

Introduction

La thermodynamique, en particulier appliquée aux équilibres de phase, qui détermine ce qui est possible de réaliser.

Le Transfert de la matière, qui explore ce qui est raisonnable de réaliser, c'est-à-dire qui introduit le facteur temps dans le dimensionnement des unités.

Donc la maîtrise des procédés de séparation implique à la fois le choix de la technique (distillation, distillation extractive, extraction, absorption, adsorption et cristallisation...) et le choix de la technologie (Mélangeurs, décanteurs, colonne de différents types, centrifugeuse et membrane...)

Les procédés de séparation assurent trois fonctions principales définies : Fractionnement/distillation atmosphérique, recyclage et purification

Distillation

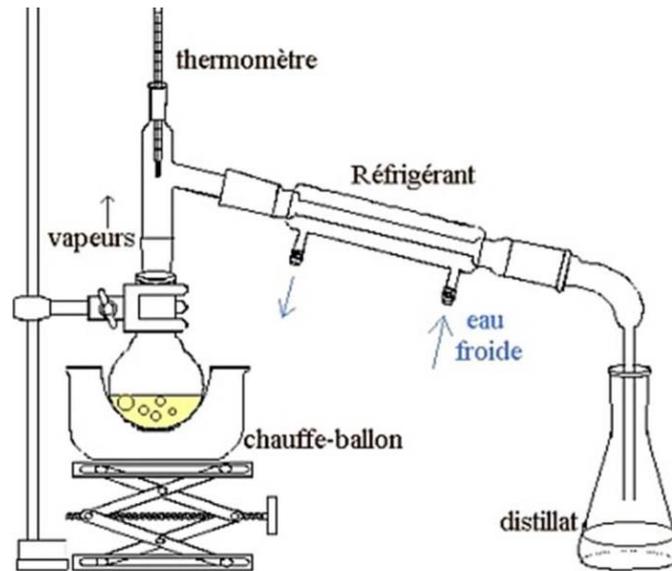
La distillation est un procédé de séparation exploitant la différence de volatilités des constituants.

Le principe de la distillation repose sur la vaporisation partielle du mélange à séparer et la condensation de la vapeur sortant de la colonne de distillation. La distillation peut être réalisée soit dans une cuve simple (distillation simple), soit dans une colonne à plateaux, soit dans une colonne au garnissage (colonne à distiller ou colonne à rectifier).

a. Distillation simple :

La séparation se fait grâce à la différence de volatilité (capacité à s'évaporer selon la température) entre les constituants.

- Le bouilleur** porte à ébullition le mélange ;
- Les vapeurs du composé le plus volatil montent plus facilement ;
- Le condenseur** transforme les vapeurs en liquide par condensation ;
- Le distillat** a une concentration plus élevée en composé le plus volatil.



Distillation simple

b. Distillation fractionnée

On utilise aussi le terme de rectification.

La séparation s'effectue par fractionnement. Le principe est le même que la distillation simple mais se distingue par l'utilisation d'une **colonne de séparation**, qui permet une meilleure discrimination des constituants du mélange.

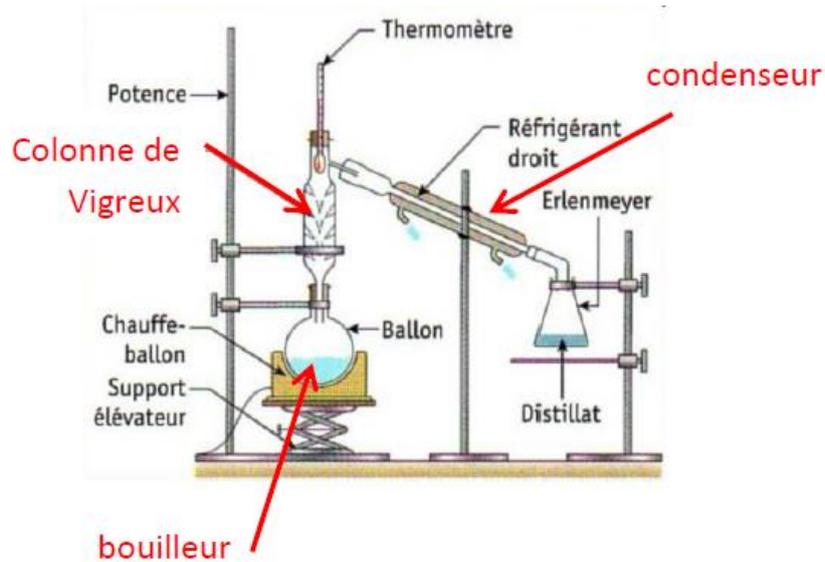
Lorsque les vapeurs montent dans la colonne leur température diminue (éloignement de la source chaude).

Elles ont tendance à se reliquéfier au contact des pointes de **la colonne de Vigreux**.

Le mélange étant devenu plus riche en composé volatil qu'à l'origine, sa température d'ébullition diminue.

Le mélange entre à nouveau en ébullition et les vapeurs continuent à monter dans la colonne.

La colonne à distillée est le lieu d'un équilibre liquide-vapeur où il y a une succession de vaporisation-liquéfaction. En haut de la colonne le mélange contient beaucoup plus de composé le plus volatil



Distillation fractionnée

Composition d'un mélange

Fraction molaire et fraction massique

Un **mélange binaire** est composé de deux corps pur A et B.

La **fraction massique** en A noté w_A est le rapport de la masse m_A de A contenue dans le mélange de A et B sur la masse totale du mélange.

$$w_A = \frac{m_A}{m_{\text{totale}}} = \frac{m_A}{m_A + m_B}$$

La somme des fractions massiques d'un mélange est égale à 1. On peut aussi exprimer en pourcentage les fractions massiques. La **fraction molaire** en A notée x_A est le rapport de la quantité de matière n_A de A contenue dans le mélange de A et B sur la quantité de matière totale du mélange.

$$x_A = \frac{n_A}{n_{\text{totale}}} = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

La somme des fractions molaires d'un mélange est égale à 1. On peut aussi exprimer en pourcentage les fractions molaires.

Volatilité

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

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}$$

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

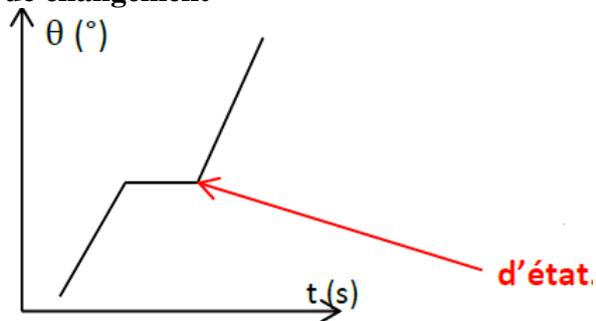
$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j}$$

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

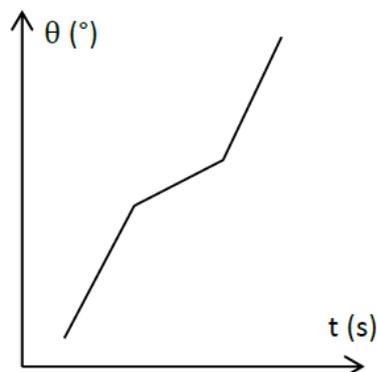
Le diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur d'un mélange binaire

a. Courbe d'analyse thermique

Lorsque le corps est pur c'est-à-dire que la proportion est de 100% de l'un des composés et 0% de l'autre alors la vaporisation se fait à température constante, on dit que l'on a **un palier de changement**



Lorsque l'on chauffe un mélange d'une certaine proportion de 2 composés miscibles on obtient une courbe d'analyse thermique

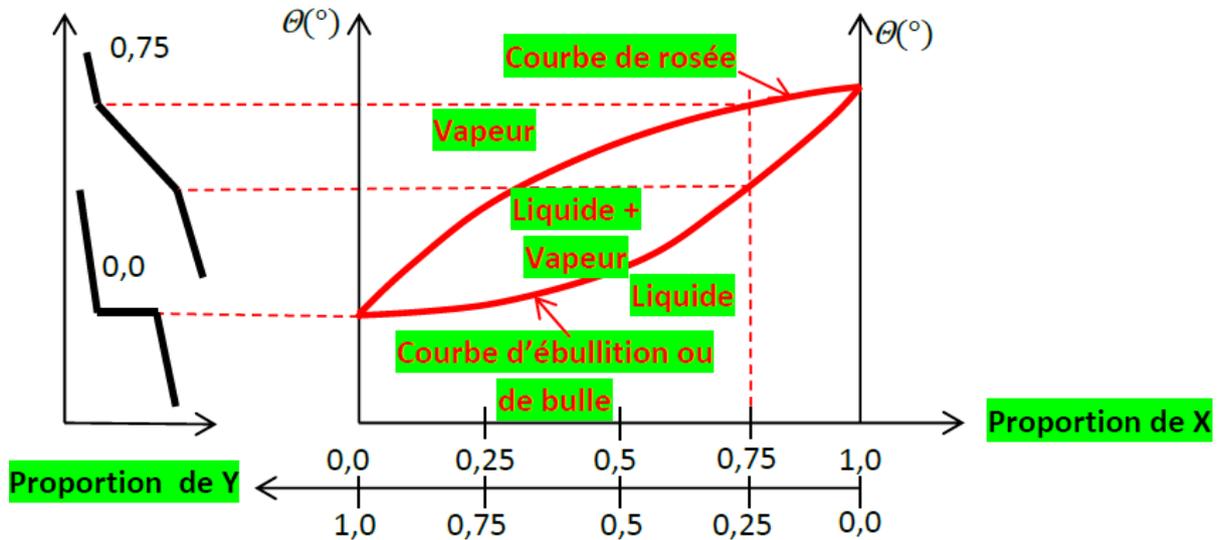


b. Diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur

Réaliser et légènder le tracé d'un diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur d'un mélange binaire à partir des courbes d'analyse thermique et de la composition des phases liquide et gaz.

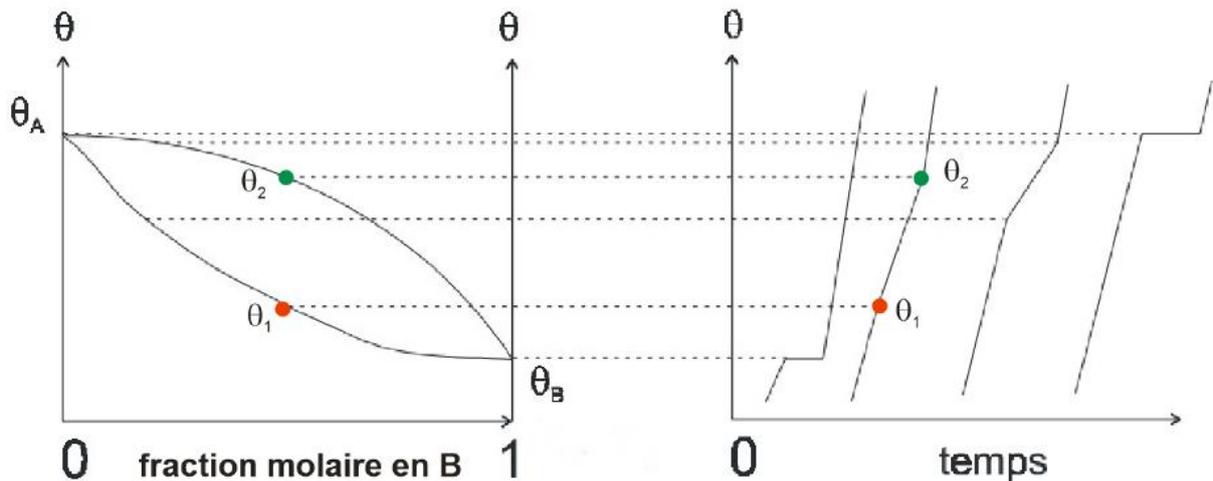
Lorsque l'on a les courbes d'analyse thermique pour plusieurs proportions (ou fractions molaires ou titres massiques) de mélange alors on peut construire le diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur.

Les 2 graphes sont côte à côte. On repère sur la courbe d'analyse thermique les cassures délimitant la phase de changement d'état. On trace les parallèles aux abscisses partant de ces cassures. On trace la verticale correspondant à la proportion de la courbe d'analyse. L'intersection basse donne la température d'apparition de la première bulle lors de la vaporisation. L'intersection haute donne la température d'apparition de la première goutte lors de la condensation. On recommence pour plusieurs courbes d'analyses thermiques afin de tracer le diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur du mélange (**Mélange de 2 corps purs X et Y**)



Exemple 2

- 1 : B pur
- 2 : 50 % de B
- 3 : 20 % de B
- 4 : 0 % de B (A pur)



Cas d'un mélange binaire idéal

La séparation des mélanges idéaux – les mélanges pour toutes compositions - par distillation ne pose pas de problème si la valeur de la volatilité relative est assez élevée ($\alpha_{i,j} > 1,2$).

Dans ce cas la différence de la température d'ébullition des constituants est suffisante pour réaliser la séparation. La différence entre la courbe de rosée et la courbe de bulle est assez grande pour obtenir des produits purs

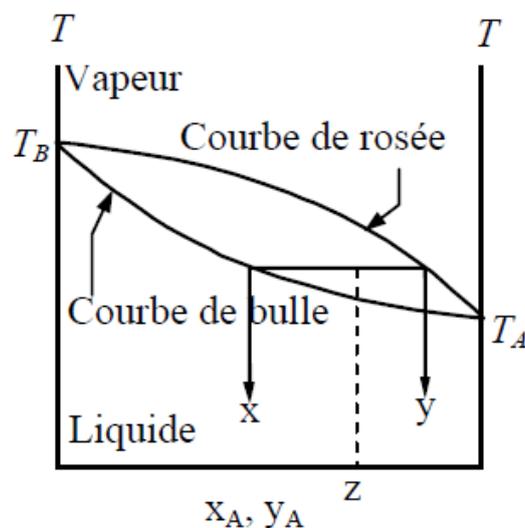


Diagramme température-composition d'un mélange idéal.

- Mélange idéal : Les espèces qui composent le mélange sont indépendantes les unes des autres.



Mélange liquide formé de deux composants, A et B avec $T_{\text{éb}}^{\text{A}}$ et $T_{\text{éb}}^{\text{B}}$

X_A = fraction molaire de A dans le liquide
 Y_A = fraction molaire de A dans la vapeur

Composition du liquide

$$X_A + X_B = 1$$

$$X_A = \left(\frac{n_A}{n_A + n_B} \right)_{\text{liquide}} = 1 - X_B$$

$$X_B = \left(\frac{n_B}{n_A + n_B} \right)_{\text{liquide}} = 1 - X_A$$

Composition de la vapeur

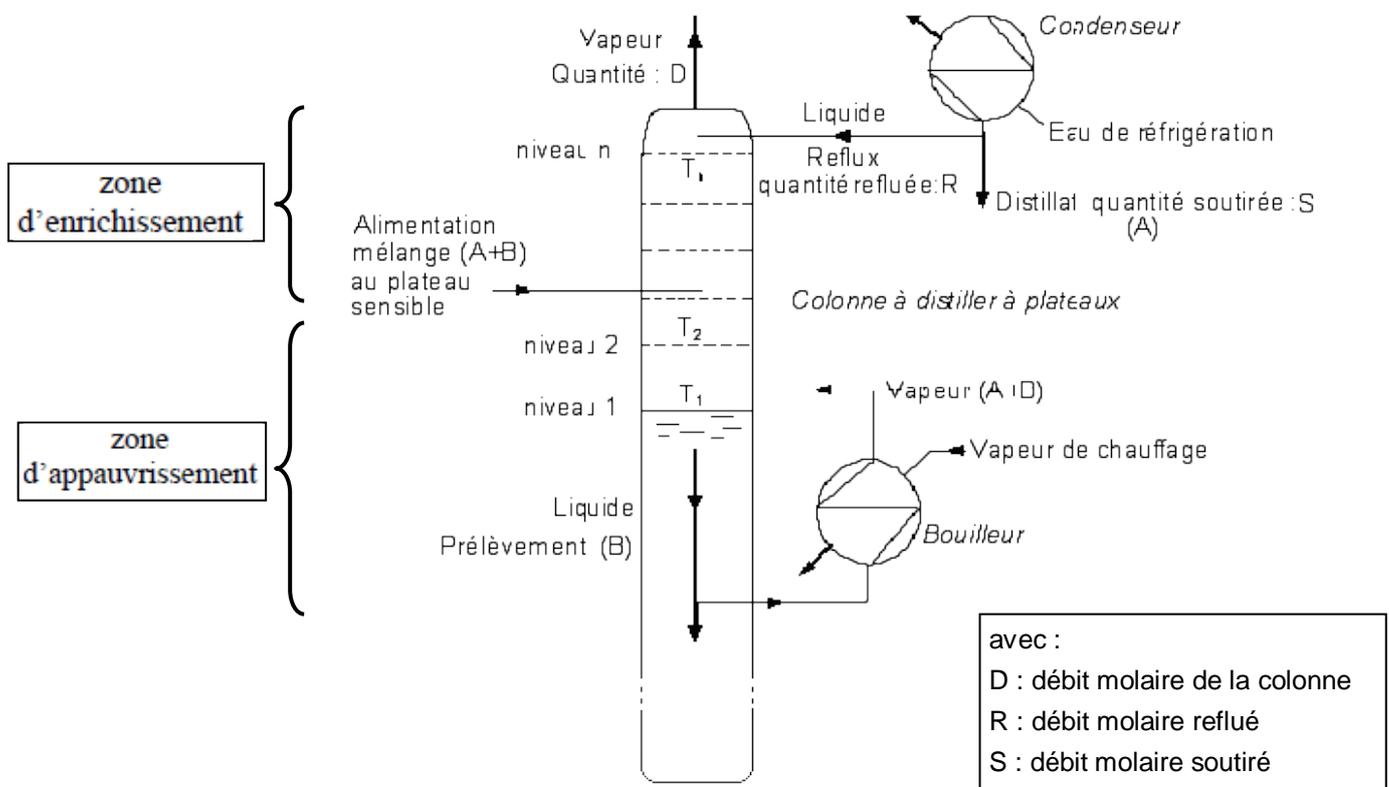
$$Y_A + Y_B = 1$$

$$Y_A = \left(\frac{n_A}{n_A + n_B} \right)_{\text{vapeur}} = 1 - Y_B$$

$$Y_B = \left(\frac{n_B}{n_A + n_B} \right)_{\text{vapeur}} = 1 - Y_A$$

Principe de la distillation fractionnée d'un mélange binaire idéal.

Une distillation est dite fractionnée lorsqu'elle consiste en une suite de distillations élémentaires réalisées dans un appareil unique. (Cette opération est souvent insuffisante pour permettre la séparation complète des constituants du mélange).



Distillation fractionnée d'un mélange binaire idéal

Une colonne à distiller comporte trois parties principales : un évaporateur ou bouilleur en bas de la colonne, la colonne elle-même et un condenseur en tête de la colonne. Dans le cas de la rectification la phase vapeur et liquide coulent à contre-courant dans la colonne permettant un échange de matière entre les phases. La vapeur montant dans la colonne provient du bouilleur; la structure interne de la colonne permet un contact intensif entre les deux phases et facilite ainsi le transfert de matière ; le condenseur et le reflux garantissent un écoulement de la phase liquide vers le bas

La partie au dessus de l'alimentation forme la zone d'enrichissement, parce que le constituant le plus léger s'enrichit dans cette section. La partie en dessous de l'alimentation forme la zone d'épuisement ou d'appauvrissement, parce que le constituant le plus léger s'appauvrit dans cette section de la colonne

Distillation extractive

D'une façon générale, on distingue trois grandes classes de problèmes de séparation d'un mélange A-B par distillation :

1. la distillation des mélanges idéaux
2. la **distillation azéotrope**, qui suppose l'ajout d'un tiers corps E, appelé entraîneur, avec la charge à distiller ;
3. la **distillation extractive**, qui suppose aussi l'ajout d'un entraîneur E mais celui-ci est alimenté en continu pendant certaines étapes du procédé.

Le plus souvent, un mélange à distiller de deux corps A-B se comporte de façon non idéale, parce qu'il peut former un **azéotrope** ou bien avoir une **volatilité relative proche de l'unité**, il est impossible de séparer un mélange azéotrope dans une colonne à distiller fonctionnant de façon classique car, l'azéotrope se comportant comme un corps pur, il est obtenu selon sa température d'ébullition en tête ou en pied de la colonne, à la place des corps purs du mélange, A ou B. Pour remédier à cela, on peut ajouter un tiers corps (appelé solvant ou **entraîneur**, noté E) qui a une affinité plus prononcée pour l'un des constituants du mélange azéotrope que pour l'autre, de façon à « entraîner/extraire » le premier avec lui.

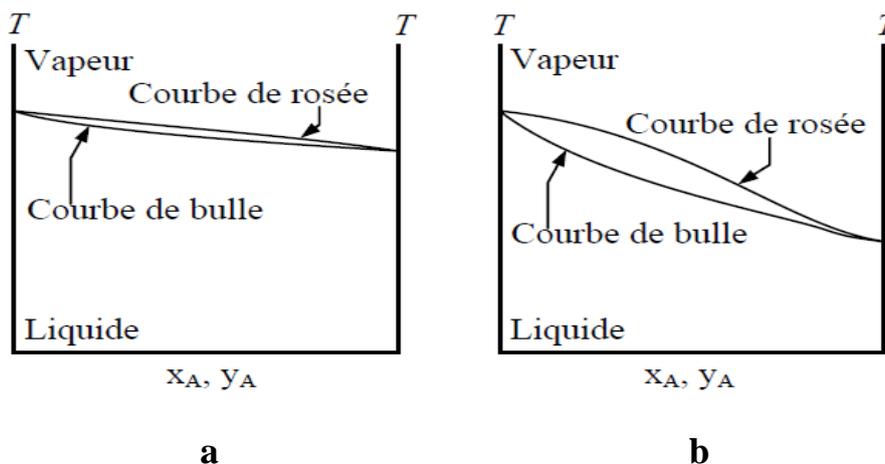


Diagramme température-composition d'un mélange de volatilité relative faible a/ point d'ébullition proche b/ avec un pincement.

La **distillation extractive** est une distillation utilisée pour séparer des mélanges azéotropes ou contenant des composés ayant des températures d'ébullition proches. Ces deux types de mélange ne peuvent pas être séparés par une distillation conventionnelle ou modifiée fortement le facteur de séparation des substances à séparer dans des directions différentes et donc devient nettement différent de 1 (1 = azéotrope)

La dénomination de **distillation extractive** est réservée au procédé où l'entraîneur E est alimenté de façon continue dans une localisation donnée de la colonne (bouilleur, plateau intermédiaire ou en tête) différente de celle du mélange A-B.

L'ajout de E amplifie la différence de volatilité entre les constituants et donc accentue la force motrice de la séparation. Il peut même inverser les volatilités relatives, faisant que le constituant normalement le moins volatil (B par convention) peut suivre le chemin des constituants les plus légers.

- **Distillation extractive homogène** où un entraîneur E totalement miscible est ajouté à la colonne à une autre position que l'alimentation de A-B, provoquant l'apparition d'une section extractive. E peut former un nouvel azéotrope binaire ou ternaire. A ou B sont des points de selle dans le réseau de courbes de résidu A-B-E ;

Dans le cas de la distillation extractive la présence d'un tiers corps est exigée dans la phase liquide. Elle peut être assurée avec une alimentation continue. Pendant des décennies la distillation extractive a signifié l'utilisation d'un tiers corps étant le plus lourd dans le mélange (Benedict- Rubin, 1945), avec une alimentation au-dessus de l'alimentation du mélange azéotropique. Le solvant fait descendre un des corps formant l'azéotrope et permet de ce fait la production de l'autre composant pur. La **Figure 1** représente une configuration de distillation extractive. Dans le cas où deux colonnes sont combinées, une colonne d'extraction (I) et une colonne de régénération (II), les deux corps de l'azéotrope sont soutirés au distillat

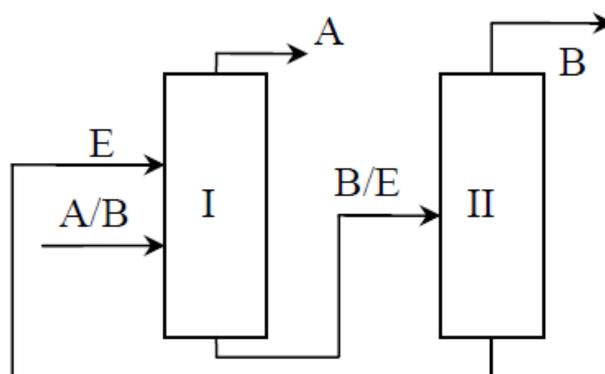


Figure 1 – Schéma de la distillation extractive avec un solvant lourd

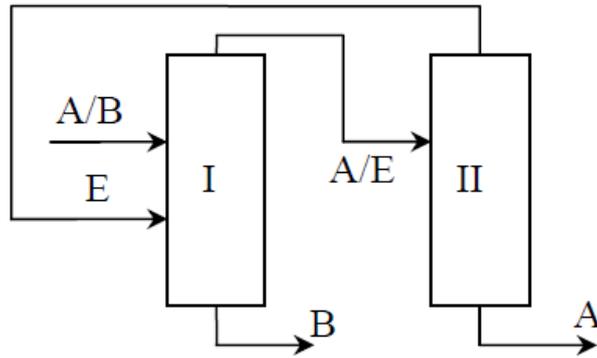


Figure 2 – Schéma de la distillation extractive avec un solvant léger

Lorsqu'une colonne a deux alimentations, elle comporte trois sections. La section entre les deux alimentations est nommée la zone d'extraction.

Hunek et al. (1989) a trouvé que non seulement la présence d'un constituant lourd mais également celle d'un constituant léger peut permettre de séparer les mélanges azéotropiques. Le procédé utilisant un solvant léger a été nommé la distillation extractive inverse.

Laroche et al. (1991) a publié une configuration de la distillation extractive en utilisant un entraîneur léger alimenté au-dessous du mélange azéotrope (**Figure 2**). Dans ce cas les deux corps de l'azéotrope sont produits en bas des colonnes. Les mêmes auteurs (Laroche et al., 1991) ont proposé une troisième configuration. Si l'entraîneur est à une température intermédiaire il peut être alimenté avec le mélange azéotrope dans la colonne. Un constituant formant l'azéotrope binaire est produit en pied d'une colonne et l'autre en tête de la seconde colonne. La **Figure 3** présente les deux configurations possibles

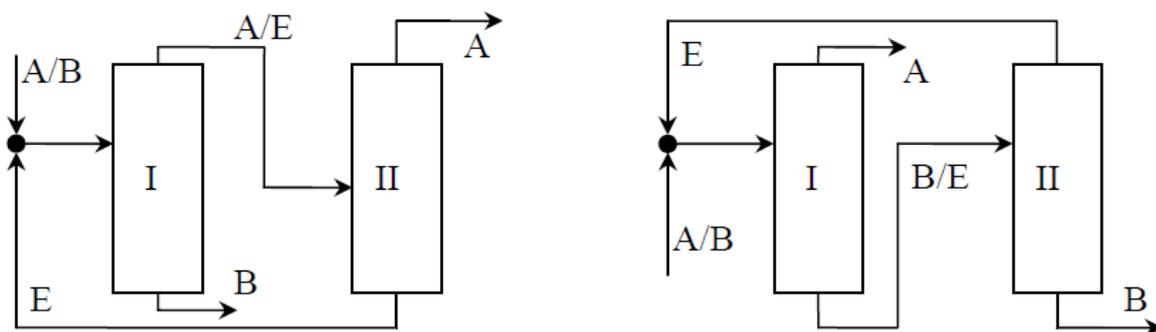


Figure 3 – Schémas de la distillation extractive avec un solvant à température intermédiaire dans deux colonnes

Distillation extractive discontinue

La distillation extractive discontinue est un procédé récent. Son étude circonstanciée a commencé dans la dernière décennie. Elle réunit les avantages de la distillation extractive et discontinue. Le mélange à séparer est chargé dans le bouilleur et l'entraîneur est alimenté en continu dans le bouilleur ou dans la colonne. Dans le cas de l'alimentation dans la colonne, la colonne elle-même comporte deux zones : la zone d'enrichissement et la zone d'extraction. Le **Schéma ci-dessous** indique la configuration de la distillation extractive discontinue dans une colonne d'enrichissement.

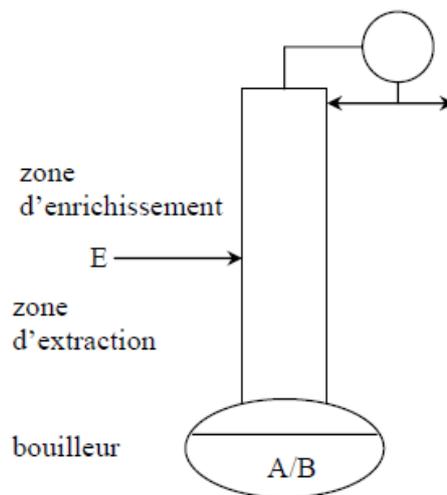


Schéma de la distillation extractive discontinue

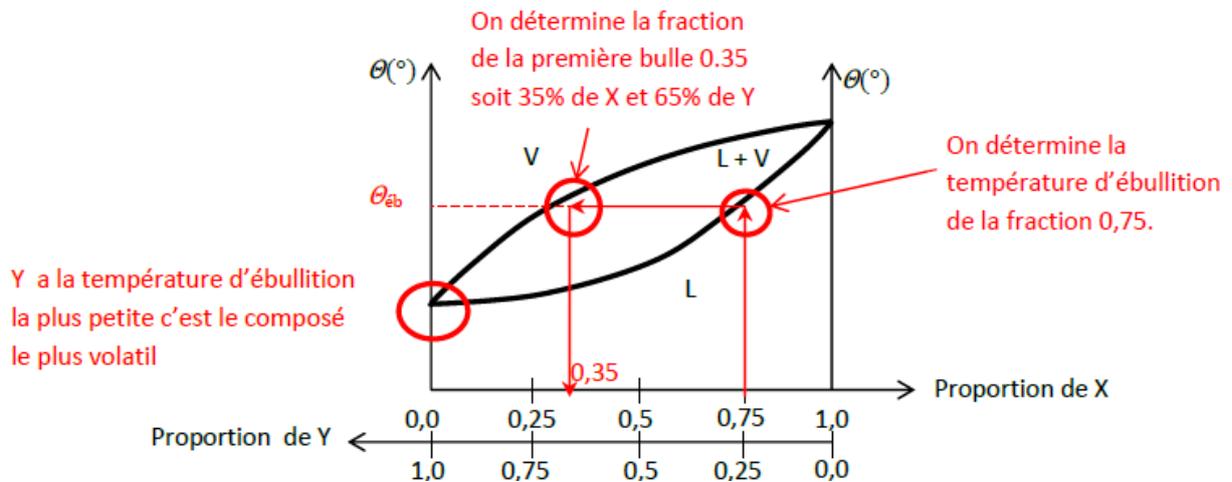
Utilisation du diagramme

Déduire d'un diagramme isobare d'équilibre liquide- vapeur, la composition des premières bulles de vapeur formées.

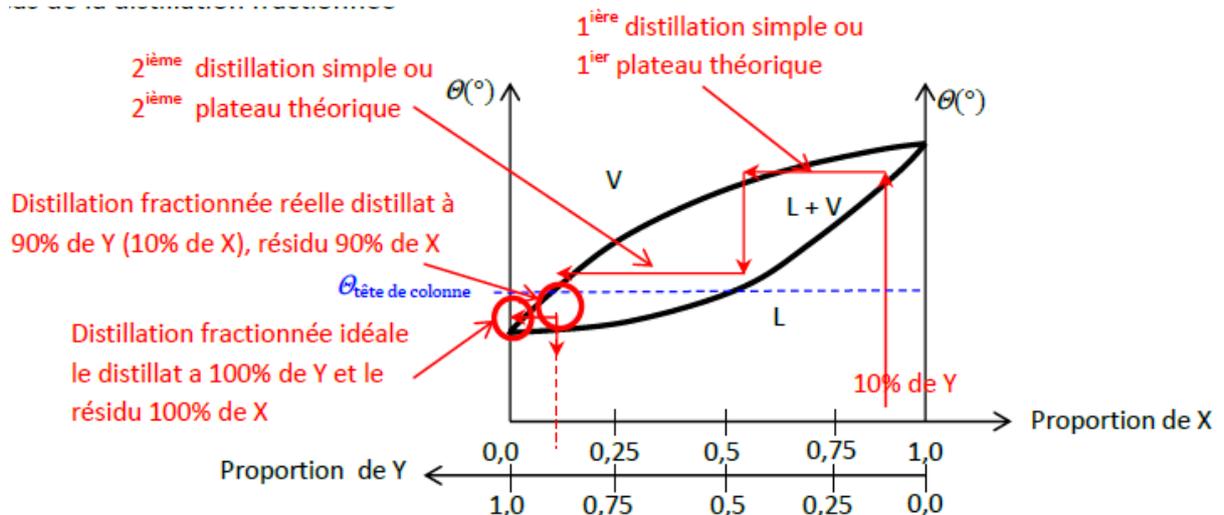
Prévoir la nature du distillat et du résidu d'une distillation fractionnée avec ou sans azéotrope.

Le diagramme binaire nous permet de déterminer la température d'ébullition (ou de condensation) d'un mélange homogène, la composition des premières bulles (ou premières gouttes), laquelle des deux espèces est la plus volatile, la nature du distillat et du résidu.

Cas d'une distillation simple



Cas de la distillation fractionnée



Distillation fractionnée d'un mélange sans azéotrope

Sur la figure suivante, un mélange binaire A- B ne présentant pas d'azéotrope est soumis à une

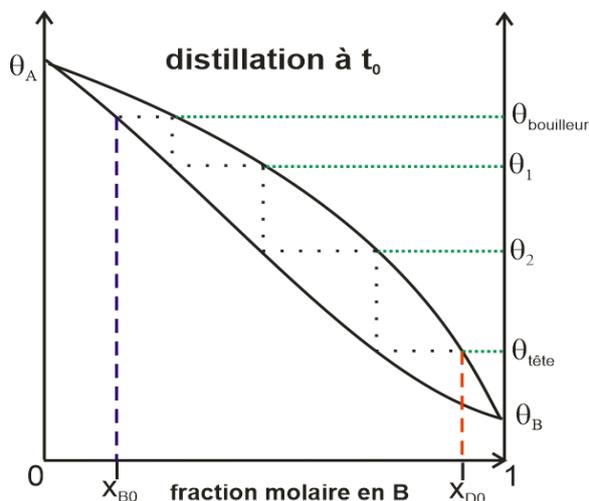
distillation fractionnée.

Pour une distillation de ce type, une série de vaporisations et de condensations se déroule tout au long de la colonne.

Au démarrage de la distillation (temps t_0), les vapeurs sont émises à une température $\theta_{\text{bouilleur}}$. Les condensations successives dans la colonne correspondent aux segments verticaux. Les vaporisations produisent des vapeurs dont les compositions se lisent sur la courbe de rosée.

En s'élevant dans la colonne, on observe que les températures de vaporisations diminuent. La composition des vapeurs montrent un enrichissement en B. En tête de colonne, les vapeurs présentes sont condensées et fournissent le distillat. La composition du distillat est fonction du nombre de vaporisations – condensations successives c'est-à-dire en fait de la hauteur de la colonne. En imaginant une colonne plus haute on voit sur la figure suivante que la composition du distillat x_{D0} sera égale à celle de B pur.

La distillation fractionnée est donc capable de séparer les composés A et B car on peut obtenir un distillat contenant uniquement le composé B.



Le diagramme McCabe-Thiele.

La méthode (McCabe-Thiele, 1925) suppose des étages théoriques et que les constituants du mélange ont des enthalpies de vaporisation semblables

Chaque segment vertical représente la relation entre les phases liquide et vapeur en équilibre sur un plateau alors que les segments horizontaux représentent les relations entre les phases vapeur et liquide coulant à contre-courant. Un segment vertical et horizontal ensemble représentent un étage théorique. Par conséquent le diagramme McCabe-Thiele peut être utilisé pour déterminer le nombre d'étages théoriques (NET) pour une séparation souhaitée.

Cours de rectification: construction de McCabe et Thiele

Les constructions de McCabe et Thiele sont établies à partir des équations de bilan matière sur chaque plateau ou tronçon d'une colonne de rectification, et moyennant les hypothèses suivantes:

- les chaleurs latentes de vaporisation des deux constituants sont identiques
- la colonne est adiabatique
- la condensation des vapeurs de tête de colonne est totale

Elles permettent de déterminer, pour une séparation donnée (x_f , x_w et x_d):

- le nombre minimum d'étages théoriques (**NET_{min} à reflux total**)
- le taux de reflux minimum (**R_{min}** à nombre de plateaux infini)
- le nombre d'étages théoriques **NET** requis pour un taux de reflux R
- le nombre de plateau réels ou la hauteur de garnissage requis

Le taux de reflux R est en général choisi tel que $1.2 R_{\min} < R < 2 R_{\min}$. Il représente un compromis entre:

- le nombre de plateaux (coût d'investissement)
- le taux de reflux (coût énergétique associé, c'est à dire coût de fonctionnement).

Efficacité d'un plateau: elle représente l'écart entre un plateau théorique (phases quittant le plateau en équilibre liquide - vapeur), et un plateau réel. La relation s'écrit:

- **NET-1 = Nombre de plateaux réels × efficacité des plateaux**

Hauteur Equivalente à un Plateau Théorique HEPT : c'est la hauteur de garnissage requise (en mètres) pour réaliser un équilibre liquide vapeur ou plateau théorique dans la colonne. La relation entre hauteur de garnissage et HEPT s'écrit, pour NET-1 plateaux théoriques:

- **Hauteur de garnissage = HEPT × (NET-1)**

Le nombre de plateaux réel ou la hauteur de garnissage d'une colonne est en relation avec le NET-1 (Nombre d'Etages Théoriques moins le bouilleur) déterminé par les constructions de McCabe et Thiele car le bouilleur est toujours considéré comme un étage théorique, c'est à dire qu'il réalise un équilibre liquide vapeur.

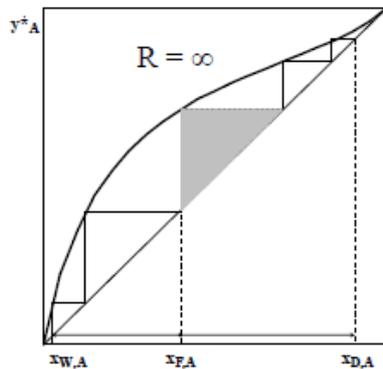
Si on étudie une colonne en fonctionnement, on détermine:

- efficacité des plateaux = (NET-1) / Nombre de plateaux réels
- HEPT = Hauteur de garnissage / (NET-1)

Si on dimensionne une installation, on détermine:

- Nombre de plateaux réels à installer = (NET-1) / efficacité des plateaux
- Hauteur de garnissage à installer = (NET-1) × HEPT (HEPT= Hauteur Equivalente à un Plateau Théorique fournie par le constructeur du garnissage)

L'efficacité des plateaux ou la HEPT sont calculés par ailleurs ou fournis par le constructeur de l'équipement. Leurs valeurs dépendent des propriétés des fluides dans les conditions de fonctionnement et des conditions opératoires de la colonne.



Détermination du NET par le diagramme McCabe-Thiele Cas de la présence d'un azéotrope

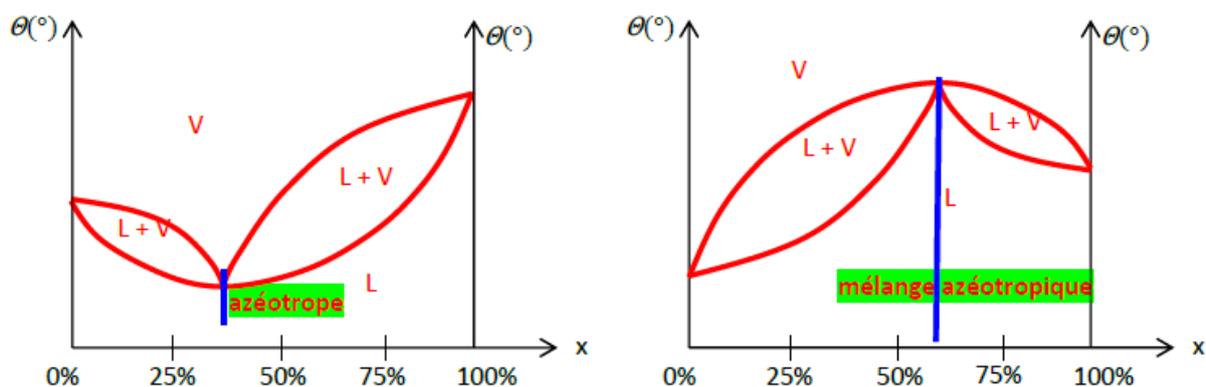
Cas d'un diagramme binaire présentant un azéotrope

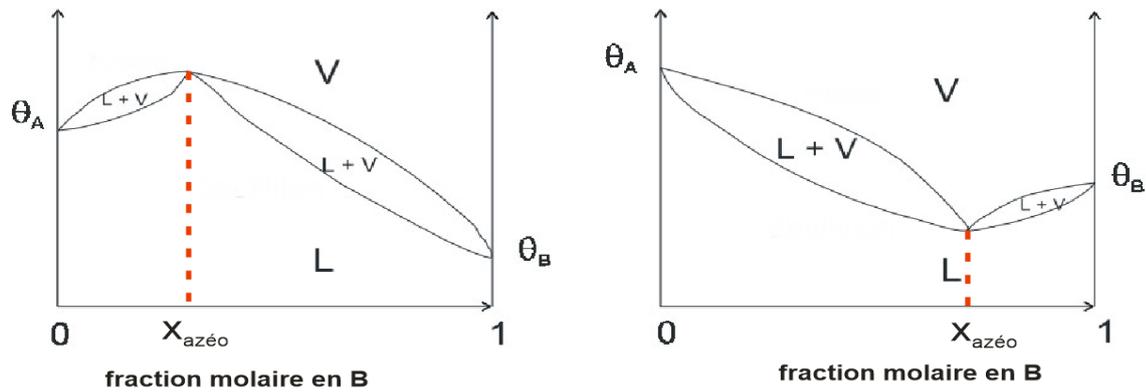
Un grand nombre de mélange présente des diagrammes binaires isobares plus complexes. Dans le cas où les mélanges binaires A – B présentent une phase liquide homogène pour toutes les compositions en B, on observe deux types de diagramme binaire représentés ensuite.

Exploiter un diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur pour identifier le composé le plus volatil et reconnaître la présence d'un azéotrope.

On appelle azéotrope ou mélange azéotropique la fraction molaire ou massique pour laquelle le mélange se comporte comme une espèce chimique pure (avec un palier).

2 cas à l'azéotrope la température de changement d'état est minimum graphe de gauche ou passe par un maximum graphe de droite.





Le mélange A-B de gauche correspond à un mélange avec un **azéotrope à point d'ébullition maximum**.

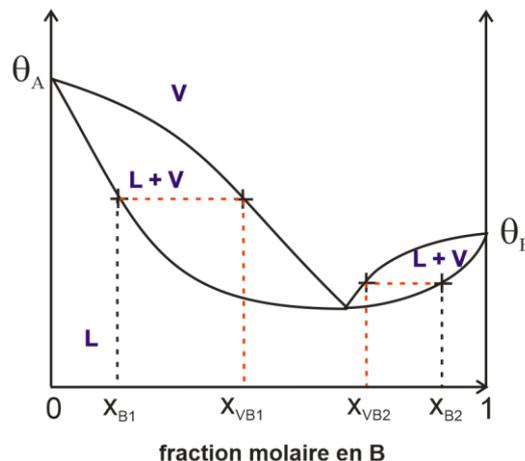
Le mélange A-B de droite correspond à un mélange avec un **azéotrope à point d'ébullition minimum**.

Sur ces diagrammes on note la présence d'une composition particulière du mélange nommée **azéotrope**. Pour cette composition x_{azeo} le mélange se vaporise à une température fixe pour une pression donnée comme un corps pur. La vapeur émise a la même composition que le liquide.

Les courbes supérieures des deux fuseaux correspondent aux courbes de rosées et les courbes inférieures aux courbes d'ébullition. Le différent domaine liquide et vapeur sont délimités de la même manière aussi.

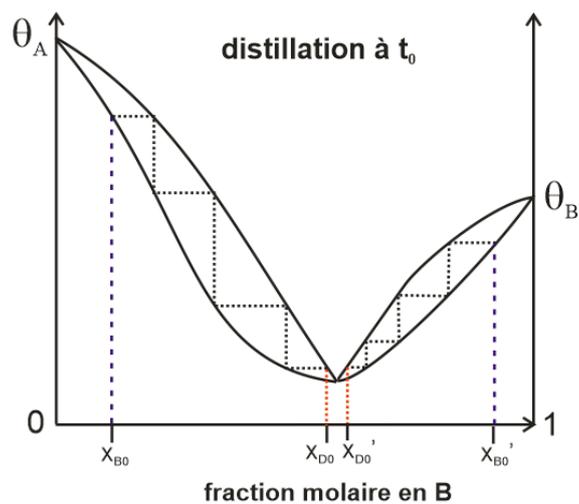
La lecture des températures d'ébullition de ces mélanges ainsi que la recherche des compositions des vapeurs obtenues s'effectuent comme pour les diagrammes sans azéotrope.

Dans le cas de ces mélanges, la figure suivante montre que, suivant les cas, la composition des vapeurs obtenues par chauffage d'un mélange binaire liquide est alors plus riche ou moins riche en composé B que le mélange initial.



Distillation fractionnée d'un mélange avec azéotrope

Sur les figures suivantes, un mélange binaire A- B présentant un azéotrope à point d'ébullition minimum est soumis à une distillation fractionnée



Les tableaux 4.13 à 4.16 donnent la liste d'un certain nombre de solvants utilisables pour la distillation extractive.

Furfural	2-Éthylhexanol
Acétonylacétone	Propylèneglycol
Nitrobenzène	Hexylèneglycol
Nitrotoluène	2-Éthylhexylamine
Phénol	o-chloramine
Aniline	o-Phénétidine
Dichloroéthyléther	o-Chlorophénol
Phényl cellosolve	o-Nitrophénol
Phénol-crésol (60-40)	o-Phénylphénol
Crésol	Méthylsalicylate
Diméthylsulfolane-eau	Acide nonanoïque
Diméthylalinine-aniline	Sulfolane
Anhydride phtalique	Diphényloxyde

Tableau
4.13

Solvants utilisables pour la séparation aromatiques-paraffines (Dunn et al., 1945).

Etude de la distillation réactive dans une colonne avec un bac intermédiaire avec des réactions consécutives

Résumé : La distillation réactive est l'un des procédés chimiques intensifiés les plus reconnus, qui intègrent la séparation et la réaction au sein d'un même appareil. Les principaux avantages de la distillation réactive concerne l'amélioration de la conversion de la réaction, la diminution significative des investissements, des coûts de fonctionnement, de la consommation énergétique, et de la production de sous produits. Une méthodologie de conception systématique, générale et hiérarchisée de la distillation réactive discontinue avec des réactions consécutives est présentée dans ce manuscrit. La méthode élaborée est présentée sur la transestérification du carbonate de diméthyle par le procédé de distillation réactive discontinue dans une colonne avec un bac intermédiaire. Après l'acquisition de données physicochimiques de base nécessaire à notre méthode, une nouvelle méthode de l'analyse de faisabilité pour les systèmes multiréactifs et multiconstituant a été développée. L'étape suivante est l'analyse de sensibilité afin d'explorer les effets des paramètres du procédé. Une configuration faisable, qui est entièrement réactive avec une alimentation dans la partie supérieure et inférieure de la colonne et avec un bac intermédiaire a été choisie et étudiée au cours de l'analyse de sensibilité par des simulations rigoureuses effectuées en utilisant le logiciel ProSIM Batch

Distillation réactive

La terminologie « distillation réactive » s'applique aux procédés couplant volontairement une opération de séparation par distillation et une réaction chimique. Elle se pratique en discontinu en mettant en place au-dessus du réacteur une zone de rectification pour enlever un des produits. En continu, elle impose parfois l'introduction d'une zone catalytique entre deux zones de contacteur gaz-liquide.

Couplage en discontinu d'un réacteur et d'une zone de rectification

Supposons que se déroule dans le réacteur une réaction équilibrée du type $A + B \leftrightarrow C + D$ et que l'un des produits soit le constituant le plus léger du mélange. La mise en place d'une zone de rectification au-dessus du réacteur permet d'éliminer au fur et à mesure un des produits et de déplacer totalement l'équilibre.

Outre les critères déjà cités, il faut bien sûr que les conditions de réaction soient compatibles avec les conditions d'équilibre liquide-vapeur.

Distillation catalytique

La distillation catalytique est un procédé dans lequel une zone de la colonne est remplie par un catalyseur, siège de la réaction. Selon les configurations, le catalyseur peut être dans une zone où se déroulent simultanément des équilibres liquide-vapeur ou ne travailler que sur une des deux phases.

Le principal avantage de la distillation catalytique est de réduire les investissements. Dans un procédé classique où la conversion de la réaction est limitée par un équilibre chimique, l'effluent du réacteur est envoyé dans une section de séparation, afin de recycler les produits n'ayant pas réagi. Cette configuration impose de lourds investissements. Pour des réactions exothermiques, cette tendance est amplifiée, car l'emploi d'un réacteur adiabatique conduit à une élévation de la température de la zone réactionnelle, défavorable à l'équilibre, et induit une augmentation du débit de recyclage. Cet effet de la température peut être limité par des échangeurs de chaleur mais ceux-ci coûtent cher en investissement.

La distillation catalytique s'applique donc préférentiellement aux réactions équilibrées, exothermiques. Le recyclage interne à la colonne utilisée par ailleurs pour séparer les produits permet de pousser la conversion; la présence de liquide compense l'exothermicité en vaporisant une partie du liquide, ce qui maintient le niveau thermique.

Dans l'industrie du raffinage, la distillation catalytique est employée industriellement pour la production d'éthers (MTBE, ETBE)

La distillation réactive est l'un des procédés intensifiés les plus reconnus des séparations réactives. Elle est considérée comme une technique prometteuse, parce que la réaction et la distillation sont rassemblées dans le même équipement. Ce procédé comporte une économie significative en ce qui concerne le coût d'équipement et le coût d'opération.

Le procédé de la distillation réactive est connu depuis plus d'un siècle. **Au début leur conception et leur conduite ont été réalisées de manière empirique.** Elle n'a été étudiée systématiquement que depuis une trentaine d'années grâce à l'apparition des outils de calcul. **Aujourd'hui il existe plus d'un millier articles sur le sujet de la distillation réactive qui reflètent l'importance actuel de ce type de procédé.**

Les fonctionnements de la distillation réactive

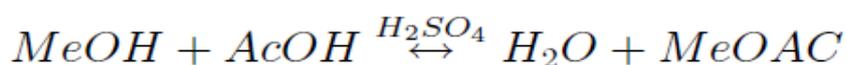
Deux fonctionnements différents peuvent alors être distingués :

– La réaction peut être au service de la distillation, s'il faut séparer un mélange 'difficile' telle qu'un mélange azéotropique ou à faible volatilité relative. La séparation donc peut être améliorée en utilisant un autre constituant (**agent réactif**) qui réagit avec l'un des composants d'origine (**composant réactif**). Bien sur, dans ce cas là deux colonnes sont nécessaires, l'une pour séparer le constituant d'origine (inerte) du mélange réactif et l'autre pour récupérer l'agent réactif et éliminer le constituant réactif comme produit. La séparation des p-xylol et m-xylol avec l'alkylation sélective du m-xylol, [45] ou bien la séparation d'iso-butène d'une coupe C4 du pétrole en utilisant la distillation réactive sont quelques exemples de la littérature [56]).

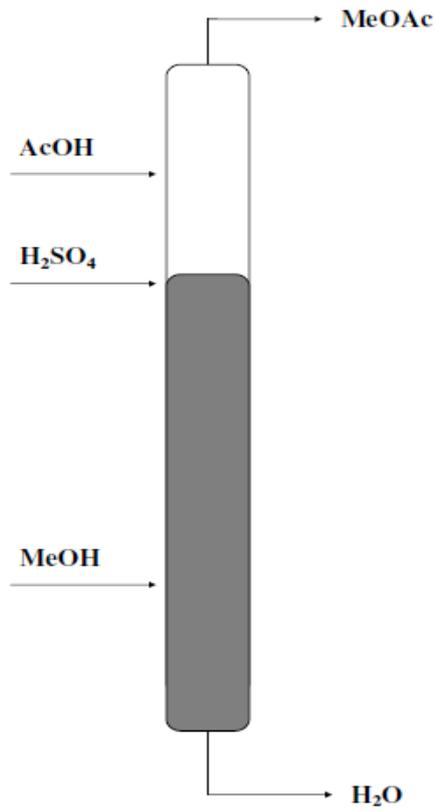
– La séparation peut être au service de la réaction, aussi. Dans le cas des réactions limitées par un équilibre chimique, le taux de conversion des réactions peut augmenter avec la distillation. Comme les produits sont continûment éliminés du mélange avec la distillation, l'équilibre de la réaction se déplace et il en résulte plus en plus de produits. La production de méthyle tert-butyle éther,[53] ou bien la production de cumène de propène avec le benzène [51] sont quelques exemples de la littérature.

L'application de la distillation réactive

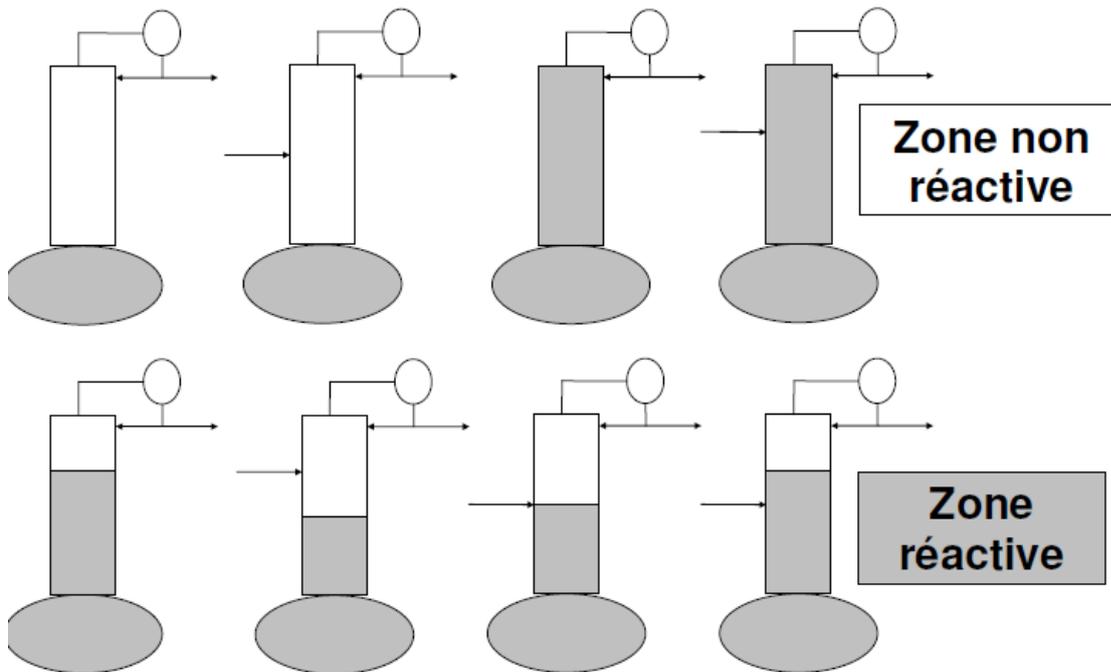
Plusieurs avantages de la distillation réactive existent par rapport à un procédé réactionnel classique. Dans cette section, les avantages sont illustrés au travers de l'exemple du procédé de la production d'acétate de méthyle. La production de l'acétate méthylique (CH_3COOCH_3 , MeOAc) peut être effectuée par la réaction d'estérification de l'acide acétique (CH_3COOH , AcOH) avec méthanol (CH_3OH , MeOH) et catalysée par H_2SO_4 ou par une résine acide.



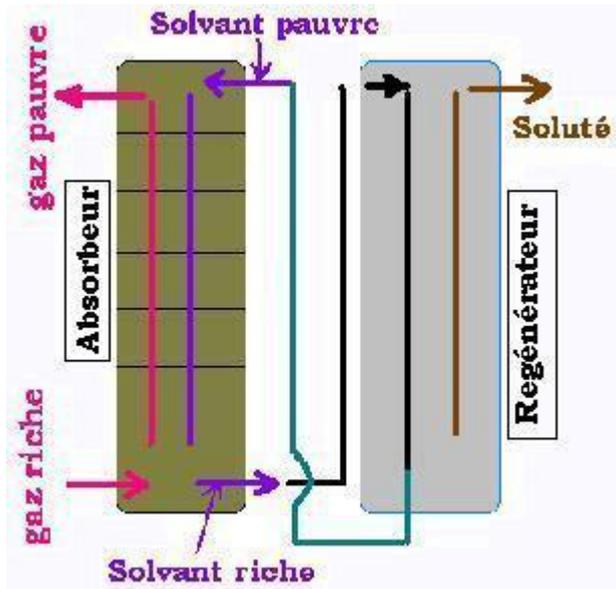
Procédé conventionnel de production d'acétate de méthyle Le procédé conventionnel utilise un ou plusieurs réacteurs en phase liquide avec un grand excès d'un réactif afin de réaliser une conversion assez élevée. Le flowsheet du procédé conventionnelle se trouve sur le Figure 1.3 [52]. Le réacteur est suivi de huit colonnes de distillation, une extraction liquide-liquide et un décanteur. Ce procédé exige un grand investissement en équipement, un coût énergétique très élevé et une grande quantité des solvants.



Procédé intensifié de production d'acétate de méthyle



Définitions:



Le procédé d'*absorption* implique la séparation d'un mélange gazeux par un solvant liquide. Le procédé inverse c'est à dire extraire le gaz d'un liquide est appelé *strippage*. le but du procédé d'absorption est de transférer le soluté contenu dans un gaz vers un solvant liquide. Il s'agit soit de purifier un gaz de certains constituants indésirables, soit de récupérer un gaz désiré du mélange. Le gaz à traiter est dit *gaz riche*, la charge dépourvue du soluté visé est dite *gaz pauvre*. Le solvant est dit pauvre lorsqu'il est pur et riche lorsqu'il transporte le soluté extrait de la charge. Le contact est réalisé dans une colonne à plateaux ou à garnissage, appelé *absorbeur*. Le solvant pauvre est introduit en tête de colonne et descend à *contre courant* du gaz riche qui remonte la colonne. Le solvant riche en soluté est alors transféré vers le *régénérateur* pour extraire le soluté et par la suite réinjecter le solvant redevenu pur en tête de l'absorbeur du solvant. Ainsi on réalise un procédé continu. Sur chaque plateau "j" de la colonne de l'absorbeur, le solvant et le soluté sont mélangés intimement; le soluté est extrait du mélange gaz riche. Lorsque *le liquide est saturé avec le gaz, l'équilibre est atteint*; ainsi pour chaque plateau "j", le *coefficient d'équilibre* pour le soluté "A" s'écrit: $\varphi_{A,j} = y_{A,j}/x_{A,j}$
 $y_{A,j}$ est la fraction molaire du soluté A dans le gaz riche au plateau j
 $x_{A,j}$ est la fraction molaire du soluté A dans le solvant au plateau j.

Nous savons que le coefficient d'équilibre dépend de la pression et de la température. Ces deux dernières grandeurs changent le long de la colonne; ainsi le *coefficient d'équilibre varie le long de la colonne*. En absorption, les fractions molaires utilisées sont celles du soluté à l'entrée et à la sortie de l'absorbeur; ainsi le coefficient d'équilibre utilisé prend une valeur moyenne pour le solvant A.

Exemple:

On veut extraire du méthane, de l'éthane et de l'éthylène d'un mélange d'hydrocarbure gazeux entrant une colonne d'absorption de 8 étages à une température de 10 °C et une pression de 20 atm. Les concentrations molaires des trois solutés sont égales ($z_{\text{méthane}} = z_{\text{éthane}} = z_{\text{éthylène}} = z$) = 0.5% mol. Le débit molaire du gaz est $G = 90$ kmol/hr et celui du solvant liquide est $L = 140$ kmol/hr. L'analyse du gaz pauvre à la sortie de l'extracteur nous renseigne sur sa teneur en solutés absorbés par un solvant.

L'abaque de Scheibel & Jenny donne pour le méthane, l'éthane et l'éthylène à 10 °C et 20 atm: $K_{\text{méthane}} = 7.5$, $K_{\text{éthane}} = 1.9$ et $K_{\text{éthylène}} = 1.4$. D'où $A_{\text{méthane}} = 140/7.5 \times 90 = 0.21$, $A_{\text{éthane}} = 140/1.9 \times 90 = 0.82$ et $A_{\text{éthylène}} = 140/1.4 \times 90 = 1.11$. Pour 8 plateaux dans la colonne, l'abaque de Kremser donne pour chaque facteur d'absorption A_i le taux d'absorption correspondant $(TA)_i$. Nous avons: $(TA)_{\text{méthane}} = 0.21$, $(TA)_{\text{éthane}} = 0.78$ et $(TA)_{\text{éthylène}} = 0.93$. Les (y/z) correspondants donne le y cherchées: $y_{\text{méthane}} = 0.5\% (1 - 0.21) = 0.40\%$, $y_{\text{éthane}} = 0.5\% (1 - 0.78) = 0.11\%$, et $y_{\text{éthylène}} = 0.5\% (1 - 0.93) = 0.04\%$.

5.3.2.2 Schéma avec absorbeur et strippeur

Le schéma classique correspond au cas le plus fréquemment rencontré dans les raffineries simples, de type «*hydroskimming*», sans unités de conversion. Pour les raffineries plus complexes, il est intéressant de récupérer le propane et les butanes contenus dans les effluents gazeux des unités de conversion ou d'hydrotraitement de la raffinerie. Un schéma avec absorbeur et strippeur est alors souvent employé. Ce schéma peut présenter des configurations différentes; une d'entre elles est donnée dans la figure 5.30.

Le principe de fonctionnement est d'absorber le propane et les butanes contenus dans les différents gaz à l'aide d'essence.

Les gaz résiduaire des diverses unités de la raffinerie telles que hydrotraitements, hydrocraquage, isomérisation, réformage catalytique, contenant une fraction appréciable de propane ou de butanes, sont comprimés à une quinzaine de bars puis refroidis. Ils alimentent alors un absorbeur à reflux, en tête duquel l'essence est ajoutée. Le propane et les butanes contenus dans les gaz sont absorbés dans l'essence qui sort en fond de l'absorbeur. Ce flux, mélangé aux différentes essences non stabilisées de la raffinerie (essence totale de la distillation atmosphérique, essences des unités d'hydrotraitement mais aussi GPL du réformage catalytique), constitue l'alimentation de tête d'un strippeur rebouilli. Les vapeurs de tête de ce strippeur retournent à l'absorbeur; le fond, constitué par de l'essence riche en propane et butane, mais exempt de composés plus volatils, alimente une séquence de colonnes, débutaniseur, dépropaniseur et splitteur d'essences, où sont récupérées les différentes fractions, de la même façon que dans le schéma classique.

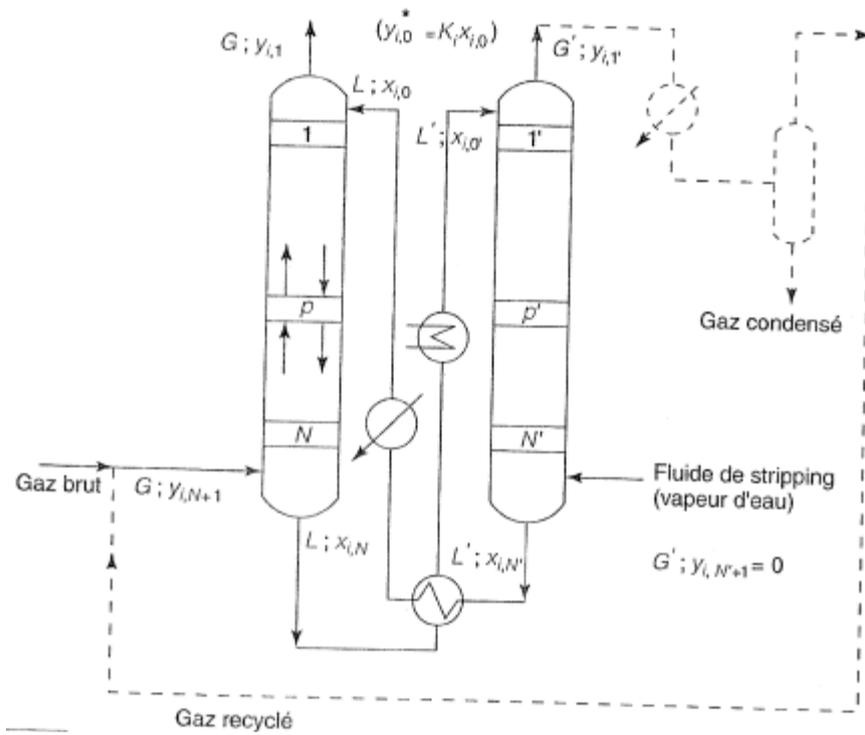
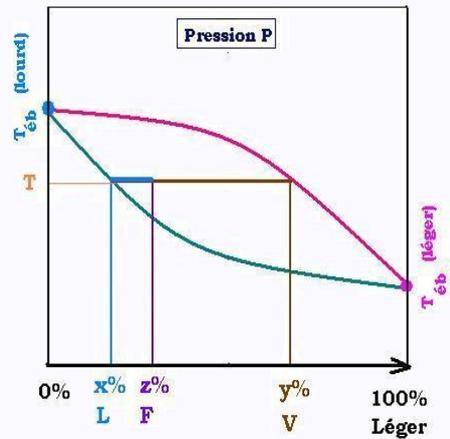


Schéma de principe d'une unité d'absorption avec régénération du liquide d'absorption par stripping.

Bilans matière & thermique

. Introduction

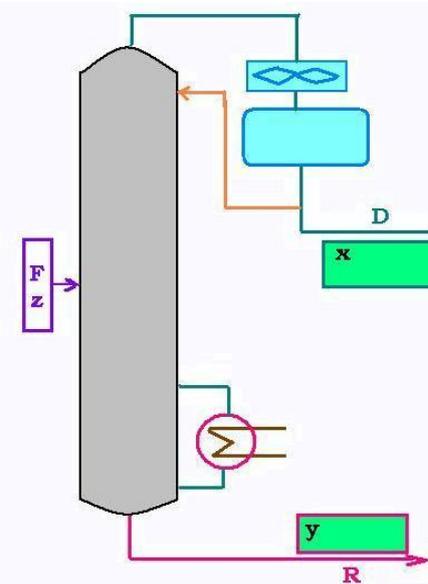
Un *flash* est une distillation une seule fois. C'est une séparation à une température donnée et une température donnée. Une fois la séparation est faite, on recueille la vapeur et le liquide correspondants. Un flash est caractérisé par son *débit F (kmoles/heure)* et sa *composition molaire z%*. Le z% est la composition du plus volatil (le plus léger). Un *mélange binaire* comporte seulement deux constituants. Si ces constituants sont X et Y et z% est la composition du plus léger dans un débit F du mélange, alors (z - 1) est la composition de du second constituant. Le débit relatif à X est Fz%, et celui correspondant à Y est F(1 - z)%. À une certaine pression, et une température T oC, la *lentille d'équilibre* d'un flash caractérise le point (z%, ToC) qui donne immédiatement la composition du léger : x% de liquide et y% de vapeur; (1 - x)% de liquide et (1 - y)% de vapeur pour le plus lourd. Ainsi Le débit de vapeur vaut $V = F(z - y)/(x - y)$ et celui du liquide $L = F(z - x)/(y - x)$. Ainsi, la *pureté* du léger étant y% dans la vapeur, son débit vaut Vy%, sa pureté dans le liquide est x% et son débit dans le liquide vaut Lx%. Pour le plus lourd, la pureté est de (1 - y)% dans la vapeur, son débit vapeur est V(1 - y)% sa pureté liquide est (1 - x)% et son débit dans le liquide $L(1 - x)%$.



Dans une *colonne de distillation*, la situation du flash se produit uniquement au plateau d'entrée (d'alimentation). Par la suite, l'enrichissement en léger vers le haut, c'est à dire dans la *zone de rectification* et l'enrichissement en lourd vers le bas ou *zone d'épuisement* dues à une pression fixée et des températures choisies à l'intérieur du distillat et dans le résidu sont différentes de celles du flash. Généralement, on fixe des *spécifications de pureté* dans le distillat (produit en tête) et dans le résidu (produit de fond).

Les formules pour la lentille d'équilibre dites de *bras de levier* restent valables en remplaçant vapeur V par distillat D et liquide L par résidu R.

2. Séparation d'un mélange binaire dans une colonne



Soit une colonne de débit de charge F (kmoles/heures) d'un mélange binaire X & Y de pourcentage $z\%$ du constituant X dans F , (donc $(1 - z)\%$ de Y . Nous calculerons les paramètres relatifs à X . Pour le deuxième constituant Y , tout se fera par complémentarité. x est le pourcentage molaire de X dans le **distillat** $D = \text{pureté}$ de X dans D y pourcentage molaire de X dans **résidu** R

Nous avons les relations suivantes: Débit de charge = débit du distillat + Débit du résidu: $F = R + D$ (1)

Débit du constituant X dans la charge = débit du constituant X dans le distillat + débit du constituant X dans le résidu: $z F = x D + y R$ (2)
 D'où: $z F = x D + y (F - D) = (x - y)D + y F$, donc: $D = F (z - y)/(x - y)$ $R = F - D = F - F (z - y)/(x - y) = F (x - y - z + y)/(x - y) = F (x - z)/(x - y)$ Donc: $R = F (z - x)/(y - x)$ Le **rendement** de X en vapeur est le rapport de son débit en distillat et de son débit à l'entrée; sont: $r = xD/zF = x F [(z - y)/(x - y)]/zF = x [(z - y)/(x - y)]/z$

3. Applications

Application 1:

On considère un débit de mélange binaire de propane et de n-butane, avec: $F = 120$ kmoles/heure $z = 40\%$ Spécifications: Pureté de Y dans $D = 3\%$ Pureté de Y dans $R = 96.5\%$ On calcule D et R : $D = 120 \times (40 - 3.5)/(97 - 3.5) = 47$ kmoles/heure $R = 120 - 47 = 73$ kmoles/heure Nous avons le tableau suivant:

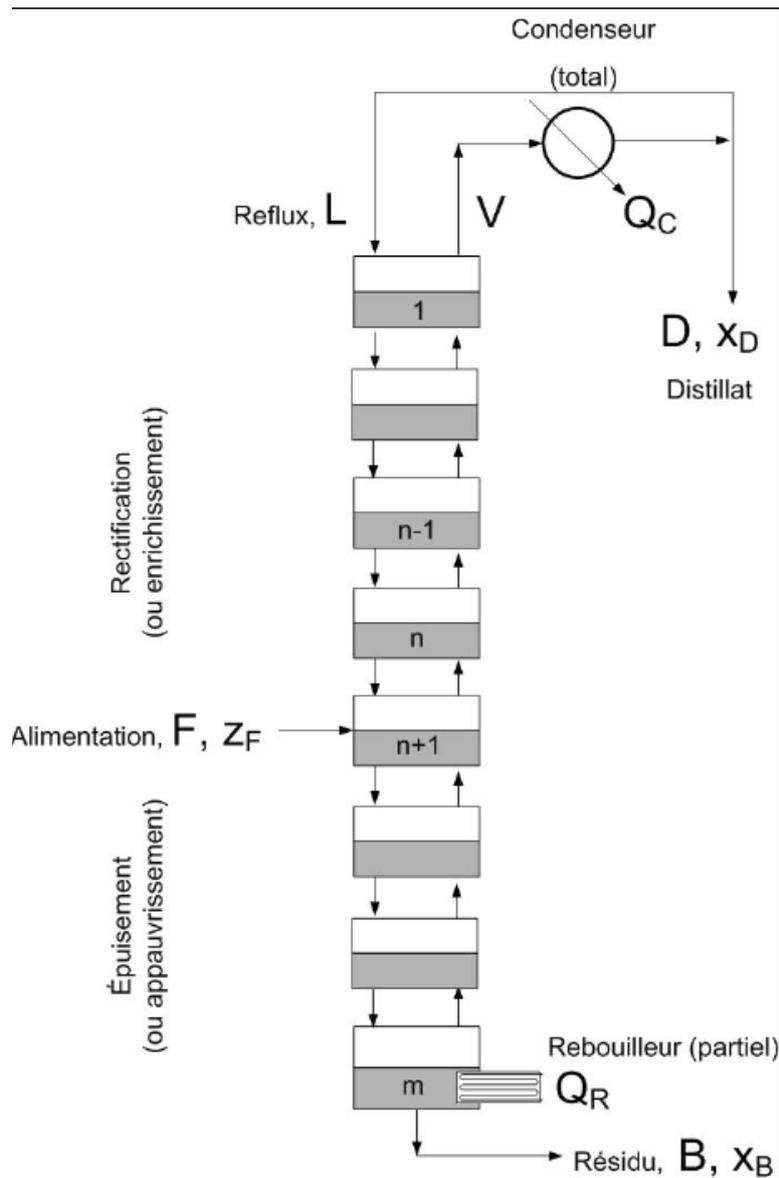
	Alimentation		produits de tête		Produit de fond	
	Débit (kmoles/heure)	%mol	Débit (kmoles/heure)	%mol	Débit (kmoles/heure)	%mol
Propane	40	48	97	45.4	3.5	2.55
n-Butane	60	72	3	1.42	96.5	70.4
total	100	120	100	46.82	100	73.0

Le rendement en distillat propoane de vapeur estt:

$$r = x [(z - y)/(x - y)]/z = 97 [40 - 2.55]/(97 - 2.55)40 = 95\%$$

Ou son débit en tête/son débit à l'entrée = 45.4/48 = 95%

La Colonne à distiller ; Une colonne à distiller est un appareil permettant l'échange de matière et de chaleur entre une phase vapeur ascendante et une phase liquide descendante. C'est un contacteur gaz-liquide multi-étagé qui est constitué d'un ensemble de plateaux comme illustré ci-contre. Le mélange à distiller, qu'on appelle l'**alimentation F** (de composition zF), est introduit à un certain niveau de la colonne. Pour obtenir le contre courant gaz liquide deux pièces d'équipements sont alors très importantes: en pied de colonne, il y a un **rebouilleur** qui permet de vaporiser le liquide alors qu'en tête, il y a un **condenseur** qui permet de condenser le courant vapeur V sortant. Une partie du liquide récupéré au condenseur est alors retourné dans la colonne: c'est le **reflux, L**. L'autre partie est récupéré est constitue le **distillat, D** (composition xD). En pied de colonne, on récupère le **résidu B** (composition xB). Les zones de la colonne situées respectivement au dessus et en dessous de l'alimentation s'appellent respectivement les zones de rectification (ou d'enrichissement) et d'épuisement (ou d'appauvrissement).



On caractérise le reflux par le taux de reflux. Le taux de reflux interne est le rapport du débit liquide retourné en tête, L , sur le débit de vapeur sortant de la colonne V . Le taux de reflux externe est le rapport du débit liquide retourné en tête L , sur le débit de distillat, D , produit.

$$\text{reflux interne} \quad R = \frac{L}{V}$$

$$\text{reflux externe} \quad R = \frac{L}{D}$$

Sachant que $V = L + D$, on a donc:

$$\frac{L}{V} = \frac{L}{L+D} = \left(\frac{L+D}{L}\right)^{-1} = \left(1 + \frac{D}{L}\right)^{-1}$$

$$\frac{L}{D} = \frac{L}{V-L} = \left(\frac{V-L}{L}\right)^{-1} = \left(\frac{V}{L} - 1\right)^{-1}$$

Chaque plateau est un contacteur gaz-liquide. Les courants liquides et vapeur qui entrent dans le plateau ne sont pas à l'équilibre. Les courants liquides et vapeur qui sortent du plateau sont à l'équilibre thermodynamique (dans le cas idéal où le plateau est équivalent à un étage théorique). La fonction de chaque plateau est d'amener à l'équilibre les courants qui vont en sortir.

Bilan matière

On distingue sur la figure ci contre les trois zones sur lesquelles nous allons écrire les bilans matières:

- 1) zone de rectification
- 2) zone d'épuisement
- 3) toute l'unité

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

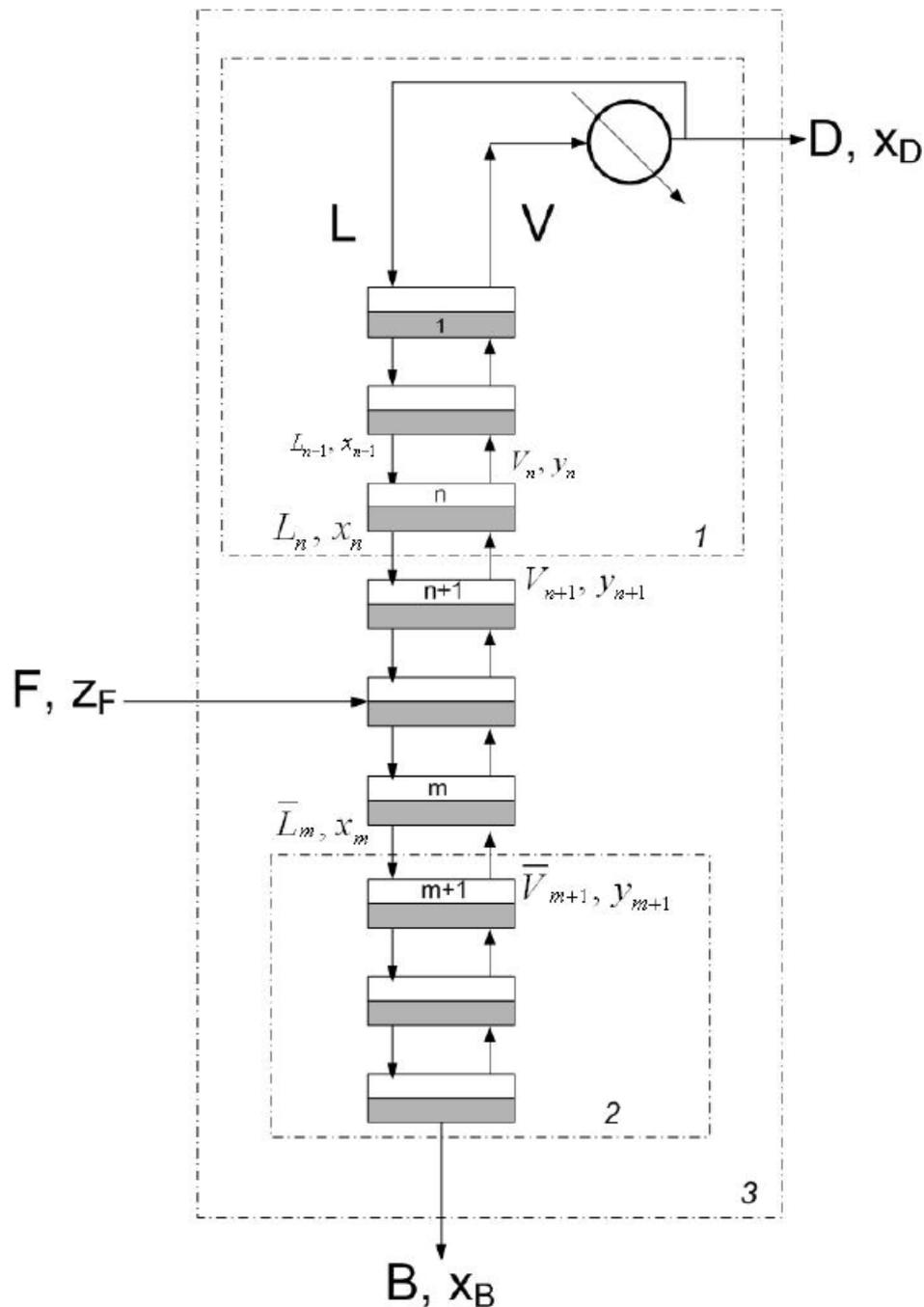
Ce qui entre = Ce qui sort

Bilan sur l'unité

$$F = D + B \quad z_F F = x_D D + x_B B$$

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

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



Dans un problème, z_F et F étant connus, il faudra calculer les 4 grandeurs B, D, x_D et x_B . Les bilans matière (total et partiel) donnent 2 équations, l'énoncé du problème doit permettre d'en écrire encore 2 autres. On pourra rencontrer les spécifications suivantes:

- on spécifie x_D et x_B
- on spécifie les taux de récupérations d'un composé en tête et en pied: $(x_D D)$ et $(x_B B)$
- on fixe une concentration x_D (ou x_B) et un taux de récupération $D x_D$ (ou $B x_B$).

Bilan dans la zone de rectification

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

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

L'équation ci dessus relie la composition du liquide x_n avec celle de la vapeur y_{n+1} : il s'agit donc des compositions de **deux courants qui se croisent**. Cette équation définit la ligne opératoire de la zone de rectification. Dans un diagramme y vs x , on trouvera sur la ligne opératoire les points de coordonnées (x_n, y_{n+1}) qui correspondent à deux courants qui se croisent.

Bilan dans la zone d'épuisement

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

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

Dans un problème, z_F et F étant connus, il faudra calculer les 4 grandeurs B , D , x_D et x_B . Les bilans matière (total et partiel) donnent 2 équations, l'énoncé du problème doit permettre d'en écrire encore 2 autres. On pourra rencontrer les spécifications suivantes:

- on spécifie x_D et x_B
- on spécifie les taux de récupérations d'un composé en tête et en pied: $(x_D D)$ et $(x_B B)$
- on fixe une concentration x_D (ou x_B) et un taux de récupération $D x_D$ (ou $B x_B$).

Bilans matières partiel et total

$$F = L + V$$

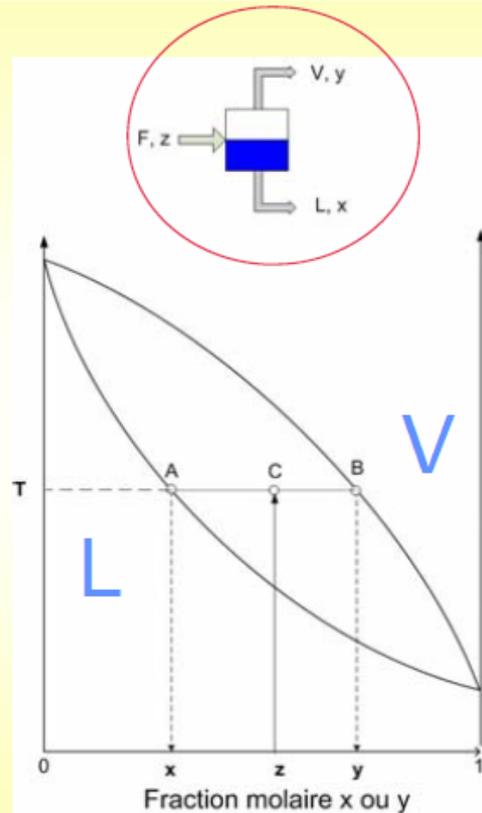
$$z F = x L + y V$$

$$\Rightarrow L = F - V$$

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

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

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



1.5.1 Règle des bras de levier (suite)

$$F = L + V \Rightarrow V = F - L$$

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

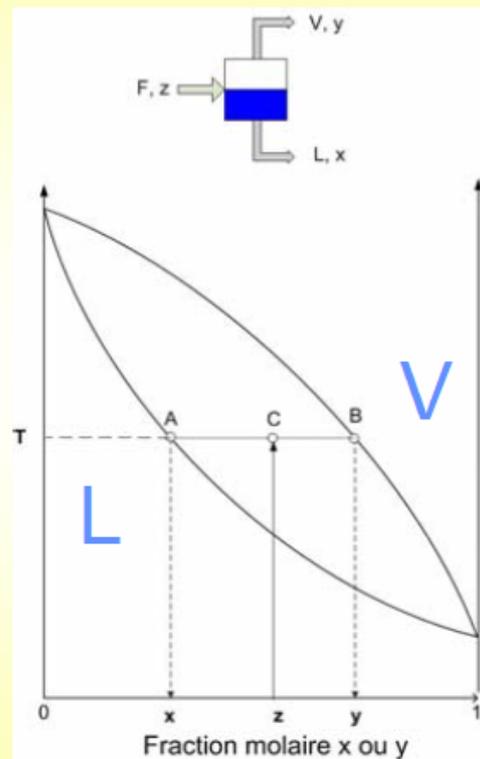
$$z F = x L + y(F - L)$$

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

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

$$\left(\frac{V}{F} = \frac{AC}{AB} \right) / \left(\frac{L}{F} = \frac{CB}{AB} \right)$$

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



Bilan thermique:

Puissance thermique et variation d'enthalpie

1- Généralités

_ La réalisation de bilan thermique permet d'effectuer des calculs de puissance thermique à fournir à une installation ou à évacuer d'une installation ainsi que la détermination des pertes thermiques.

_ On applique, aux bilans thermiques, le principe de conservation de l'énergie entre l'entrée et la sortie pour une opération unitaire continue.

Les processus thermiques en jeu sont de 3 principaux types :

- o Echauffement, refroidissement ou changement d'état des constituants.
- o Consommation (réaction endothermique) ou production de chaleur (réaction exothermique) dans le cas d'un réacteur.
- o Pertes thermiques vers l'extérieur du système. Si les pertes sont nulles, le réacteur est adiabatique.

2- Enthalpie : fonction d'état

L'enthalpie H est une fonction d'état : la variation d'enthalpie entre deux états ne dépend pas du chemin suivi mais seulement de l'état initial et de l'état final. Entre les deux, on peut donc choisir le chemin de façon à apparaître des transformations connues.

3- Notion d'état de référence

La variation d'enthalpie est toujours calculée par rapport à un **état de référence**. Il y a autant de références qu'il y a de constituants mais une seule référence par constituant.

Pour un constituant donné, la référence est définie par un état (liquide, solide ou gaz) et une température (T_{ref}). En général, la température de référence est de 18°C ou 25°C : température à laquelle on trouve des données dans les tables de thermodynamique (enthalpie de formation...).

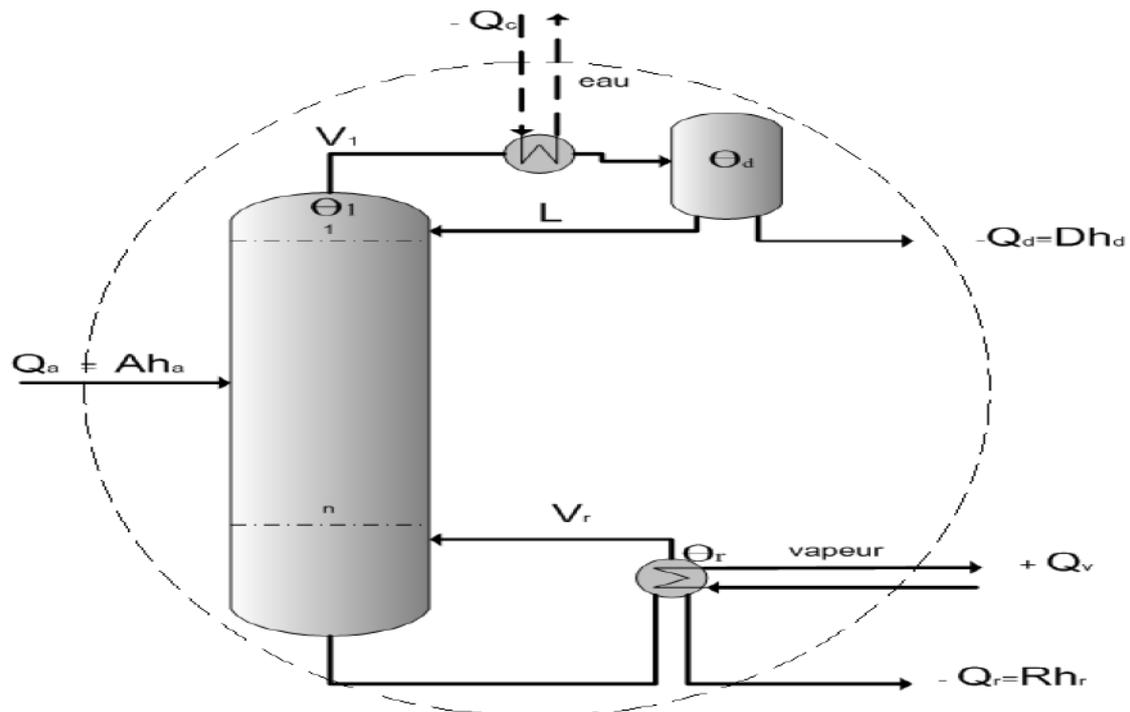


Schéma du bilan thermique de la colonne

Comme toute opération industrielle, la distillation a besoin d'une certaine quantité d'énergie que l'on peut calculer en établissant le bilan thermique. On appelle:

h_F : l'enthalpie ou quantité de chaleur contenue dans 1 molécule d'alimentation.

h_d : l'enthalpie d'une molécule de distillat.

h_r : l'enthalpie d'une molécule de résidu.

$Q_F = A \cdot h_F$: l'enthalpie d'alimentation.

$Q_d = D \cdot h_d$: l'enthalpie du distillat.

$Q_r = R \cdot h_r$: l'enthalpie du résidu.

Q_c est la quantité de chaleur emportée au condenseur par le fluide de réfrigération.

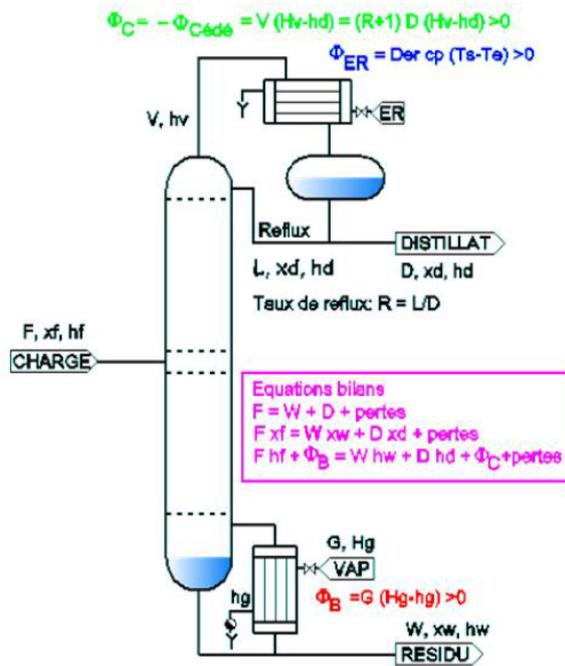
Q_v est la quantité de chaleur acquise par la vapeur V_r dans le rebouilleur.

Et, écrivons, en négligeant les pertes thermiques, l'égalité des quantités de chaleurs qui entrent et qui sortent comme suit :

$$Q_F + Q_v = Q_d + Q_r + Q_c$$

Il existe donc une relation directe entre Q_c et Q_v , cela signifie que s'il y a une modification des conditions de marche du condenseur, il faut donc en parallèle ajuster les conditions de fonctionnement du rebouilleur. Si l'opérateur augmente le reflux L_0 en tête en maintenant T_d constante, le débit du fluide réfrigérant sur

le condenseur ainsi que Q_c , il faut donc augmenter le débit de vapeur sur le rebouilleur pour augmenter V' et Q_v .



Bilan matière global:

$$F = W + D + \text{pertes}$$

Bilan matière en constituant volatil:

$$F x_f = W x_w + D x_d + \text{pertes}$$

Bilan énergétique sur la colonne:

$$F h_f + \phi_B = W h_w + D h_d + \phi_C + \text{pertes}$$

Bilan énergétique sur le condenseur (total):

$$\phi_C = V h_v - (L+D) h_d = (R+1) D (h_v - h_d)$$

car $V = L+D = RD + D = (R+1) D$

On définit le **taux de reflux** : $R=L/D$

ϕ_B : flux fourni au bouilleur par le moyen de chauffage, ici de la vapeur qui se condense.

ϕ_C : flux cédé par les vapeurs de tête au condenseur (condensation + refroidissement éventuel)

$$Q = L H_L + V H_V - H_F F$$

2.9 Estimation des enthalpies des courants:

Dans le cas d'un mélange idéal, on peut exprimer les enthalpies des phases liquide ou vapeur à l'aide des relations (*):

$$H_L = \sum_{i=1}^C x_i C_{PL,i} (T - T_{ref})$$

$$H_V = \sum_{i=1}^C y_i \left[C_{PV,i} (T - T_{ref}) + \Delta H_{LV,i} \right]$$

$C_{PL,i}$ capacité calorifique de i en phase liquide

$C_{PV,i}$ capacité calorifique de i en phase vapeur

$\Delta H_{LV,i}$ chaleur latente de vaporisation de i à T_{ref}

T_{ref} température de référence