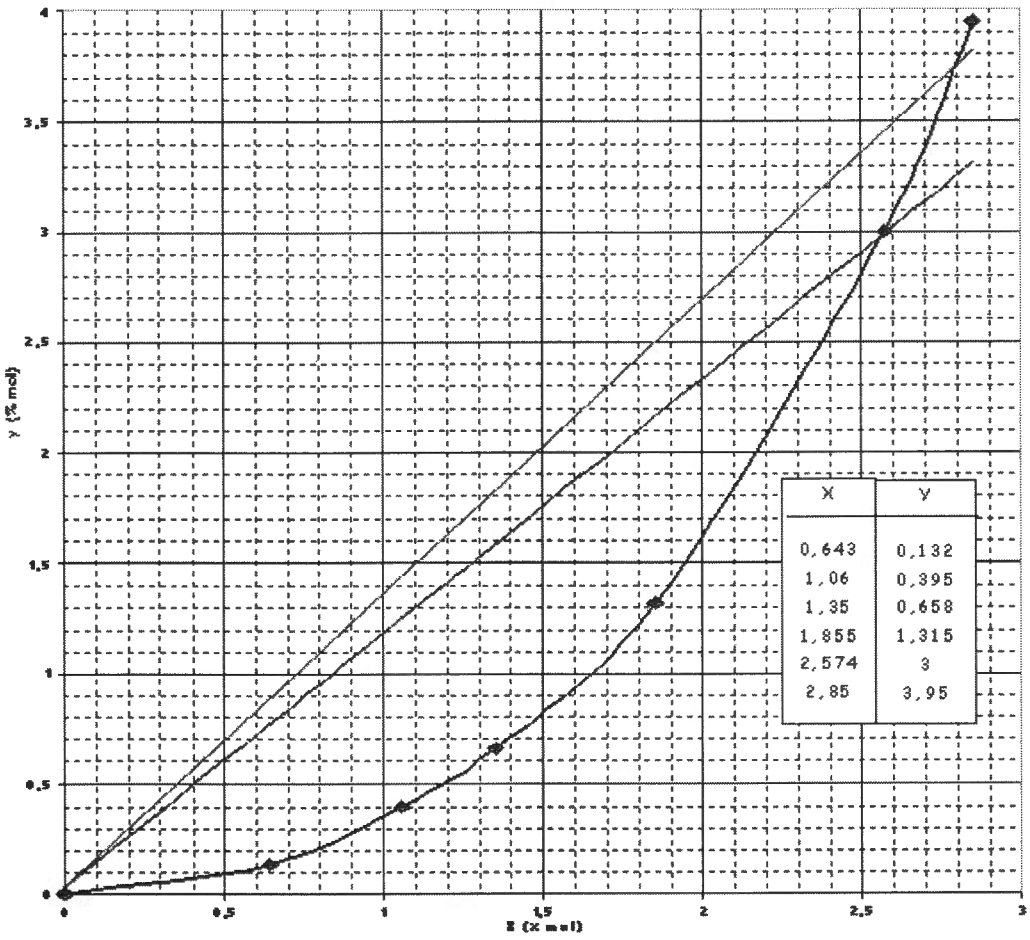


Figure 1 *: Calcul du taux du solvant molaire minimum.*

Courbe d'équilibre liquide – gaz à T= 40°C et P= 10^5 Pa

Avec : y = % mol de H_2S dans le gaz d'hydrocarbures

x = % mol de H_2S dans la solution aqueuse liquide à 15.3% de monoéthanolamine

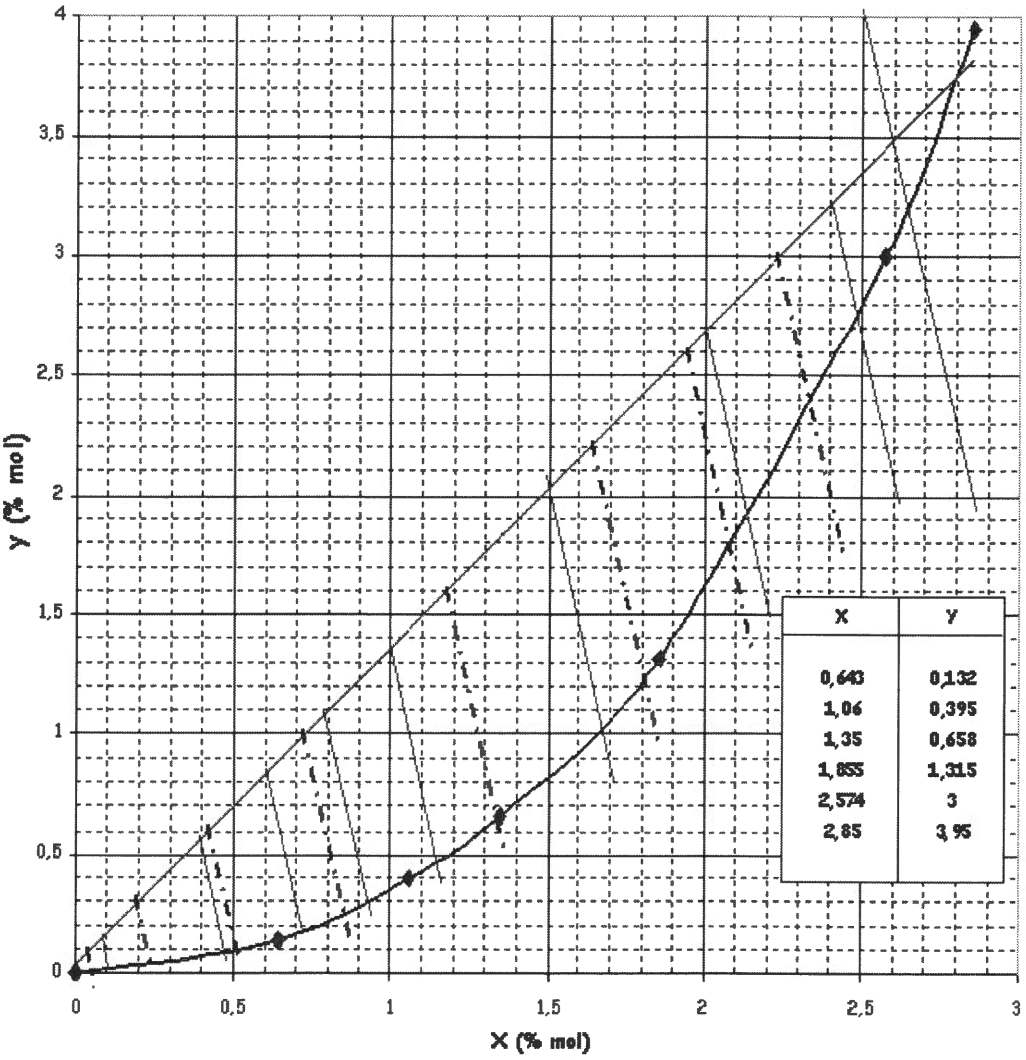
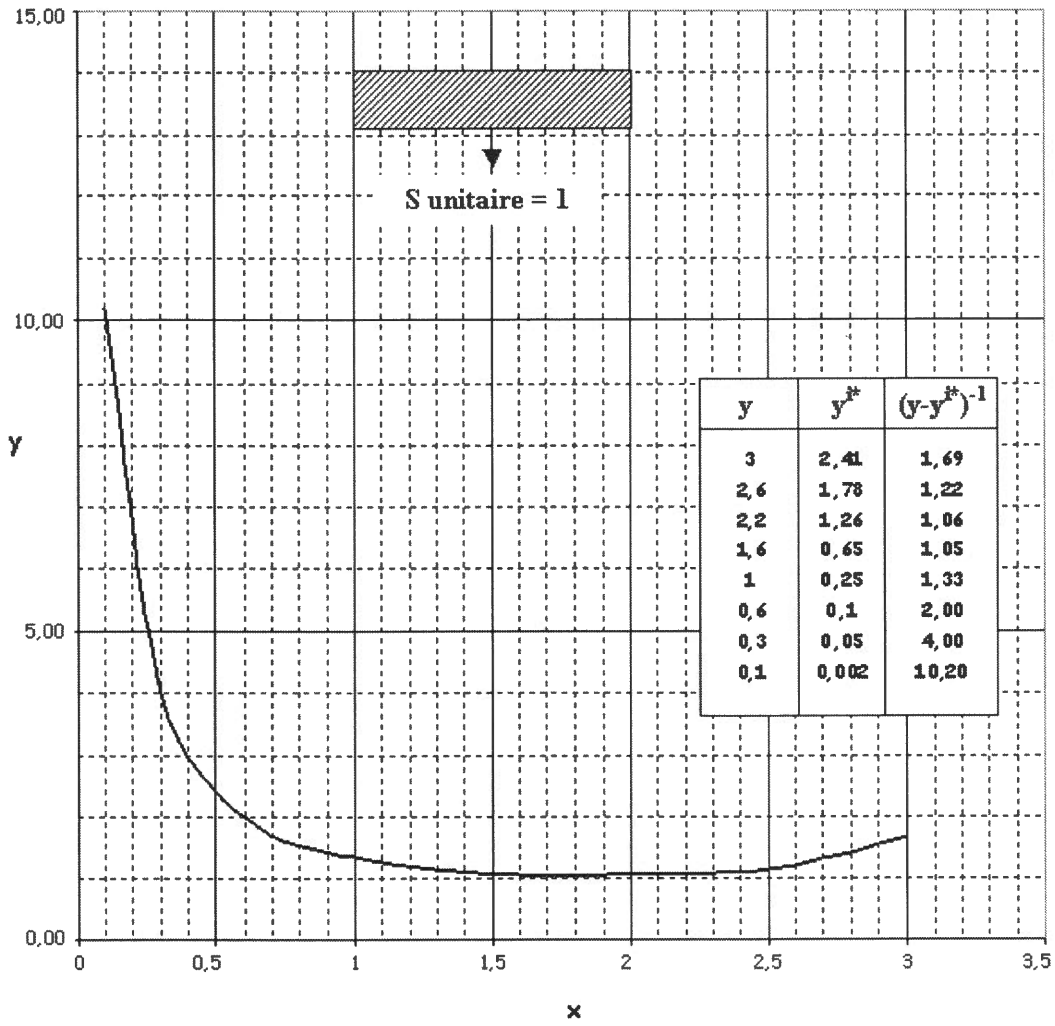


Figure 1 bis *: Détermination des couples de points (x,y) à partir de la valeur* $\delta = -m = -5{,}46$ *pour calculer la hauteur du garnissage.*

Courbe d'équilibre liquide – gaz à T= 40°C et P = 10^5 *Pa*

Avec : y = % mol de H_2S *dans le gaz d'hydrocarbures*

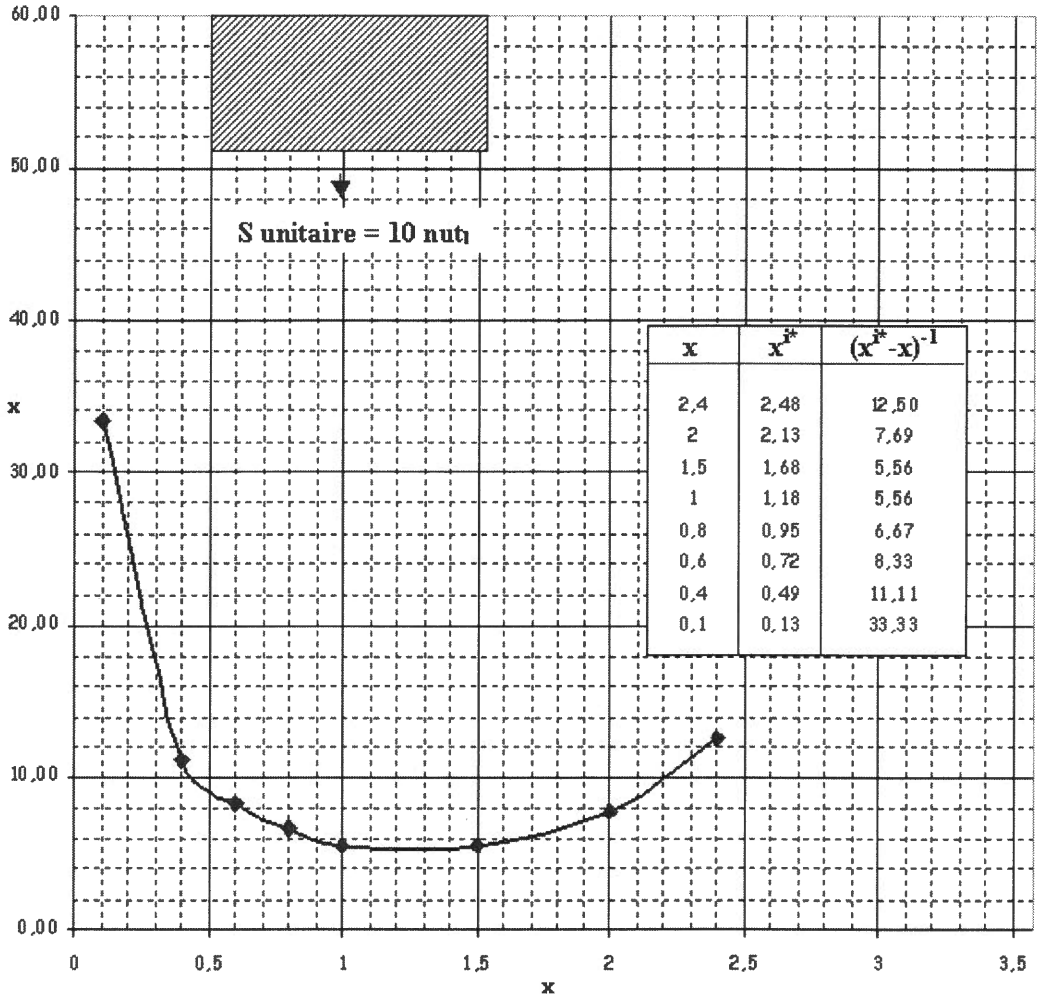
x = % mol de H_2S *dans la solution aqueuse liquide à 15.3% de monoéthanolamine*



y	y^{i*}	$(y-y^{i*})^{-1}$
3	2,41	1,69
2,6	1,78	1,22
2,2	1,26	1,06
1,6	0,65	1,05
1	0,25	1,33
0,6	0,1	2,00
0,3	0,05	4,00
0,1	0,002	10,20

Figure 3 *: Détermination graphique de* $nut_g = \int_{ys}^{y0} \frac{dy}{y - y^{i*}} = 5.7$

$y_s = 0.03$ *et* $y_0 = 3$



x	x^{i*}	$(x^{i*}-x)^{-1}$
2,4	2,48	12,50
2	2,13	7,69
1,5	1,68	5,56
1	1,18	5,56
0,8	0,95	6,67
0,6	0,72	8,33
0,4	0,49	11,11
0,1	0,13	33,33

Figure 4 *: Détermination graphique de* $nut_l = \int_{x0}^{xs} \frac{dx}{x^{i*} - x} = 21.2$

$x_s = 2.238$ *et* $x_0 = 0$

5 – EXTRACTION DE LA NICOTINE (C) EN SOLUTION DANS L'EAU (A) PAR LE KEROSENE (B) A T = 20°C ET P = 10^5 Pa – COURS AU CHAPITRE VI

5.1. Cas de l'extraction liquide-liquide continue à contre courant

On souhaite réduire la fraction massique de la nicotine diluée dans l'eau de $x'_o = 0{,}01$ à $x'_n = 0{,}001$. Nous nous proposons d'évaluer le nombre de plateaux théoriques nécessaires lorsque les débits sont respectivement pour la solution aqueuse de nicotine A' = 1000 kg/h et pour le solvant (le kérosène pur) B = 1200 kg/h.

Nous admettrons que dans la gamme de concentration considérée, les solutions ont un comportement idéal, et que le diluant (l'eau) et le solvant (le kérosène) sont totalement non miscibles.

La courbe d'équilibre fournie a été déterminée par Claffey et al, Ind. Eng. Chem., 42, 166 (1950). Les coordonnées sont exprimées en kg de nicotine/kg de liquide ; avec « x » pour l'eau liquide et « y » pour le kérosène liquide (voir le tableau des données).

5.1.1. Pour utiliser la courbe d'équilibre il est nécessaire de transformer les fractions massiques x'_o et x'_n [-] en concentration x_o et x_n [kg nicotine/kg d'eau].

A partir des données on peut calculer ces valeurs qui sont reportées sur le schéma du procédé ci-dessous

$$x_o = \frac{0{,}01}{1-0{,}01} = 0{,}010101 \text{ kg nicotine/kg d'eau}$$

La concentration y_0 (kg nicotine / kg kérosène) en équilibre avec x_o est obtenue par lecture graphique : $y_0 = 0{,}0093$ (figure 1)

$$x_n = \frac{0{,}001}{1-0{,}001} = 0{,}001001 \text{ kg nicotine/kg d'eau}$$

Conclure sur la masse de nicotine par kilogramme d'eau, qui est transférée de la phase aqueuse vers la phase organique.

5.1.2. Calcul des débits

A l'aide du schéma du procédé ci-dessous :

a) Calculer le débit de l'eau de l'alimentation A ≡ [kg d'eau/h] et le débit de nicotine de l'alimentation C ≡ [kg nicotine/h].

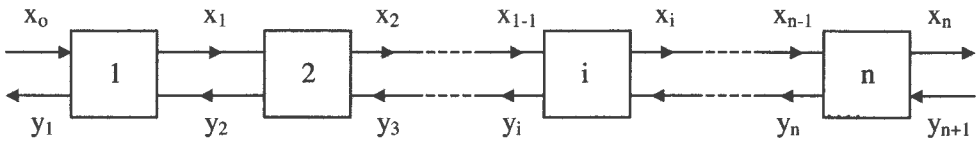
b) Calculer le débit de nicotine transféré dans la phase organique ϕ ≡ [kg nicotine/h].

Solution aqueuse de nicotine

$A' = 1000kg/h$ { A = kg d'eau/h ; C = kg nicotine/h

$x'_o = 0,01 = 1\ \%$ $\qquad$ $x'_n = 0,001 = 1°/_{00}$

$x_o = 0,010101$ kg nicotine/kg d'eau $\qquad$ $x_n = 0,001001$kg nicotine/kg d'eau



Solution organique de nicotine

y_1 = kg de nicotine/kg de kérosène $\qquad$ $y_{n+1} = 0$ kg de nicotine/kg de kérosène

B = 1200kg de kérosène/h

5.1.3. Construction de Mc Cabe et Thiele (figure 1)

a) Calculer la pente de la droite opératoire : rapport des débits d'eau de l'alimentation (A) et de kérosène pur (B).

b) Exprimer la pente de la droite opératoire à l'aide des concentrations x_o, x_n, y_{n+1}, y_1, et conclure sur la valeur de y_1.

c) Tracer la droite opératoire et déterminer le nombre de plateaux théoriques nécessaires à cette extraction à contre courant.

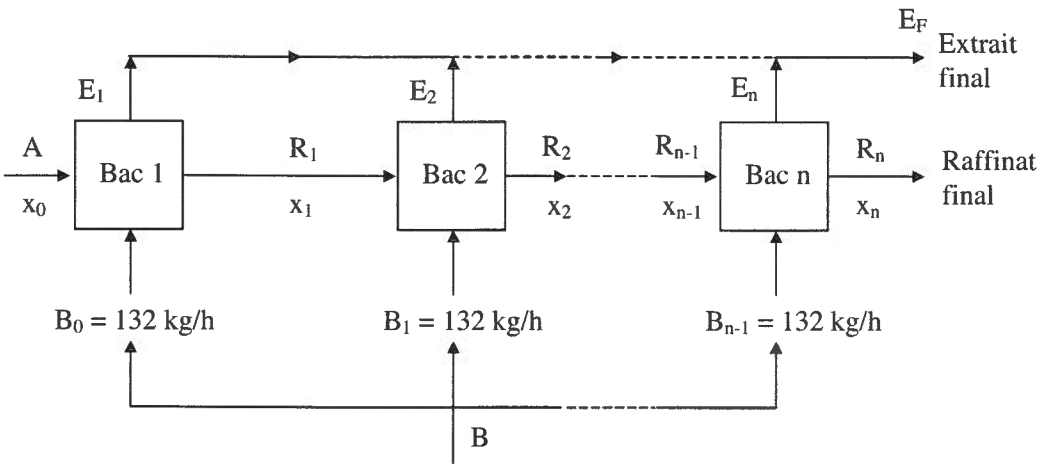
5.1.4. Considérons maintenant que la colonne présente un nombre de plateaux théoriques infini

a) Quelle valeur prend alors le débit B de kérosène pur (kg/h) pour la même réduction de teneur en nicotine, de 1% à $1°/_{00}$, dans la phase aqueuse dont le débit d'eau A est identique au cas précédent soit 990 kg d'eau/h.

b) Calculer la diminution (en %) du débit massique de kérosène lorsque l'on opère avec un nombre de plateaux infini.

5.2. Cas de l'extraction liquide-liquide continue en courant croisé

On souhaite toujours réduire la fraction massique de la nicotine diluée dans l'eau de $x'_o = 0,01$ à $x'_n = 0,001$. Nous nous proposons d'évaluer le nombre « n » de bac mélangeur-décanteur nécessaires en courant croisé pour des débits de solution aqueuse de nicotine A' = 1000 kg/h et de kérosène pur Bi = 132 kg/h.



On utilisera les valeurs fournies et calculées dans l'extraction à contre courant soit :

x_0 = 0,010101 kg nicotine /kg d'eau

x_n = 0,001001 kg nicotine /kg d'eau

A = 990 kg d'eau/h

5.2.1. Construction graphique (figure 1)

a) Calculer les pentes des droites opératoires à l'aide des débits d'eau de l'alimentation A et du kérosène pur Bi

b) Déterminer graphiquement le nombre de bac « n » nécessaire pour avoir une fraction massique $x_A = 1°/_{00}$.

c) Conclure sur le débit total de kérosène B nécessaire pour effectuer l'opération

5.2.2. Calculer le débit massique de kérosène nécessaire pour faire l'opération en 1 seul bac ; on utilisera pour cela les valeurs lues sur le graphe (x_0, x_n, y_0, y_n) et le débit A = 990 kg d'eau/h

5.3. Comparaison de la méthode à contre courant et à courants croisés

Reporter le tableau ci-joint sur votre copie en le complétant et en le commentant.

	Nombre de plateaux théoriques	Débit total de kérosène en kg/h
Extraction à contre courant	n = n = ∞	B = 1200 B =
Extraction à courants croisés	n = n = ∞	B = B =

Données : Titre de l'équilibre de la nicotine dans l'eau et le kérosène

x : masse de nicotine (kg)/masse d'eau (kg)

y : masse de nicotine (kg)/masse de kérosène (kg)

x	0	0,001011	0,00246	0,00502	0,00751	0,00998	0,0204
y	0	0,000807	0,001961	0,00456	0,00686	0,00913	0,01870

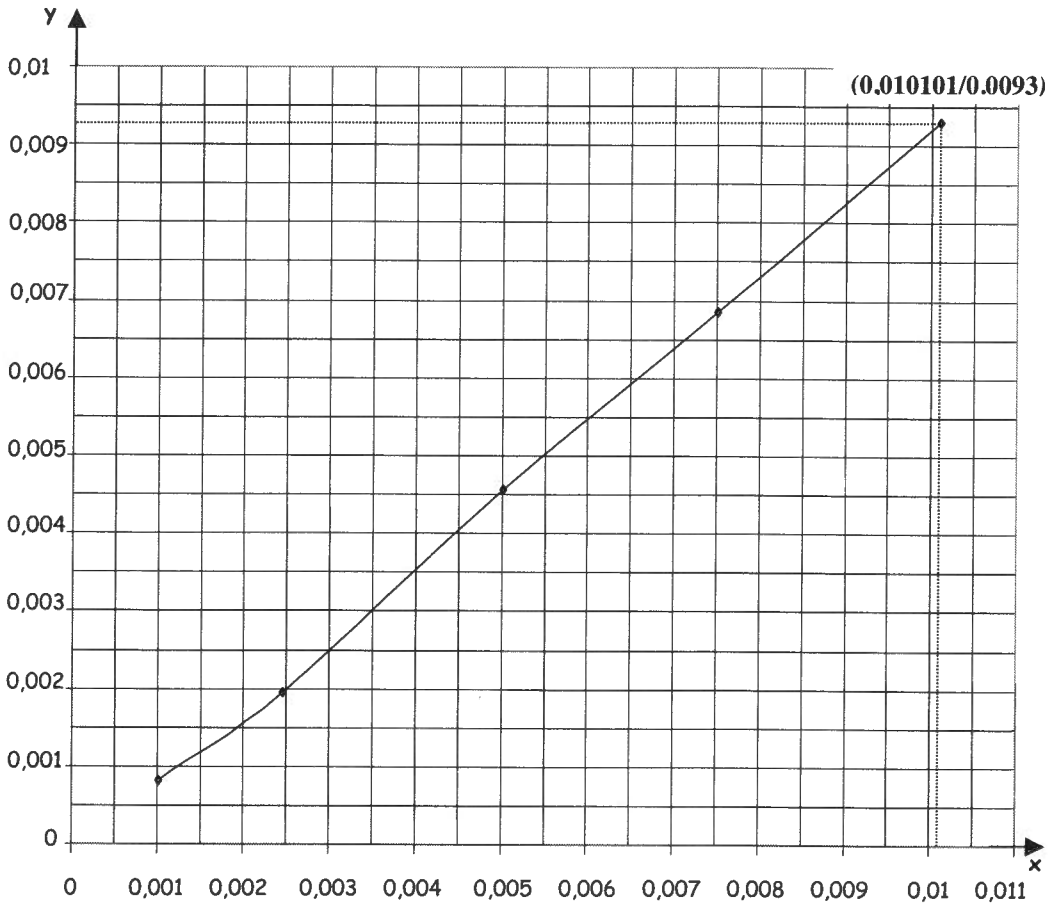


Figure 1 *: Courbe d'équilibre y=f(x) du mélange biphasique à T=20°C*

Avec x = masse de nicotine (kg)/ masse d'eau (kg)

y = masse de nicotine (kg)/ masse de kérosène (kg)

SOLUTION EXERCICE 5

5.1. Cas de l'extraction liquide-liquide continue à contre courant

* La masse de nicotine par kilogramme d'eau transférée de la phase aqueuse vers la phase organique est $x_0 - x_n = 0{,}010101 - 0{,}001001 = 0{,}0091$ kg nicotine/kg d'eau.

* Calcul des débits

$$\left.\begin{array}{l} A = A'(1 - 0{,}01) = 990 \text{ kg d'eau/h} \\ C = A'(1 - 0{,}9) = 10 \text{ kg de nicotine/h} \end{array}\right\} \quad A + C = 1000 \text{ kg/h}$$

* Débit de nicotine transféré dans la phase organique

$$\phi = A(x_0 - x_n) = 990 \times 0{,}0091 = 9{,}009 \text{ kg nicotine/h}$$

* Construction de Mc Cabe et Thiele (figure 1 bis)

Pente de la droite opératoire $\dfrac{A}{B} = \dfrac{990}{1200} = 0{,}825$

$$\frac{A}{B} = \frac{y_1 - y_{n+1}}{x_0 - x_n} = 0{,}825 \Rightarrow y_1 = 0{,}0075075 \text{ kg nicotine/kg kérosène}$$

Le tracé de la droite opératoire et celui des plateaux conduit à 7 plateaux.

* Lorsque le nombre de plateaux est ∞, on a $y_1 \rightarrow y_0 = 0{,}0093$. La relation précédente devient :

$$\frac{A}{B} = \frac{y_0 - y_{n+1}}{x_0 - x_n} \Rightarrow B = \frac{0{,}010101 - 0{,}001001}{0{,}0093 - 0} \times 990$$

$$B = 968{,}71 \text{ kg kérosène/h}$$

Diminution du débit

$$-\left(\frac{1200 - 968{,}71}{1200}\right) \times 100 = -19{,}33\ \%$$

5.2. Cas de l'extraction liquide-liquide continue en courant croisé

* Pente des droites opératoires

$$-\frac{A}{B} = -\frac{990}{132} = -7{,}5 = \frac{dy}{dx}$$

* Construction graphique (figure 1 ter)
  Les droites opératoires sont toutes parallèles et le nombre total de plateaux est n = 19 bacs.

* Le débit total de kérosène pur est alors de

$$B = n \times B_i = 19 \times 132 \text{ kg/h} = 2508 \text{ kg/h}$$

* Débit de kérosène nécessaire pour faire l'opération en 1 seul bac

$$-\frac{A}{B} = \frac{y_n - 0}{x_n - x_0} = \frac{0{,}0008}{0{,}001001 - 0{,}010101} = -\frac{0{,}0008}{0{,}0091}$$

soit B = 11261 kg/h

5.3. Comparaison des deux méthodes

Mode opératoire	Débit total de kérosène en kg/h	Nombre de plateaux théoriques
Extraction à contre courant	B = 1200 B = 968	n = 7 n = ∞
Extraction à courants croisés	B = 2508 B = 11261	n = 19 n = 1

Quelque soit le mode opératoire, l'augmentation du nombre d'étages théoriques permet de diminuer la consommation de kérosène.

L'extraction à contre courant est moins consommatrice de kérosène que l'extraction à courants croisés dans les conditions retenues (B_i = 132 kg/h) et permet de travailler avec un nombre de plateaux inférieur.

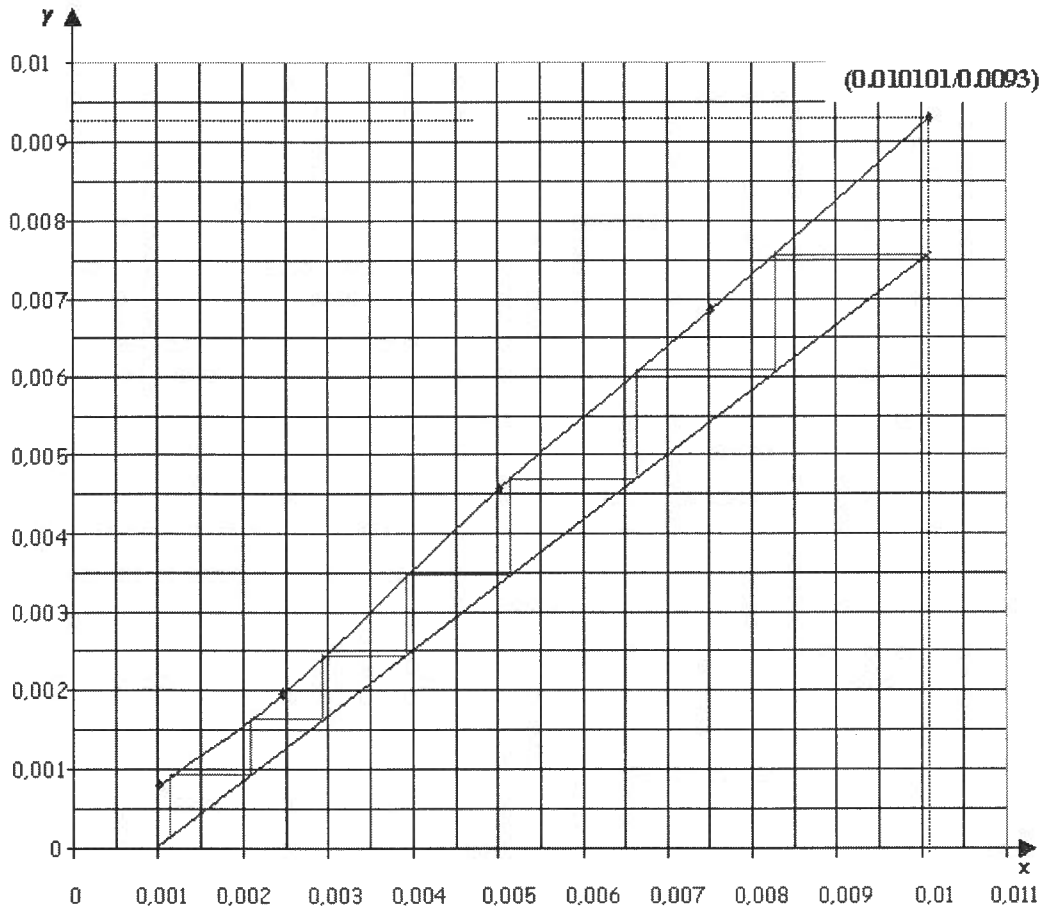


Figure 1 bis *: Détermination du nombre de plateaux théoriques nécessaires dans le cas de l'extraction à contre courant.*

Courbe d'équilibre y = f(x) du mélange biphasique à T = 20°C

avec x = masse de nicotine (kg)/masse d'eau (kg)

y = masse de nicotine (kg)/masse de kérosène (kg)

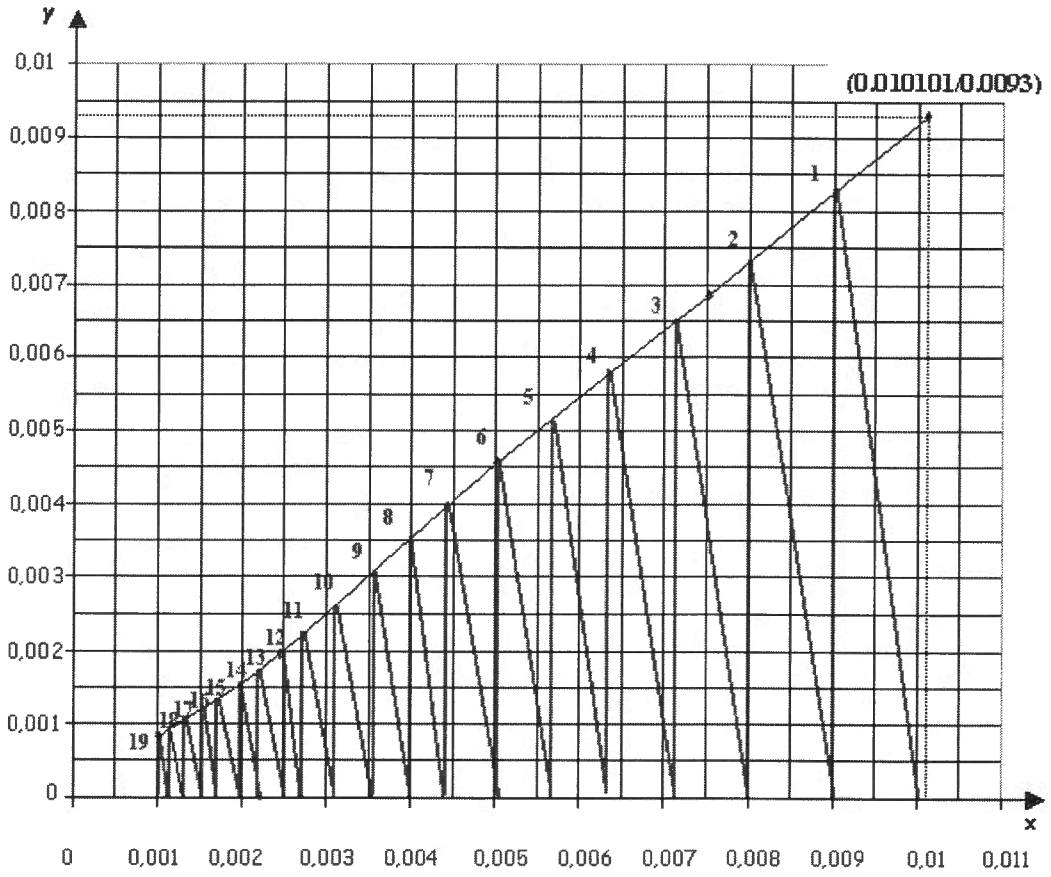


Figure 1 ter *: Détermination du nombre de plateaux théoriques nécessaires dans le cas de l'extraction à courant croisé.*

Courbe d'équilibre y = f(x) du mélange biphasique à T = 20°C

avec x = masse de nicotine (kg)/masse d'eau (kg)

y = masse de nicotine (kg)/masse de kérosène (kg)

6 – PURIFICATION DU ZIRCONIUM PAR EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE AVEC SECTION DE LAVAGE – COURS AU CHAPITRE VI

Le zirconium employé dans l'industrie nucléaire doit être purifié. Il doit en particulier présenter une teneur en hafnium la plus faible possible car cet élément présente une trop grande section efficace de capture des neutrons.

Le procédé mis au point au CEA consiste à séparer les sels métalliques de Zr $(NO_3)_4$ et Hf $(NO_3)_4$ en phase gazeuse en présence de HNO_3 et $NaNO_3$ par le phosphate de tributyle (TBP) dilué à 40% en volume dans un diluant inerte (White Spirit) acidifié par HNO_3 (voir le schéma du procédé en figure 1).

Dans ces conditions le zirconium se concentre dans la phase organique et l'hafnium dans la phase aqueuse.

Selon le schéma ci-joint, l'alimentation contenant les nitrates de Zr et Hf divise l'installation en deux parties : une section de lavage et une section d'extraction. Les deux sections peuvent être présentées par des bacs mélangeurs décanteurs permettant d'assurer l'équilibre.

Vous compléterez le schéma ci-joint au cours de vos calculs et vous le joindrez à votre copie.

Nomenclature :

Les concentrations sont exprimées en moles par litre (M/l). Elles se notent Y dans la phase organique et X dans la phase aqueuse.
Les débits sont exprimés en litre par heure (l/h). Ils se notent S pour la phase organique, E pour la phase aqueuse et F pour l'alimentation.
L'indice supérieur correspond au numéro du plateau dont la phase est issue.
L'indice inférieur indique le symbole du composé auquel on se réfère : Zr ou Hf

Données

* Caractéristiques de l'alimentation séparant la section de lavage et d'extraction

Débit : F = 48 l/h

Concentrations : $X_{Zr}^{F} = 0{,}123\ M/l$

$X_{HF}^{F} = 2{,}46.10^{-3}\ M/l$

$X_{HNO_3}^{F} = 3\ M/l$

$X_{NaNO_3}^{F} = 3{,}5\ M/l$

* Caractéristiques de la phase aqueuse introduite à l'extrémité de la section de lavage

Débit : E0 = 48 l/h

Concentrations : $X^0_{HNO_3} = 3\,M/l$

$X^0_{NaNO_3} = 3{,}5\,M/l$

* Caractéristiques de la phase organique introduite à l'extrémité de la section d'extraction

Débit : $S^{n+1} = 100$ l/h

Concentrations : $Y^{n+1}_{TBP} = 2{,}25$ M/l

$Y^{n+1}_{HNO_3} = 1{,}6$ M/l

$Y^{n+1}_{NaNO_3} = 0$ M/l

6.1. On admet que les phases organique et aqueuses sont immiscibles. On admet également que les solutions aqueuse et organique sont des solutions idéales dans le domaine de concentration considéré, c'est à dire que l'opération s'effectue sans changement de volume le long de la colonne. On considère enfin le fonctionnement en régime permanent.

Compte tenu de ces hypothèses, que peut-on dire des débits S^1 et S^{n+1} ; E^0 et E^k ; E^{i-1} et E^n. Calculer la valeur du débit E^n

6.2. On peut vérifier expérimentalement que le nitrate de sodium de la phase aqueuse est insoluble dans la phase organique.

6.2.1. Quel est le titre $Y^1_{NaNO_3}$ de la phase organique en sortie de colonne.

6.2.2. En posant le bilan global et celui sur le nitrate sur l'ensemble de la colonne, calculer le titre de la phase aqueuse $X^n_{NaNO_3}$.

6.3. On souhaite récupérer le zirconium le plus pur possible dans de bonnes conditions de rendement.

Le rendement de l'extraction exigé est R = 98% avec :

$$R = \frac{\text{Débit du zirconium récupéré dans la phase organique}}{\text{Débit du zirconium introduit dans l'alimentation}}$$

Le facteur de décontamination du zirconium traduisant l'élimination de l'hafnium dans la phase organique est défini de la façon suivante :

$$K = \frac{Y^1_{Zr}}{Y^1_{Hf}} \cdot \frac{X^F_{Hf}}{X^F_{Zr}} = 200$$

6.3.1. Exprimer le rendement de l'extraction et calculer la valeur de Y^1_{Zr}. Conclure sur la valeur de Y^1_{Hf} à l'aide de K.

6.3.2. Comparer $\frac{Y^1_{Zr}}{Y^1_{Hf}}$ avec $\frac{X^F_{Zr}}{X^F_{Hf}}$ et commenter.

6.3.3. En posant les bilans matière sur l'ensemble de la colonne, calculer les valeurs de X^n_{Zr} et X^n_{Hf}. Comparer X^n_{Hf} et X^F_{Hf} et commenter.

Comparer les rapports Y^1_{Zr} / X^n_{Zr} puis X^n_{Hf} / Y^1_{Hf} pour conclure sur la séparation réalisée.

6.4. Représentation graphique des échanges de matière dans la colonne

6.4.1. Les courbes d'équilibre pour le zirconium et l'hafnium dans chaque phase peuvent être considérées comme des droites. En effet, l'acide nitrique se comporte comme un diluant puisqu'il n'intervient pas dans l'efficacité du processus de séparation.
On considère alors qu'à la température et à la pression de fonctionnement les coefficients de partage K_{Zr} et K_{Hf} entre les deux phases sont constants.

$$K_{Zr} = \frac{Y^m_{Zr}}{X^m_{Zr}} = 1{,}2 \qquad K_{Hf} = \frac{Y^m_{Hf}}{X^m_{Hf}} = 0{,}12$$

Indice m : plateau quelconque le long des colonnes de lavage et d'extraction.

Identifier les droites d'équilibre $Y_{Zr} = f(X_{Zr})$ et $Y_{Hf} = f(X_{Hf})$ sur les graphes ci-joints.

6.4.2. Les droites opératoires sont obtenues à partir des bilans matière entre les plateaux intermédiaires p et q et les extrémités de chaque colonne.

Etablir les équations des droites opératoires en fonction des titres et des débits.

A - de la section de lavage $Y^{p+1} = f(X^p)$ pour Zr et Hf

B - de la section d'extraction $Y^q = f(X^{q-1})$ pour Zr et Hf.

C - Identifier ces droites opératoires sur les graphes ci-joints et repérer les points A et A' des ordonnées à l'origine pour les droites de lavage respectivement du zirconium et de l'hafnium, et, les points B et B' de l'intersection des droites d'extraction sur l'axe des abscisses.

D - Comment peut-on accéder graphiquement aux valeurs X_{Hf}^{F} et X_{Zr}^{F} ?

E - Quel est le rôle de la section de lavage ?

6.5. Evaluation du nombre de plateau

La détermination du nombre de plateau nécessaire dans la colonne de lavage et dans la colonne d'extraction pour chaque constituant (Hf et Zr) fait appel à une méthode par approximation successive.

On choisi l'un des deux constituants, le zirconium par exemple, pour débuter la construction de Mac Cabe et Thiele. On fixe arbitrairement le nombre de plateaux « k » dans la colonne de lavage. On débute le tracé au point A. En s'appuyant sur la droite de lavage et la droite d'équilibre on trace les "k" plateau et on passe alors dans le domaine d'extraction. Le tracé entre la droite d 'équilibre et la droite d'extraction conduit à « n » plateau en atteignant exactement ou pas le titre B.

Si on atteint exactement ou pas le titre B, on vérifie alors sur le graphe de l'hafnium que les nombres « k » et « n » choisis sont suffisants pour effectuer l'opération et obtenir exactement la valeur de B'. Dans le cas ou B' trouvé graphiquement est différent de la valeur théorique il faut augmenter ou diminuer les nombres "k" et "n".

6.5.1. Faire la construction en choisissant k = 2

6.5.2. Donner le nombre de plateau pour le zirconium et pour l'hafnium dans la section de lavage et dans la section d'extraction.

6.5.3. Peut-on envisager de choisir k= 3 ? Commenter votre réponse.

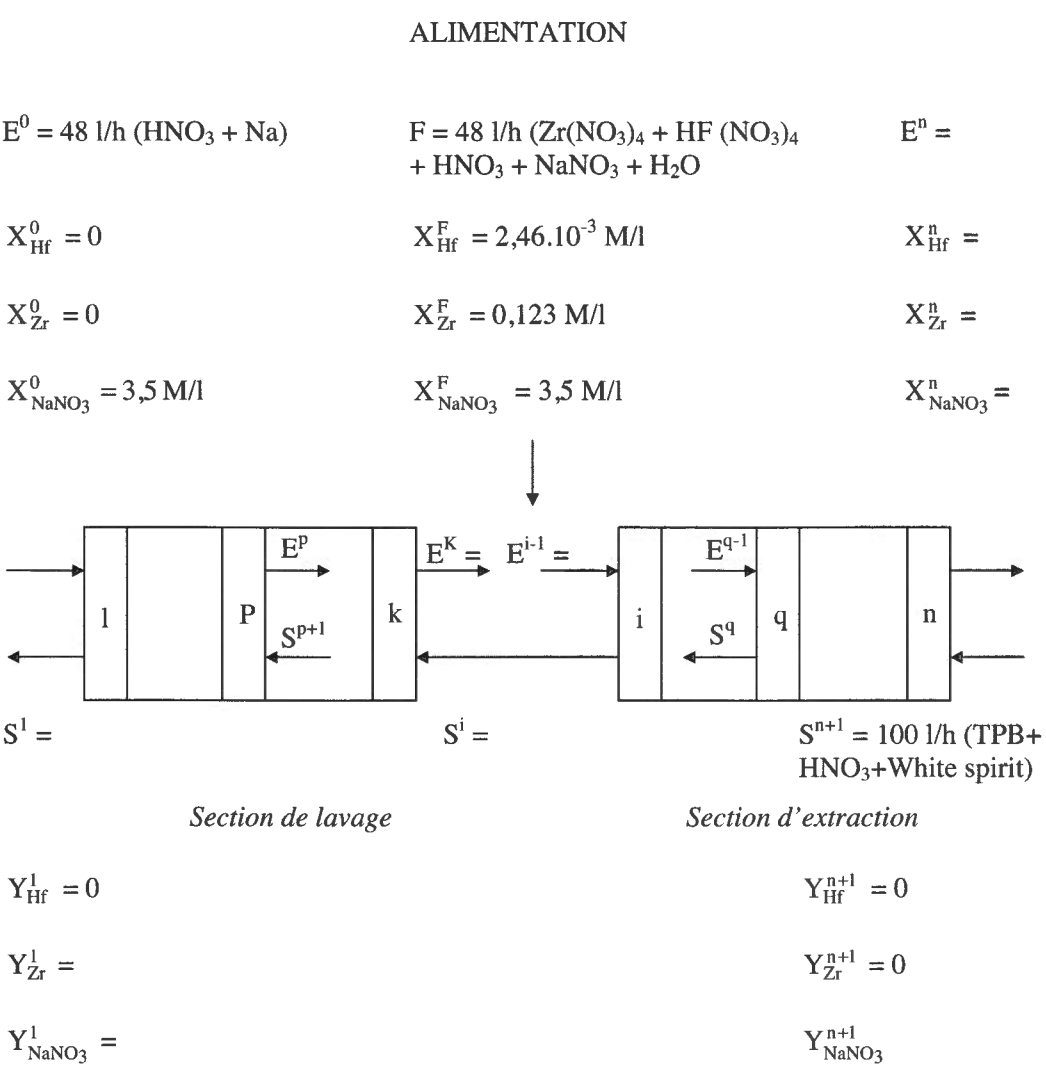


***Figure 1** : Purification du zirconium par extraction liquide-liquide.*

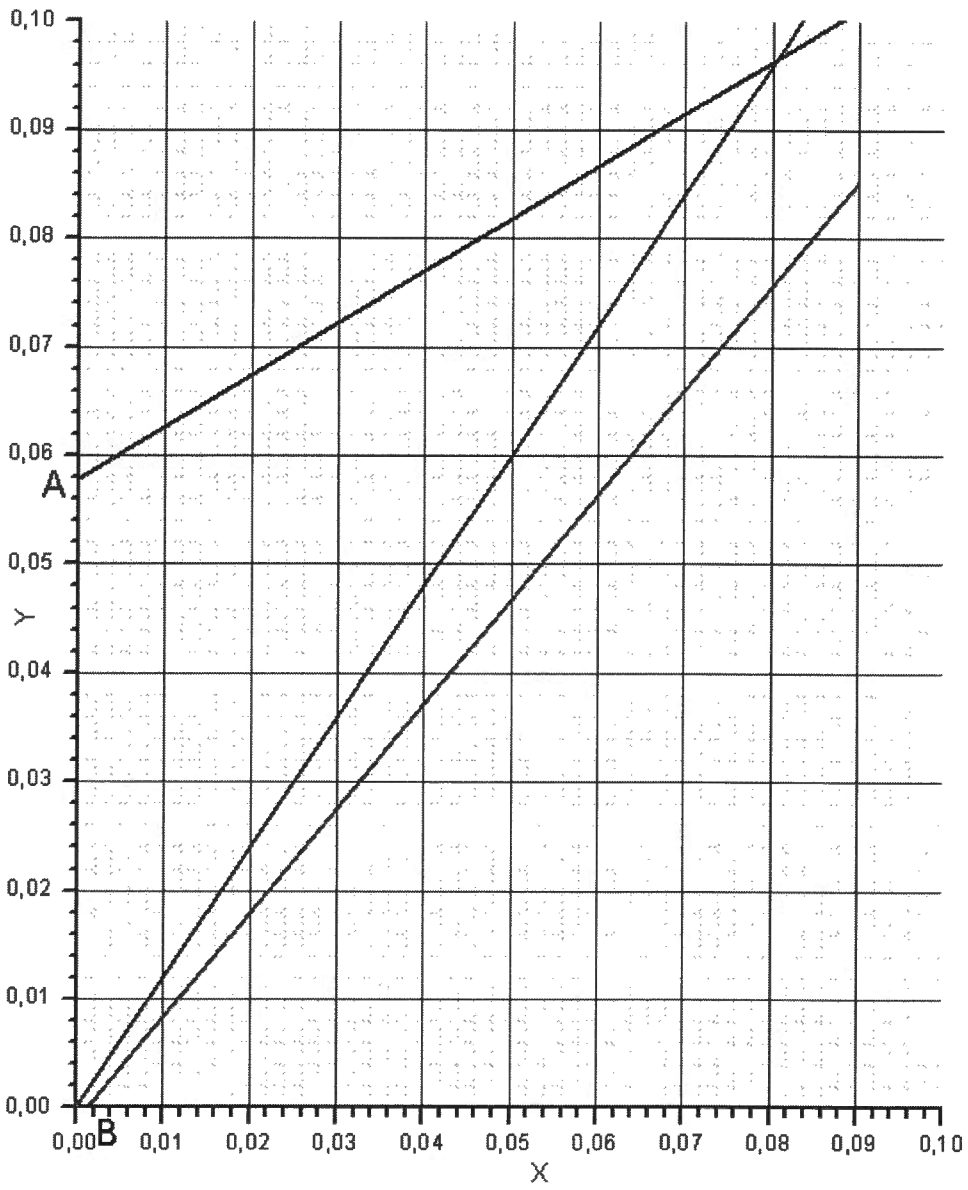


***Figure 2** : Séparation du zirconium et de l'hafnium par extraction liquide-liquide. Graphe du zirconium*

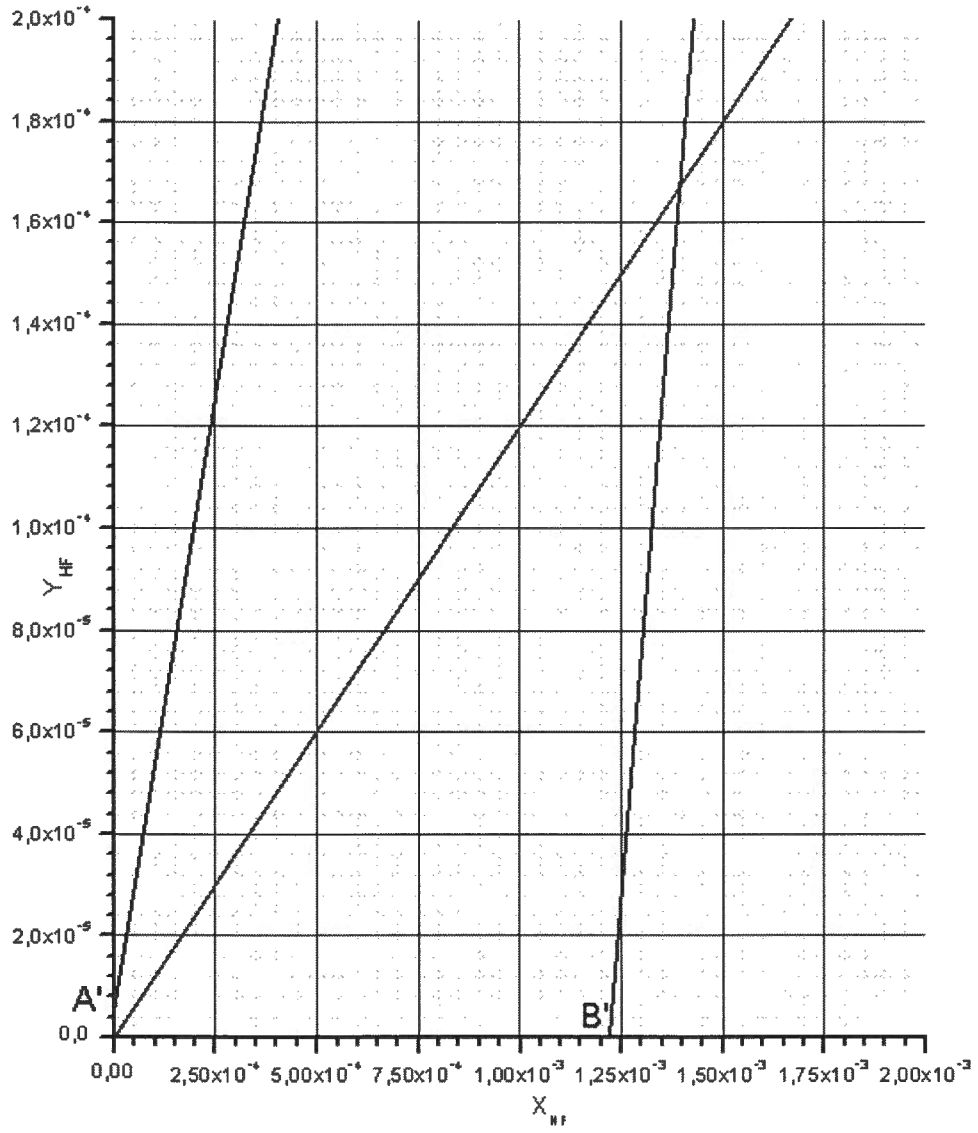


Figure 3 *: Séparation du zirconium et de l'hafnium par extraction liquide-liquide. Graphe de l'hafnium.*

SOLUTION EXERCICE 6

6.1. Les hypothèses permettent d'écrire

$$S^1 = S^{n+1} \qquad E^0 = E^k \qquad E^{i-1} = E^n$$

$$E^n = E^0 + F = 96 \text{ l/h}$$

6.2. * $NaNO_3$ est insoluble dans la phase organique

$Y^{n-1}_{NaNO_3} = 0$ $\Big\}$ $Y^1_{NaNO_3} = 0$

* Les bilans conduisent à

Bilan global :

$$E^0 + F + S^{n+1} = E^n + S^1$$

Bilan sur $NaNO_3$:

$$E^0.X^0_{NaNO_3} + F.X^F_{NaNO_3} + S^{n+1}.\ Y^{n+1}_{NaNO_3} = E^n.X^n_{NaNO_3} + S^1.Y^1_{NaNO_3}$$

Puisque $Y^{n+1}_{NaNO_3} = 0$ et $Y^1_{NaNO_3} = 0$ on obtient :

$$X^n_{NaNO_3} = \frac{E^0.X^0_{NaNO_3} + F.X^F_{NaNO_3}}{E^n}$$

avec $E^n = F + E^0$ $\Big\}$ $X^n_{NaNO_3} = 3{,}5$ M/l

6.3. * $R = \dfrac{S^1.Y^1_{Zr}}{F.X^F_{Zr}} = 98\ \% \Rightarrow Y^1_{Zr} = \dfrac{F.X^F_{Zr}}{S^1}.0{,}98 \Rightarrow Y^1_{Zr} = 57{,}8.10^{-3}$ M/l

$$Y^1_{Hf} = \frac{Y^1_{Zr}.X^F_{Hf}}{K.X^F_{Zr}} \Rightarrow Y^1_{Hf} = 5{,}78.10^{-6} \text{ M/l}$$

* $\dfrac{Y^1_{Zr}}{Y^1_{Hf}} = \dfrac{57{,}8.10^{-3}}{5{,}78.10^{-6}} = 10000$ $\qquad$ $\dfrac{X^F_{Zr}}{X^F_{Hf}} = \dfrac{0{,}123}{2{,}46.10^{-3}} = 50$

Dans la phase organique sortante, la teneur en Hf est 10000 fois plus faible que celle du Zr. Dans l'alimentation la teneur en Hf n'est que 50 fois plus faible que celle de Zr. On retrouve bien le facteur de décontamination :

$$\frac{10000}{50} = 200 = K$$

* Les bilans matière sur le procédé nous donne :

Bilan global : $E^0 + S^{N+1} + F = S^1 + E^n$

Bilan sur le zirconium :

$$E^0.0 + S^{n+1}.0 + F.X^F_{Zr} = S^1.Y^1_{Zr} + E^n.X^n_{Zr}$$

$$\text{soit} \qquad X^n_{Zr} = \frac{F.X^F_{Zr} - S^1.Y^1_{Zr}}{F + E_0} = 1{,}29.10^{-3}\ \text{M/l}$$

Bilan sur l'hafnium :

$$E^0.0 + S^{n+1}.0 + F.X^F_{Zr} = S^1.Y^1_{Hf} + E^n.X^n_{Hf}$$

$$\text{soit} \qquad X^n_{Hf} = \frac{F.X^F_{Hf} - S_1.Y^1_{Hf}}{F + E_0} = 1{,}22.10^{-3}\ \text{M/l}$$

* On a $X^F_{Hf} / X^n_{Hf} \approx 2$

On retrouve dans la phase aqueuse sortante pratiquement tout l'hafnium introduit dans l'alimentation car le rapport des débits $E^n/F = 2$.

* On a $Y^1_{Zr} / X^n_{Zr} \approx 45$ et $X^n_{Hf} / Y^1_{Hf} \approx 4000$

La teneur en zirconium dans la phase organique sortante est 45 fois plus élevée que celle de la phase aqueuse sortante.

La teneur en hafnium dans la phase aqueuse sortante est 4000 fois plus élevée que dans la phase organique sortante.

La séparation de Hf et Zr est très efficace.

6.4. Représentation graphique des échanges de matière

A l'aide des informations fournies dans l'énoncé et les figures jointes, il est possible d'identifier les droites opératoires et débuter la construction graphique.

A partir des bilans matière on peut établir les équations des droites opératoires.

* Bilan sur la section de lavage

Bilan global : $S^{p+1} + E^0 = S^1 + E^p$

Bilan sur Zr : $S^{p+1}.Y^{p+1}_{Zr} + E^0.0 = S^1.Y^1_{Zr} + E^p.\ X^p_{Zr}$

$$Y_{Zr}^{p+1} = \frac{E^p}{S^{p+1}} . X_{Zr}^p + \frac{S^1}{S^{p+1}} . Y_{Zr}^1$$

$$Y_{Zr}^{p+1} = 0{,}48 . X_{Zr}^p + 57{,}8.10^{-3}$$

Bilan sur Hf : $$Y_{Hf}^{p+1} = \frac{E^p}{S^{p+1}} . X_{Hf}^p + \frac{S^1}{S^{p+1}} . Y_{Hf}^1$$

$$Y_{Hf}^{p+1} = 0{,}48 . X_{Hf}^p + 5{,}78.10^{-6}$$

* Bilan sur la section d'extraction

Bilan global : $S^q + E^n + E^{q-1} + S^{n-1}$

Bilan sur Zr : $$S^q . Y_{Zr}^q + E^n . X_{Zr}^n = E^{q-1} . X_{Zr}^{q-1} + S^{n-1} . 0$$

$$Y_{Zr}^q = \frac{E^{q-1}}{S^q} . X_{Zr}^{q-1} - \frac{E^n}{S^q} . X_{Zr}^n$$

$$Y_{Zr}^q = 0{,}96\ X_{Zr}^{q-1} - 1{,}24.10^{-3}$$

Bilan sur Hf : $$Y_{Hf}^q = \frac{E^{q-1}}{S^q} . X_{Hf}^{q-1} - \frac{E^n}{S^q} . X_{Hf}^n$$

$$Y_{Hf}^q = 0{,}96 . X_{Hf}^{q-1} - 1{,}17.10^{-3}$$

On peut vérifier le positionnement des droites sur les figures jointes (figures 2 et 3).

On peut accéder aux valeurs de X_{Hf}^F et X_{Zr}^F en prolongeant les droites opératoires jusqu'à leur intersection.

La section de lavage permet de diminuer la teneur en Hf présente dans la phase organique entre le plateau k et le plateau n° 1. Les valeurs de ces titres $Y_{Hf}^i = 0{,}12.10^{-3}$ M/l et $Y_{Hf}^1 = 5{,}78.10^{-6}$ M/l montrent que la teneur en Hf dans la phase organique est diminuée d'un facteur 21 dans la colonne de lavage.

6.5. * La construction en choisissant k = 2 conduit aux tracés donnés dans les figures 2 et 3.

* Les nombres de plateaux pour l'hafnium sont
2 pour la section de lavage
1 pour la section d'extraction

Les nombres de plateaux pour le zirconium sont
2 pour la section de lavage
15 pour la section d'extraction

* On peut avoir 3 plateaux et même plus pour le zirconium. Il est en revanche impossible de considérer 3 plateaux et plus dans l'hafnium. En effet la droite d'équilibre coupe la droite d'extraction à $Y = 0{,}17.10^{-3}$ M/l alors que le 3^e plateau serait à $Y >> 0{,}2.10^{-3}$ M/l, ce qui est impossible.

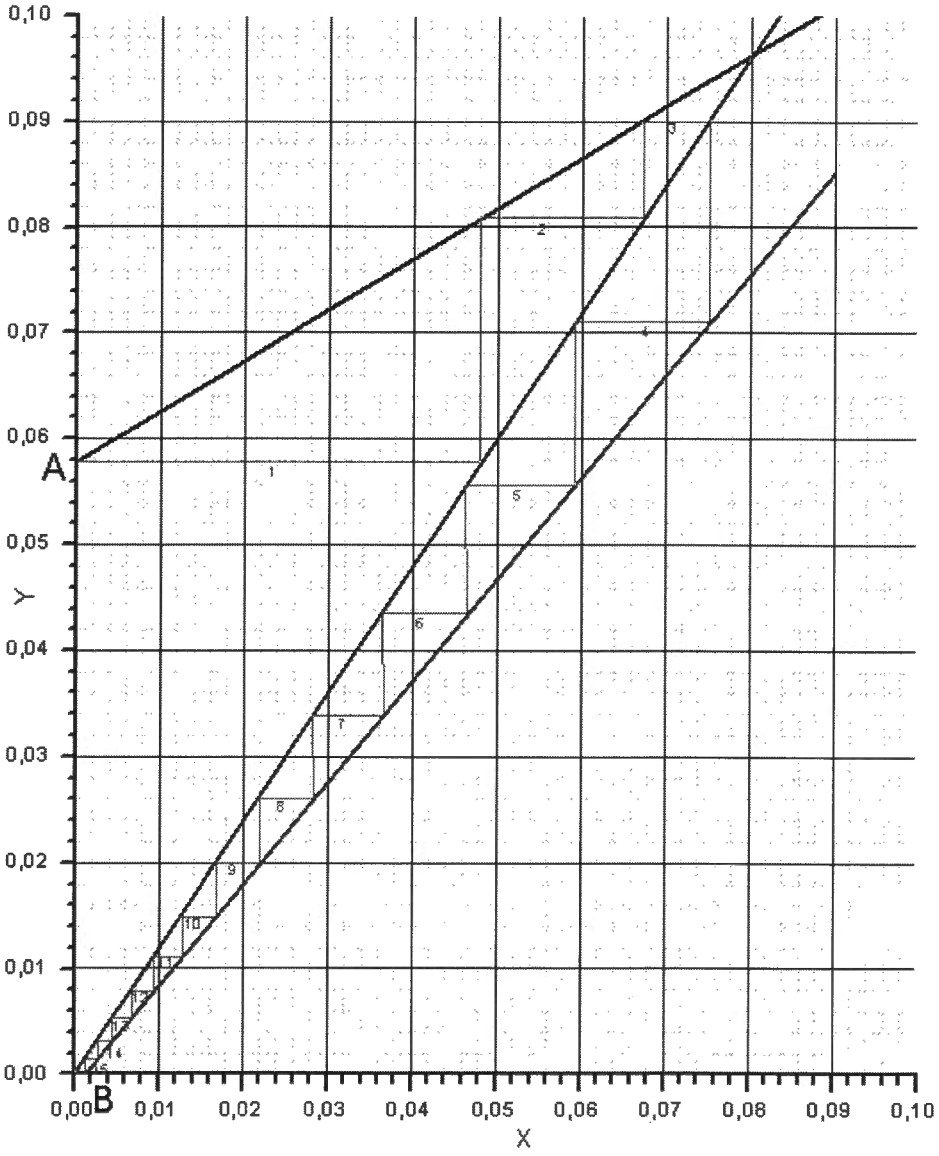


Figure 2 *: Séparation du zirconium et de l'hafnium par extraction liquide-liquide. Graphe du zirconium.*

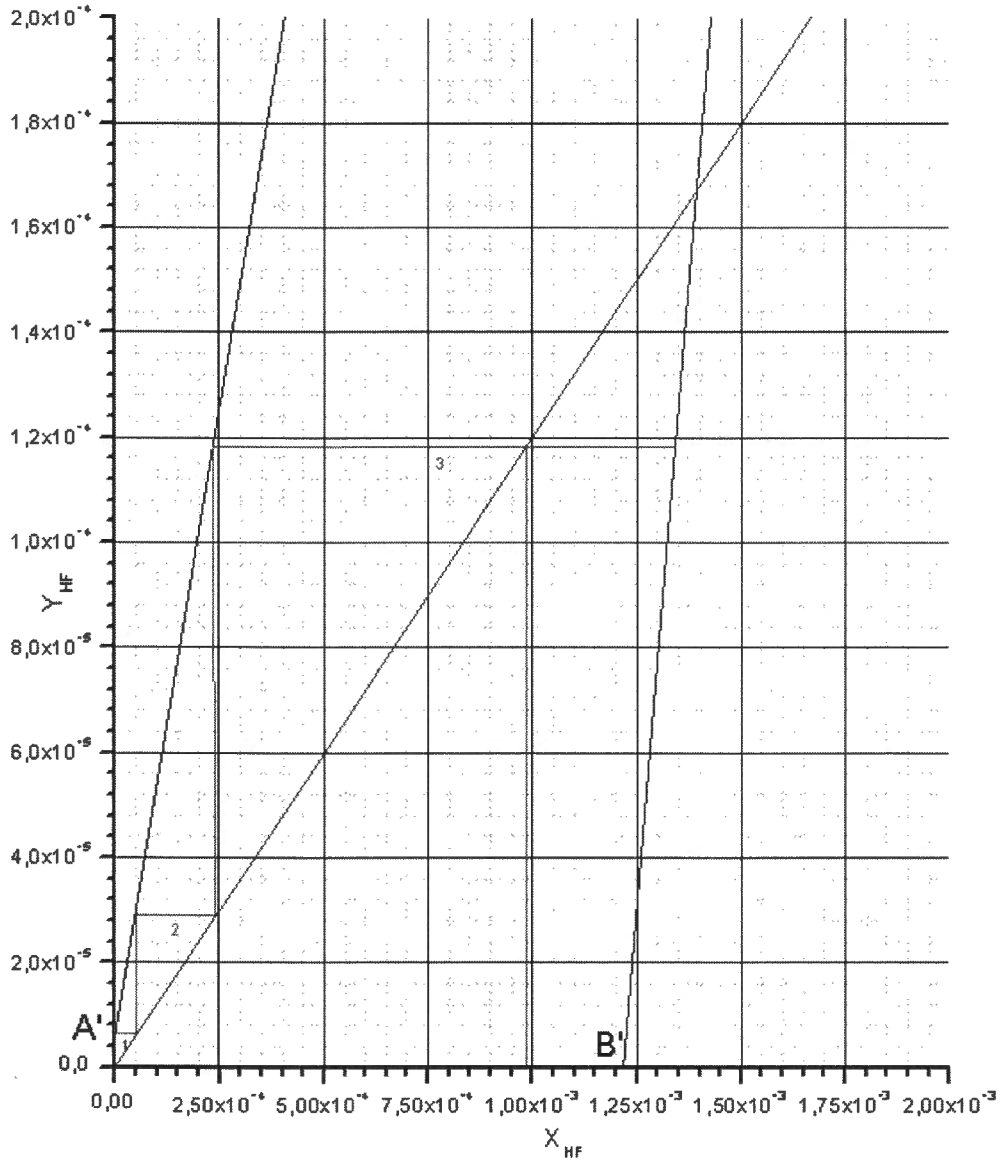


Figure 3 *: Séparation du zirconium et de l'hafnium par extraction liquide-liquide. Graphe de l'hafnium.*

7 – EXTRACTION SOLIDE-LIQUIDE EN CONTINU A CONTRE COURANT : EXTRACTION DE L'HUILE CONTENUE DANS DES GRAINES PAR LE BENZENE – COURS AU CHAPITRE VII

On veut extraire par du benzène (C), une huile (B) contenue dans des graines (A). On sait que le solide inerte (A) constitué de parois des cellules végétales est insoluble dans le benzène et que la quantité de la solution retenue dans l'inerte varie avec le titre de la solution. On est donc dans le cas de la sousverse variable. On dispose des informations suivantes concernant les différents constituants en présence (A : solide-inerte ; B : soluté-huile ; C : solvant-benzène).

Titre de l'huile dans la solution [-]	Masse de la solution retenue dans le solide [-]
Masse de l'huile/masse de la solution	Masse du solide/masse de la solution
$y = \frac{B_S}{B_S + C_S}$	$z = \frac{A}{B_S + C_S}$
0	2
0,1	1,98
0,2	1,94
0,3	1,89
0,4	1,82
0,5	1,75
0,6	1,68
0,7	1,61

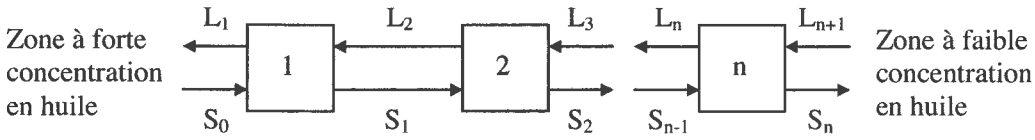
Le débit massique S_0 de l'alimentation au 1er étage s'effectue sous forme d'une suspension épaisse de A = 2000 kg/h, B = 800 kg/h et C = 50 kg/h. La solution liquide introduite à l'étage « n » est constituée de B = 20 kg/h et C = 1310 kg/h.

Le solide inerte sortant au dernier étage contient 120 kg d'huile résiduelle. On se propose de calculer les compositions (x, y, z) et les débits (A, B, C) des surverses et souverses entrantes et sortantes. On admet que le liquide de la surverse à la même composition que pour la sousverse. On complètera le schéma ci-joint.

A_{L_1} = kg/h
B_{L_1} = kg/h
C_{L_1} = kg/h
x_{L_1} =
z_{L_1} =
} A+B+C = **kg/h**

$A_{L_{n+1}}$ = 0 kg/h
$B_{L_{n+1}}$ = 20 kg/h
$C_{L_{n+1}}$ = 1310 kg/h
$x_{L_{n+1}}$ =
$z_{L_{n+1}}$ =
} A+B+C = 1330 kg/h

SURVERSES



SOUSVERSES

A_{S_0} = 2000 kg/h
B_{S_0} = 800 kg/h
C_{S_0} = 50 kg/h
x_{S_0} =
y_{S_0} =
} A+B+C = 2850 kg/h

A_{S_n} = kg/h
B_{S_n} = 120 kg/h
C_{S_n} = kg/h
y_{S_n} =
z_{S_n} =
} A+B+C = kg/h

7.1. Tracer la courbe des sousverses variables sur un diagramme ternaire modifié. Placer le point S_0.

7.2. Déterminer le titre de la solution liquide retenue par l'inertie à la sortie du dernier étage « n » : y_{S_n} .

En déduire la valeur de C_{S_n} et celle de z_{S_n} .

7.3. Calculer les valeurs de $x_{L_{n+1}}$ et $z_{L_{n+1}}$ puis toutes les valeurs du courant L_1.

7.4. Placer les points S_n, L_{n+1} et L_1 et déterminer graphiquement le nombre de plateaux.

7.5. Les points L_{n+1} et L_1 peuvent être obtenus graphiquement à l'aide de la règle des segments inverses à partir des points S_0 (0,941/2,353) et S_n (0,118/1,966) et des données initiales pour les courants L_{n+1} et L_1.

Expliquer les étapes de vos calculs et des tracés.

SOLUTION EXERCICE 7

1) Les coordonnées du point S_0 (y_{S_0} , z_{S_0}) peuvent être obtenues avec les données

$$y_{S_0} = \frac{B_{S_0}}{B_{S_0} + C_{S_0}} = \frac{800}{850} = 0{,}941$$

$$z_{S_0} = \frac{A_{S_0}}{B_{S_0} + C_{S_0}} = \frac{2000}{850} = 2{,}353$$

2) On dispose des définitions $y_{S_n} = \frac{B_{S_n}}{B_{S_n} + C_{S_n}}$ et $z_{S_n} = \frac{A_{S_n}}{B_{S_n} + C_{S_n}} \Rightarrow \frac{z_{S_n}}{y_{S_n}} = \frac{A_{S_n}}{B_{S_n}}$

Puisqu'il n'y a pas d'inerte A dans le courant L_{n+1} et que cet inerte est insoluble dans le solvant, on a $A_{L_1} = 0$ kg/h et la totalité du débit A_{S_0} se retrouve en $A_{S_n} = 2000$ kg/h

$$\frac{z_{S_n}}{y_{S_n}} = \frac{2000}{120} = 16{,}666$$

Cette valeur représente la pente d'une droite sur laquelle se trouve le point S_n. Ce point se trouve à l'intersection avec la courbe des surverses. Le point d'intersection a pour abscisse $y_{S_n} = 0{,}118$.

On en déduit la valeur de C : $y_{S_n} = \frac{B_{S_n}}{B_{S_n} + C_{S_n}} = 0{,}118 = \frac{120}{120 + C_{S_n}}$

$$C_{S_n} = 897 \text{ kg/h}$$

On en déduit la valeur de $z_{S_n} = \frac{A_{S_n}}{B_{S_n} + C_{S_n}} = \frac{2000}{897 + 120} = 1{,}966$

3) $z_{L_{n+1}} = 0$ $\quad x_{L_{n+1}} = \frac{B_{L_{n+1}}}{B_{L_{n+1}} + C_{L_{n+1}}} = \frac{20}{1330} = 0{,}015$

En régime permanent :

$$\left.\begin{array}{l} B_{L_1} + B_{S_n} = B_{S_0} + B_{L_{n+1}} \\ B_{L_1} = 800 + 20 - 120 \rightarrow \quad B_{L_1} = 700 \\ C_{L_1} + C_{S_n} = C_{S_0} + C_{L_{n+1}} \\ C_{L_1} = 50 + 1310 - 827 = \quad 463 = C_{L_1} \end{array}\right\} \rightarrow \begin{array}{l} z_{L_1} = 0 \\ x_{L_1} = \frac{B_{L_1}}{C_{L_1} + B_{L_1}} = 0{,}602 \end{array}$$

4) Puisque l'on admet que le liquide de la surverse a même composition que le liquide en équilibre de la sousverse, les droites de conjugaison sont verticales.

Le tracé conduit à 4 plateaux puisque S_n est compris entre 3 et 4. Trois plateaux sont insuffisants.

5) Le point M à l'intersection des segments $\overline{S_0L_{n+1}}$ et $\overline{S_nL_1}$ est tel que les débits des phases doivent répondre aux relations suivantes :

$$L_1 + S_n = L_{n+1} + S_0 = M$$

Ce point pivot M représente donc la somme des débits des phases entrantes ou la somme des débits des phases sortantes.

La règle des segments inverses permet d'écrire :

$$\frac{S_0}{L_{n+1}} = \frac{\overline{ML_{n+1}}}{\overline{MS_0}} \text{ et } \frac{S_n}{L_1} = \frac{\overline{ML_1}}{\overline{MS_n}}$$

ou encore : $$\frac{L_1}{L_1 + S_n} = \frac{\overline{MS_n}}{\overline{L_1S_n}} \text{ et } \frac{L_{n+1}}{L_{n+1} + S_0} = \frac{\overline{MS_0}}{\overline{L_{n+1}S_0}}$$

Les données du courant L_{n+1} permettent de positionner ce point comme nous l'avons vu dans la question précédente L_{n+1} (0,015/0).

On mesure sur le diagramme la longueur du segment $\overline{L_{n+1}S_0}$. Le rapport des débits $\frac{L_{n+1}}{L_{n+1} + S_0} = \frac{1330}{1330+851} = 0{,}61.$

Pour placer le point M sur le diagramme, on a la relation

$$\overline{MS_0} = 0{,}61\ \overline{L_{n+1}S_0}$$

Le tracé de la droite S_nM et son prolongement donne à l'intersection de l'axe des abscisses le point L_1 de coordonnées (0/0,6).

La règle des segments inverses peut être vérifiée en mesurant les segments $\overline{MS_n}$ et $\overline{L_1S_n}$ et vérifie la relation sur les rapports des débits des solutions

$$\frac{\overline{MS_n}}{\overline{L_1S_n}} = \frac{L_1}{L_1 + S_n} = \frac{1163}{1163+1017} = 0{,}533$$

Lorsque l'on connaît la longueur des segments et un des deux débits L_1 ou S_n, on peut calculer l'autre.

Les coordonnées du point M peuvent être également déterminées en écrivant les bilans :

Bilan global : $S_0 + L_{n+1} = M$

Bilan sur la solution : $S_0.y_{S_0} + L_{n+1}.x_{L_{n+1}} = M.x_M$

$$\rightarrow x_M = 0{,}376$$

$A_{L_1} = 0$ kg/h
$B_{L_1} = 700$ kg/h
$C_{L_1} = 463$ kg/h
} A+B+C = 1163 kg/h

$x_{L_1} = 0{,}602$

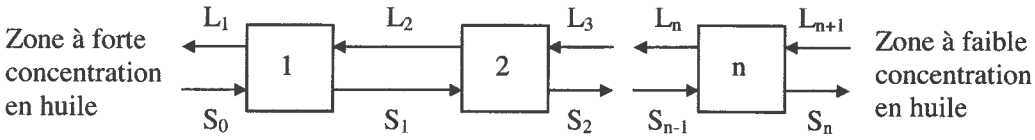
$z_{L_1} = 0$

$A_{L_{n+1}} = 0$ kg/h
$B_{L_{n+1}} = 20$ kg/h
$C_{L_{n+1}} = 1310$ kg/h
} A+B+C = 1330 kg/h

$x_{L_{n+1}} = 0{,}015$

$z_{L_{n+1}} = 0$

SURVERSES



SOUSVERSES

$A_{S_0} = 2000$ kg/h
$B_{S_0} = 800$ kg/h
$C_{S_0} = 50$ kg/h
} A+B+C = 2850 kg/h

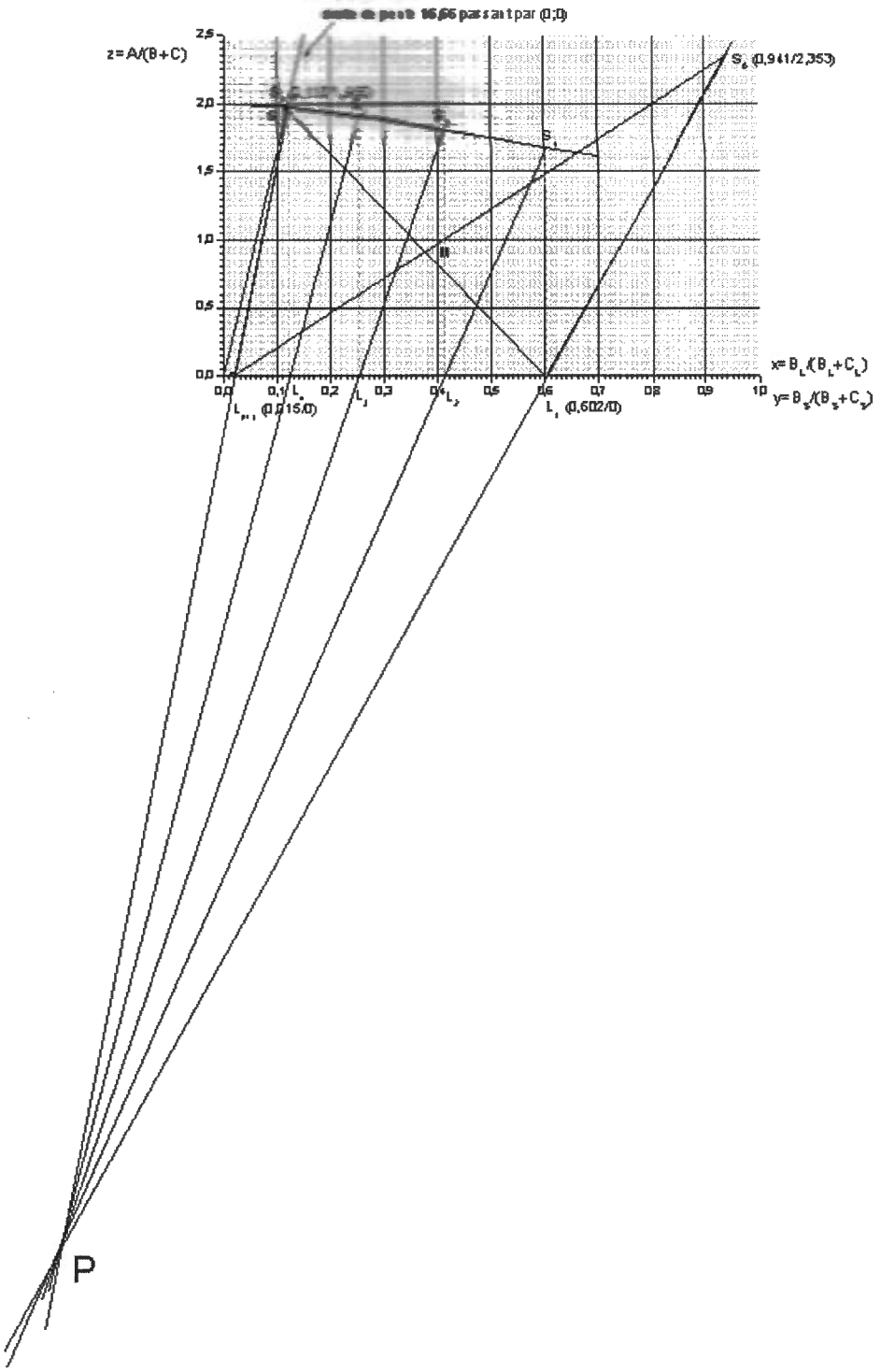
$x_{S_0} = 0{,}941$

$y_{S_0} = 2{,}353$

$A_{S_n} = 2000$ kg/h
$B_{S_n} = 120$ kg/h
$C_{S_n} = 897$ kg/h
} A+B+C = 3017 kg/h

$y_{S_n} = 0{,}118$

$z_{S_n} = 1{,}966$



Extraction liquide-solide en continu à contre-courant.
Extraction de l'huile contenue dans des graines par le benzène.

8 – CRISTALLISATION : CALCUL DU PROFIL DE REFROIDISSEMENT – COURS AU CHAPITRE VIII

On souhaite cristalliser de la glycine, dissoute dans l'eau, en utilisant un cristalliseur de 3000 litres. La cristallisation sera réalisée en refroidissant une solution saturée de 70°C à 15°C. Les conditions d'opération et les propriétés physico-chimiques sont reportées ci-après.

Déterminer :

7.1. La concentration initiale et la concentration finale en $kg_{glycine}/100\ kg_{solution}$

7.2. La production maximale (m_f) de chaque lot en kg de glycine

7.3. La taille des cristaux d'amorce (L_s)

7.4. Le temps de cristallisation de chaque lot en heures

7.5. Le rendement théorique en kg de glycine cristallisée par kg de glycine totale

7.6. L'équation du profil de température et la température après 10 min

Données :

Vitesse de croissance linéaire : $G = 6 \times 10^{-8}$ m/s

Taille finale du produit : $L_f = 1100\ \mu m$

Volume du cristalliseur : $V_c = 3000$ l

Masse volumique de la solution initiale : $\rho_0 = \rho_f = 1{,}07$ kg/l

Masse volumique des cristaux : $\rho_s = 1{,}62$ kg/l

Solubilité : $C^* = 0{,}0166 + 0{,}0135\ T\ (kg_{glycine}/kg_{eau})$; T [°C]

Masse des cristaux d'amorce : $m_s = 0{,}65$ kg

SOLUTION EXERCICE 8

8.1. L'équation de solubilité appliquée à T = 70°C et T = 15°C conduit à

$$C^*_{70} = 0{,}1666 + 0{,}135 \times 70 = 0{,}9616 \text{ kg glycine/kg d'eau}$$

$$C^*_{70} = 0{,}9616 \frac{kg_{glycine}}{kg_{d'eau}} \times \frac{1\,kg_{d'eau}}{1{,}9616\,kg_{solution}} \times 100$$

$$C^* = 49{,}02\ kg_{glycine}/100\ kg_{solution}$$

De même $C^*_{15} = 0{,}0166 + 0{,}0135 \times 15 = 0{,}2191\ kg_{glycine}/kg_{d'eau}$

$= 17{,}97\ kg_{glycine}/100\ kg_{solution}$

8.2. Pour un volume total de $V_T = 3000$ l, la masse de la solution initiale est

$$m_i = V_T \times \rho_0 = 3000 \times 1{,}07 = 3210 \text{ kg de solution initiale}$$

La solution initiale est constituée de

$$m_{H_2O} = \underbrace{3210}_{\text{kg de solution}} \times \underbrace{(100 - 49{,}02)}_{\text{kg d'eau/100 kg de solution}} = 1634{,}5\ kg_{d'eau}$$

$$m_{glycine} = \underbrace{3210}_{\text{kg de solution}} \times \underbrace{49{,}02}_{\text{kg glycine/100 kg de solution}} = 1573{,}5\ kg_{glycine}$$

Le bilan matière entre la concentration initiale et finale conduit à :

$$m_F = \underbrace{m_{H_2O}}_{\text{kg d'eau}} \times \underbrace{(C^*_{70} - C^*_{15})}_{\text{kg de glycine/100 kg de solution}} = 1634{,}5\,(0{,}916 - 0{,}2191) = 1213{,}6\ kg_{glycine}$$

8.3. A partir du bilan du nombre de cristaux et si l'on néglige la nucléation on peut écrire :

$$\frac{m_S}{m_F} = \left(\frac{L_S}{L_F}\right)^3 \quad \text{qui conduit à}$$

$$L_F = L_S \sqrt[3]{\frac{m_F}{m_S}} \quad \text{et} \quad L_S = L_F \sqrt[3]{\frac{m_S}{m_F}}$$

Pour les cristaux d'amorce de masse totale $m_S = 0{,}65$ kg de taille finale $L_F = 1100\ \mu m$

$$L_S = 1100 \sqrt[3]{\frac{0,65}{1213,6}} \rightarrow L_S = 89,3\ \mu m$$

8.4. A l'aide de l'équation CCG (Constant Crystal Growth) on peut écrire :

$$L_F = L_S + Gt \quad \text{soit } t = \frac{L_F - L_S}{G} = \frac{1100 \times 10^{-6} - 893.10^{-6}}{6.10^{-8}} \quad [s]$$

$t = 16845\ s = 4,7$ heures

8.5. Le rendement théorique est exprimé par :

$$\eta = \frac{m_F}{m_{glycine}} \times 100 = \frac{1213,6}{1575,5} \times 100 = 77,03\ \%$$

8.6. En combinant la ligne d'opération et la courbe de solubilité, on obtient :

$$C = C^0 - \frac{m_S}{m_{H_2O}} \left[\frac{(L_S + Gt)^3}{L_S^3} - 1 \right]$$

avec C_0 : concentration initiale : 0,9616 kg glycine/kg d'eau

m_{H_2O} : masse totale de solvant : 1634,5 kg d'eau

m_S : masse totale des amorces : 0,65 kg de cristaux

L_S : taille des cristaux d'amorce : $89,3.10^{-6}$ m

G : vitesse de croissance linéaire : 6.10^{-8} m/s

L'expression de la solubilité $C = 0,0166 + 0,0135\ T$ peut être égalisée à la précédente ce qui conduit à

$$T = 70 - 5,9385.10^{-5}\ t - 3,9605.10^{-8}\ t^2 - 8,9343.10^{-12}\ t^3$$

avec $t \equiv [s]$ et $T \equiv [°C]$

Ainsi pour $t = 10$ mn $= 600$ s $\Rightarrow$ $T = 69,9°C$

INDEX

A

Abaque, 113,203,228
Absorption, 4,6,14,106,123,223
Adsorption, 1,4,5,106,162,174,175
Alimentation, 46,54,55,152,180,181,182
Analogie, 121,
Azéotrope, 33

B

Bilan,25,48,57,109,118,146,160,181,192
Bilan d'énergie,58,59,63,66,68,77
Bilan de matière,48,53,109,143,165,175
Binaire,24,26,40,82,114,129,131,133
Bulle,14,17,22,41,47,60,70,114,204,

C

Cinétique,1,3,14,144,174,178,179
Co-courant, 23
Coefficient de diffusion, 16,22,124,159,175
Coefficient de partage, 12,24,31
Colonne à garnissage, 82,113,115
Colonne à plateaux, 43
Condenseur, 44,45,47,52,77,90,101
Conodale, 63,71,72,75,76,87,89
Contre-courant, 4,23,43,109,140,146,160,166
Convection, 174
Couche limite, 15,16,22,175
Courbe d'équilibre, 41,45,53,109,114,142
Courbe de solubilité, 171,267
Courbe opératoire, 49
Cristallisation, 1,4,5,131,171,172,173

D

Dalton, 37
Décoction, 5, 157
Désorption, 4,5,107,109,111
Diagramme binaire, 28,42
Diagramme isotherme, 25
Diagramme isobare, 24,27,42,54,63,64
Diagramme ternaire, 140,142,143,147,161
Diffusion, 5,14,16,124,158,159,175
Diffusivité thermique, 9
Diluant, 237,245,247
Distillat, 47,70,78,90,93,94,95,96,100,102
Distillation continue, 93,101,203,213
Distillation discontinue, 92,93,96,98,101,203
Droite de conjugaison, 140,162
Droite opératoire, 54,92,95,96,110,117,122

E

Echangeur de chaleur, 77
Efficacité, 1,44,130,170,203,247
Energie, 2,3,12,33,48,50,57,63,68,77,144,188
Equation de Fenske, 85,86
Equilibre liquide-liquide, 134,137,108,
Equilibre liquide-solide, 171
Equilibre liquide-vapeur, 183,197,198,201
Equilibre thermodynamique,11,15,40,79,118
Extraction, 1,4,5,22,106,130,141,144,152,158
Extrait, 107,130,139,140,144,145,151,153,157

F

Fick, 1
Filtration, 158
Flux de chaleur, 44,77,91
Fourier, 8
Fraction de vide, 43
Fugacité, 11,28,32,127

G

Gradient de vitesse, 10
Goutte, 22,25,113,114,139

H

HEPT,82,83,114,115,127,129
HUT, 121,122,123,126,127,128
Homoazéotrope, 33,34

I

Industrie, 1,14,37,158,160,171,237
Infusion, 158
Interface, 43,79,113,117,119,120,123,156,175

L

Lixiviation, 157
Loi d'Ohm, 8
Loi de Raoult, 26,29

M

Mac Cabe et Thiele, 48,50,87,88,92,147,152
Macération, 157
Mélange,5,11,31,38,41,56,62,107,110,115,131
Membrane, 5,11,106
Mûrissement, 177,178,179

N

Newton, 1
NUT, 121,126,128,129
Nucléation, 5,172,173,174,175,177,178

P

Percolation, 1,5,157
Perméation, 4,5,106
Phase, 1,2,3,5,7,11,12,15,24,28,27,31,44
Plateau réel, 78,82
Plateau théorique, 41,82,83,113,115,127,129
Ponchon, 62,67,70,71,84,87,88,147,149,152
Pression de vapeur saturante, 26,29,
Processus, 1,5,7,12,15,41,93,106,118,158
Production, 1,6,47,171
Produit, 1,2,30,45,78,101,102,131,157,171
Pureté, 7,37,41,45,63,78,101,129,154

R

Raffinat, 107,130,139,140,141,142,144,146,
Raoult, 26,29
Réacteur, 1,2,6,10,160,175
Réactif, 2,173,178
Rectification, 46,48,62,78,83,86,92,106,130
Reflux minimum, 53,86,87,88,91
Reflux total, 45,53,83,84,85,92,114
Régime permanent, 16,37,47,92,101,117,142
Rendement, 98,149,170
Résidu, 7,46,47,102,103,105,107,157
Résistance au transfert, 18,20,118,123

S

Savarit, 147,149,151,152
Schéma de procédé, 2,5,142,152,153,154,160
Schmidt, 21,124
Séparation, 1,5,41,47,48,63,72,78,83,106,107
Sherwood, 21,124
Solubilité, 3,14,20,106,116,123,130,135,140
Soluté, 5,14,15,18,20,21,106,107,108,109,110
Solution idéale, 24,33,39,85
Solvant, 2,3,4,11,14,106,107,108,110,130,131
Sursaturation, 172,173,174,175,177,178,179

T

Température de bulle, 204
Ternaire, 131,132,133,134,135,136,137,138
Thermodynamique, 1,2,11,12,15,19,21,28,37
Transfert de chaleur, 1,3,4,7,8,9
Transfert de matière, 1,4,7,9,11,21,80,81,116
Transferts couplés, 37

U

Unités SI, 8,8,10

V

Viscosité, 10,16,22,108,114,124,125,140,159
Volatilité, 3,24,30,31,32,37,82,86,95,104,108

LISTE DES OUVRAGES RECOMMANDES

- Themelis N.J. (1995) : Transport and chemical rate phenomena – Gordon and Breach Publishers.
- Walas S.M. (1990) : Chemical process equipment – Selection and design – Butterworth – Heinemann.
- Lieto J. (2004) : Le génie chimique à l'usage des chimistes – Tech and Doc – Lavoisier.
- Stocchi E. (1990) : Industrial chemistry volume 1 – Ellis Horwood.
- Couderc J.P – Gourdon C. – Liné A. (2008) : Phénomènes de transfert en génie des procédés – Tech and Doc – Lavoisier.
- Perry R.H. – Green D. (1997) : Chemical engineer's handbook 7th edition – McGraw Hill.
- Coulson J.M. – Richarson J.F. (1979) : Chemical engineering, tome 1 à 5 – Pergamon.
- Fauduet H. (1997) : Principes fondamentaux du génie des procédés et de la technologie chimique – Tech and Doc – Lavoisier.
- Russel T.W. – Deen M.M. (1972) : Introduction to chemical engineering analysis – Wiley.
- Felder R.M. – Rousseau R.W. (1986) : Elementary principles of chemical processes – Wiley.
- Bird R.B. – Steward W.E. – Lightfoot E.N. (2006) : Transport phenomena – Wiley.
- Midoux N. (1993) : Mécanique et rhéologie des fluids en génie chimique – 3e tirage – Tec and Doc – Lavoisier.
- Prausnitz J.M. (1969) : Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria – Prentice.
- McCabe W.L. – Smith J.C. – Harriott P. (1985) : Unit operations of chemical engineering – McGraw – Hill.
- Prausnitz J.M. – Anderson T.F. – Grens E.A. – Eckert C.A. – Hsieh R. – O'Connel J.P. (1980) : Computer calculations for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria – Prentice.
- Treyball R.E. (1980) : Mass transfer operations – MacGraw – Hill.
- Geankoplis C.J. (1993) : Transport processes and unit operations – Prentice.
- Levenspiel O. (1993) : The chemical reactor omnibook – OSU Press.
- Trambouze P. – Van Landeghem H. – Wauquier J.P. (1994) : Les réacteurs chimiques, conception, calcul et mise en oeuvre, Technip.
- Nyvlt J. – Sohnel O. – Matuchova M. – Broul M. (1985) : The kinetics of industrial crystallization – Elsevier.
- Technique de l'ingénieur – Traité génie des procédés chimiques.

Dans la COLLECTION TECHNOSUP :

Niveau **A** : **Approche** Niveau **B** : **Bases** Niveau **C** : **Compléments**

classes préparatoires scientifiques :

- Sciences industrielles. Automatismes et automatique 256 p. — J.-Y. FABERT
- Sciences industrielles. Mécanique 1re année 256 p. — F. BRONSARD, Cl. CHÈZE

calcul scientifique :

- Faire des maths avec mathematica. Initiation, thèmes d'étude 160 p. **(B)** — N. VERDIER
- Analyse harmonique. Cours et exercices 192 p. **(B)** — B. ROSSETTO
- Analyse et contrôle numériques du signal 192 p. **(C)** — Ph. DESTUYNDER, F. SANTI
- Tenseurs, variations et milieux continus. Formulations locale et variationnelle de la mécanique des milieux continus élastiques 288 p. **(C)** — J.-F. GANGHOFFER
- Codes correcteurs. Principes et exemples 192 p. **(C)** — J. BADRIKIAN
- Analyse spectrale **Cours Supélec** 192 p. **(C)** — G. FLEURY

physique fondamentale :

- Mesure physique et instrumentation 192 p. **(A)** — D. BARCHIESI
- Mécanique générale. Cours, exercices et problèmes corrigés 288 p. **(B)** — Cl. CHÈZE, H. LANGE
- Exercices corrigés d'optique. Optique instrumentale. Optique de Fourier 192 p. **(B)** — J. SURREL
- Éléments de propagation électromagnétique 160 p. **(B)** — Ph. ROSNET
- La mécanique quantique et ses applications **Cours Supélec** 224 p. **(C)** — A. et M.-F. CHARLIER

systèmes :

- Modélisation et analyse des systèmes linéaires 224 p. **(C)** — J.F. MASSIEU, Ph. DORLÉANS
- Techniques micro-ondes. Dispositifs passifs et tubes micro-ondes **Cours Supélec** 320 p. **(C)** — M. HÉLIER
- Optoélectronique. Composants photoniques et fibres optiques **Cours Supélec** 320 p. **(C)** — Z. TOFFANO
- Le radar. Théorie et pratique **Cours Supélec** 160 p. **(C)** — J.-M. COLIN

électronique :

- Des clés pour l'électronique. Travaux dirigés illustrés par simulation 160 p. **(A)** — B. GIRAULT
- Physique pour l'électronique. Corpuscule, onde, état quantique, structures 320 p. **(B)** — A. et D. DEVILLE
- Électronique numérique. Fonctionnement, modélisation, circuits intégrés 320 p. **(B)** — A. et D. DEVILLE
- Circuits spécialisés de l'électronique actuelle 320 p. **(C)** — A. et D. DEVILLE
- Les oscillateurs en électronique. Cours et exercices corrigés 160 p. **(B)** — G. COUTURIER
- L'outil graphique en électronique et automatique 224 p. **(B)** — J. BAILLOU, G. CHAUVAT, C.PEJOT
- Modulation d'amplitude, Cours et exercices 352 p. **(C)** — F. BIQUARD
- Electronique radiofréquence **Cours Supélec** 256 p. **(C)** — A. PACAUD
- Les fondamentaux en électronique 224 p. (A) — P. ROCHETTE
- Composants à semiconducteurs Cours Supélec 256 p. (C) — O. BONNAUD, A. PACAUD
- Les semiconducteurs de puissance Cours Supélec 256 p. (C) — P. ALOÏSI

traitement du signal :

- Signaux et systèmes continus et échantillonnés 192 p. **(B)** — M. VILLAIN
- Signaux et systèmes linéaires **Cours Supélec** 192 p. **(B)** — A. PACAUD
- Traitement du signal analogique. Cours 224 p. **(A)** — T. NEFFATI
- Traitement du signal analogique. Exercices et problèmes résolus 224 p. **(B)** — T. NEFFATI
- Ingénierie du signal. Théorie et pratique 224 p. **(B)** — Ph. COURMONTAGNE
- Débuter en traitement numérique du signal 224 p. **(A)** — J.-N. MARTIN

automatique :

- Systèmes asservis linéaires 224 p. **(B)** — M. VILLAIN
- Asservissements linéaires continus 288 p. **(B)** — P. ROUSSEAU
- Systèmes et asservissements continus 320 p. **(C)** — É. OSTERTAG
- Problèmes résolus d'automatique 288 p. **(B)** — Ch. BURGAT
- Problèmes résolus d'automatique par thèmes et par types d'application 256 p. **(B)** — R. HUSSON
- Régulation PID en génie électrique. Étude de cas 256 p. **(C)** — D. JACOB
- Commande automatique des systèmes linéaires, utilisation de MATLAB 256 p. **(C)** — V. MINZU, B. LANG
- Commande numérique des systèmes **Cours Supélec** 256 p. **(C)** — E. GODOY, É. OSTERTAG
- Ingénierie de la commande des systèmes 256 p. **(C)** — A. CROSNIER, G. ABBA, B. JOUVENCEL, R. ZAPATA
- Commande et diagnostic des systèmes dynamiques 320 p. **(C)** — R. TOSCANO

génie électrique :

- Moteurs à courant alternatif 288 p. **(A)** — D. JACOB
- Circuits électriques, Régimes continu, sinusoïdal et impulsionnel 192 p. **(A)** — J.-P. BANCAREL
- Annales d'électrotechnique BTS Maintenance 256 p. **(A)** — D. VINCENT, N. ORTEGA
- T.P. d'électrotechnique par simulation. Préparation, manipulation et solution avec PSIMDEMO 224 p. **(A)** — F. LEPLUS
- Le moteur asynchrone. Régimes statique et dynamique 160 p. **(C)** — L. MUTREL
- Modélisation et commande des moteurs triphasés 256 p. **(C)** — G. STURTZER, E. SMIGIEL
- Électrotechnique. Machines et réseaux **Cours Supélec** 256 p. **(C)** — J.-P. FANTON

- Machines électriques. Théorie et Mise en œuvre **Cours Supélec** 256 p. **(C)** — Ph. BARRET
- Les semiconducteurs de puissance **Cours Supélec** 320 p. **(C)** — P. ALOÏSI

informatique industrielle :

- Bit après bit. Computers 1 320 p. **(B)** — J.-J. MERCIER
- Séquence après séquence. Computers 2 **288 p.** **(B)** — J.-J. MERCIER
- Instruction après instruction. Computers 3 **320 p.** **(C)** — J.-J. MERCIER
- Du binaire au processeur. Méthodes de **conception de circuits** numériques et exercices 320 p. **(BC)** — E. MESNARD
- Logique combinatoire et séquentielle. **Système, méthodes,** réalisations 320 p. **(C)** — Cl. BRIE
- Circuits logiques programmables. Mémoires, **PLD, CPLD,** FPGA 256 p. **(B)** — A. NKETSA
- Traitement numérique du signal. Théorie et **applications** 256 p. **(C)** — K. KPALMA, V. HAESE-COAT
- Architecture des systèmes sur puce **320 p.** **(C)** — A. ATTOUI

génie mécanique :

- Actions mécaniques, Statique, Inertie. De la **théorie aux** applications 224 p. **(A)** — Cl. CHÈZE, F. BRONSARD
- Dimensionnement des structures. Résistance **des matériaux** 224 p. **(B)** — Cl. CHÈZE
- Vibrations des structures 224 p. **(B)** — G. VENIZELOS
- Transmissions mécaniques de puissance. Boîtes **de vitesses** automatiques 288 p. **(C)** — Ph. ARQUÈS
- Comprendre les éléments finis. Structures **288 p.** **(C)** — A. CHATEAUNEUF

science des matériaux :

- Mécanique des milieux déformables 288 p. **(B)** — M. FOURAR, Cl. CHÈZE
- Propriétés et comportements des matériaux **320 p.** **(B)** — A. CORNET, F. HLAWKA
- Fatigue des structures. Endurance, rupture, critères, **contrôle,** durabilité 320 p. **(C)** — G. HENAFF, F. MOREL
- Endommagement interfacial des métaux 256 p. **(C)** — G. SAINDRENAN, R. LE GALL, F. CHRISTIEN
- Béton armé. Application de l'eurocode 2 224 p. **(B)** — R. NICOT

géotechnique :

- Sécurité des ouvrages. Risques. Modélisation de **l'incertain, fiabilité,** analyse des risques 320 p. **(C)** — J.-L. FAVRE

biophysique et génie de l'environnement :

- Biophysique de l'environnement sonore 192 p. **(B)** — C. GELIS
- Les traitements de l'eau. Cours et problèmes résolus **256 p.** **(B)** — Cl. CARDOT
- Techniques appliquées au traitement de l'eau 256 p. **(B)** — (coord.) Cl. CARDOT

chimie et génie chimique :

- Comprendre la chimie organique. Résumés de cours et **exercices** corrigés 224 p. **(A)** — A. LASSALLE, D. ROBERT
- Assimiler la chimie organique. Aldéhydes, cétones, acides, **amines et** composés mixtes 192 p. **(A)** — A. LASSALLE, D. ROBERT
- La chimie en IUT et BTS. Cours et exercices résolus **224 p.** **(A)** — F. VAISSIAUX
- Chimie des solutions. Résumés de cours et exercices **corrigés** 224 p. **(B)** — P.-L. FABRE
- Thermodynamique et cinétique chimique. Résumés de **cours et exercices** 224 p. **(B)** — P.-L. FABRE
- Réactions thermiques en phase gazeuse. Modélisation **288 p.** **(C)** — G.-M. CÔME
- Réactions et réacteurs chimiques. Cours et exercices **corrigés** 288 p. **(B)** — M. GUISNET

biologie-biochimie :

- Séparation et analyse des biomolécules. Méthodes **physico-chimiques** 256 p. **(B)** — J.-P. SINE
- Cinétique et catalyse hétérogènes 320 p. **(C)** — B. GILOT, R. GUIRAUD

génie énergétique :

- Moteurs alternatifs à combustion interne. De la théorie à la **compétition** 288 p. **(B)** — Ph. ARQUÈS
- Conception et construction des moteurs alternatifs **288 p.** **(C)** — Ph. ARQUÈS
- Combustion. Inflammation, combustion, pollution, **applications** **320 p.** **(C)** — Ph. ARQUÈS
- Énergie solaire. Calculs et optimisation 320 p. **(B)** — J. BERNARD
- Transferts thermiques, application à l'habitat. Méthode nodale **224 p.** **(C)** — H. CORTES, J. BLOT
- Machines à fluides. Principes et fonctionnement 288 p. **(C)** — M. PLUVIOSE
- Ingénierie des turbomachines. Cours et exercices résolus 288 p. **(C)** — M. PLUVIOSE
- Conversion d'énergie par turbomachines 288 p. **(C)** — M. PLUVIOSE
- Pollution atmosphérique **Causes, conséquences, solutions, perspectives** 224 p. (B) — P. MASCLET

génie industriel :

- Méthodes, productique et qualité 224 p. **(B)** — J.-M. CHATELET
- Maintenance industrielle. De l'entretien de base à l'optimisation de la sûreté 288 p. **(B)** — J.-M. AUBERVILLE
- Analyse et maintenance des automatismes industriels. Cours, exos et sujets d'examen résolus 192 p. **(B)** — A. REILLER

génie de production :

- Logistique interne 160 p. **(A)** — L. AMODEO, F. YALAOUI
- Analyse des tâches en ergonomie 160 p. **(A)** — M. MOSCATO
- Management de projet technique 192 p. **(B)** — C. CAZAUBON, G. GRAMACIA, G. MASSARD
- Organisation et génie de production 224 p. **(B)** — F. LAMBERSEND
- Développement des Grafcets 192 p. **(B)** — B. REEB
- Méthode d'aide à la décision. Approche théorique et études de cas 192 p. **(B)** — R. LABBÉ

base de données :

- Bases de données. Implémentation avec Access 256 p. **(B)** — J. AUBERT

- Gradualité et imprécision dans les bases de données 320 p. **(B)** — P. BOSC, L. LIÉTARD, O. PIVERT, D. ROCACHER

informatique :

- Le langage C par l'exemple 320 p. **(A)** — Ph. ROBINET
- Approche du temps réel industriel 160 p. **(A)** — J.-M. DE GEETER
- Gestion des processus industriels temps réel 224 p. **(B)** — J.-J. MONTOIS
- Belle programmation et langage C **Cours Supélec** 192 p. **(C)** — Y. NOYELLE

génie logiciel :

- Interfaces graphiques ergonomiques. Conception, modélisation 192 p. **(B)** — J.-B. CRAMPES
- Méthode orientée objet intégrale MACAO 320 p. **(B)** — J.-B. CRAMPES
- La conception orientée objet, évidence ou fatalité 160 p. **(B)** — J.-L. CAVARERO, R. LECAT
- Conception des systèmes d'information. Méthodes et techniques 320 p. **(B)** — P. ANDRÉ, A. VAILLY
- Spécification des logiciels. Deux exemples de pratiques récentes : Z et UML 320 p. **(C)** — P. ANDRÉ, A. VAILLY
- Exercices corrigés de conception logicielle. Modélisation par la pratique 320 p. **(B)** — P. ANDRÉ, A. VAILLY
- Exercices corrigés d'UML. Passeport pour une maîtrise de la notation 320 p. **(C)** — P. ANDRÉ, A. VAILLY
- Exercices corrigés en langage Z. Spécifications formelles par l'exemple 256 p. **(C)** — P. ANDRÉ, A. VAILLY
- Compilations des langages de programmation 192 p. **(C)** — M. GAUTIER

télécommunications :

- Transmission de l'information 192 p. **(B)** — Ph. FRAISSE, D. MARTY-DESSUS, R. PROTIÈRE
- Architectures des réseaux et télécommunications 192 p. **(B)** — P. LORENZ

sciences économiques :

- Statistique sans mathématique 224 p. **(A)** — J. BADIA, R. BASTIDA, J.R. HAÏT
- Probabilités pour modéliser et décider 256 p. **(A)** — N. SAVY
- Assimiler et utiliser les statistiques 288 p. **(A)** — L. PIBOULEAU
- Gestion financière. Analyse et politique financières de l'entreprise 256 p. **(B)** — A. RIVET
- Les marchés à terme agricoles 256 p. **(B)** — N. HABERT
- La Bourse et les produits boursiers 320 p. **(B)** — D. ARNOULD

législation :

- Connaître et comprendre le droit. Principes et cas pratiques 256 p. **(B)** — C. GABET
- Questions de droit. 256 questions fondamentales et réponses commentées 256 p. **(A)** — H. LESUEUR
- La réglementation du travail 160 p. **(A)** — Ph. MALINGREY