



22/02/2022

Opérations unitaires I Cours + TD

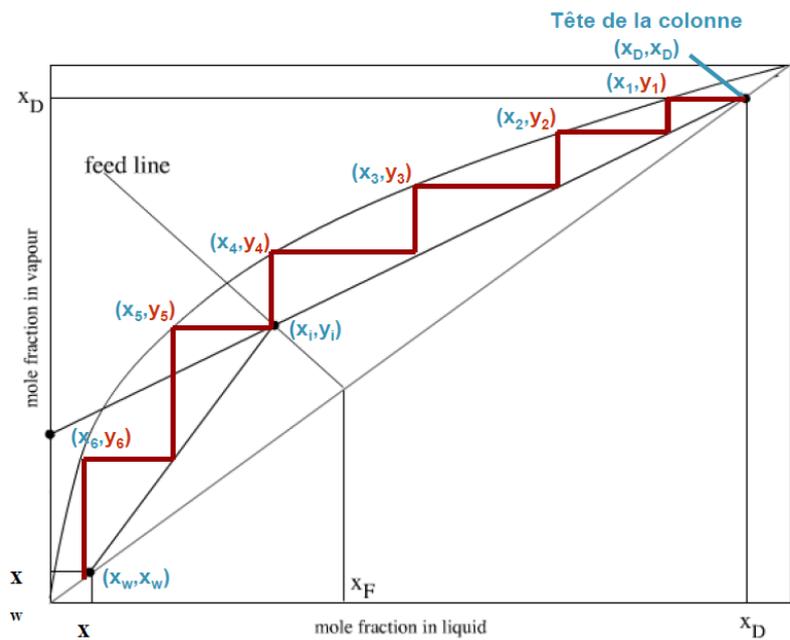
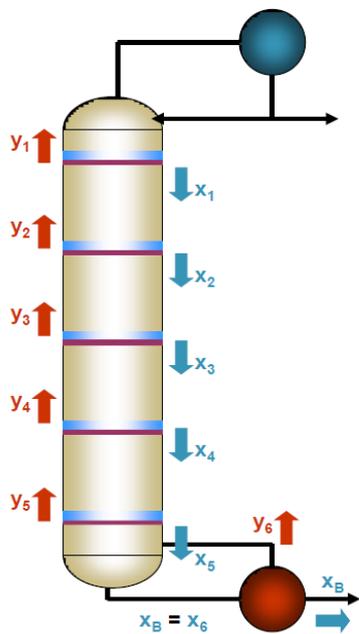


Table des matières

Chapitre 1 : Généralités et rappel sur les équilibres liquide-vapeur

- I.1. Généralités sur les opérations unitaires
 - I.1.1. Classification des opérations unitaires
- I.2. Équations pour les équilibres liquide-gaz (vapeur)
 - I.2.1. Mélange idéal et binaire
 - I.2.1.1. Mélange binaire
 - I.2.1.2. Mélange idéal
 - I.2.2. La loi de Dalton
 - I.2.3. La loi de Raoult
 - I.2.4. La loi d'Antoine
- I.3. Diagramme pour l'équilibre liquide – vapeur
 - I.3.1. Diagramme isotherme
 - I.3.2. Diagramme isobare
 - I.3.2.1. Volatilité
 - I.3.2.2. Construction d'un diagramme x vs y à l'aide de la volatilité

Chapitre II : Distillation des mélanges binaires

- II.1. Introduction :
- II.2. La Colonne à distiller
 - II.2.1. Bilan matière
 - II.2.2. Bilan (dans la zone 1 fig. 03) de rectification
 - II.2.3. Bilan dans la zone (2 fig. 03) de d'épuisement
- II.3 Détermination du nombre de plateau de la colonne de distillation
 - II.3.1 Méthode de McCabe et Thiele
 - II.3.1.1 Hypothèses
 - II.3.1.2 Principe de la méthode de McCabe et Thiele :
 - II.3.1.3 Bilan sur le plateau d'alimentation
 - II.3.1.4 Construction graphique
 - II.3.1.5 Nombre minimum de plateaux
 - II.3.1.6 Reflux minimum
 - II.3.1.7 Rebouilleurs et condenseurs
 - II.3.1.8 Efficacité d'un plateau

II.3.2 Méthode de Ponchon-Savarit

II.3.2.1 Diagramme enthalpie-concentration (la pression est fixée)

II.3.2.2 Bilans matière et bilans enthalpiques sur une colonne

1. Bilans sur la zone d'enrichissement

2. Bilans sur la zone d'épuisement

3. Bilans sur toute la colonne

4. Résumé de la méthode de Ponchon-Savarit :

II.3.3 Nombre minimum de plateaux

II.3.4 Reflux minimum

II.3.5 Cas d'un condenseur partiel

II.3.6 Construction avec efficacité de Murphree

Chapitre III : Extraction Liquide-Liquide

III.1. Définition

III.2. Principe

III.3. Applications

III.4. Diagramme ternaire

III.4.1. Lecture de la composition d'un mélange ternaire

III.4.2. Détermination de la composition d'un mélange ternaire

III.4.3. Systèmes ternaires

III.4.4. Détermination expérimentale d'un diagramme ternaire

III.4.5. Effet de la température sur la courbe de miscibilité

III.4.6. Coefficient de partage

III.4.7. Le choix de solvant

III.5. Extraction par étage (cas des solvants partiellement miscibles)

III.5.1. Etage théorique

III.5.2. Calcul des débits et des compositions de E et R

III.5.3. Rendement de l'extraction

III.5.4. Débit maximum et minimum de solvant

III.5.5. Composition limite de la charge

III.6. Extraction dans une cascade d'extracteurs à courants- croisés

III.7. Extraction dans une cascade à contre-courant :

III.8. Extraction dans le cas des solvants non miscibles

Chapitre IV : Absorption et stripage

IV.1. Généralités

IV.2. Notations

IV.3. Notion d'équilibre liquide-gaz

IV.3.1. La solubilité : inerte

IV.3.2. Équation d'équilibre liquide-gaz

IV.3.2.1. Équation d'équilibre dans le cas de gaz dilué :

IV.3.2.2. Équation d'équilibre dans le cas de gaz concentré

IV.4. Absorption isotherme

IV.5. Bilans de matière

IV.6 Concept d'étage théorique (NET) de colonnes à plateaux

IV.6.1. Concept d'étage théorique McCabe-Thiele pour une absorption diluée

IV.6.1.1. Droite opératoire

IV.6.2. Concept d'étage théorique McCabe-Thiele pour une absorption concentrée

IV.6.1.1. Droite opératoire

Chapitre 1

Généralités et rappel sur les équilibres liquide-vapeur

I.1. Généralités sur les opérations unitaires :

De la matière première au conditionnement du produit fini, toute production chimique fait appel, quelle que soit l'échelle, à une suite coordonnée d'opérations fondamentales distinctes et indépendantes du procédé lui-même que l'on appelle opérations unitaires. Tout procédé peut se ramener à une combinaison d'un nombre restreint d'opérations unitaires.

Le principe fondamental de toute opération unitaire est toujours le même, à savoir la préparation et la mise en contact intime des phases en présence pour assurer le développement des réactions, les mécanismes de transport et de transfert de masse (ou matière), de chaleur et de quantité de mouvement qui ont lieu durant la chaîne de transformation, ainsi que la séparation des constituants du mélange résultant.

Les opérations unitaires représentent donc un concept utilisé par les ingénieurs chimistes afin de permettre de façon optimale la transformation des substances brutes déterminées en un ou plusieurs produits (naturels ou artificiels) commercialisables ou en produits de base destinés à une autre usine chimique.

Le choix d'une opération unitaire dépend de différentes considérations :

- La possibilité effective de séparation sur des bases thermodynamiques ;
- La possibilité offerte par la cinétique physique d'avoir un transfert plus ou moins rapide selon la nature des phases en présence ;
- La volonté d'utiliser préférentiellement certaines sources d'énergie (par exemple l'énergie électrique) ;
- Le souhait d'économiser de l'énergie ou de diminuer les frais de fonctionnement ainsi que celui d'abaisser les coûts d'investissement.

I.1.1. Classification les opérations unitaires :

Pour plus de clarté, on envisage, dans la suite, les opérations unitaires sous l'angle d'une classification à partir de leur fonction telle qu'elle est résumée dans le tableau suivant :

Opérations unitaires	Fonctions
Distillation	Séparation des liquides miscibles par évaporation.
Extraction liquide-liquide	Séparation des liquides miscibles par différence de solubilité.
Lixiviation	Extraction des substances solides dissoutes dans un liquide par un solvant.

Absorption et désorption	Lavage des gaz solubles d'un mélange ayant un constituant inerte par un liquide. Récupération des gaz dissous dans un liquide.
Adsorption	Récupération sélective des substances à partir de liquides ou gaz par réaction chimique avec des solides.
Échange d'ions	Échange réversible avec les ions de même signe des différentes solutions. Adoucissement de l'eau. Diffusion des gaz, humidification et déshumidification
Diffusion des gaz, humidification et déshumidification	Séparation des mélanges gazeux par différence de température ou par d'autres méthodes spécifiques. Contrôle de l'humidité ou de la vapeur contenue dans un gaz

I.2. Équations pour les équilibres liquide-gaz (vapeur)

I.2.1. Mélange idéal et binaire :

I.2.1.1. Mélange binaire :

Un mélange binaire A-B est constitué de deux corps purs A et B. Cette notion n'implique aucun état de la matière pour A et B qui peuvent exister :

- seulement à l'état de liquide, solide ou de gaz (vapeur)
- simultanément à l'état de liquide-gaz (vapeur), liquide-solide, liquide-liquide et solide-gaz.

I.2.1.2. Mélange idéal :

Un mélange caractérise comme idéal lorsqu'elle satisfait aux trois caractères suivants :

- Changement de volume négligeable au du mélange ($\Delta V=0$).
- L'effet thermique négligeable au du mélange ($\Delta V=0$).
- Obéit aux lois de Raoult, Dalton et Henry.

I.2.2. La loi de Dalton :

La pression totale dans la phase vapeur au-dessus d'un mélange liquide quelconque est la somme des pressions partielles de ses constituants :

$$P_T = \sum_{i=1}^n P_i \quad (I.1)$$

Puisque la pression partielle (P_i) constitue une fraction de la pression totale (P_T), alors il vient :

$$P_i = y_i \times p_T \quad (I.2)$$

P_i : la pression partielle du constituant (i) dans la phase vapeur [mm Hg].

P_T : Pression totale [mm Hg].

Y_i : la fraction molaire du constituant (i) dans la phase vapeur.

I.2.3. La loi de Raoult :

Un mélange est dit idéal si la pression partielle de chacun de ses constituants dans la phase vapeur est donnée en fonction de sa fraction molaire dans le mélange liquide et de sa pression de vapeur à l'état pur par la relation :

$$P_i = x_i \times p_i^* \quad (I.3)$$

x_i : La fraction molaire du constituant (i) dans le mélange liquide .

P_i^* : la pression de saturation du constituant (i) à l'état pur [mm Hg].

I.2.4. La loi d'Antoine :

L'équation d'Antoine utilisée pour calculer la pression de vapeur saturante en fonction de la température :

$$\log_{10} P_i^* = A - \frac{B}{C + T} \quad (I.4)$$

La pression de saturation (P_i^*) en mm de Hg et la température (T) en C°.

Des exemples de constantes d'Antoine pour calculer la pression de saturation sont présentes dans le tableau suivant :

Tableau I.1. Constantes d'Antoine pour calculer la pression de saturation.

Species	Antoine constants			Applicable temperature region, °C
	A	B	C	
Acetic acid	8.02100	1936.010	258.451	18–118
Acetone	7.11714	1210.595	229.664	(-13)–55
Benzene	6.87987	1196.760	219.161	8–80
1-Butanol	7.36366	1305.198	173.427	89–126
Carbon tetrachloride	6.84083	1177.910	220.576	(-20)–77
Chloroform	6.95465	1170.966	226.232	(-10)–60
Ethanol	7.58670	1281.590	193.768	78–203
Ethanol	8.11220	1592.864	226.184	20–93
Ethyl acetate	7.10179	1244.951	217.881	16–76
Formic acid	6.94459	1295.260	218.000	36–108
n-Hexane	6.91058	1189.640	226.280	(-30)–170
Methanol	8.08097	1582.271	239.726	15–84
Methyl acetate	7.06524	1157.630	219.726	2–56
1-Propanol	8.37895	1788.020	227.438	(-15)–98
2-Propanol	8.87829	2010.320	252.636	(-26)–83
Tetrahydrofuran	6.99515	1202.290	226.254	23–100
Water	8.07131	1730.630	233.426	1–100

I.3. Diagramme pour l'équilibre liquide – vapeur :

Soit un mélange liquide idéal de deux constituants (A) et (B) totalement miscibles sans réaction chimique, en supposant que le constituant (A) est plus volatil que le constituant (B), en d'autres termes, on peut écrire : $P_A^* > P_B^*$ ou bien encore : $T_{ebA} < T_{ebB}$.

I.3.1. Diagramme isotherme :

A partir des relations plus haut on aboutit facilement aux deux relations suivantes qui permettent de tracer le diagramme :

$$P_T = P_A^* + x_B (P_B^* - P_A^*) \quad (I.5)$$

$$P_T = \frac{P_A^* \times P_B^*}{P_B^* - y_B (P_B^* - P_A^*)} \quad (I.6)$$

On obtient le tracé d'une droite et d'un arc d'hyperbole.

L'expérience montre que 3 zones peuvent être différenciées :

- Partie supérieure : phase liquide homogène ;
- Partie comprise entre les deux courbes : 2 phases (liquide et vapeur) présentes simultanément ;
- Partie inférieure : phase vapeur homogène.

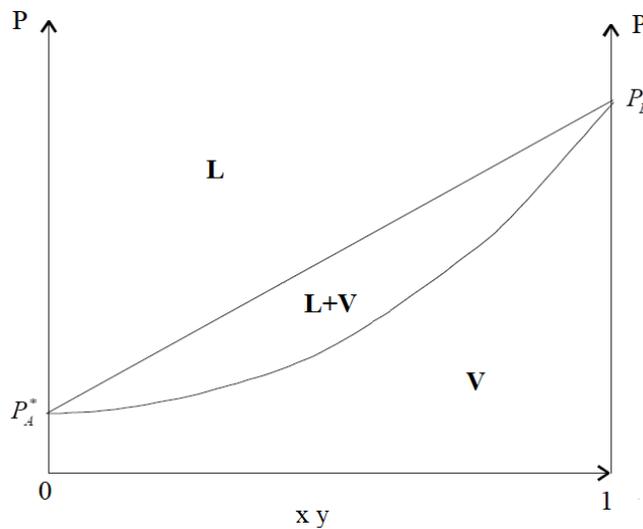


Fig. I.1 : Diagramme isotherme.

La droite est nommée courbe d'ébullition et l'arc d'hyperbole courbe de rosée. On remarque logiquement que pour x_B et y_B égaux à 1, la pression totale est égale à la pression de vapeur saturante de B car on se trouve en présence d'un seul composé. Le raisonnement est le même pour A si x_A et y_A sont égaux à 1 (c'est à dire x_B et y_B égaux à 0).

I.3.2. Diagramme isobare :

Soit un mélange binaire A-B sous une pression constante P. On suppose que la solution est idéale, le mélange gazeux parfait et que les expressions des pressions de saturation de A et de B avec la température sont connues. Avec les lois de Dalton et de Raoult on aboutit facilement aux deux relations suivantes :

$$x_A = \frac{P_T - P_B^*}{P_A^* - P_B^*} \quad (I.7)$$

$$y_A = \frac{P_A^* x_A}{P_T} \quad (I.8)$$

Après avoir identifié le domaine de températures pertinent pour le binaire A-B, on choisit différentes valeurs de la température dans cet intervalle et pour chaque température, on calcule les pressions de saturation de A et B avec les relations d'Antoine (I-4) puis les valeurs de x_A et y_A avec les relations (I-7) et (I-8).

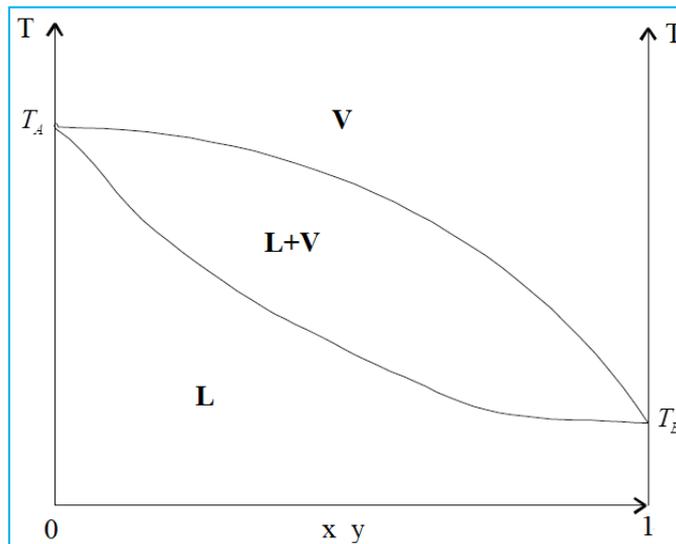


Fig. I.2 : Diagramme isobare.

On en tire comme conclusion que contrairement à un corps pur l'ébullition ne s'effectue pas à une température fixe mais dans un intervalle de température.

La manipulation permet donc de distinguer trois zones (inversées par rapport au diagramme isotherme) :

- Partie supérieure : phase vapeur homogène ;
- Partie comprise entre les deux courbes : 2 phases (liquide et vapeur) présentes simultanément ;
- Partie inférieure : phase liquide homogène.

La courbe inférieure est nommée **courbe d'ébullition** (T en fonction de x_B) et la courbe supérieure est **la courbe de rosée** (T en fonction de y_B). Le terme courbe de rosée s'explique par

l'expérience consistant à refroidir un mélange de vapeur de A et B : la température de rosée est la température pour laquelle la première goutte de liquide apparaît.

Remarques importantes :

- 1) On remarque logiquement que pour x_B et y_B égaux à 1, la température est égale à la température d'ébullition de B car on se trouve en présence d'un seul composé. Le raisonnement est le même pour A si x_A et y_A sont égaux à 1 (c'est à dire x_B et y_B égaux à 0).
- 2) La température d'ébullition d'un mélange quelconque se lit sur la courbe d'ébullition.
- 3) Les deux variances dans le domaine biphasique ont une application directe dans la lecture des compositions des mélanges liquide-vapeur. Si on connaît la pression totale (ceci fixe le diagramme isobare à utiliser) et la température (ceci fixe le palier dans le domaine liquide-vapeur) les compositions des phases liquide et vapeur sont obtenues en se reportant sur la courbe d'ébullition pour la phase liquide et sur la courbe de rosée pour la phase vapeur. Cette "recette" (d'ailleurs démontrable) prouve donc bien que seules les connaissances de P et T sont nécessaires.
- 4) On remarque que la composition d'un mélange liquide-vapeur montre toujours que la phase vapeur est plus riche que la phase liquide en le composé le plus volatil (B) : ceci a une application directe en distillation.
- 5) Comme dans le cas d'un corps pur, un mélange binaire liquide est soumis dans l'air à une évaporation même s'il se trouve en dessous de sa température d'ébullition.

I.3.2. Diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur :

I.3.2.1. Volatilité :

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

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (\text{I.9})$$

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

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

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} \quad (\text{I.10})$$

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

Soit un mélange binaire A-B sous une pression constante P, avec les lois de Dalton et de Raoult on peut déterminer les relations suivantes :

$$\alpha = \frac{P_A^*}{P_B^*} \quad (I.11)$$

I.3.2.2. Construction d'un diagramme x vs y à l'aide de la volatilité :

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

$$y_A = \frac{\alpha x_A}{1 + (\alpha - 1)x_A} \quad (I.12)$$

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

Le tracé du diagramme est alors aussi possible à l'aide de cette relation si on suppose α constant pour toutes les températures.

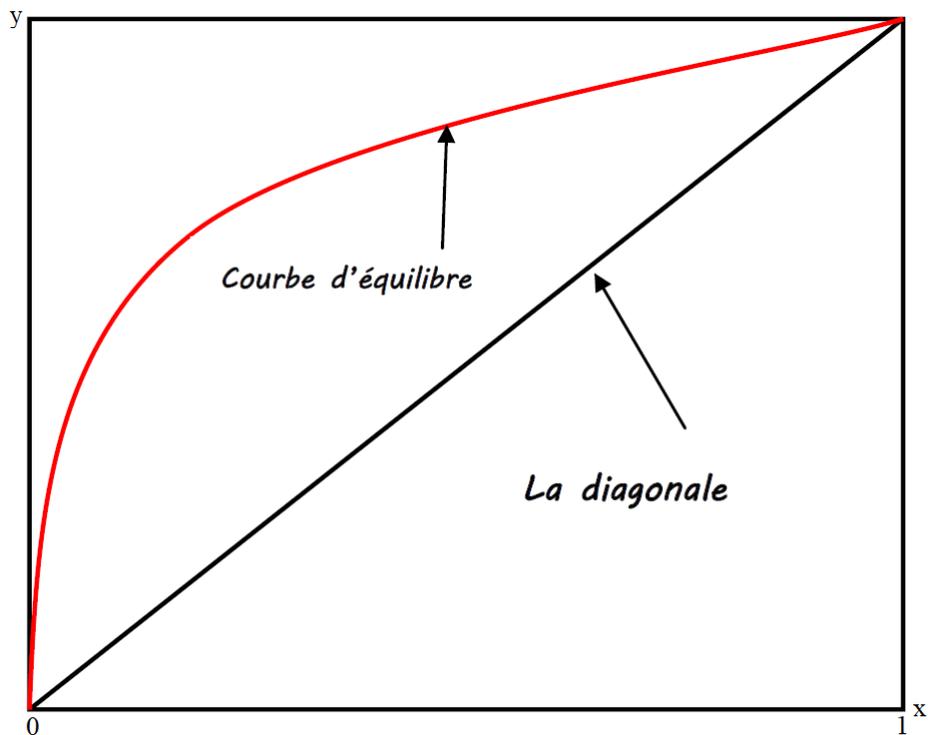


Figure I.3 : Diagramme d'équilibre liquide-vapeur en fonction de la volatilité relative.

Chapitre II : Distillation des mélanges binaires

II.1. Introduction :

La distillation est l'opération unitaire la plus utilisée dans l'industrie pétrolière. Son principe de fonctionnement consiste à mettre en contact une vapeur et un liquide circulant à contre-courant de manière à effectuer une séparation entre les constituants présents dans la charge grâce à un transfert de matière. Cette opération unitaire se présente de manière idéale par une cascade d'étages théoriques, dans lesquels le contact entre les deux phases est suffisamment long pour que le flux vapeur sortant soit en équilibre avec le liquide sortant.

Un des problèmes à résoudre, lors de la conception des colonnes de distillation, est de mettre en place des appareils capables de créer ce contact.

Deux technologies existent :

- 1. Les plateaux :** Création locale d'une retenue de liquide grâce à un déversoir dans lequel barbote la vapeur montant dans la colonne.
 - Nécessité de percer des trous dans les plateaux pour le passage de la vapeur.
 - Le contact entre les deux phases n'est pas continu tout le long de la colonne.
- 2. Les garnissages :** Le contact entre les deux phases est continu tout le long de la colonne. Les performances de cette technologie dépendent de sa capacité à disperser les flux liquide et vapeur afin de maximiser la surface de contact et à éviter la formation de chemins préférentiels forts préjudiciables.

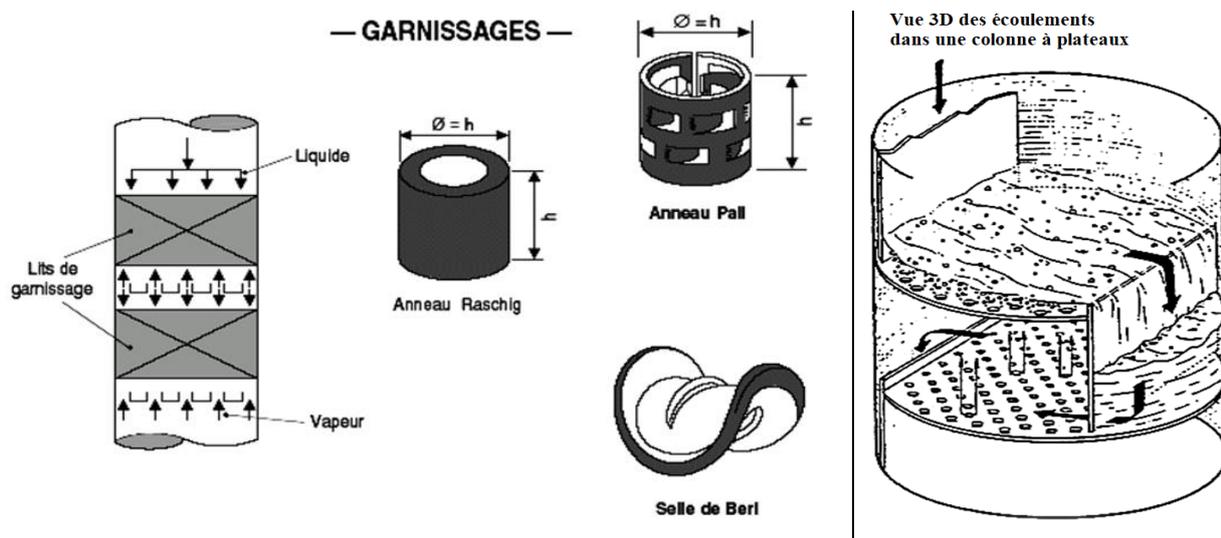


Fig. 01

II.2. 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-étage qui est constitué d'un ensemble de plateaux comme illustré ci-contre. Le mélange à distiller,

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

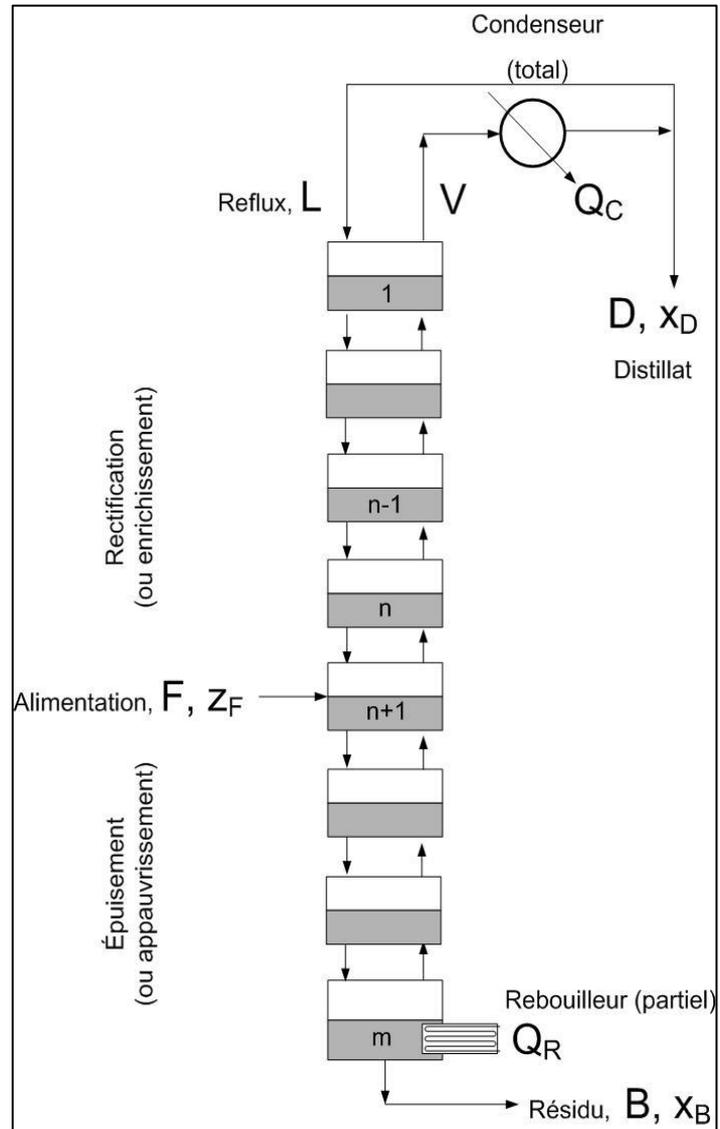


Fig. 02

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.

$$\text{Reflux interne } R = \frac{L}{V}$$

$$\text{Reflux externe } R = \frac{L}{D}$$

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

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

$$R_{externe} = \frac{L}{D} = \frac{L}{V-L} = \left(\frac{V-L}{L}\right)^{-1} = \left(\frac{V}{L} - 1\right)^{-1} \dots\dots\dots (2)$$

Chaque plateau est un contacteur gaz-liquide. Les courants liquide et vapeur qui entrent dans le plateau ne sont pas à l'équilibre. Les courants liquide 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.

II.2.1. Bilan matière

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

- ☞ Zone de rectification (1)
- ☞ Zone d'épuisement (2)
- ☞ Toute l'unité (3)

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

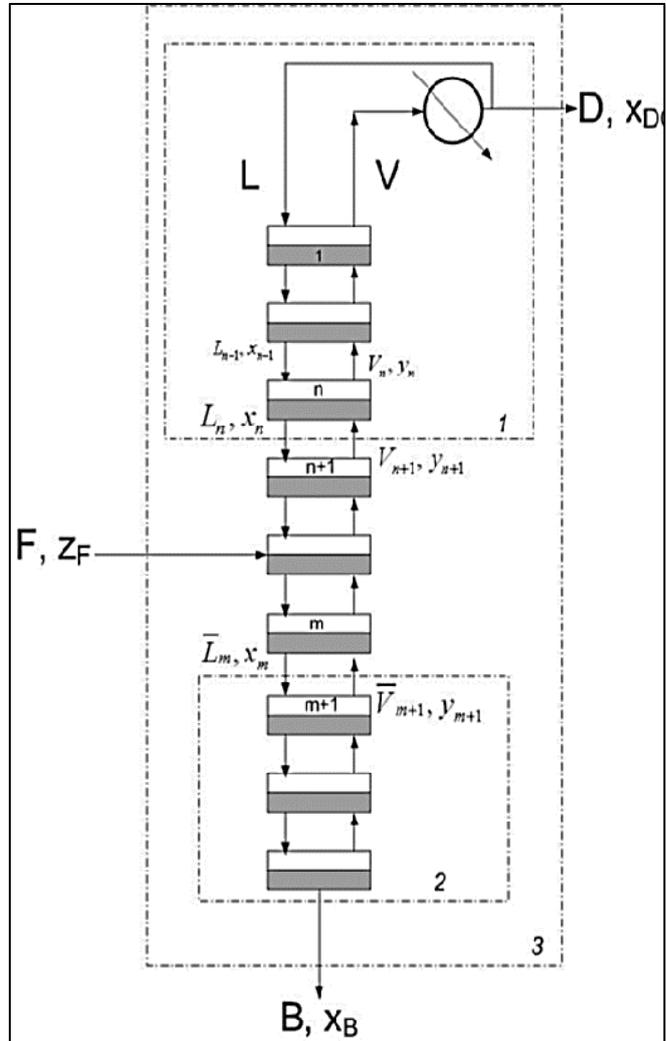


Fig. 03

- **Bilan matière global sur l'unité (la zone 3 fig. 03)**

Ce qui entre = Ce qui sort

$$F = D + B \dots\dots\dots (3)$$

- **Bilan matière partiel (soluté) sur l'unité :**

$$z_F F = x_D D + x_B B \dots\dots\dots (4)$$

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

$$F(z_F - x_B) = D(x_D - x_B)$$

$$\frac{D}{F} = \frac{(z_F - x_B)}{(x_D - x_B)} \text{ et } \frac{B}{F} = \frac{(z_F - x_D)}{(x_B - x_D)} \dots\dots\dots (5)$$

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 $B x_B$).

II.2.2. Bilan (dans la zone 1 fig. 03) de rectification

$$V_{n+1} = L_n + D \dots\dots\dots (6)$$

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

$$\Rightarrow y_{n+1} = x_n \frac{L_n}{V_{n+1}} + x_D \frac{D}{V_{n+1}} \dots\dots\dots (7)$$

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.

II.2.3. Bilan dans la zone (2 fig. 03) de d'épuisement

$$\bar{L}_m = \bar{V}_{m+1} + B \dots\dots\dots (8)$$

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

$$\Rightarrow y_{m+1} = x_m \frac{\bar{L}_m}{\bar{V}_{m+1}} - x_B \frac{B}{\bar{V}_{m+1}} \dots\dots\dots (9)$$

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

Remarque : Les lignes opératoires ne sont pas des droites (pas encore), car à priori, les débits des courants liquide et vapeur peuvent changer dans la colonne.

II.3 Détermination du nombre de plateau de la colonne de distillation

II.3.1 Méthode de McCabe et Thiele

II.3.1.1 Hypothèses

Les hypothèses simplificatrices de Lewis vont permettre de simplifier les expressions des équations des lignes opératoires. Sont les suivantes :

- 1) La colonne est adiabatique.
- 2) Les chaleurs de mélange des deux composés du binaire sont négligeables.

3) Les chaleurs molaires de vaporisation de deux composés sont égales.

Ces 3 hypothèses impliquent donc que lorsqu'une partie de la vapeur se condense sur un plateau, la chaleur ainsi récupérée n'est pas dissipée vers l'extérieur puisque le système est adiabatique, elle est donc disponible pour entraîner la vaporisation d'une partie du liquide. Comme les chaleurs de mélange sont négligeables et que les chaleurs de vaporisation sont égales, la **condensation d'une mole de vapeur** conduit à la **vaporisation d'une mole du liquide**.

$$L_n = L_{n-1} = \text{Constante} = L \text{ et } V_n = V_{n-1} \text{ Constante } V$$

$$\bar{L}_m = \bar{L}_{m-1} = \text{Constante} = \bar{L} \text{ et } \bar{V}_m = \bar{V}_{m-1} \text{ Constante } \bar{V}$$

Dans ces conditions, les lignes opératoires sont alors simplement des **droites opératoires** dont les équations sont les suivantes :

$$\text{Rectification } y_{n+1} = \left(\frac{L}{V}\right)x_n + \left(\frac{D}{V}x_D\right) \dots\dots\dots (10)$$

$$\text{Épuisement } y_{m+1} = \left(\frac{\bar{L}}{\bar{V}}\right)x_m + \left(\frac{B}{\bar{V}}x_B\right) \dots\dots\dots (11)$$

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

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

Zone de rectification :

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

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

Zone d'épuisement :

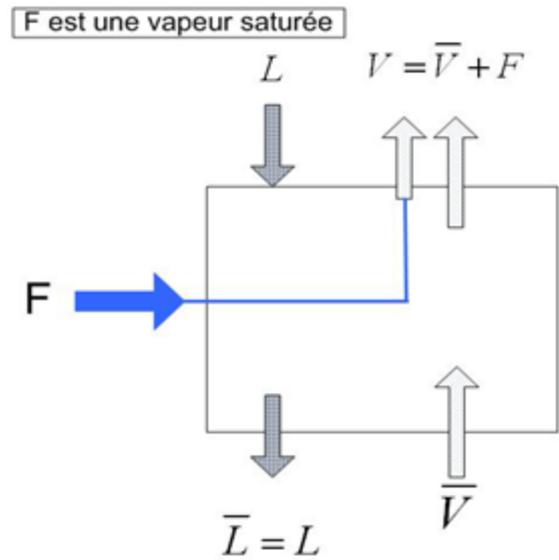
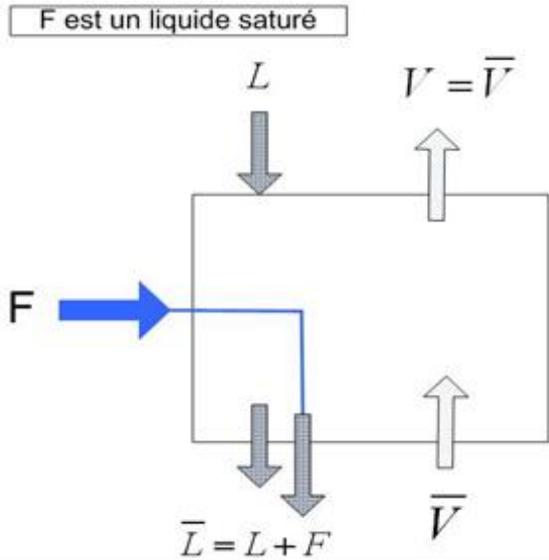
$$y = x = \left(\frac{\bar{L}}{\bar{V}}\right)x - \left(\frac{B}{\bar{V}}x_B\right) \Rightarrow x\left(1 - \frac{\bar{L}}{\bar{V}}\right) = \left(\frac{B}{\bar{V}}x_B\right) \Leftrightarrow x\left(\frac{\bar{V}-\bar{L}}{\bar{V}}\right) = x\left(\frac{-B}{\bar{V}}\right) = -\left(\frac{B}{\bar{V}}x_B\right) \Rightarrow x = x_B$$

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

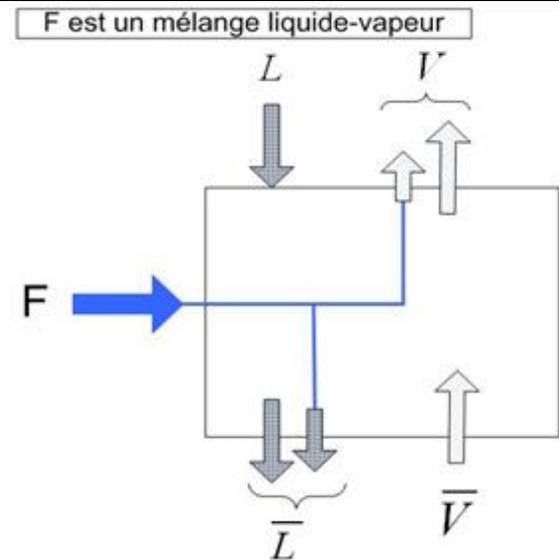
II.3.1.3 Bilan sur le plateau d'alimentation

Sur le plateau d'alimentation, la redistribution du courant d'alimentation dépend de ses conditions thermodynamiques par rapport à celles du plateau. Nous allons voir les différentes situations possibles :

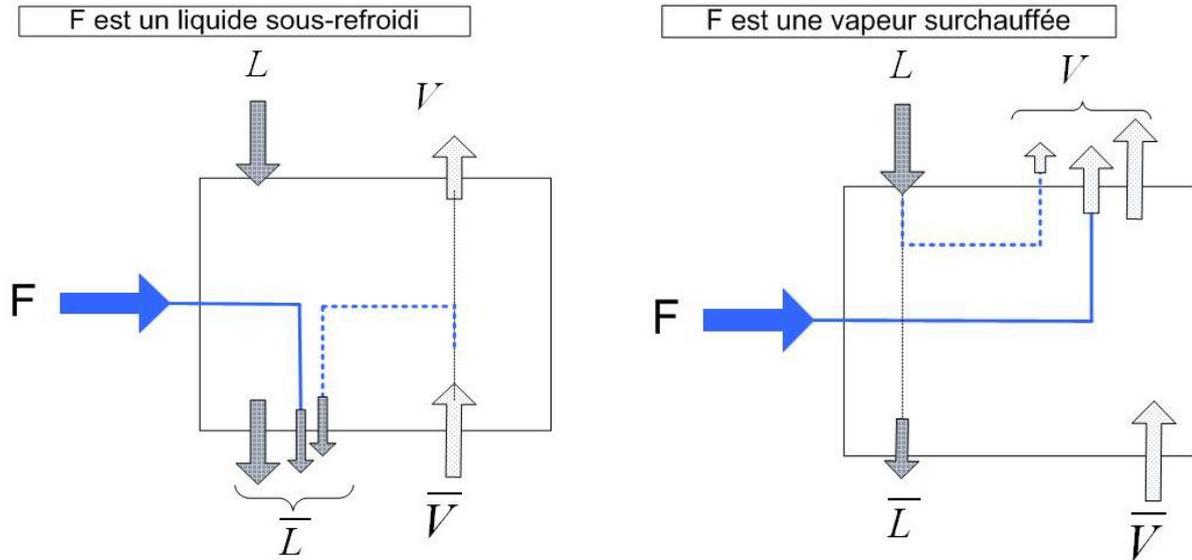
Si l'alimentation est sous forme d'un liquide saturé, tout le débit introduit va redescendre dans la zone d'épuisement. De même, pour une vapeur saturée, elle va monter dans la zone de rectification.



Dans le cas d'une alimentation sous forme d'un mélange gaz-liquide, celui-ci va se répartir dans chacune des zones.



Un liquide sous refroidi, non seulement va descendre dans la zone d'épuisement mais il va aussi entrainer la condensation d'une partie de la vapeur présente sur le plateau. De même, pour une vapeur surchauffée qui entraînera la vaporisation d'une partie du liquide.



Considérons les équations des deux droites opératoires et cherchons l'intersection de ces deux droites. Il faut résoudre :

$$y = \frac{L}{V}x + \frac{D}{V}x_D \quad (e1) \quad \text{et} \quad y = \frac{\bar{L}}{V}x - \frac{B}{V}x_B \quad (e2)$$

On multiplie (e1) par V, et (e2) par \bar{V} , et on retranche les 2 relations :

$$yV = xL + x_D D \quad \text{et} \quad y\bar{V} = x\bar{L} - x_B B \Rightarrow y(V - \bar{V}) = x(L - \bar{L}) + (x_D D + Bx_B)$$

Mais

$$z_F F = x_D D + x_B B \quad \dots\dots\dots (12)$$

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

$$\Rightarrow y = x \frac{(L - \bar{L})}{(V - \bar{V})} + z_F \frac{F}{(V - \bar{V})} \quad \dots\dots\dots (13)$$

Ainsi l'intersection des deux droites vérifie l'équation (13) qui est l'équation d'une troisième droite qu'on appelle la droite de l'alimentation. On introduit alors le coefficient, q, comme caractérisant les variations du débit liquide entre les zones de rectification et d'épuisement. Cette variation va être quantifiée par rapport au débit F. On appelle q, la fraction de F qui descend sous forme liquide :

$$\bar{L} = L + qF \Leftrightarrow q = \frac{\bar{L} - L}{F} \quad \dots\dots\dots (14)$$

On a aussi

$$V = \bar{V} + (1 - q)F \Leftrightarrow (1 - q) = \frac{V - \bar{V}}{F} \quad \dots\dots\dots (15)$$

En utilisant ces relations, l'équation (13) de la droite d'alimentation s'écrit :

$$y = x \left(\frac{q}{q-1} \right) + \left(\frac{z_F}{1-q} \right) \dots\dots\dots (16)$$

Un point particulier de la droite d'alimentation s'obtient en cherchant l'intersection avec la droite $y=x$:

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

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

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

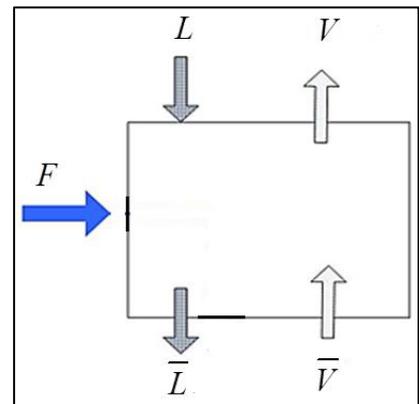
Le coefficient q peut aussi être relié au bilan enthalpique sur l'étage d'alimentation (supposé adiabatique) :

$$F \times H_F + L \times H_L + \bar{V} \times H_{\bar{V}} = \bar{L} \times H_{\bar{L}} + V \times H_V \dots\dots\dots (17)$$

Avec les hypothèses de Lewis, on suppose de plus que $H_L = H_{\bar{L}}$ et $H_L V = H_{\bar{V}}$

$$F \times H_F + L \times H_L + \bar{V} \times H_V = \bar{L} \times H_L + V \times H_V$$

$$\Rightarrow F \times H_F = H_L (\bar{L} - L) + H_V (V - \bar{V})$$



Et avec (14) et (15) : $\Rightarrow F \times H_F = H_L \times q \times F + H_V (1-q) F \Rightarrow (H_V - H_F) = q(H_V - H_L)$

$$q = \frac{(H_V - H_F)}{(H_V - H_L)} \dots\dots\dots (18)$$

Cette relation permet de calculer q dans les situations complexes.

Pour une alimentation qui est sous forme d'un liquide sous-refroidi, le terme $(H_V - H_F)$ correspond à l'énergie nécessaire pour réchauffer le liquide jusqu'à sa température d'ébullition (point de bulle, T_b) puis pour le vaporiser. On remarque que $(H_V - H_L)$ correspond à la chaleur latente de vaporisation du liquide, ΔH_{vap} . On a donc l'expression :

$$\text{Liquide sous-refroidi} : q = 1 + \frac{C_{PL}(T_b - T_F)}{\Delta H_{vap}} \dots\dots\dots (19)$$

C_{PL} : Capacité calorifique en phase liquide.

Pour une vapeur surchauffée, le terme $(H_V - H_F)$ correspond à l'énergie nécessaire pour refroidir la vapeur jusqu'à sa température de condensation (point de rosée, T_r). On a donc :

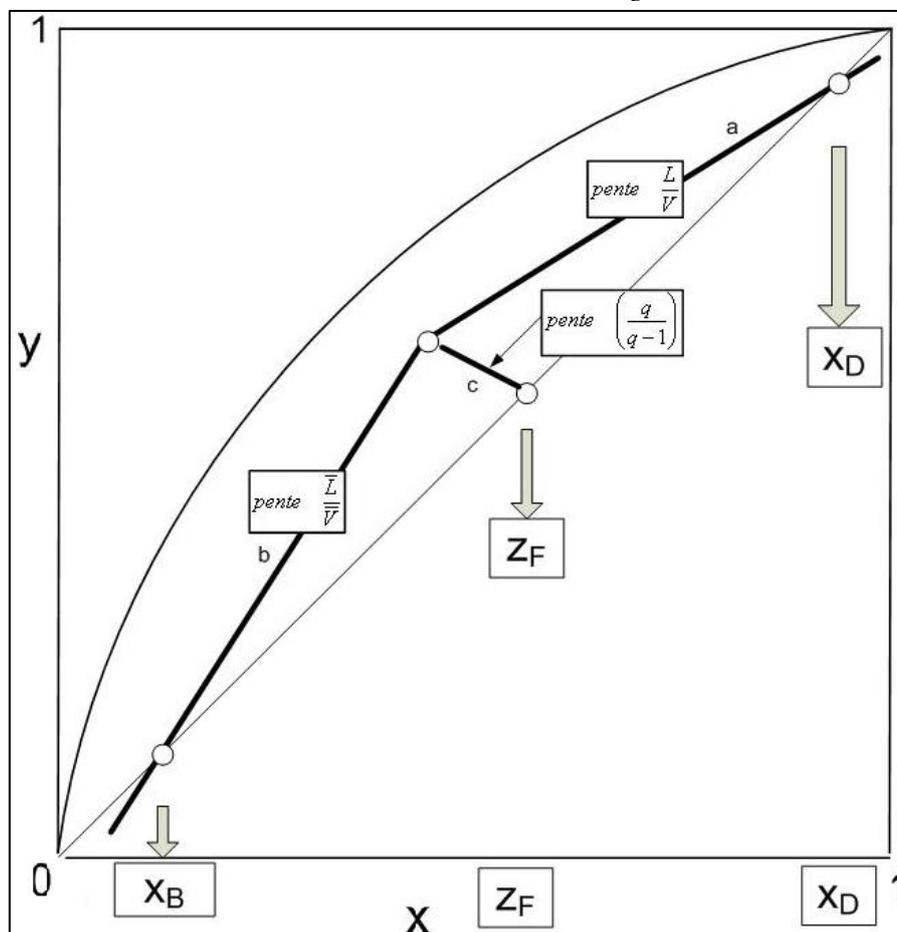
$$\text{Vapeur surchauffée} : q = - \frac{C_{PL}(T_F - T_r)}{\Delta H_{vap}} \dots\dots\dots (20)$$

II.3.1.4 Construction graphique

Les variables connues ou que l'on devra déterminer (analytiquement ou graphiquement) sont : $z_F, F, x_B, x_D, B, D, L, V, \bar{L}, \bar{V}, q, \text{nombre d'étage}$

Le nombre de plateaux nécessaire à la séparation découle des constructions suivantes (voir figures page suivante) :

- On place le point $[x_D, x_D]$ et on trace la droite opératoire de pente $\frac{L}{V}$
- On place le point $[x_B, x_B]$ et on trace la droite opératoire de pente $\frac{\bar{L}}{\bar{V}}$
- On place le point $[z_F, z_F]$ et on trace la droite de l'alimentation de pente $\left(\frac{q}{q-1}\right)$
- On fait la construction en escalier en partant de x_B ou x_D



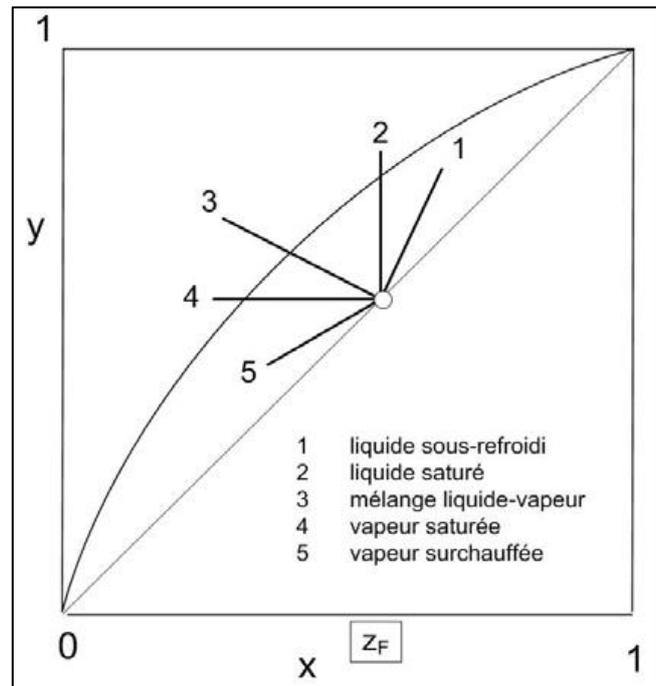
On trouvera ci-contre les différentes pentes possibles de la droite d'alimentation en fonction de l'état de l'alimentation.

Sa position dépend uniquement de la T de l'alimentation (%vap.).

Pour une A liquide bouillant, on a : $q = 1$, d'où : $p \rightarrow \infty$; par conséquent, la droite opératoire est une verticale d'abscisse $x = z_F$.

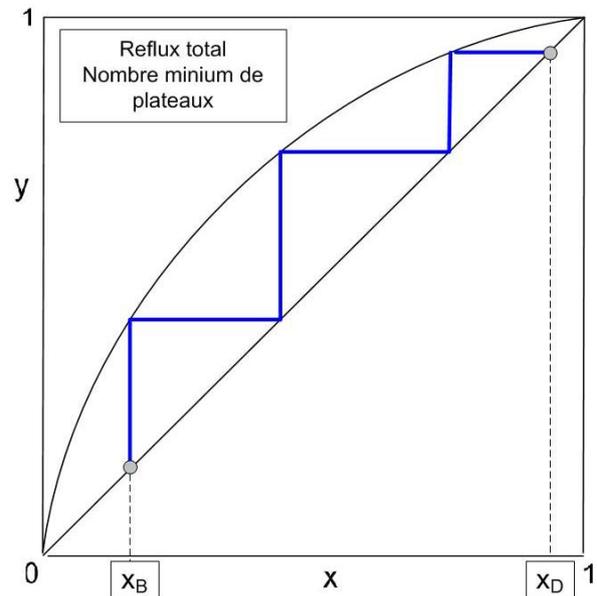
Pour une A vapeur saturée, on a : $q = 0$, d'où : $p \rightarrow 0$; par conséquent, la droite opératoire est une horizontale d'ordonnée $y = z_F$.

p : Pente



II.3.1.5 Nombre minimum de plateaux

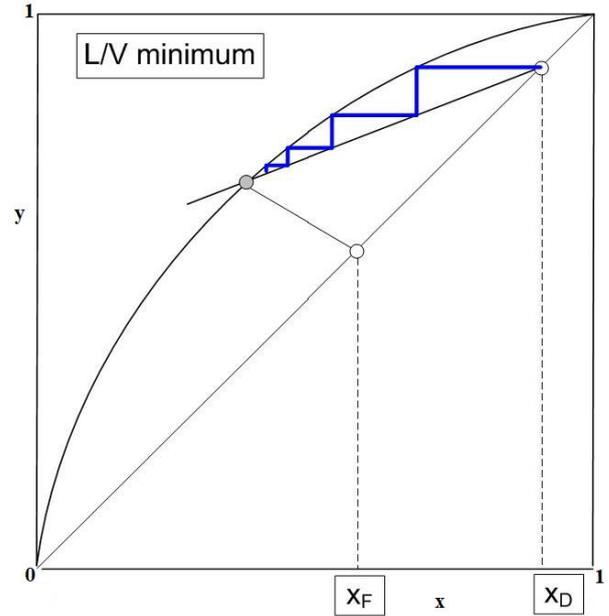
Le nombre minimum de plateaux s'obtient dans le cas le plus favorable à la séparation : on fonctionne à **reflux total**. On ferme les courants F, B, D et toute la vapeur en tête est retournée dans la colonne : $L = \bar{L} = V = \bar{V}$



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

II.3.1.6 Reflux minimum

Le reflux minimum à utiliser pour faire une séparation correspond au cas où l'on disposerait d'une colonne idéale munie d'un nombre infini de plateaux. Graphiquement, un nombre de plateau infini s'observe lorsque le point intersection des droites opératoires et d'alimentation devient un point de la courbe d'équilibre. Ceci peut s'observer comme illustré ci-dessous : la droite opératoire de la zone de rectification peut alors soit couper soit être tangente à la courbe d'équilibre.

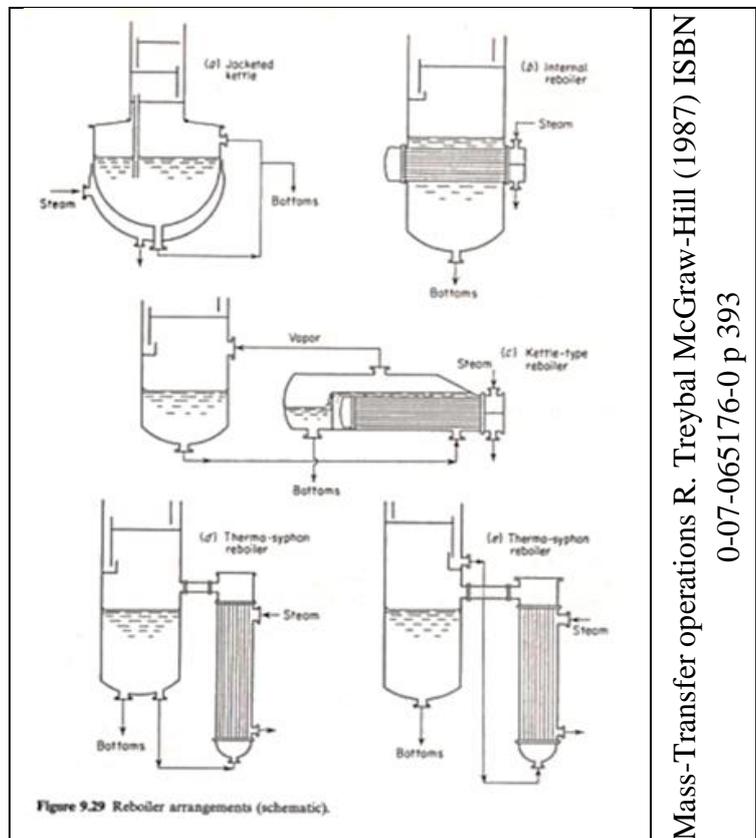


II.3.1.7 Rebouilleurs et condenseurs

On dit qu'un rebouilleur est total si toute l'alimentation liquide du rebouilleur est vaporisée. Dans le cas contraire, on dit que le rebouilleur est partiel.

Un rebouilleur partiel qui conduit à la formation d'un mélange liquide-vapeur en équilibre est donc équivalent à un étage théorique.

Sur la figure ci-dessous, seul le thermosiphon (d) est un rebouilleur total (une entrée liquide et une sortie vapeur) et les 4 autres sont des rebouilleurs partiels (une entrée liquide et une sortie liquide + une sortie vapeur).

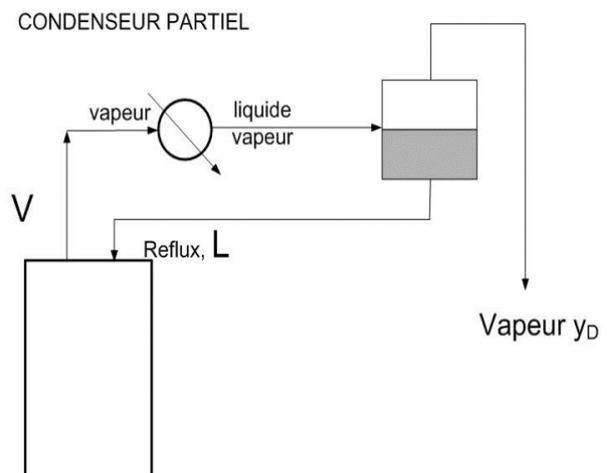
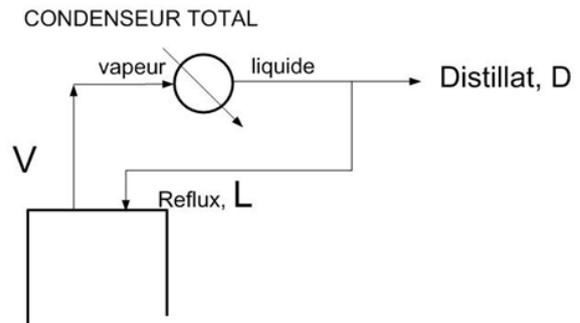


Mass-Transfer operations R. Treybal McGraw-Hill (1987) ISBN 0-07-065176-0 p 393

De même pour les condenseurs, on distingue :

- Le condenseur total qui condense tout le courant vapeur sortant de la colonne.
- Le condenseur partiel qui conduit à la formation d'un mélange liquide-vapeur en équilibre. **Le condenseur partiel est équivalent à un étage théorique.**

Dans le décompte des étages à installer dans une colonne à distiller, il faudra penser aux étages théoriques que représentent un rebouilleur partiel et/ou un condenseur partiel.



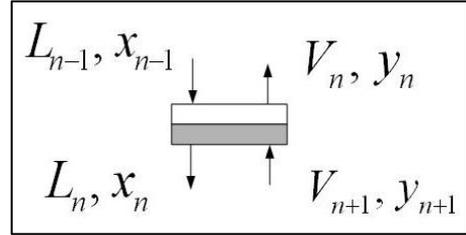
Le condenseur et le rebouilleur sont alimentés par des fluides caloporteurs. Afin d'obtenir le transfert de chaleur, il faut une certaine différence de températures entre les fluides. On trouvera dans les tableaux ci-dessous les différences de températures qui sont en général utilisées en fonction de la nature des fluides caloporteurs utilisés.

Fluide caloporteur du condenseur	Gamme de ΔT ($^{\circ}\text{C}$)
Système de réfrigération	3-10
Eau de refroidissement	6-20
Fluide de procédé	10-20
Eau bouillante	20-40
Air	20-50

Fluide caloporteur du rebouilleur	Gamme de ΔT ($^{\circ}\text{C}$)
Fluide de procédé	10-20
Vapeur	10-60
Huile	20-60

II.3.1.8 Efficacité d'un plateau

Le plateau théorique correspond au cas idéal où les courants qui en sortent, V_n et L_n , sont à l'équilibre thermodynamique. Dans des conditions réelles, les courants V_n et L_n n'atteignent pas toujours cet équilibre.



On caractérise cet écart à l'équilibre en définissant l'efficacité de Murphree en phase vapeur

par : $E_{MV} = \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n+1}}$ (21)

Où y_n^* est la composition d'une vapeur hypothétique qui serait en équilibre avec le liquide L_n .

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

$$E_{ML} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n^* - x_{n-1}}$$
 (22)

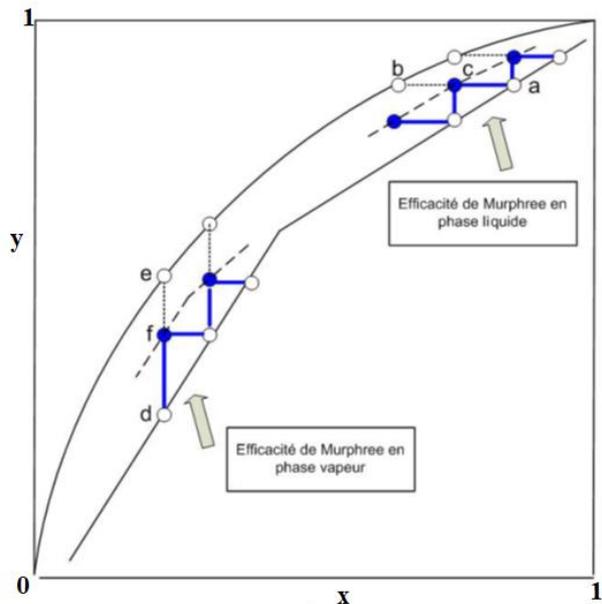
Où x_n^* est la composition d'un liquide hypothétique qui serait en équilibre avec la vapeur V_n .

L'efficacité de Murphree n'est pas une constante et peut changer d'un plateau à l'autre. En utilisant les définitions précédentes on peut envisager une version modifiée de la construction de McCabe et Thiele. Sur la figure suivante, on présente les constructions sur la base des efficacités soit en phase vapeur soit en phase liquide. Une vapeur correspondant au point a été en équilibre avec un liquide correspondant au point b. Le liquide qui sort réellement du plateau avec la vapeur correspond

au point c tel que : $E_{ML} = \frac{\overline{ac}}{\overline{ab}}$.

De même, un liquide correspondant au point d serait en équilibre avec une vapeur correspondant au point e. La vapeur qui sort réellement du plateau avec le liquide correspond

en fait au point f tel que : $E_{MV} = \frac{\overline{df}}{\overline{de}}$.



L'efficacité de Murphree est une information précise mais difficile à calculer. Souvent on utilise le concept d'efficacité globale d'une colonne qui se définit comme le rapport du nombre de

plateaux théoriques nécessaires pour obtenir une certaine séparation sur le nombre de plateaux réellement utilisés.

$$E_{\text{GLOBALE}} = \frac{\text{Nombre d'étages théoriques}}{\text{Nombre d'étages réels}}$$

II.3.2 Méthode de Ponchon-Savarit

Dans la méthode de McCabe et Thiele, les hypothèses simplificatrices de Lewis supposent que les flux molaires sont constants dans la colonne. Si les chaleurs de mélange sont importantes ou si les plateaux ne sont pas adiabatiques, on pourra, dans le cas des binaires, utiliser les diagrammes enthalpie-concentration pour faire la résolution graphique d'un problème de distillation.

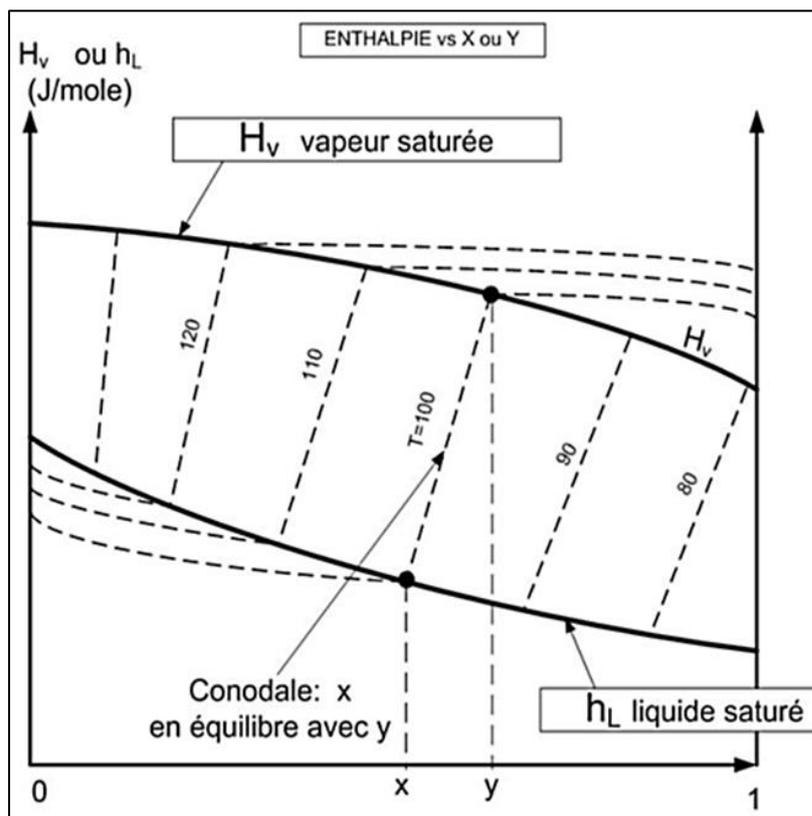
II.3.2.1 Diagramme enthalpie-concentration (la pression est fixée)

L'abscisse représente la fraction molaire x (liquide) ou y (vapeur) et l'ordonnée représente l'enthalpie.

Les courbes h_L et H_V représentent les enthalpies d'un liquide saturé et d'une vapeur saturée.

Les parties inférieure et supérieure du graphe correspondent aux domaines des phases liquide et vapeur.

Entre les deux courbes, il y a le domaine d'existence des deux phases liquide et vapeur dont les compositions d'équilibre à une certaine température sont aux extrémités d'une conodale (ou ligne de conjugaison).



Les isothermes dans les zones monophasiques liquide ou vapeur indiquent le niveau enthalpique d'un liquide sous refroidi ou d'une vapeur surchauffée. L'utilisation de la règle des bras de levier inverse permet le calcul des quantités respectives de chacune des phases d'un mélange liquide vapeur.

II.3.2.2 Bilans matière et bilans enthalpiques sur une colonne

Considérons la colonne ci-contre. On appelle respectivement Q_C et Q_B les chaleurs échangées au condenseur et au bouilleur.

Par convention, toute énergie qui entre dans le système est positive et tout énergie qui sort est négative.

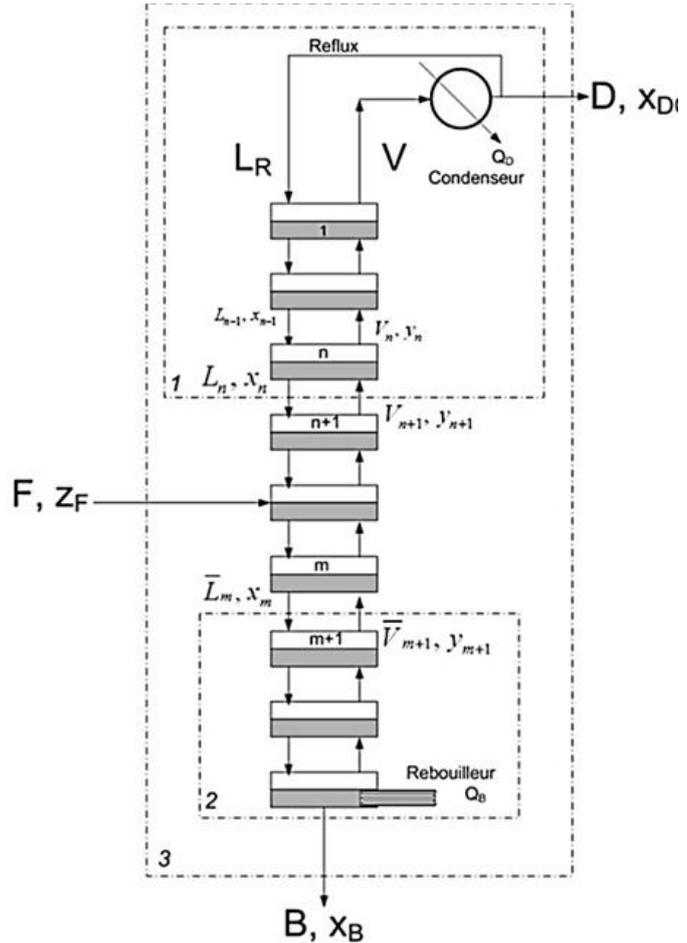
Si on appelle D et B les débits molaires de distillat et de résidu, on définit alors q_D et q_B par :

$$q_D = \frac{Q_D}{D} \text{ et } q_B = \frac{Q_B}{B}$$

On remarque que :

$$q_D < 0 \text{ et } q_B > 0$$

Isolons les zones d'enrichissement et d'appauvrissement de la colonne et faisons les bilans sur chacune d'elles.



1. Bilans sur la zone d'enrichissement

❖ Bilan matière partiel et total :

$$V_{n+1} = L_n + D \dots\dots\dots (3.1)$$

$$y_{n+1}V_{n+1} = x_nL_n + x_D D \dots\dots\dots (3.2)$$

❖ Bilan enthalpique :

$$H_{n+1}V_{n+1} + q_D D = h_n L_n + h_D D \dots\dots\dots (3.3)$$

$$(3.1) + (3.1) \Rightarrow y_{n+1}(L_n + D) = x_n L_n + x_D D \Rightarrow L_n (y_{n+1} - x_n) = (x_D - y_{n+1})$$

$$\Rightarrow \frac{L_n}{D} = \frac{x_D - y_{n+1}}{y_{n+1} - x_n} \dots\dots\dots (3.4)$$

$$\Rightarrow H_{n+1}(L_n + D) + q_D D = h_n L_n + h_D D \Rightarrow L_n (H_{n+1} - h_n) = D [(h_D - q_D) - H_{n+1}]$$

$$\Rightarrow \frac{L_n}{D} = \frac{(h_D - q_D) - H_{n+1}}{H_{n+1} - h_n} \dots\dots\dots (3.5)$$

$$(3.4) + (3.5) \Rightarrow \frac{x_D - y_{n+1}}{y_{n+1} - x_n} = \frac{(h_D - q_D) - H_{n+1}}{H_{n+1} - h_n}$$

$$\Rightarrow \frac{H_{n+1} - h_n}{y_{n+1} - x_n} = \frac{(h_D - q_D) - H_{n+1}}{x_D - y_{n+1}} \dots\dots\dots (3.6)$$

L'équation 3.6 s'interprète facilement sur le diagramme enthalpique (h-H) vs (x-y). En effet, le membre de gauche correspond à la pente de la droite qui passe par les 2 points de coordonnées $[x_n, h_n]$ et $[y_{n+1}, H_{n+1}]$ alors que le membre de droite correspond à la pente de la droite passant par les deux points $[x_D, h_D, q_D]$ et $[y_{n+1}, H_{n+1}]$. Si deux droites passent par un même point et ont même pente alors elles sont confondues.

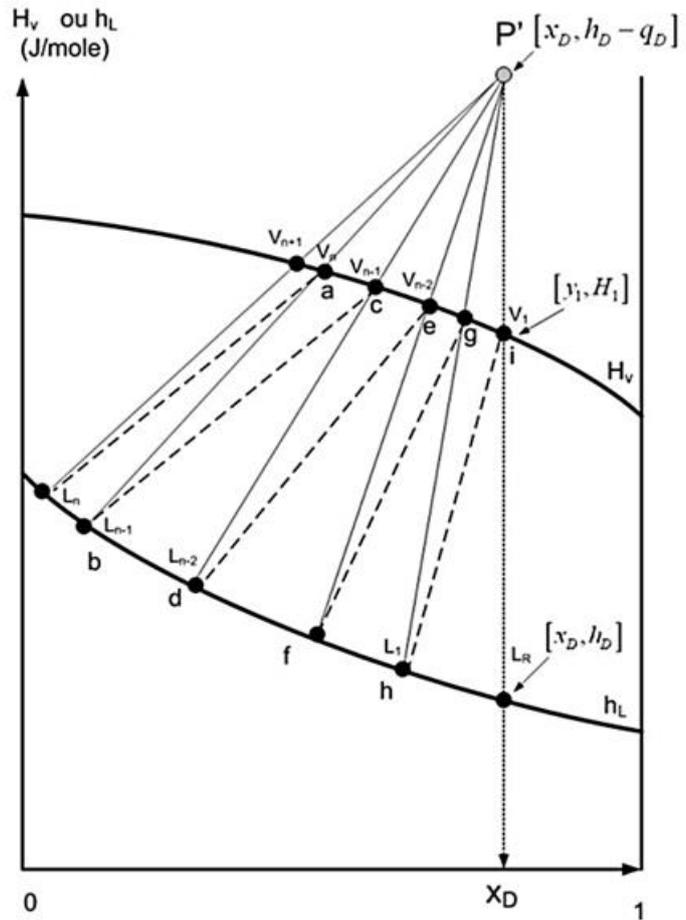
Les trois points 1 : $[x_n, h_n]$, 2 : $[y_{n+1}, H_{n+1}]$, 3 : $[x_D, h_D, q_D]$ sont donc alignés et la droite ainsi définie s'appelle **la droite opératoire**. Les points 1 et 2 correspondent aux **courants liquide et vapeur qui se croisent** entre deux plateaux. Le point 3 s'appelle **le pôle P'** de la zone d'enrichissement. Il existe une droite opératoire particulière pour chaque croisement des courants liquide et vapeur, cependant, **toutes les droites opératoires passent par le pôle P'**.

Principe de la construction de Ponchon-Savarit sur le diagramme (h-H) vs (x-y)

- Des courants qui sortent d'un étage sont à l'équilibre et correspondent aux extrémités d'une cordale (respect de l'équation d'équilibre thermodynamique).
- Des courants qui se croisent appartiennent à une droite opératoire passant par le pôle P' (respect des équations de bilans matière partiel, total et de bilan enthalpique).

Sur le diagramme page suivante, la construction se comprend facilement. Supposons que la vapeur V_n sortant du plateau n soit connue (point **a**). Cette vapeur croise le liquide L_{n-1} et pour trouver le point **b** qui lui est associé, on trace la droite $a-P'$ et dont l'intersection avec la courbe enthalpique du liquide donne le point **b**. Le liquide L_{n-1} est en équilibre avec une vapeur V_{n-1} , le point **c**, qui est à l'extrémité de la conodale passant par **b**. Puis on répète la construction à partir de **c** pour trouver les compositions suivantes. Appliquons la relation [3.6] à la sortie de la colonne :

$$\frac{H_1 - h_R}{y_1 - x_R} = \frac{h_D - q_D - H_1}{x_D - y_1}$$



Si on utilise **un condenseur total**, alors $y_1 = x_D = x_R$ et la pente de la **droite opératoire** est infinie : c'est **une verticale**. On positionne aisément les courants V_1 et L_R .

L'application de la relation [5.5] en sortie de colonne donne la valeur du taux de reflux externe L/D en tête de colonne :

$$\frac{L_R}{D} = \frac{(h_D - q_D) - H_1}{H_1 - h_R} = \frac{P'V_1}{V_1L_R} \dots \dots \dots (3.7)$$

Pour connaître le taux de reflux interne L/V à un niveau quelconque de la colonne, utilisons les équations [3.1, 3.2 et 3.3] et éliminons D :

$$D = V_{n+1} - L_n \Rightarrow y_{n+1}V_{n+1} = x_nL_n + x_D(V_{n+1} - L_n)$$

$$\frac{L_n}{V_{n+1}} = \frac{y_{n+1} - x_D}{x_n - x_D} \dots \dots \dots (3.8)$$

$$H_{n+1}V_{n+1} + q_D D = h_n L_n + h_D D \Rightarrow H_{n+1}V_{n+1} + q_D (V_{n+1} - L_n) = h_n L_n + h_D (V_{n+1} - L_n)$$

$$V_{n+1} [H_{n+1} + q_D - h_D] = L_n [h_n + q_D - h_D]$$

$$\frac{L_n}{V_{n+1}} = \frac{H_{n+1} - (h_D - q_D)}{h_n - (h_D - q_D)} \dots \dots \dots (3.9)$$

Les équations [3.8 et 3.9] donnent la valeur du reflux interne (L/V) entre les étages n et (n+1) et correspondent sur le graphe au rapport des segments $V_{n+1}P'$ sur $L_n P'$:

$$\frac{L_n}{V_{n+1}} = \frac{V_{n+1}P'}{L_n P'} \dots\dots\dots (3.10)$$

Avec la méthode de Ponchon-Savarit, on détermine, à chaque niveau, la valeur du reflux interne qui n'est pas forcément constant.

2. Bilans sur la zone d'épuisement

$$\bar{L}_m = \bar{V}_{m+1} + B \dots\dots\dots (3.11)$$

$$x_m \bar{L}_m = y_{m+1} \bar{V}_{m+1} + x_B B \dots\dots\dots (3.12)$$

$$h_m \bar{L}_m + q_B B = H_{m+1} \bar{V}_{m+1} + h_B B \dots\dots\dots (3.13)$$

$$\frac{(h_B - q_B) - H_{m+1}}{x_B - y_{m+1}} = \frac{H_{m+1} - h_m}{y_{m+1} - x_m} \dots\dots\dots (3.14)$$

L'équation (3.14), sur le diagramme enthalpique (h-H) vs (x-y), permet de définir une droite opératoire passant par les trois points de coordonnées $[y_{m+1}, H_{m+1}]$, $[x_m, h_m]$ et $[x_B, h_B - q_B]$; ce dernier point étant le pôle, P'', de la zone d'épuisement. **Dans la zone d'épuisement toutes les droites opératoires** qui caractérisent le croisement des courants liquide et vapeur entre deux plateaux **passent par le pôle P''**.

3. Bilans sur toute la colonne

$$F = D + B$$

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

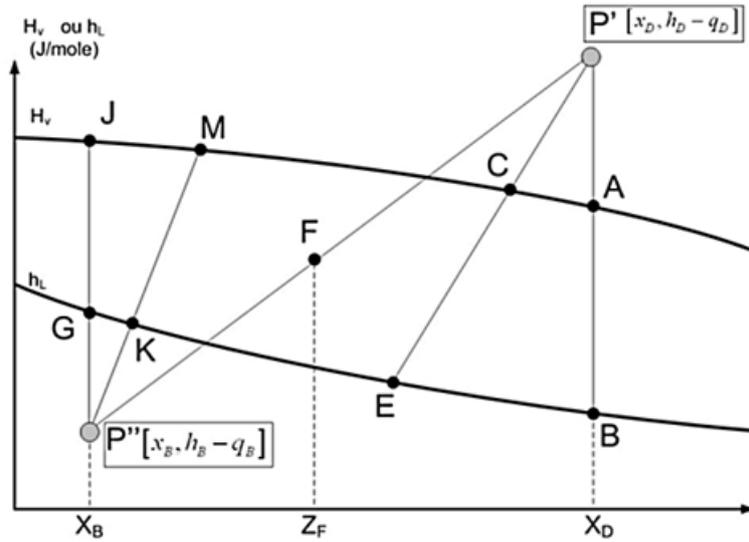
$$h_F F + q_B B + q_D D = h_D D + h_B B$$

$$\frac{B}{D} = \frac{z_F - x_B}{x_D - z_F} = \frac{h_F - (h_B - q_B)}{(h_D - q_D) - h_F}$$

$$\frac{(h_D - q_D) - h_F}{x_D - z_F} = \frac{h_F - (h_B - q_B)}{z_F - x_B} \dots\dots\dots (3.15)$$

L'équation (3.15) indique que les 3 points $[x_D, h_D - q_D]$, $[z_F, h_F]$ et $[x_B, h_B - q_B]$ et sont alignés : il s'agit du pôle P', du point correspondant à l'alimentation et du pôle P''.

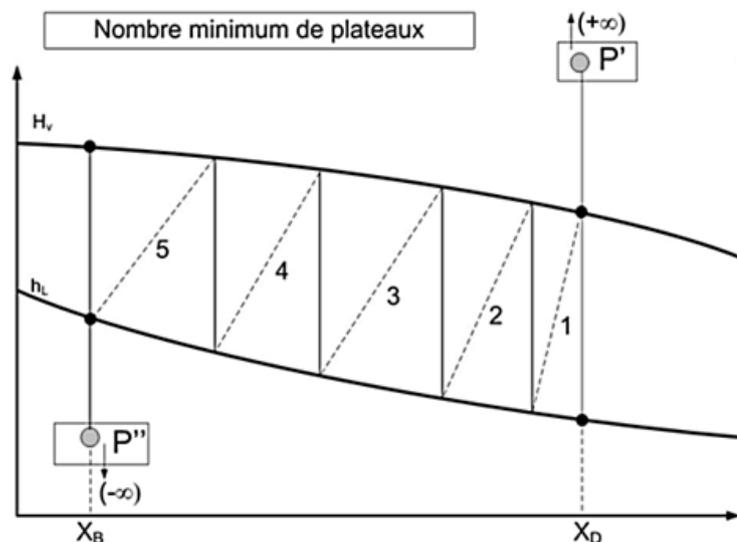
4. Résumé de la méthode de Ponchon-Savarit :



Section de la colonne	Segments	Explications
Enrichissement	P'B	Chaleur q_D enlevée au condenseur
Enrichissement	P'C/P'E	L/V entre deux étages relations générales
Enrichissement	P'A/P'B	L/V en tête de colonne
Enrichissement	AP'/AB	L/D en tête de colonne
Épuisement	P''G	Chaleur q_B fournie au bouilleur
Épuisement	P''M/P''K	L/V relations générales
Épuisement	MP''/MK	L/B
Toute la colonne	P'P''/FP''	F/D
Toute la colonne	FP''/FP'	B/D

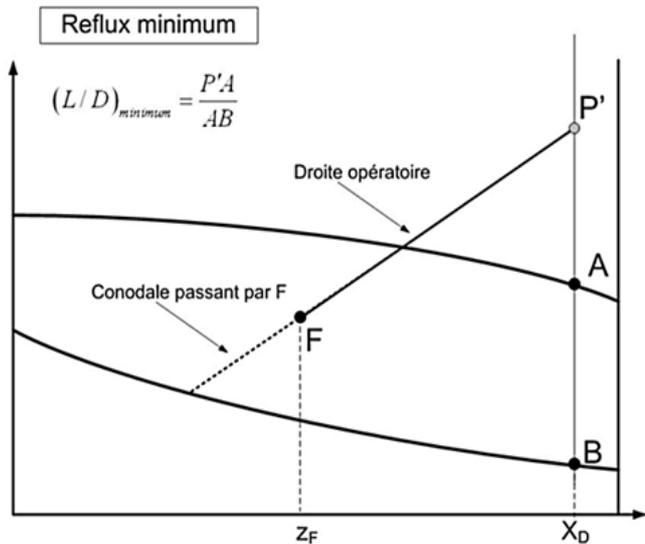
II.3.3 Nombre minimum de plateaux

On l'obtient en fonctionnant à reflux total. Dans ce cas les valeurs de D et B sont nulles, q_D et q_B tendent vers $-\infty$ et $+\infty$, et les pôles sont aussi rejetés à l'infini. Toutes les droites opératoires sont alors des verticales. Ci-contre, il faut au minimum 5 plateaux pour faire la séparation.



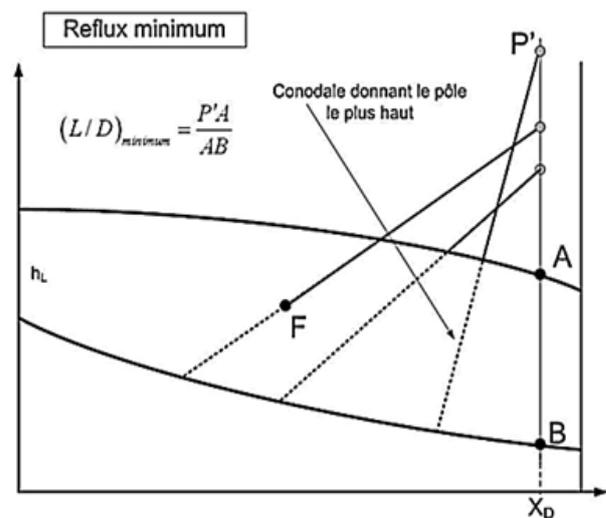
II.3.4 Reflux minimum

Le reflux minimum correspond au fonctionnement avec un nombre infini d'étages. Graphiquement on obtient un nombre infini d'étage dès qu'une droite opératoire peut se superposer à une conodale. En général, et pour simplifier, on prend comme valeur du reflux minimum la valeur correspondant à la superposition d'une droite opératoire avec la **conodale passant par l'alimentation F**.



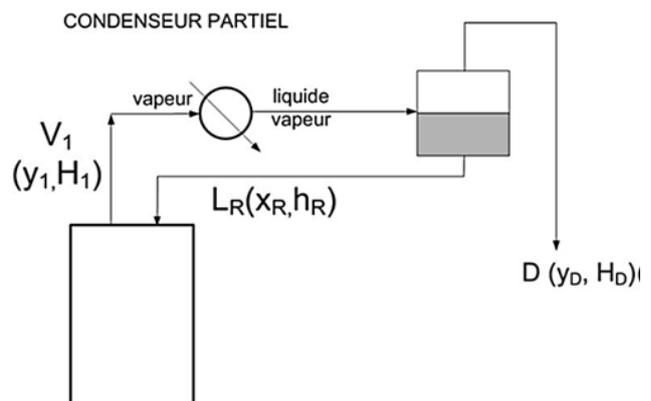
Cependant, pour être plus précis, on peut utiliser aussi toutes les conodales situées ci-contre de l'alimentation et choisir celle qui donne la plus grande valeur du reflux minimum (prendre le pôle le plus haut).

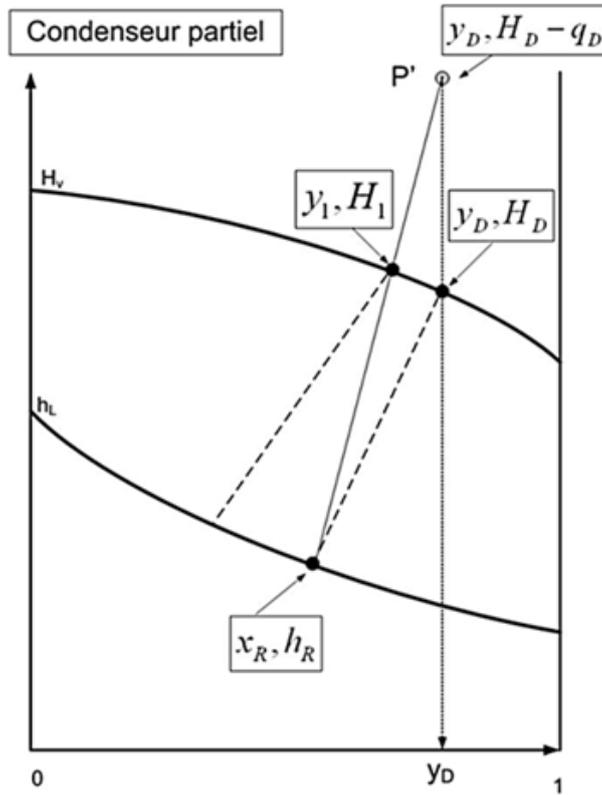
(En toute rigueur, il faudrait vérifier aussi que le pôle P'' obtenu en traçant la droite P''_{minimum}F, ne se trouve pas ci-contre d'un pôle obtenu en traçant les conodales situées en dessous de l'alimentation. Il faudrait alors retenir comme pôle P'' celui qui est le plus bas est en déduire la position du pôle P''_{minimum}).



II.3.5 Cas d'un condenseur partiel

Dans ce cas la construction est légèrement modifiée mais utilise toujours le fait que deux courants qui se croisent sont sur une droite opératoire qui passe par le pôle.



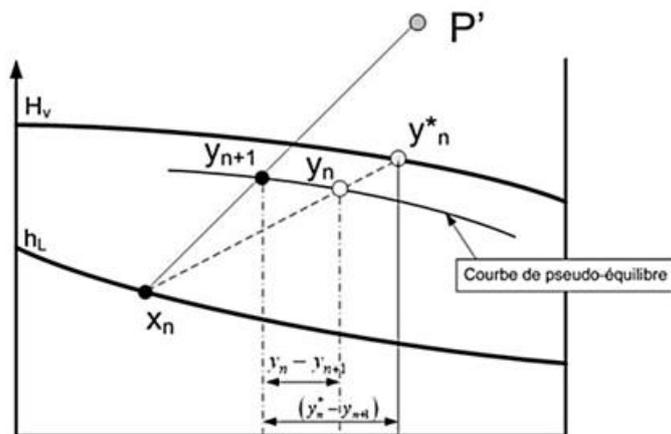


II.3.6 Construction avec efficacité de Murphree

En phase vapeur, on définit l'efficacité de Murphree par :

$$E_{MV} = \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n+1}} \dots\dots\dots (3.16)$$

Où y_n^* est la composition d'une vapeur hypothétique qui serait en équilibre avec le liquide de composition x_n . Sur le graphe ci-dessous, en supposant que la vapeur sortant de l'étage est une vapeur saturée, on place le point y_n correspondant à la vapeur réellement produite ainsi que le point y_n^* qui serait en équilibre avec x_n . On peut ainsi trouver une courbe de pseudo-équilibre de la vapeur qui pourrait être utilisée pour faire la construction de Ponchon-Savarit.



Chapitre III : Extraction Liquide-Liquide

III.1. Définition

L'extraction liquide-liquide parfois appelée extraction par solvant est une opération de séparation qui fait intervenir un transfert de matière d'un soluté entre deux phases liquides non ou partiellement miscibles entre elles, puis à séparer par décantation les deux liquides obtenus. Ce cours sera limité au cas des systèmes ternaires. On traite le cas des solvants partiellement miscibles et le cas où les solvants sont non miscibles.

III.2. Principe

Soient **B** et **S** les deux solvants et **A** le soluté qui se distribue entre ces deux phases. Avec **B** le diluant et **S** solvant (**A** et **C**) (**C** un solvant pur).

Ces phases sont mises en contact pour favoriser le transfert du soluté. La densité des deux phases son différentes donc séparées par décantation. Ces étapes sont réalisées dans un bac mélangeur-décanteur représenté sur la figure I.1.

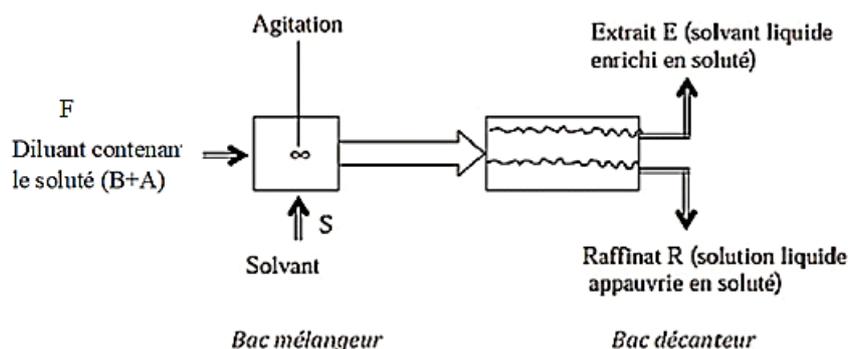


Figure I.1 : Schéma d'un bac mélangeur décanteur.

La concentration finale du soluté dans chaque phase dépend de sa solubilité dans les liquides mis en jeu (**B** et **S**). Le solvant s'enrichit en soluté et est alors appelé **Extrait (E)**, qui est une solution composée essentiellement de **S+A** extrait avec des traces de **B**. La solution de départ s'appauvrit en soluté, elle est alors appelée **Raffinat (R)**, qui est une solution composée essentiellement de **B**+ reste de **A** avec des traces de **S**.

Si la densité de **S** est inférieure à celle de **B** alors **E** constitue la phase légère et **R** la phase lourde.

Remarque : Pour une bonne séparation, il faut non seulement que le soluté présente une plus grande affinité pour le solvant d'extraction **S** que pour le diluant **B** mais aussi que **B** et **S** soient de masses volumiques différentes et qu'ils soient non ou partiellement miscibles.

III.3. Applications

L'extraction liquide-liquide a pour but de concentrer, de séparer et de purifier. Parmi les nombreuses applications, on cite :

- ♣ Recyclage des solvants ;
- ♣ Purification des principes actifs (exp : la pénicilline, les antibiotiques, les vitamines A, B12 et C, les aliments alimentaires dans le domaine pharmaceutique) ;
- ♣ Extraction des métaux (cuivre, molybdène, vanadium, tungstène, chrome) dans l'industrie d'hydrométallurgie ; - Récupération de l'uranium.

III.4. Diagramme ternaire

La présence de trois constituants dans le mélange liquide, le soluté A et les deux solvants B et S, nous conduit à adopter une représentation graphique au moyen des triangles équilatéraux. Le diagramme triangulaire est le mode de représentation le plus courant des systèmes ternaires (figure I.2).

L'utilisation d'un diagramme ternaire découle des règles générales suivantes :

- ❖ Chaque sommet du triangle représente un constituant pur (100% de A, 100% de B ou 100% de S).
- ❖ Sur chaque côté du triangle on peut indiquer la composition des mélanges binaires A-B, A-S et B-S (entre 0 % et 100 %). Par exemple, on lira la teneur en B dans le sens A (0 %) vers B (100 %). La teneur en A se lira dans le sens contraire. Sur la figure 2, le point M est représentatif d'un mélange binaire de A et B (avec %A+%B=100%).
- ❖ Chaque point à l'intérieur du triangle représente un mélange ternaire A+B+S, avec % A+% B+% S = 100 %.

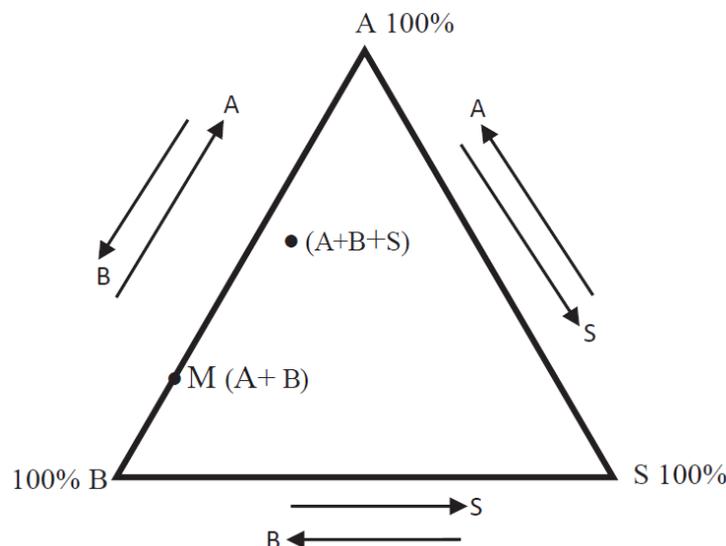
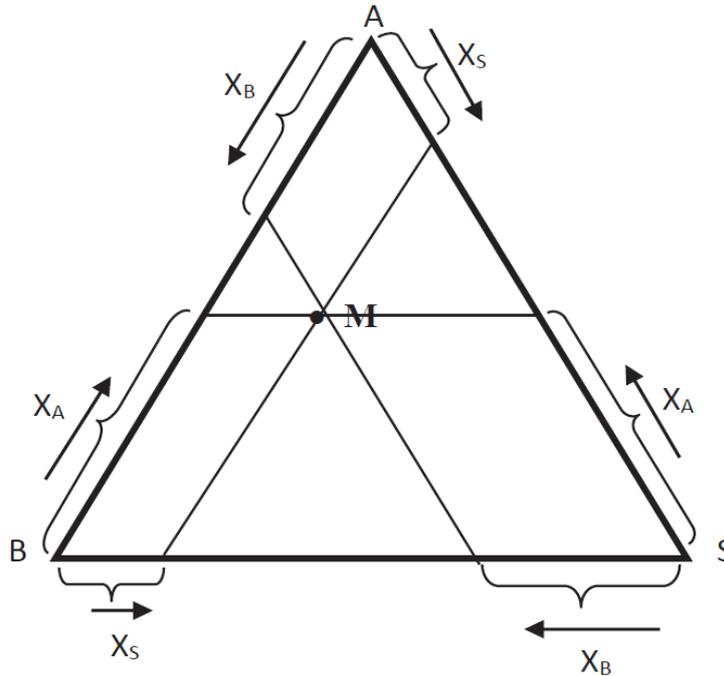


Figure I.2 : Diagramme triangulaire.

III.4.1. Lecture de la composition d'un mélange ternaire

Les propriétés du triangle équilatéral permettent d'effectuer la lecture des concentrations de différentes manières. la méthode consiste à tracer des parallèles aux trois côtés du triangle passant par le point M. Avec : $x_A + x_B + x_S = 1$ ou 100%.



III.4.2. Détermination de la composition d'un mélange ternaire

A. Méthode analytique

Considérant un mélange ternaire (A+B+S) de masse R qui est mélangé à une solution ternaire (A+B+S) de masse E de compositions distinctes.

Solution 1 : masse E de composition x_{AE} , x_{BE} et x_{SE}

Solution 2 : masse R de composition x_{AR} , x_{BR} et x_{SR}

Si on mélange E et R on obtient un mélange ternaire de masse M de composition intermédiaire entre E et R tel que : $M = E+R$.

Comment déterminer dans ce cas la composition du mélange M ?

- **Bilan massique global** $E + R = M$
- **Bilan massique sur le soluté** $x_{AE}E + x_{AR}R = x_{AM}M$
- **Bilan massique sur le solvant** $x_{SE}E + x_{SR}R = x_{SM}M$
- **Bilan massique sur le diluant** $x_{BE}E + x_{BR}R = x_{BM}M$

Ont résolu ce système d'équations pour déterminer la composition du mélange M.

B. Méthode graphique (Règle du bras de Levier)

Si on connaît la composition de E et de R, on peut les positionner à l'intérieur du triangle.

Le mélange de E et R donne une solution M qui se trouve sur le segment qui relie les points ternaires E et R.

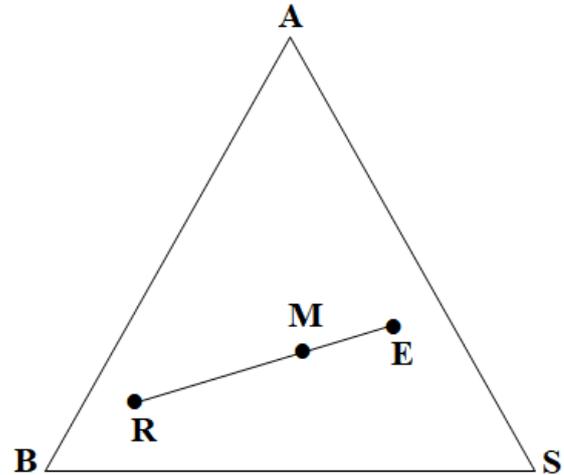
Comment trouver dans ce cas, la position du point M sur ce segment pour lire sa composition ?

La position du point M sur la droite ER est donnée par le rapport des longueurs :

$$\frac{\overline{ER}}{\overline{EM}} = \frac{M}{R}$$

$$\text{Où : } M \times \overline{EM} = R \times \overline{ER} \Rightarrow \overline{EM} = \frac{R \times \overline{ER}}{M}$$

Avec : $M = E + R$



III.4.3. Systèmes ternaires

Dans le cas d'un système ternaire où :

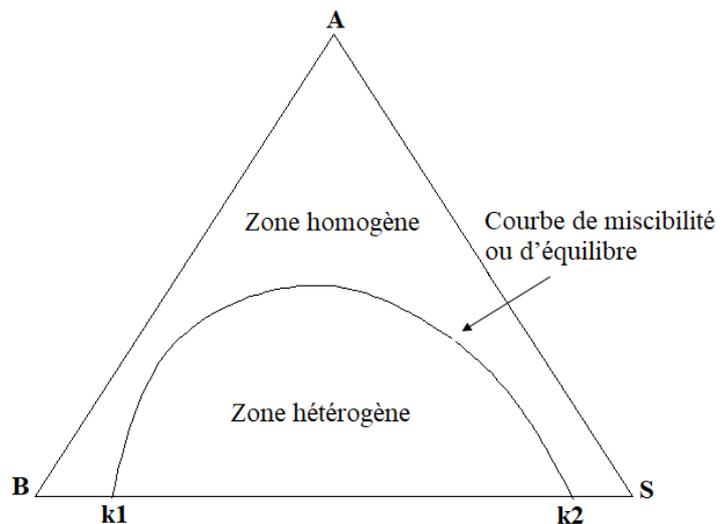
- A, B sont totalement miscibles ;
- A, S sont totalement miscibles ;
- B, S sont partiellement miscibles.

Le diagramme d'équilibre de ce système est le suivant :

Avec :

k_1 : limite de solubilité de S dans B

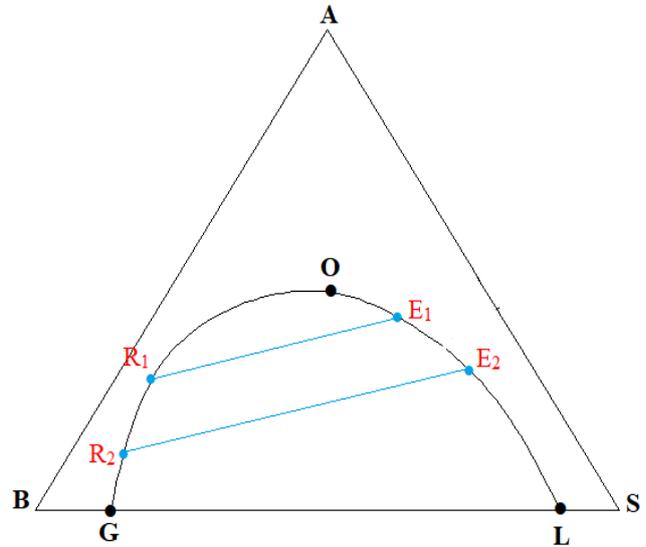
k_2 : limite de solubilité de B dans S



La courbe de miscibilité partage le diagramme en deux régions, en dessous de la courbe il ya un système ternaire à deux phase (zone hétérogène), en dessus le système est homogène.

Soit un système dont la courbe de miscibilité est connue, lorsqu'on mélange (A-B-S), ces derniers vont d'une phase à l'autre en fonction de leurs affinités jusqu'à l'équilibre qui est caractérisé par une composition constante des deux phases (E et R). On parle alors de l'équilibre physico-chimique. E et R dans ce cas sont reliés par un segment de droite appelée « corde d'équilibre » ou « lignes de conjugaison ».

- Pour chaque R il ne peut lui correspondre qu'une seule solution E à l'équilibre et on peut avoir plusieurs cordes correspondant à chaque paire de solution.
- Le tronçon GO est relatif aux phases riches en diluant (Lieu des compositions des raffinats).
- Le tronçon LO est relatif aux phases riches en solvant (Lieu des compositions des extraits).

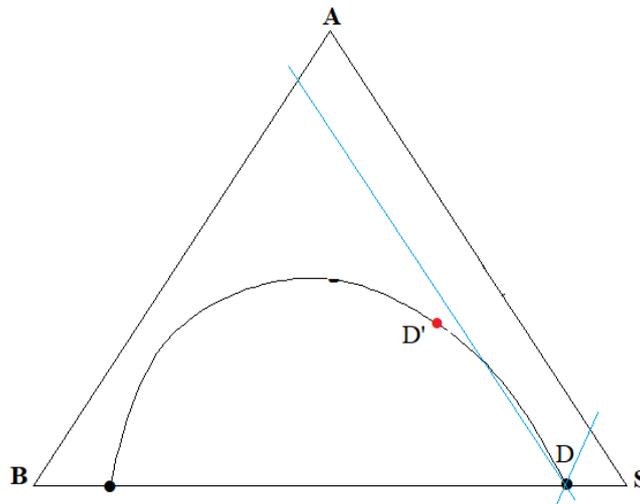


III.4.4. Détermination expérimentale d'un diagramme ternaire

On prépare des binaires de solvant (S) et diluant (B) auxquels on rajoute du soluté (A) jusqu'à atteindre l'isotherme de solubilité, (passage de deux phases à une phase).

Par exemple, le point *D* est un binaire contenant 80% de S et 20% de B (solution hétérogène). Si à ce binaire on rajoute le constituant A pour obtenir un ternaire le point mélange dans ce cas va se situer sur la droite qui relie *D* à A.

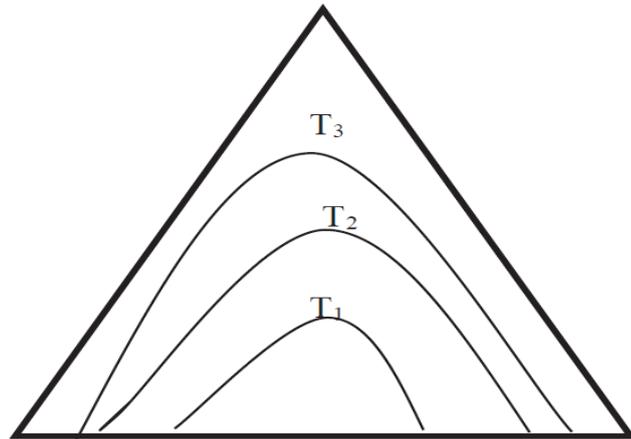
Lorsque on augmente la quantité de A, le point mélange se trouve de plus en plus proche de A. A cause de la solubilité totale de A dans B et S on obtient une solution homogène lorsque la composition de A est au-dessus du point *D'* (limite de solubilité). On prépare de la même manière d'autres binaires afin de déterminer tous les points de la courbe de miscibilité.



III.4.5. Effet de la température sur la courbe de miscibilité

La courbe de miscibilité change de position en fonction de la température car la solubilité croit avec l'augmentation de la température. C'est pour cette raison qu'il est toujours conseillé de travailler à faible température.

$T_1 > T_2 > T_3$

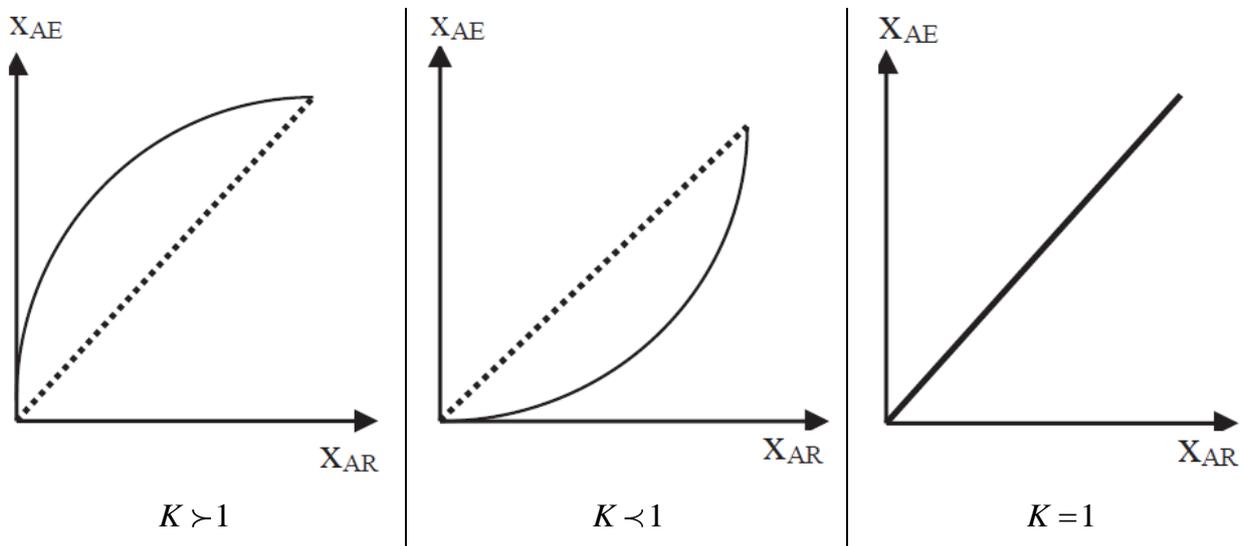


III.4.6. Coefficient de partage

Le partage d'un soluté entre les deux phases liquides à l'équilibre est donné par le coefficient de partage K . cette grandeur se définit comme le rapport des fractions (massiques ou molaires) du soluté dans l'extrait (x_{AE}) et le raffinat (x_{AR}).

$$K = \frac{x_{AE}}{x_{AR}}$$

La courbe $x_{AE} = f(x_{AR})$ est une courbe d'équilibre du soluté entre les deux phases. Elle est dénommée diagramme de distribution (ou de partage) qui représente la variation de la teneur en soluté dans l'extrait x_{AE} en fonction de la teneur en soluté dans le raffinat et présente l'une des formes suivantes :



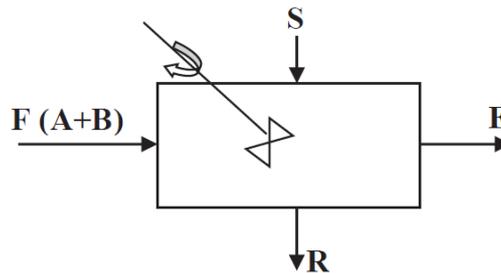
III.4.7. Le choix de solvant

Le solvant d'extraction doit avoir les caractéristiques suivantes :

- ♣ Peut miscible avec le diluant ;
- ♣ De masse volumique différente de celle de diluant ;
- ♣ Chimiquement inerte et stable vis à vis des autres composants et des parois des installations ;
- ♣ Non inflammable, non toxique et bon marché.

III.5. Extraction par étage (cas des solvants partiellement miscibles)

On appelle étage un appareil où on introduit la charge F (A+B) et le solvant d'extraction S. A la sortie de l'étage on obtient un extrait E et un raffinat R.



Etage d'extraction

L'extraction peut se faire en discontinu (Batch) ou en continu.

- ☞ Dans le procédé discontinu, on parle de masses ;
- ☞ Dans le procédé continu, on parle de débits.

Si on introduit une charge F de composition en soluté x_F et un solvant S de composition en soluté x_S (si S est pur $x_S = 0\%$), les compositions de E et R dépendent de plusieurs facteurs ayant une influence sur le procédé de l'extraction tels que :

- ☞ Le temps de contact (temps de mélangeage).
- ☞ La surface de contact (d'échange).

III.5.1. Etage théorique

On parle d'étage théorique lorsque les courants qui sortent de l'appareil sont en équilibre c'est à dire le temps de contact est suffisamment long et la surface de contact importante pour que l'équilibre soit atteint.

III.5.2. Calcul des débits et des compositions de E et R

- ☞ Si on connaît F, x_F , S, x_S , (avec x_F est la composition de la charge en soluté et x_S la composition du solvant en soluté).
- ☞ Si on connaît l'équilibre physico-chimique du système (courbe + cordes).

On mélange F et S il se forme un ternaire M qui va se trouver sur le segment FS et sa position est donnée par sa composition x_M .

A. Méthode analytique

- ◆ Bilan massique global

$$F + S = M$$

- ◆ Bilan massique sur le soluté

$$F * x_F + S * x_S = M * x_M$$

$$x_M = \frac{F \cdot x_F + S \cdot x_S}{F + S}$$

Si S est pur alors $x_S = 0$ $x_M = \frac{F \cdot x_F}{F + S}$

B. Méthode graphique (Règle du bras de Levier)

$$\frac{M}{S} = \frac{\overline{FS}}{\overline{FM}} \quad \text{ou} \quad \frac{M}{F} = \frac{\overline{SF}}{\overline{SM}}$$

Au point M le mélange est hétérogène et à l'équilibre ce mélange se sépare en deux phases E et R donc le segment (ER) est une corde d'équilibre.

Si nous ne connaissons ni la position de E ni celle de R comment les déterminer dans ce cas?

- ✚ Si par hasard M tombe sur une corde existante alors la réponse est immédiate car les extrémités de la corde donnent les positions de E et R donc on peut lire leurs compositions et leurs débits se calculent soit analytiquement soit graphiquement.

❖ Analytiquement

$$E + R = M$$

$$x_E E + x_R R = x_M M$$

Nous avons deux équations et deux inconnus (E et R) et pour calculer leurs valeurs ont résolu ce système d'équations.

❖ Graphiquement (la règle du bras de Levier)

$$M \times \overline{RM} = E \times \overline{RE} \Rightarrow E = M \times \frac{\overline{RM}}{\overline{RE}} \quad \text{et} \quad R = M - E$$

- ♣ Si M tombe entre deux cordes voisines, on trace la corde passant par M parallèlement à la corde la plus proche et on trouve les compositions en soluté de l'extrait et de raffinat (x_E et x_R), leurs débits se calculent comme ci-dessus.

III.5.3. Rendement de l'extraction

L'efficacité d'une extraction dépend de la constante de partage K et du fractionnement des extractions (nombre d'extractions réalisées pour un même volume total de solvant d'extraction). Le rendement d'extraction s'exprime comme étant le rapport entre la quantité de soluté extraite et la quantité du soluté initiale il s'écrit comme suit :

$$\eta = \frac{E \times x_{AE}}{F \times x_{AF}}$$

III.5.4. Débit maximum et minimum de solvant

A. Débit minimum de solvant

Si on connaît la quantité de la charge à séparer F (l'alimentation), sa composition en soluté x_F , la quantité de solvant S et sa composition en soluté x_S .

Si on utilise une faible quantité en S , le point du mélange ternaire M se trouve très proche de F sur la droite FS et la limite est donnée par le point M_1 (le point d'intersection de la droite (FS) avec la courbe de miscibilité) qui représente un mélange ternaire homogène pour lequel l'extraction est impossible.

Le mélange M_1 correspond à la quantité minimale de solvant pouvant être utilisée.

Analytiquement

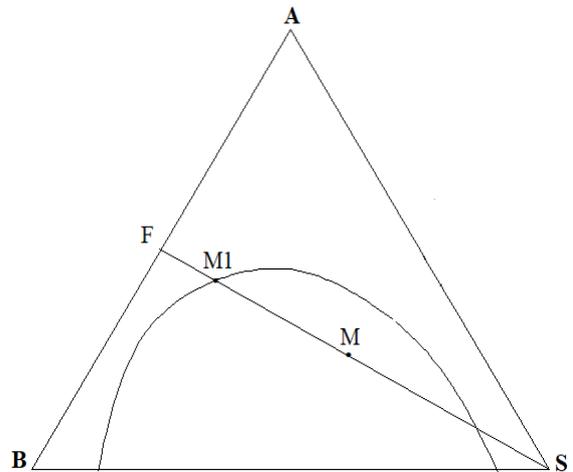
$$F + S_{min} = M_1$$

$$x_F F + x_S S_{min} = x_{M_1} M_1 = x_{M_1} (F + S_{min})$$

$$S_{min} = \frac{F(x_F - x_{M_1})}{(x_{M_1} - x_S)}$$

Graphiquement

$$S_{min} = M_1 \times \frac{\overline{FM_1}}{\overline{FS}}$$



B. Débit maximum de solvant

Si la quantité de S est très importante on risque d'obtenir un mélange ternaire homogène et le point M se déplace vers S jusqu'à une limite maximal à ne pas dépasser (point ternaire M_2). Ce cas correspond à la quantité de solvant maximum pouvant être utilisée.

Analytiquement

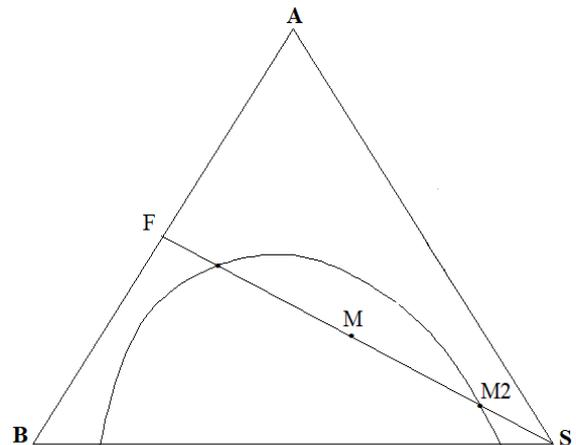
$$F + S_{max} = M_2$$

$$x_F F + x_S S_{max} = x_{M_2} M_2 = x_{M_2} (F + S_{max})$$

$$S_{max} = \frac{F(x_F - x_{M_2})}{(x_{M_2} - x_S)}$$

Graphiquement

$$S_{max} = M_2 \times \frac{\overline{FM_2}}{\overline{FS}}$$



♣ Donc S doit être choisi entre S_{min} et S_{max}

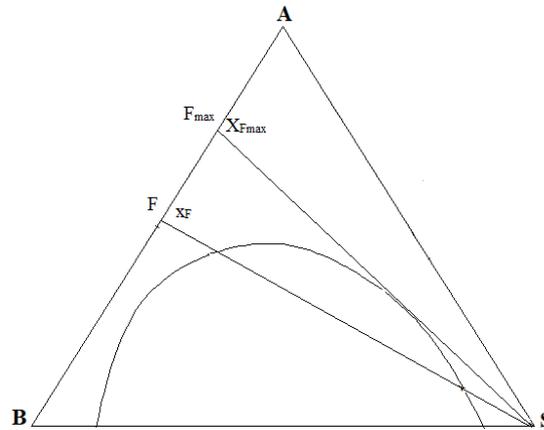
Remarque :

F et S peuvent être des ternaires donc les points F et S seront à l'intérieur du triangle.

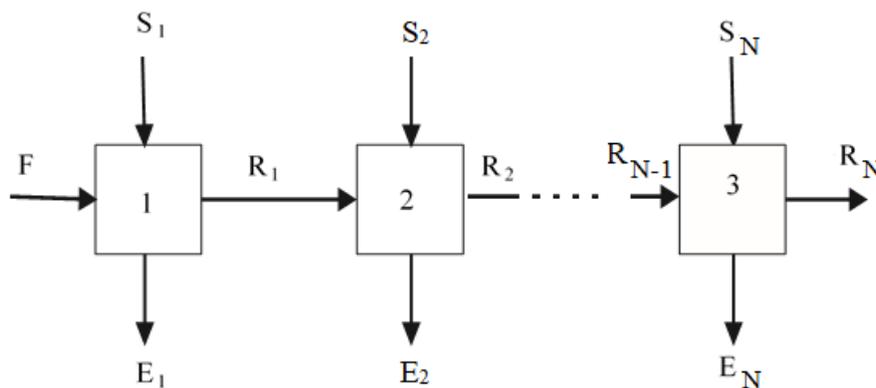
III.5.5. Composition limite de la charge

Si la composition de la charge x_F est inférieure à une composition limite maximale $x_{F_{max}}$ ($x_F \leq x_{F_{max}}$), il n'est pas possible d'obtenir le système hétérogène et par conséquent pas d'extraction.

Dans ce cas (FS) est tangente à la courbe de miscibilité.



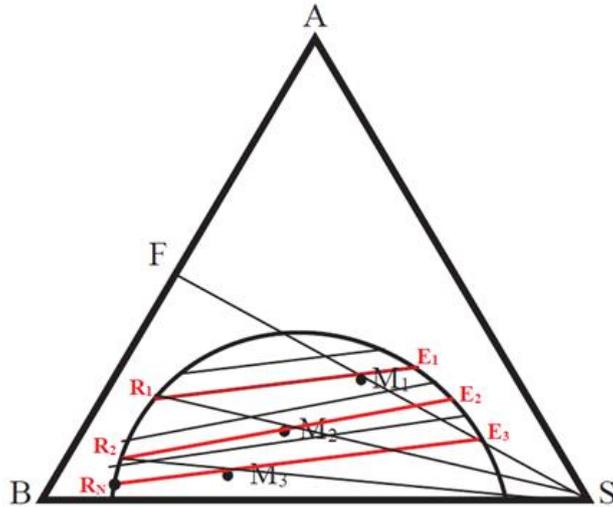
III.6. Extraction dans une cascade d'extracteurs à courants- croisés



- On alimente les étages par un mode croisé des courants F et S.
- Si F, x_F, S, x_s sont connues et on veut obtenir un extrait et un raffinat de compositions fixées (x_{R_N} et x_{E_N}).
- Le mode de fonctionnement croisé et sa représentation sur le diagramme ternaire est comme suit :
 1. Connaissant F et S on détermine M_1 pour le premier étage à l'aide d'un bilan ou en utilisant la règle du bras de Levier.
 2. E_1 et R_1 passent obligatoirement par M_1 . Ils sont obtenus en traçant une corde parallèle à la corde la plus proche passant par M_1 .
 3. Pour le deuxième étage, on mélange R_1 et S, donc on joint ces deux points sur le diagramme ternaire et on détermine la position du mélange M_2 en calculant x_{M_2} . On trace une corde

passant par M_2 parallèle à la corde la plus proche, on trouve les positions des mélanges E_2 et R_2 .

- De la même façon que pour le $i^{\text{ème}}$ étage, on détermine E_i et R_i jusqu'à atteindre la composition du raffinat fixée ou imposée (x_{R_N}).



Le nombre de cordes d'équilibre construites correspond au nombre d'étages théoriques, on déduit dans cet exemple que : $R_N=R_5 \rightarrow N=5$, donc le nombre d'étages théoriques nécessaire pour atteindre x_{R_N} fixée est de 5 étages.

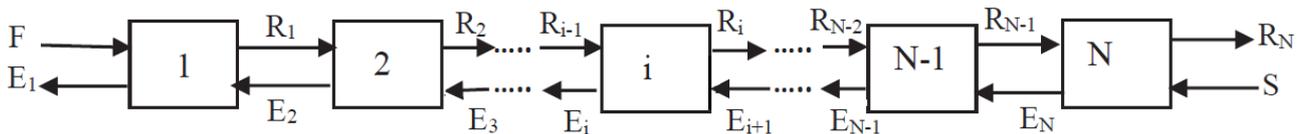
Avec : $E_T = \sum_{i=1}^N E_i$ (la masse totale de l'extrait)

$$x_{AE_T} E_T = \sum_{i=1}^N x_{AE_i} E_i \text{ (Cette quantité représente la masse totale du soluté extraite)}$$

Remarque : Il est montré que la séparation est maximale lorsque le solvant est réparti de façon uniforme entre les étages ($S_1=S_2=\dots=S_i$).

III.7. Extraction dans une cascade à contre-courant :

On suppose une cascade de N étages.



Le mode à contre-courant consiste à introduire F au premier étage et le solvant S au dernier étage.

Pour cette cascade, il existe toujours un temps de démarrage qui consiste à commencer dans un premier temps à remplir tous les étages avec F puis on envoie S ou le contraire.

☞ Etablissant le bilan d'une telle cascade.

☞ La somme ce qui rentre = La somme ce qui sort.

❖ 1^{er} étage :

$$F + E_2 = R_1 + E_1$$

$$F - E_1 = R_1 - E_2$$

❖ 2^{ème} étage

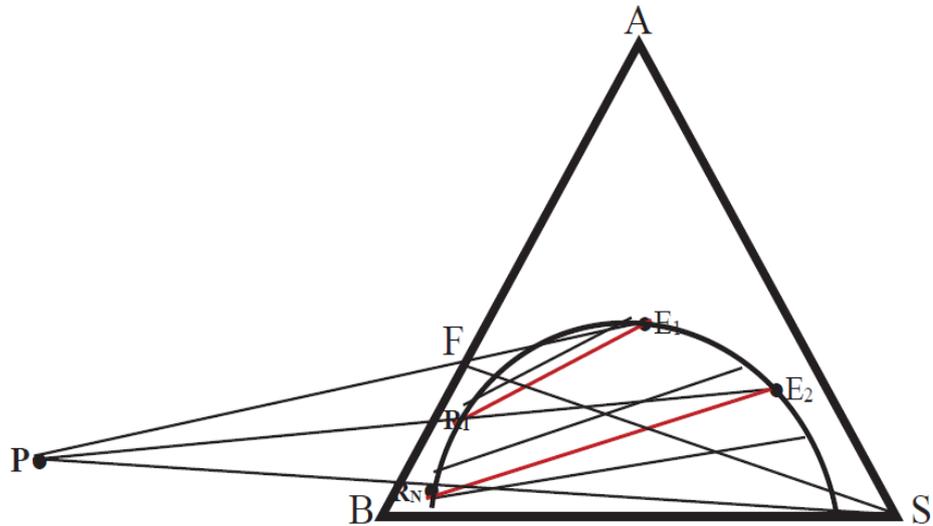
$$F + E_3 = R_2 + E_1$$

$$F - E_1 = R_2 - E_3$$

❖ i^{ème} étages

$$F + E_{i+1} = R_i + E_1$$

$$F - E_1 = R_i - E_{i+1}$$



N=2, deux étages théoriques

❖ Toute la cascade

$$F + S = E_1 + R_N$$

$$F - E_1 = R_N - S$$

– Dans tous les cas, nous avons un terme qui revient c'est (F- E₁) si on pose :

$$F - E_1 = P \Rightarrow F = P + E_1$$

Alors F, P et E₁ sont alignés et F se trouve entre E₁ et P.

– Nous avons aussi : $P = R_N - S \Rightarrow R_N = P + S$

Les points R_N, P et S sont aussi alignés et R_N se trouve entre P et S.

– L'intersection des droites FE₁ et SR_N donne le point du mélange P à l'extérieur du triangle (c'est le pôle opératoire).

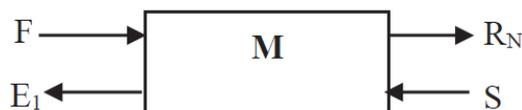
– Connaissant E₁, on détermine R₁ en traçant la corde d'équilibre.

– Connaissant R₁, on trace la droite joignant R₁ et P et on la prolonge jusqu'à le coté droit, ce qui détermine la position de E₂ et ainsi de suite jusqu'à atteindre le point du mélange R_N fixé (composition fixée en soluté).

Remarque : le mélange P n'a pas de signification physique sur le diagramme (solution hypothétique) mais constitue un pôle de construction pour évaluer le nombre des plateaux théoriques.

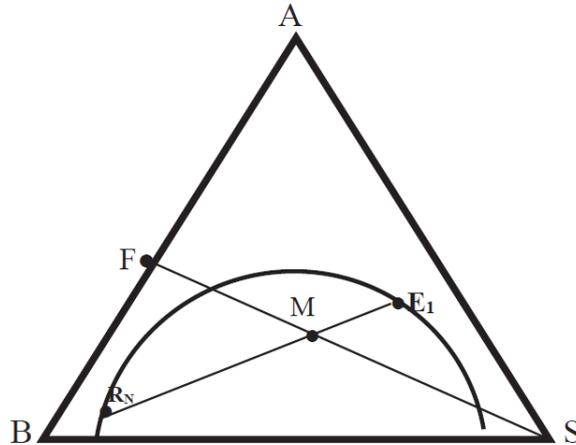
➤ Débit de solvant

Le bilan total de toute la cascade est : $F+S = E_1+R_N = M$



☞ Globalement, on mélange F et S (ce qui n'est pas le cas) et le point M n'existe nulle part, on va donc réaliser une construction hypothétique.

Si x_{E1} et x_{RN} sont connus, alors l'intersection de FS et E_1R_N donne le point M.



Le débit de solvant dans le cas d'extraction à contre courants se calcul comme suit :

♣ Analytiquement :

$$F + S = M \text{ et } x_F F + x_S S = x_M M$$

$$\Rightarrow S = \frac{F(x_F - x_M)}{(x_M - x_S)}$$

♣ Graphiquement :

$$\frac{M}{S} = \frac{\overline{FS}}{\overline{FM}} \Rightarrow S = M \times \frac{\overline{FM}}{\overline{FS}}$$

Remarques :

1. Si le débit de solvant utilisé S est très important (S_{max}), on risque d'avoir un extrait dilué et le nombre d'étage dans ce cas réduit.
2. Lorsque la droite E_1F correspondre avec une corde existante, un nombre infini d'étages est nécessaire pour obtenir la séparation requise.
3. La quantité de solvant pour laquelle ce cas apparait correspond un débit de solvant minimum (S_{min}).

III.8. Extraction dans le cas des solvants non miscibles

A. Extraction dans le cas des solvants non miscibles et courant croise :

Dans le cas des solvants non miscibles, on exprime les compositions du système ternaire par des fractions relatives.

- Soit B Kg de solvant de base de composition X en soluté.
- Soit S Kg de solvant d'extraction de composition Y en soluté.

Opérations unitaires I (Absorption-Stripage, Extraction-Mélangeage)

Avec :

$$X = \left[\frac{m_A}{m_B} \right]_{\text{raffinat}} = \frac{\text{kg de soluté dans le raffinat}}{\text{kg de diluant dans le raffinat}}$$

$$Y = \left[\frac{m_A}{m_C} \right]_{\text{extrait}} = \frac{\text{kg de soluté dans l'extrait}}{\text{kg de solvant dans l'extrait}}$$

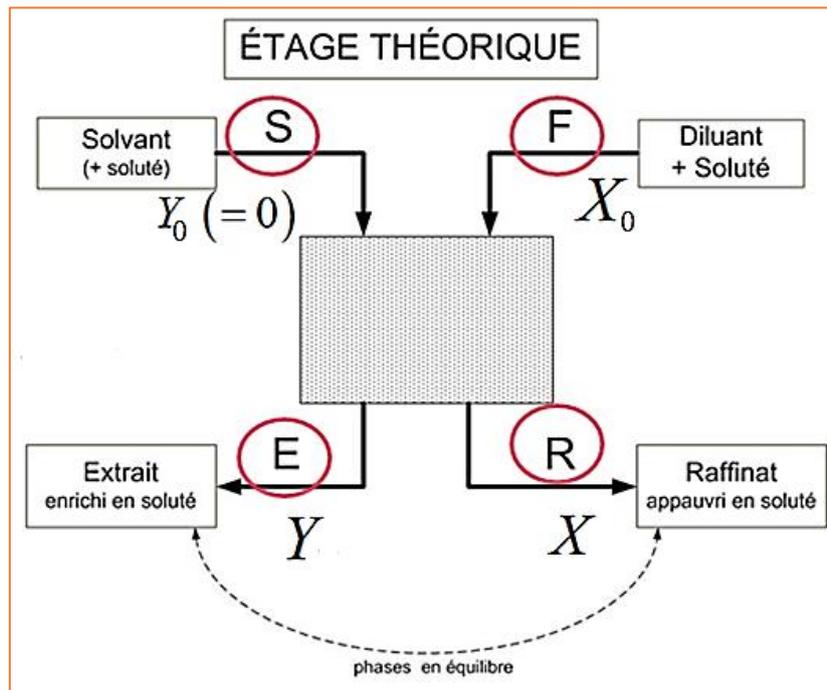
ou

$$X = \left[\frac{n_A}{n_B} \right]_{\text{raffinat}} = \frac{\text{moles de soluté dans le raffinat}}{\text{moles de diluant dans le raffinat}}$$

ou

$$Y = \left[\frac{n_A}{n_C} \right]_{\text{extrait}} = \frac{\text{moles de soluté dans l'extrait}}{\text{moles de solvant dans l'extrait}}$$

Lors de l'extraction on aboutit à un état d'équilibre avec un extrait de composition Y et un raffinat de composition X.



Diluant et solvant immiscible

- **Bilans de matière de solvant ou diluant :**

$$F + R = S + E$$

- **Bilan de matière de soluté :**

$$X_0 \cdot F + Y_0 \cdot S = Y \cdot E + X \cdot R$$

$$\Rightarrow F(X_0 - X) = S(Y - Y_0)$$

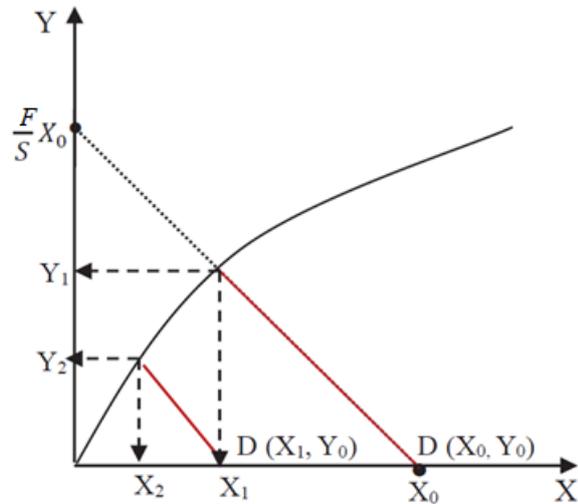
$$Y = -\left(\frac{F}{S}\right)X + \left(\frac{F}{S}\right)X_0 + Y_0 \text{ C'est l'équation de la droite opératoire.}$$

Dans les coordonnées X, Y, le processus peut être présenté comme suit :

1. Tracer la courbe d'équilibre $Y^* = K * X$;
2. Fixer la position du point D de coordonnées (X_0, Y_0) ;
3. Tracer la droite opératoire de pente $-\frac{F}{S}$

a) Si S est pur ($Y_0=0$) :

$$Y = -\left(\frac{F}{S}\right)X + \left(\frac{F}{S}\right)X_0$$

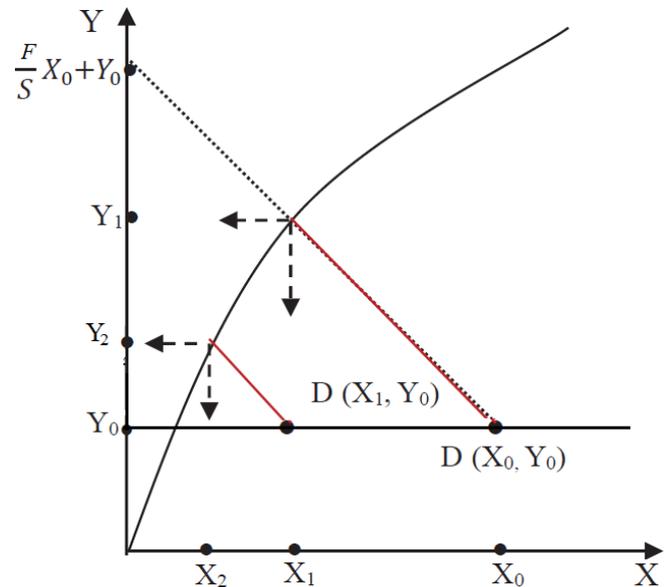


a) Si S n'est pas pur, $Y_0 \neq 0$:

$$Y = -\left(\frac{F}{S}\right)X + \left(\frac{F}{S}\right)X_0 + Y_0$$

Pour tracer cette droite opératoire, il suffit d'avoir au moins deux points :

- L'ordonnée à l'origine (pour $X=0$, $Y = \frac{F}{S} X_0 + Y_0$)
- Le point D de coordonnées (X_0, Y_0) ;



Remarques :

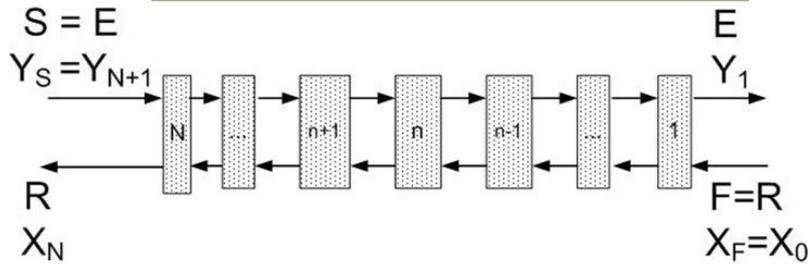
1. Le nombre de droites opératoires égal au nombre d'étages utilisés pour l'extraction.
2. Si la quantité de S est la même dans les étages, les droites opératoires sont parallèles.

B. Extraction dans le cas des solvants non miscibles (immiscibles) et contre-courant :

Dans le cas d'extraction par solvants immiscibles à contre-courant nous appliquant la méthode de Mc Cabe et Thiele.

N ÉTAGES À CONTRE-COURANT

Solvant et diluant immiscibles:
Débit de diluant = R = constante
Débit de solvant = E = constante



❖ Bilan sur tout le système :

$$X_0 \cdot R + Y_{N+1} \cdot E = X_N \cdot R + Y_1 \cdot E$$

$$\Rightarrow \frac{F}{S} = \frac{R}{E} = \frac{Y_1 - Y_{N+1}}{X_0 - X_N}$$

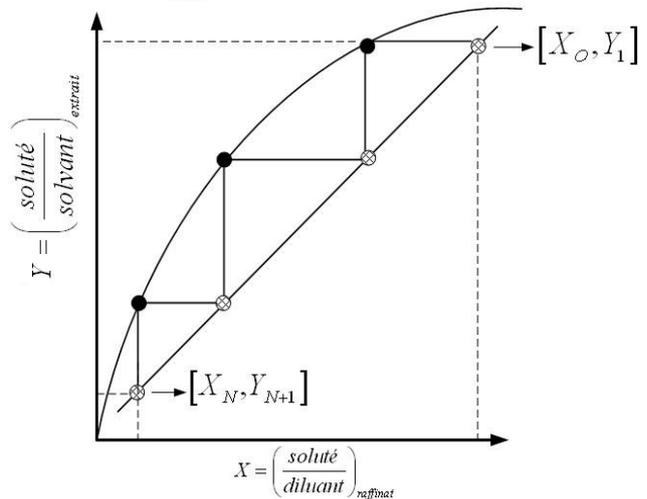
❖ Faisons un bilan entre les étages 1 et n :

$$X_0 \cdot R + Y_{n+1} \cdot E = X_n \cdot R + Y_1 \cdot E$$

$$\Rightarrow (Y_{n+1} - Y_1) = \left(\frac{R}{E} \right) (X_n - X_0)$$

Cette équation d'une droite qu'on appelle la droite opératoire de pente (R/E).

Dans le cas particulier où n=N, le point $[X_N, Y_{N+1}]$ vérifie donc l'équation de la droite opératoire. Il en est de même pour le point $[X_0, Y_1]$. De plus, on sait que les courants qui sortent d'un étage sont sur la courbe d'équilibre : la résolution graphique est similaire à la méthode de Mc Cabe et Thiele.



Chapitre IV : Absorption

IV.1. Généralités

Absorption de gaz : Il s'agit d'une opération de transfert de masse dans laquelle un ou plusieurs solutés de gaz sont éliminés par dissolution dans un liquide. Le gaz porteur dans le mélange est appelé "le gaz inerte". Un contact intime entre le gaz dissous et le liquide absorbant est obtenu dans un équipement d'absorption approprié, à savoir une tour à plateaux, une colonne à garnissage, une tour de pulvérisation, etc. L'opération d'inverse est appelée le stripage ou désorption.

– **Exemples :**

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

– **Les choix du solvant :**

Le choix du solvant peut être mené selon plusieurs critères :

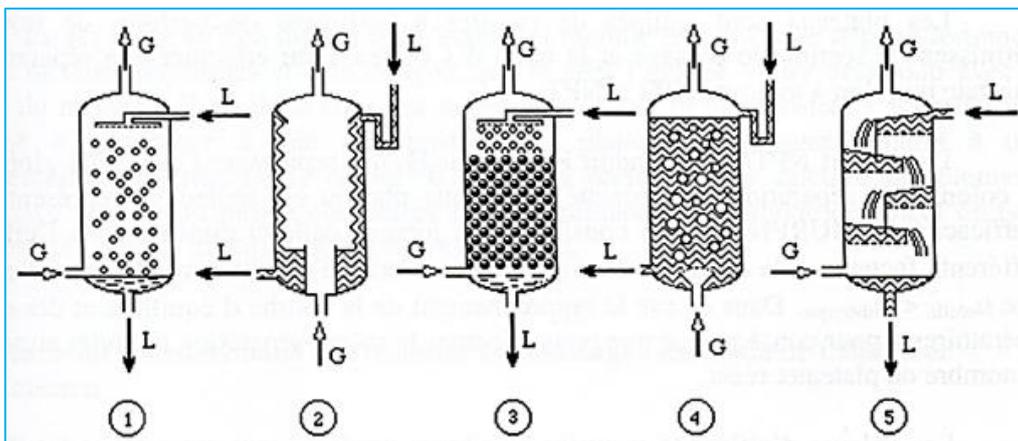
1. Capacité de séparation : Pour une séparation donnée, le débit du solvant sera d'autant plus faible que sa capacité d'absorption sera plus grande. Les solvants qui ont une action chimique sur le soluté présentent en général une bonne capacité d'absorption.
2. La sélectivité : C'est un facteur déterminant 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 régénération.

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.

IV.1.1 Notions de contacteurs :

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.

IV.2. Notations :

- ☞ Soluté **A** : les constituants du système de solubilités notables ;
- ☞ Gaz inerte ou gaz porteur **B** (diluant) : le ou les constituants de la phase gazeuse dont les solubilités sont très faibles comparées à celles des solutés ;
- ☞ Solvant ou absorbant **S** : les constituants de la phase liquide peu échangés avec la phase gazeuse. L'eau est l'absorbant le plus utilisé.
- ☞ L : débit de la phase liquide, indice 0 à l'entrée, 1 à la sortie.
- ☞ x : titre massique ou molaire en soluté dans la phase liquide.
- ☞ G : débit de la phase gaz à l'entrée, indice 0 à l'entrée, 1 à la sortie.
- ☞ y : titre massique ou molaire en soluté dans la phase gaz.

IV.3. Notion d'équilibre liquide-gaz :

IV.3.1. La solubilité : inerte

Les valeurs de solubilité déterminent le débit de solvant nécessaire pour une récupération complète ou partielle du soluté mais il est économique et donc essentielles à la conception. Afin de définir complètement la solubilité d'un gaz dans un liquide, il est généralement nécessaire d'indiquer la température, la pression partielle, l'équilibre du soluté entre les phases gazeuse et liquide, et la pression totale sur le système.

Les données d'équilibre se trouvent généralement sous l'une des trois (3) formes suivantes :

1. Les données de solubilité exprimées soit en solubilité en poids ou en pourcentage molaire ou en coefficients de la loi de Henry ;
2. Pressions de vapeur des composants purs ;
3. Coefficients de partage d'équilibre (K).

Pour les concentrations diluées de nombreux gaz, la relation d'équilibre est donnée par la loi de Henry, qui relie la pression partielle développée par un soluté A dans un solvant B par l'équation suivante :

$$P_A = H_A \times x_A \quad (\text{II.1})$$

P_A : (Pa) pression partielle de A dans le gaz,

x_A : fraction molaire de A dans le liquide,

H_A : (Pa) coefficient de Henry de A.

IV.3.2. Équation d'équilibre liquide-gaz :

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.

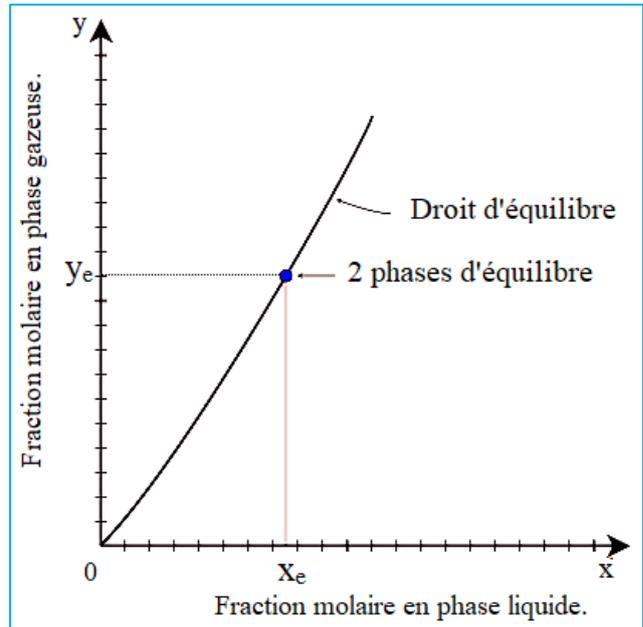


Fig. II.1 : Droit d'équilibre en titre molaire $y=f(x)$.

IV.3.2.1. Équation d'équilibre dans le cas de gaz dilué :

Pour la concentration diluée de gaz et la loi de Henry avec la loi de Dalton, la relation d'équilibre est donnée par l'équation suivante :

$$y_A = \frac{H}{P_T} x_A \quad (II.2)$$

IV.3.2.2. Équation d'équilibre dans le cas de gaz concentré :

Pour le gaz concentré et à partir de (I.12), (II.1) et (II.3), la relation d'équilibre est donnée par l'équation suivante :

$$y_A = \frac{\alpha x_A}{1 + (\alpha - 1)x_A} \quad (II.3)$$

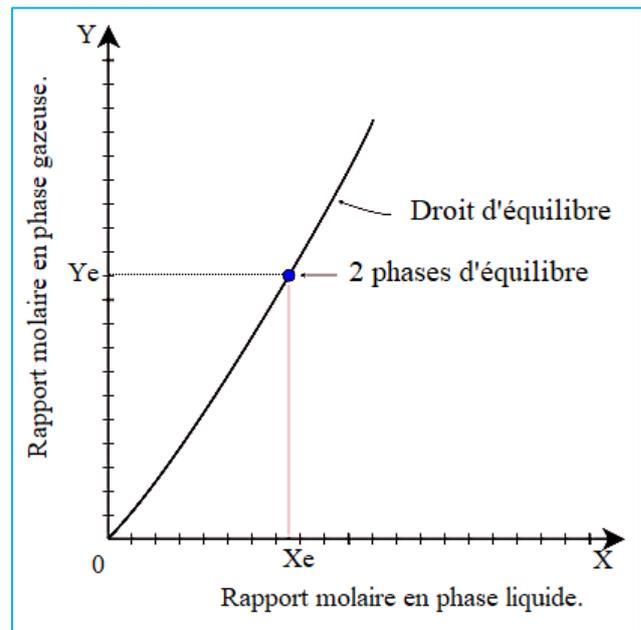


Fig. II.2 : Droit d'équilibre en rapport molaire $Y=F(X)$.

IV.4. Absorption isotherme :

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'exothermique du mélange est faible ;
- La quantité de matière absorbée est faible ;
- Le débit du solvant est élevé ;
- La colonne est rendue isotherme par un système de réfrigération.

IV.5. Bilans de matière :

L'opération est effectuée en continu dans une colonne verticale où les phases circulent à contre-courant (Fig. II.3). Le bilan sur le soluté de l'ensemble de la colonne nous conduit à :

$$G_{N+1} + L_0 = G_1 + L_N \tag{II.4}$$

$$y_{N+1}G_{N+1} + x_0L_0 = y_1G_1 + x_NL_N \tag{II.5}$$

L₀, L_N : débits massiques ou molaires de la phase liquide.

G₁, G_{N+1} : débits massiques ou molaires de la phase gazeuse.

y₁, y_{N+1} : titres massique ou molaire de la phase gazeuse à l'entrée et à la sortie de la colonne.

x₀, x_N : titres massique ou molaire de la phase liquide à l'entrée et à la sortie de la colonne.

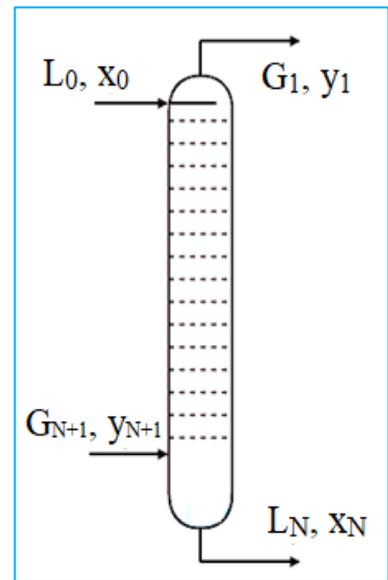


Fig. II.3 : Notation des bilans matières dans un absorbeur.

IV.6 Concept d'étage théorique (NET) de colonnes à plateaux :

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.

IV.6.1. Concept d'étage théorique McCabe-Thiele pour une absorption diluée :

Le diagramme de McCabe-Thiele est plus utile lorsque la ligne d'opérateur est droite. Cela nécessite que l'équilibre énergétique soit automatiquement satisfait et le rapport entre le débit de liquide et gaz est constant ($L/G = \text{constant}$). Pour l'équilibre énergétique soit automatiquement satisfait, nous devons supposer que :

- La chaleur d'absorption est négligeable ;

— Le système est isotherme et isobare.

Le rapport entre le débit de liquide et gaz est constant ($L/G = \text{constant}$), on suppose tous les débits constants au long de la colonne :

$$L = L_0 = L_1 = \dots = L_N \quad (\text{II.6})$$

$$G = G_1 = G_2 = \dots = G_{N+1} \quad (\text{II.7})$$

IV.6.1.1. Droite opératoire :

Bilan sur la zone limitée :

$$G_{N+1} + L = G + L_N \quad (\text{II.8})$$

$$y_{N+1}G_{N+1} + xL = yG + x_NL_N \quad (\text{II.9})$$

A partir des (II.6), (II.7), (II.8) et (II.9) on écrit :

$$(y - y_{N+1}) = \frac{L}{G}(x - x_N) \quad (\text{II.10})$$

C'est l'équation de la droite opératoire dans le cas de cas gaz dilué, qui passe par les points (x_1, y_0) et (x_0, y_1) , coordonnées des deux extrémités de la colonne. Le tracé de cette droite opératoire sur la courbe d'équilibre permet de déterminer le NET de la colonne (Fig. II.4).

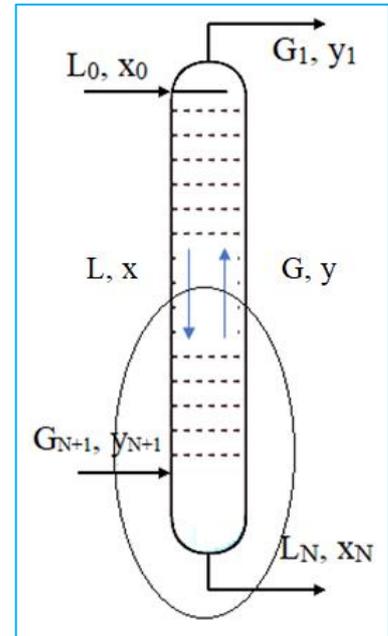


Fig. II.4 : Schéma d'absorbeur dans le cas de cas gaz dilué.

Remarque :

- ❖ $x_0 = x_1$ et $y_N = y_{N+1}$ par ce que le débit de solvant dans la conduite est le même dans le premier étage et le débit de gaz dans la conduite est le même dans le dernier étage.

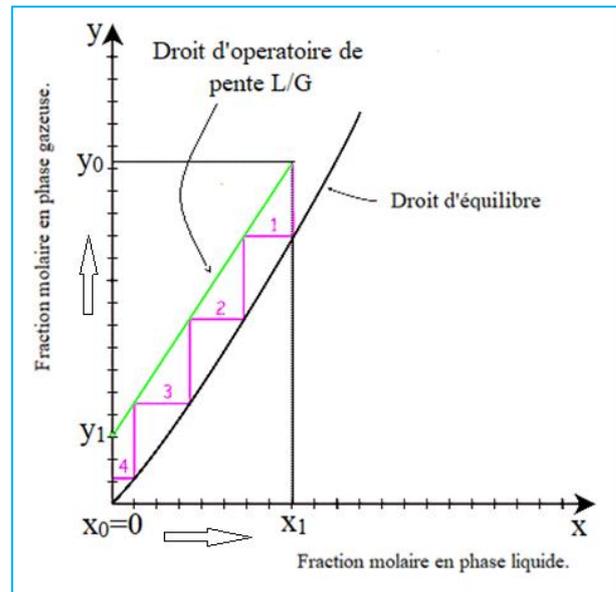


Fig. II.5 : Construction dans le cas de gaz dilué et colonne d'absorption à contre-courant.

IV.6.2. Concept d'étage théorique McCabe-Thiele pour une absorption concentrée :

Dans ce cas, la procédure d'analyse McCabe-Thiele peut être adaptée à des systèmes plus concentrés et les débits L et G ne sont pas constants. Nous aurons la ligne d'opérateur est droite si nous ferons les hypothèses suivantes :

- ❖ L'absorbant est non volatil ;
- ❖ Le gaz porteur est insoluble dans le liquide.

Le rapport entre le débit de solvant pur et gaz inerte pur est constant ($L'/G' = \text{constant}$), nous aurons les relations suivantes :

$$\text{❖ } L' = L(1-x) \quad (\text{II.11})$$

L' : débit du liquide exempt de soluté (solvant pur).

$$\text{❖ } G' = G(1-y) \quad (\text{II.12})$$

G' : débit de gaz inerte exempt de soluté.

Ce débit est constant tout le long de la colonne lorsque le gaz inerte est insoluble dans le liquide.

$$\text{❖ } X = \frac{x}{1-x} = \frac{q^{\text{ité}} \text{ de soluté dans le solvant}}{q^{\text{ité}} \text{ de solvan pur}} \quad (\text{II.13})$$

X : rapport massique ou molaire en soluté dans la phase liquide.

$$\text{❖ } Y = \frac{y}{1-y} = \frac{q^{\text{ité}} \text{ de soluté dans le gaz}}{q^{\text{ité}} \text{ de gaz inerte pur}} \quad (\text{II.14})$$

Y : rapport massique ou molaire en soluté dans la phase gaz.

Même remarque au-dessus pour les $x_0 = x_1$ et $y_N = y_{N+1}$.

IV.6.1.1. Droite opératoire :

Bilan sur la zone limitée :

$$G_{N+1} + L = G + L_N \quad (\text{II.15})$$

$$y_{N+1}G_{N+1} + xL = yG + x_N L_N \quad (\text{II.16})$$

– Débit de solvant pur :

$$L' = L(1-x) = L_0(1-x_0) = L_N(1-x_N) \quad (\text{II.17})$$

- Débit d'inerte pur

$$G' = G(1 - y) = G_{N+1}(1 - y_{N+1}) = G_1(1 - y_1) \quad (II.18)$$

En remplaçant L_N par $\frac{L'}{(1-x_N)}$, L par $\frac{L'}{(1-x)}$, G_{N+1} par $\frac{G'}{(1-y_{N+1})}$ et

G par $\frac{G'}{(1-y)}$ on obtient :

$$L' \times \frac{x}{(1-x)} - L' \times \frac{x_N}{(1-x_N)} = G' \times \frac{y}{(1-y)} - G' \times \frac{y_{N+1}}{(1-y_{N+1})}$$

Soit encore $G'(Y - Y_{N+1}) = L'(X - X_N)$, qui s'écrit enfin :

$$(Y - Y_{N+1}) = \frac{L'}{G'}(X - X_N) \quad (II.19)$$

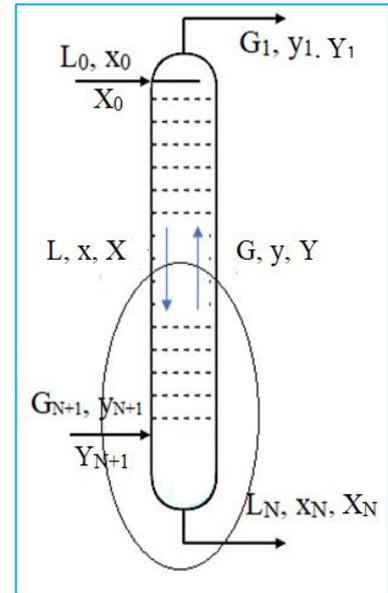


Fig. II.5 : Schéma d'absorbeur dans le cas de cas gaz concentré.

C'est l'équation de la droite opératoire, qui passe par les points (X_N, Y_{N+1}) et (X_0, Y_1) , coordonnées des deux extrémités de la colonne. Le tracé de cette droite opératoire sur la courbe d'équilibre permet de déterminer le NET de la colonne.

Notez que la ligne de fonctionnement en absorption est au-dessus de la ligne d'équilibre car le soluté est transféré du gaz au liquide. Dans la distillation, nous avons eu du matériel (le composant le plus volatil) transféré du liquide au gaz, et la ligne de fonctionnement était en dessous de la courbe d'équilibre. La raie $Y = X$ n'a aucune signification pour l'absorption. Comme d'habitude, les étapes sont comptées à la courbe d'équilibre.

❖ L'équation d'équilibre dans ce cas :

$$(II.13) \Rightarrow x = \frac{X}{1+X} \text{ et } (II.14) \Rightarrow y = \frac{Y}{1+Y}$$

$$(II.3) \Rightarrow \frac{Y}{1+Y} = \frac{\alpha \frac{X}{1+X}}{1 + (\alpha - 1) \frac{X}{1+X}} \Rightarrow \frac{Y}{1+Y} = \frac{\alpha X}{1+X + (\alpha - 1)X} \Rightarrow Y(1+X + (\alpha - 1)X) = \alpha X(1+Y)$$

$$\Rightarrow Y + YX + \alpha YX - YX = \alpha X + \alpha XY \Rightarrow Y + \cancel{YX} + \alpha YX - \cancel{YX} = \alpha X + \alpha XY$$

$$\Rightarrow \boxed{Y = \alpha X}$$

Remarques :

- Cette construction peut être tracée sur la courbe d'équilibre en rapport massique ou en rapport molaire, le rapport L'/G' devant être dans les mêmes unités.
- Cette construction peut également être tracée sur la courbe d'équilibre en titre massique ou en titre molaire avec une approximation tout à fait satisfaisante si les titres sont inférieurs à quelques pourcent (1 à 5% par exemple).

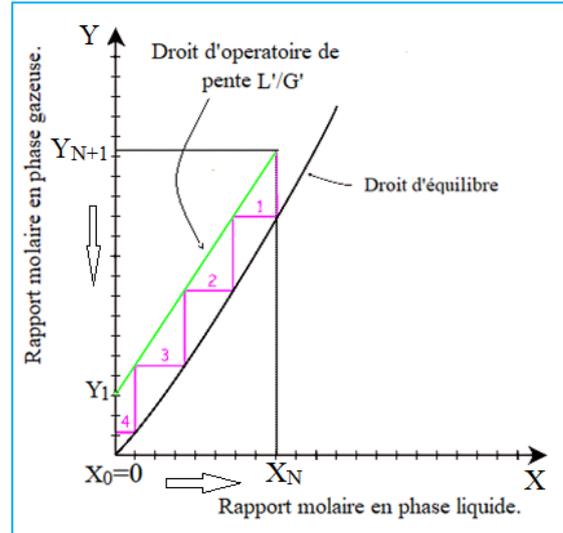


Fig. II.6 : Construction dans le cas de gaz concentré et colonne d'absorption à contre-courant.

Le rapport L'/G' minimum correspond à une valeur de X_N laissant le bas de la colonne en équilibre avec Y_{N+1} , la concentration en soluté dans le gaz d'alimentation. Il faut un nombre infini d'étages pour que cet équilibre soit atteint. Ce rapport minimal L'/G' peut être dérivé du diagramme de McCabe-Thiele comme le montre la fig. II.7. Le choix du débit d'absorbant opérationnel réel est basé sur un certain multiple de L'_{min} , typiquement entre 1,1 et 2. Une valeur de 1,5 est habituellement proche des conditions économiquement optimales.

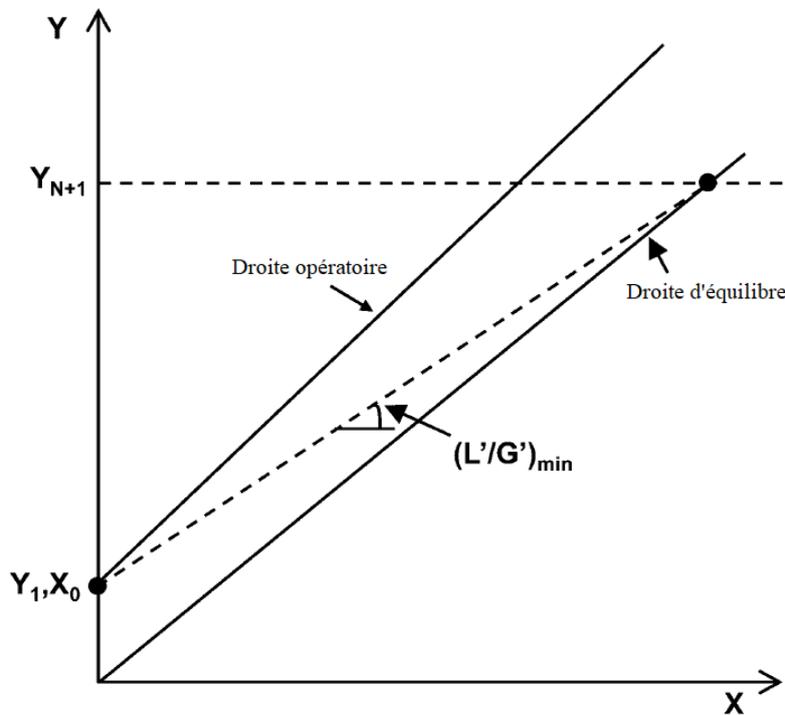


Fig. II.7 : Détermination du rapport minimum (L'/G') d'absorption à partir d'un diagramme de McCabe-Thiele.