

## Equilibres liquide –vapeur

### I. Introduction :

Les différents mélanges de liquides peuvent être classés, d'après le nombre de leurs constituants, en mélanges ternaires, les mélanges binaires qui ont été les plus étudiés seront seuls considérés ici :

#### I.1. Les mélanges homogènes comprenant :

- ✓ Mélanges idéaux
- ✓ Mélanges azéotropiques
- ✓ Les mélanges hétérogènes

#### I.2. Convention et principes :

Le principe de la distillation consiste à exploiter la différence de composition entre la phase vapeur (**V**) et la phase liquide (**L**) en équilibre.

**I.3. Mélanges binaire A+B :** on raisonne toujours par rapport au composé le plus volatil (**A**)

Les paramètres à prendre en considération sont la pression (**P**) la Température (**T**) et la composition du mélange.

#### I.3.1. La fraction molaire (A-B) :

$x_A$  : La fraction molaire de liquide " A "

$x_B$  : La fraction molaire de liquide " B "

$y_A$  : La fraction molaire de vapeur " A "

$y_B$  : La fraction molaire de vapeur " B "

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

$$x_A + x_B = 1$$

$$y_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

$$y_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

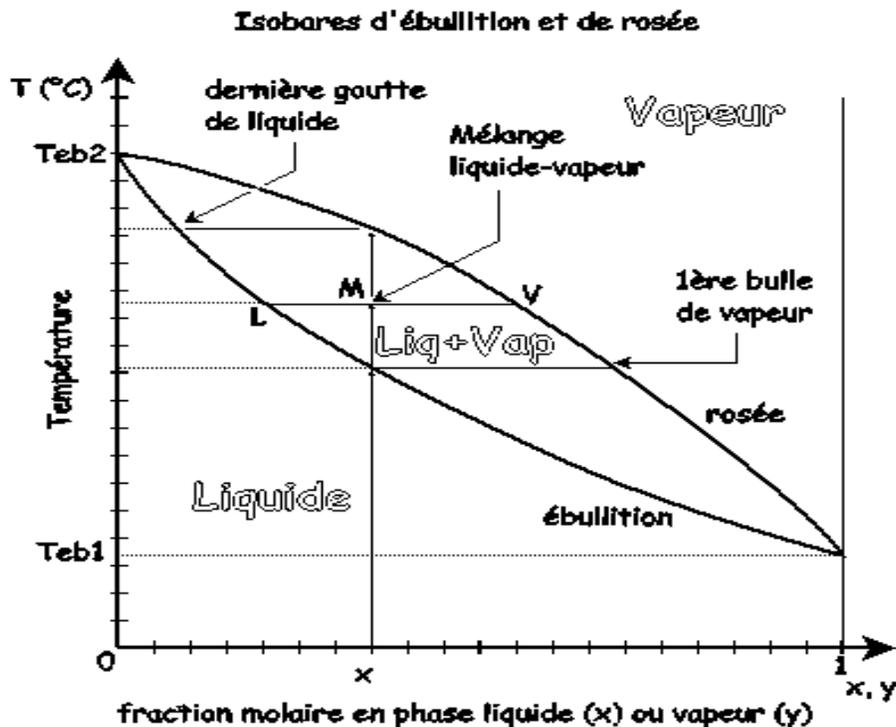
Avec

$n_A$  : Nombre de moles du constituant " A "

$n_B$  : Nombre de moles du constituant " B "

#### I .4. Diagramme d'équilibre de phase (P ,T, x ,y) :

##### I .4.1. Diagramme isobare (P=cte)



**I.4.2. Equilibre des phases (idéal) :**✓ **loi de Raoult "liquide" :**

$$P_i = x_i \cdot P_i^\circ$$

Ex: constituant A :  $P_A$  ; B:  $P_B$  ;  $x_A$ ,  $x_B$ 

Donc

$$P_A = x_A \cdot P_A^\circ$$

$$P_B = x_B \cdot P_B^\circ$$

 $P_i$  : pression partielle du constituant (A) ( $P_A$ ) $P_i^\circ$  : pression de vapeur du constituant (A) ( $P_A^\circ$ ) $x_i$  : fraction molaire du constituant dans le mélange liquide ( $x_A$ ,  $x_B$ )**Remarque:** eu supposant que la constituant (A) est plus volatil que le constituant (B) en d'autre terme, on peut écrit.

$$P_A^\circ > P_B^\circ \text{ On bien encore } T_{(\text{éb})(A)} < T_{(\text{éb})(B)}$$

✓ **loi de Dalton "vapeur" et "gaz parfait"**La pression totale  $P_t$ :

$$P_t = P_A + P_B$$

Alors il vint

$$P_i = y_i \cdot P_t$$

On peut écrit: Équilibre des mélange B.

$$x_A + x_B = 1$$

$$y_A + y_B = 1$$

$$P_i = y_i \cdot P_t$$

$$P_i = x_i \cdot P_i^\circ$$

Pour un mélange binaire

$$P_t = P_A + P_B = x_A \cdot P_A^\circ + x_B \cdot P_B^\circ$$

$$x_A + x_B = 1$$

$$\Rightarrow x_B = 1 - x_A$$

$$P_t = x_A \cdot P_A^\circ + (1 - x_A) P_B^\circ$$

$$P_t = x_A \cdot P_A^\circ + P_B^\circ - x_A P_B^\circ$$

$$P_t - P_B^\circ = x_A (P_A^\circ - P_B^\circ)$$

$$x_A = \frac{P_t - P_B^\circ}{P_A^\circ - P_B^\circ} \text{ (la phase liquide)}$$

Dans la phase vapeur :

$$P_t = \frac{P_A^\circ P_B^\circ}{y_A (P_B^\circ - P_A^\circ) + P_A^\circ}$$

#### I .4. la volatilité $\alpha_{AB}$ :

$$P_i = y_i \cdot P_t = P_i = x_i \cdot P_i^\circ \text{ (Equiliber)}$$

$$y_i \cdot P_t = x_i \cdot P_i^\circ \Rightarrow y_i = \frac{P_i^\circ}{P_t} x_i$$

$$\Rightarrow y_i = k_i \cdot x_i$$

$k_i \alpha_i$  : Volatilités absolue de constituant i :

$$y_j = \frac{P_j^\circ}{P_t} x_j \Rightarrow k_j = \frac{P_j^\circ}{P_t} \text{ Absolue (j)}$$

$$\alpha_{A(i,j)} = \frac{k_i}{k_j} = \frac{\frac{P_i^\circ}{P_t}}{\frac{P_j^\circ}{P_t}} = \frac{P_i^\circ}{P_j^\circ}$$

$\frac{P_i^\circ}{P_j^\circ}$  :  $\alpha_{i,j}$  : volatilité relative

$$\begin{aligned} \alpha_{A,B} &= \frac{k_A}{k_B} = \frac{P_A^\circ / P_t}{P_B^\circ / P_t} = \frac{\frac{y_A}{x_A}}{\frac{y_B}{x_B}} = \frac{y_A x_B}{x_A y_B} \\ &= \frac{y_A / x_A}{(1 - y_A)(1 - x_B)} \Rightarrow \alpha \cdot \frac{(1 - y)}{(1 - x)} = \frac{y}{x} \\ &\quad \alpha x - \alpha x y = y - y x \\ &\quad \alpha x = y(\alpha x - x + 1) \\ \mathbf{y} &= \frac{\alpha x}{x(\alpha - 1) + 1} \quad \text{Equation d'équilibre} \end{aligned}$$

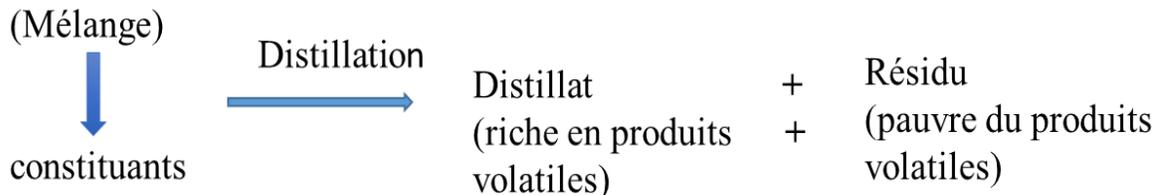
On choisit  $\alpha$  par Port le plus volatil toujours  $\alpha \geq 1$

## Distillation Simple

### II .1. Définition :

La distillation est une opération unitaire de séparation des constituants d'un mélange basée sur une différence de la composition entre liquide et sa vapeur en équilibre.

- La distillation ne donne qu'une condensation de vapeur provenant du **bouilleur**
- Les constituants les plus volatiles de mélange initial se concentrent dans la phase vapeur qu'étant condensée forme **le distillat**.
- Les constituants moins volatiles le bouilleur et constituent **le résidu**.
- Une partie du distillat est retravaillée en tête de colonne c'est **le reflux**.



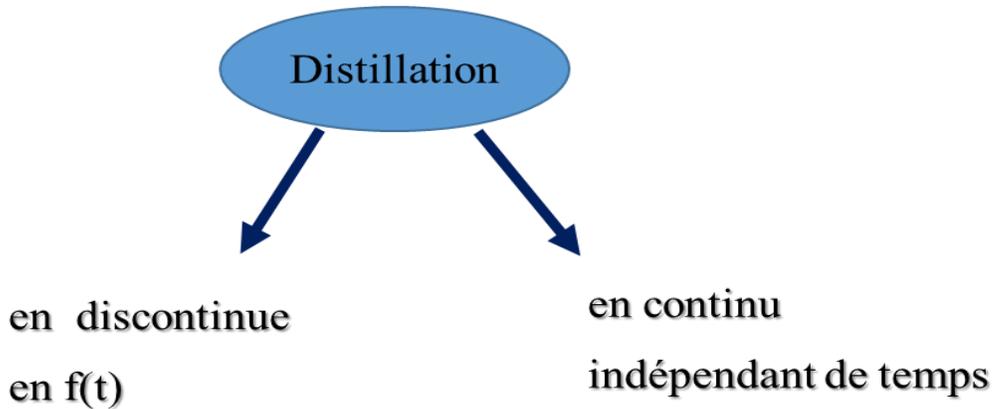
Dans une installation de distillation trouve :

- ❖ Une source chaude " bouilleur "
- ❖ Une source froide " condenseur "
- ❖ Un constructeur " colonne à plateaux ou à colonne garnissage "

### II .2. Rectification :

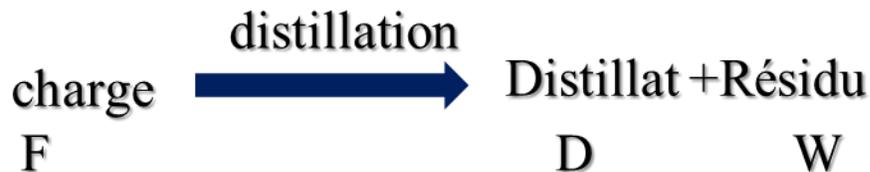
Des phénomènes de transfert de matière entre les phases :

**Phase gazeuse montante et phase liquide descendante c'est la distillation fractionnée**



### Construction de McCabe et Thiele

Les colonnes sont surmontées du condenseur à reflux. Le distributeur règle le taux de reflux.



#### II.2.1. Bilan global et Matière:

- Bilan global:

$$F = D + W \Rightarrow W = F - D$$

Bilan de Matière : constituant plus volatil

$$FX_F = DX_D + WX_W$$

Donc:

$F$  : débit d'alimentation .

$X_F$  : fraction d'alimentation.

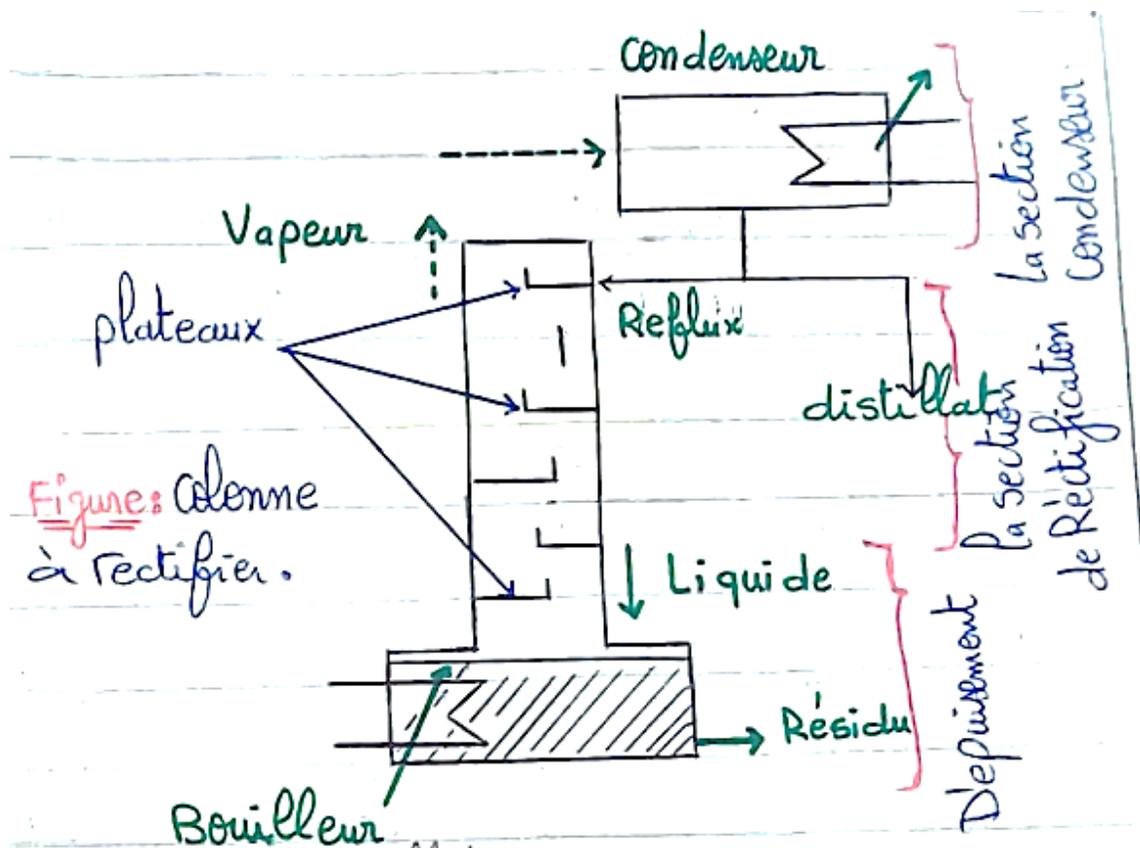
$W$  : débit de Résidu.

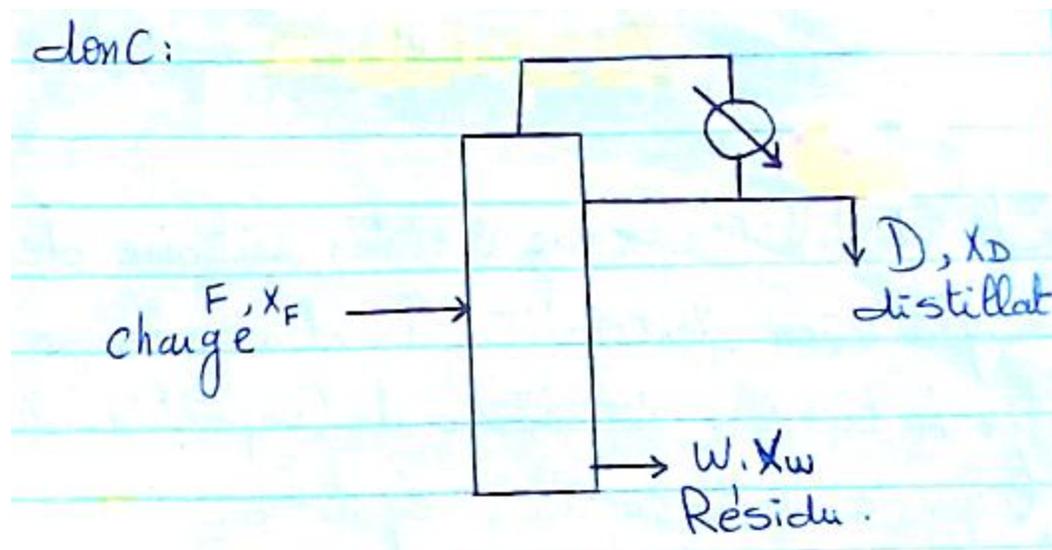
$X_W$  : fraction de Résidu.

$D$  : débit de distillat.

$X_D$  : débit de distillat.

Donc:





### Bilan

$$F = D + W \quad (\text{BG})$$

$$F X_F = D X_D + W X_W \quad (\text{BM})$$

$$1 \quad F - D = W$$

$$2 \quad F X_F = D X_D + (F - D) X_W$$

$$F X_F = D X_D + F X_W - D X_W$$

$$F X_F - F X_W = D X_D - D X_W$$

$$F(X_F - X_W) = D(X_D - X_W)$$

$$D = F \frac{X_F - X_W}{X_D - X_W}$$

$$W = F \frac{X_D - X_F}{X_D - X_W}$$

### II .2. 2. Taux de Reflux et taux vaporisation :

$$r = \frac{L_r}{D} \quad (\text{Taux de Reflux})$$

$L_r$  : débit de Reuflux(liquide)

r: taux de Reflux

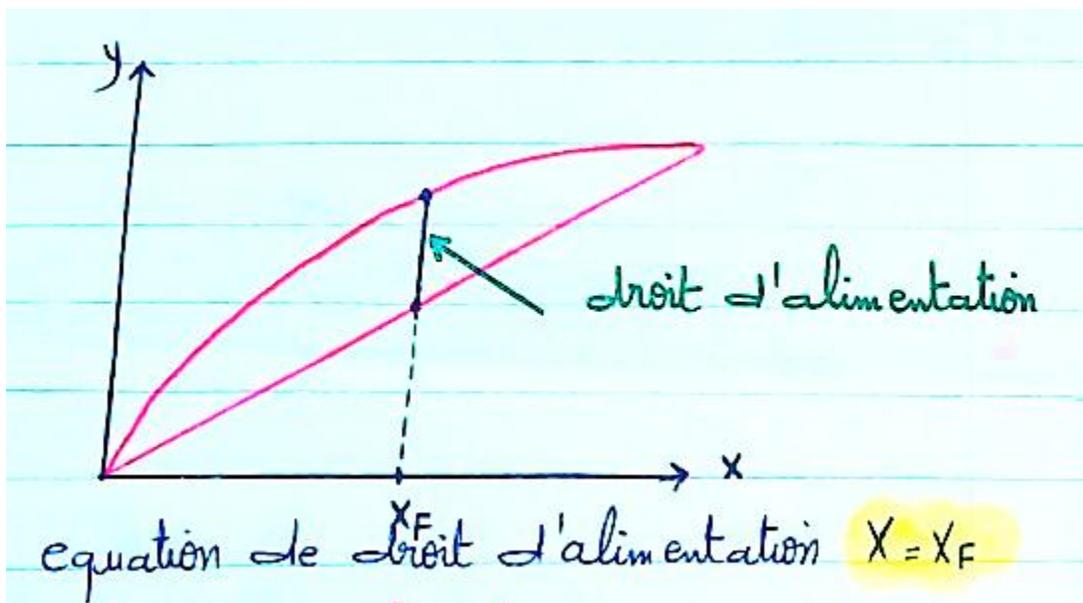
$$w = \frac{\vartheta}{F} \quad (\text{taux de vaporisation})$$

$\vartheta$  :débit de vapeur .

$w$  :Taux de vaporisation .

**1) Courbe d'équilibre:**

**2) Section l'alimentation:**

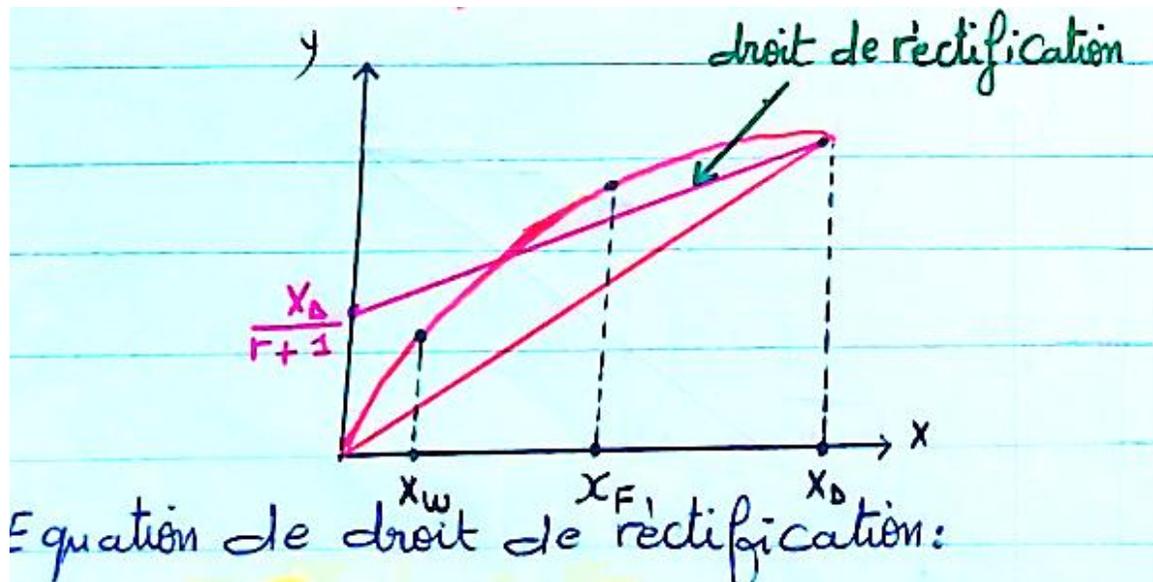


Equation de droit d'alimentation  $X=X_F$

**3) Section de rectification:**

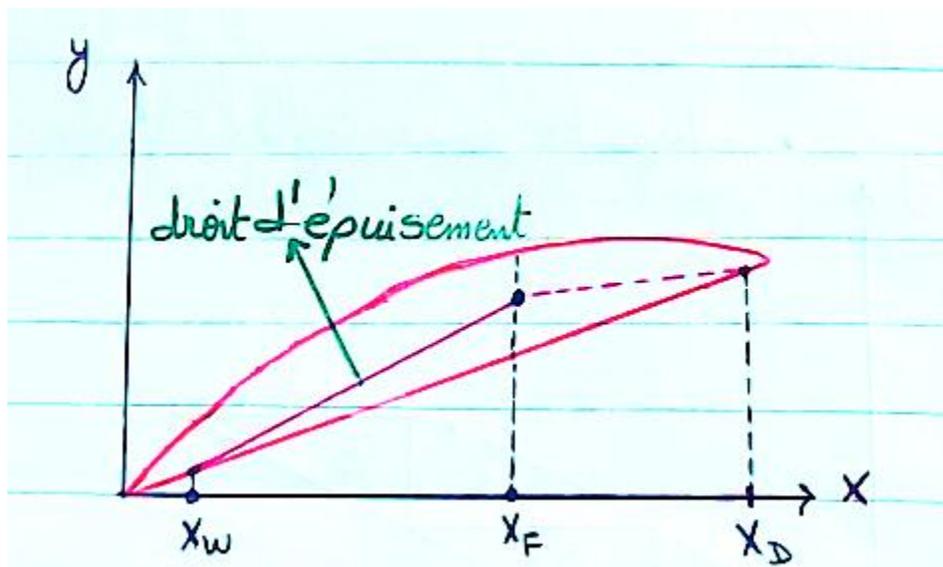
Equation de droit de rectification

$$y = \frac{r}{r+1}x + \frac{x_D}{r+1}$$



#### 4) Section d'épuisement:

Les lignes opération sont alors simplement des droites opérationnelles. Les équations sont :



**Rectification :**  $y_{n+1} = \frac{L}{V} X_n + \frac{D}{V} X_D$

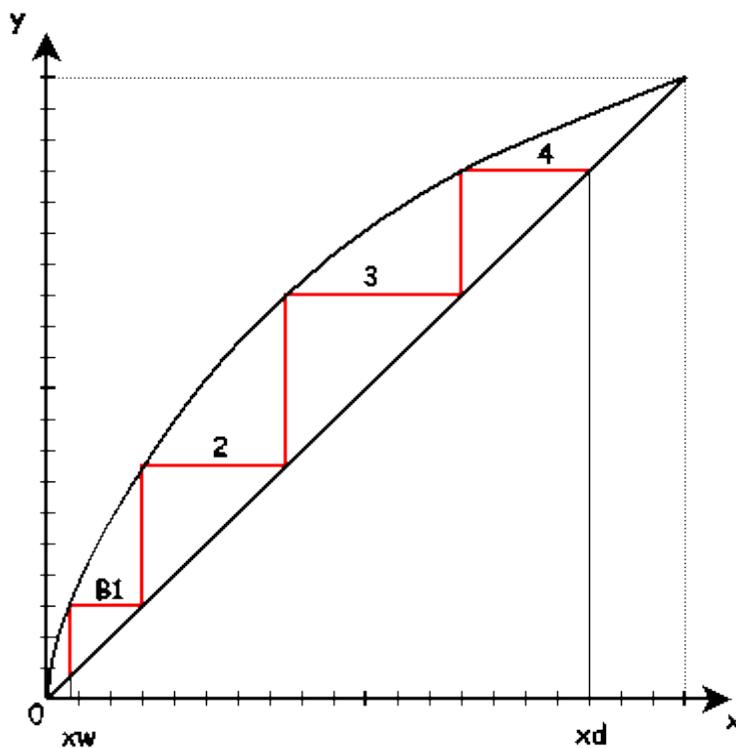
**Epuisement:**  $y_{m+1} = \frac{L'}{V'} X_m + \frac{W}{V'} X_W$

Calcule le nombre plateaux théorique

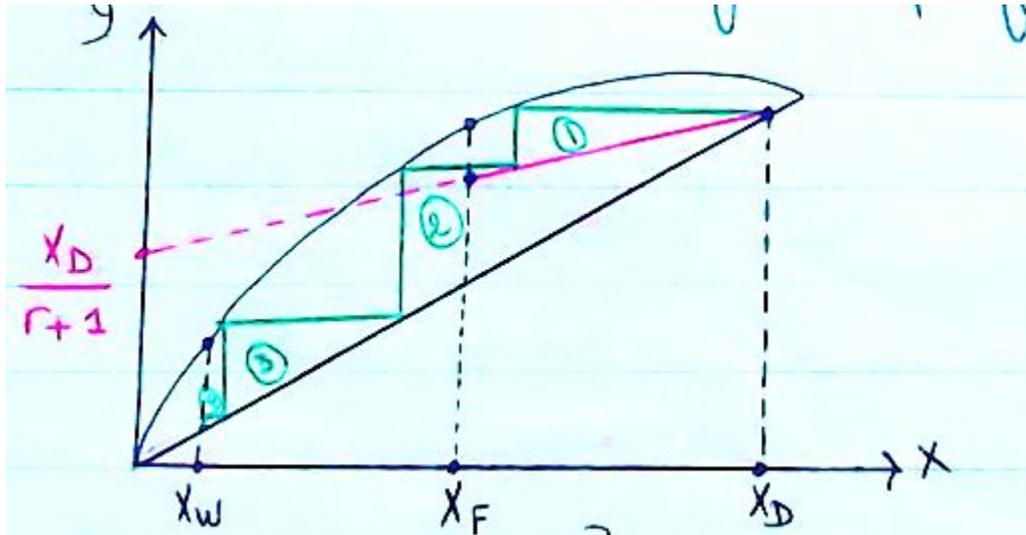
Sur un graphique  $y=f(x)$  le principe de la méthode graphique de résolution de McCabe et Thiele est le suivant:

- trace les points ( $X_F$ ,  $X_D$ ,  $X_W$ ).
- trace les droits opératoires.
- trace les étages ou les plateaux.

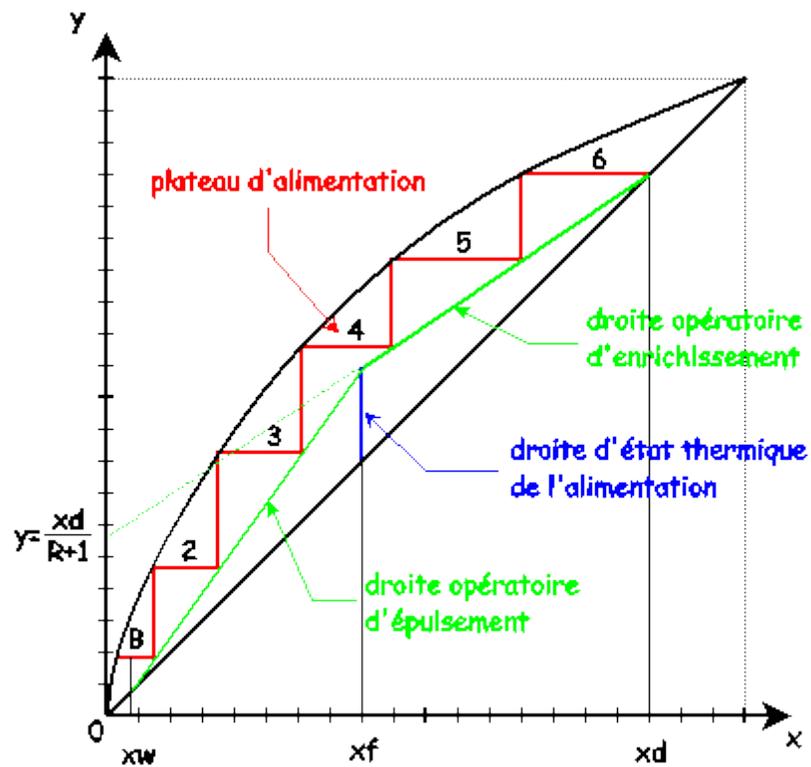
**Dans cas reflux totale**



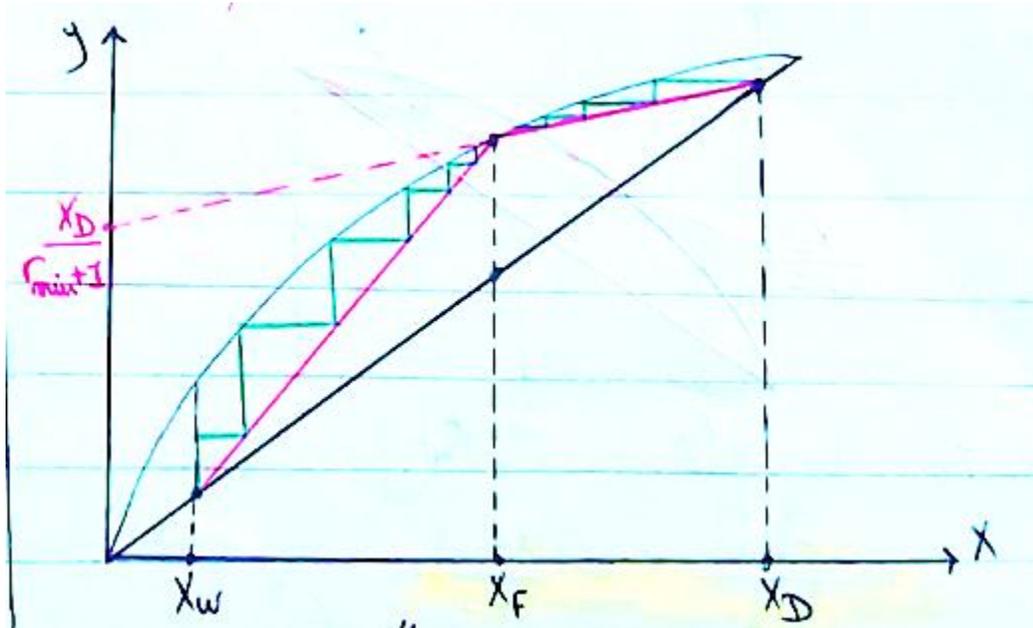
### Dans cas de réctification



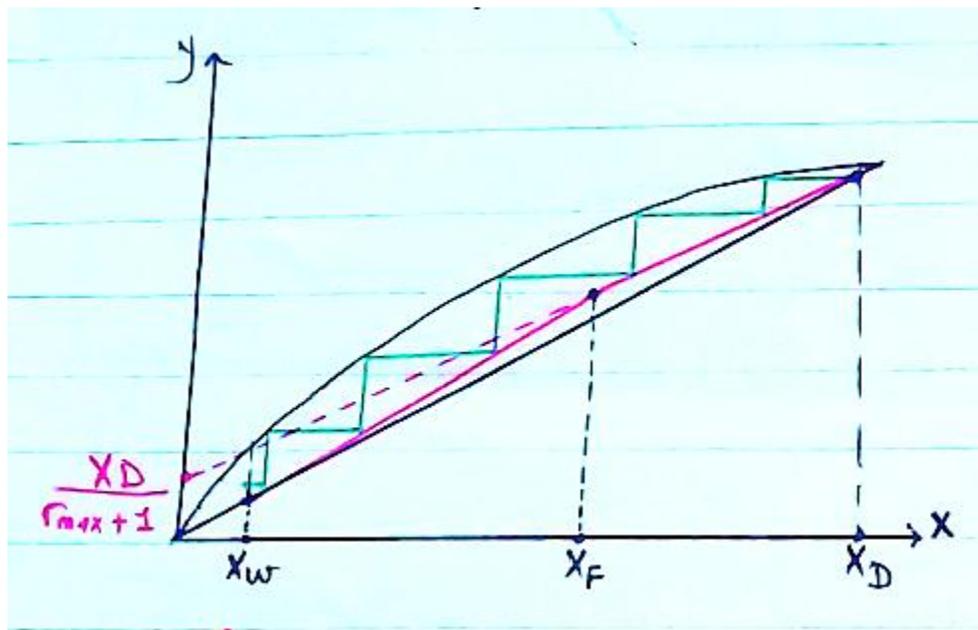
### Dans cas de réctification+ épùissement (reflux)



**Dans le cas de rectification+ épauisement (reflux minimale)**



**Dans le cas de rectification+ épauisement (reflux maximale)**

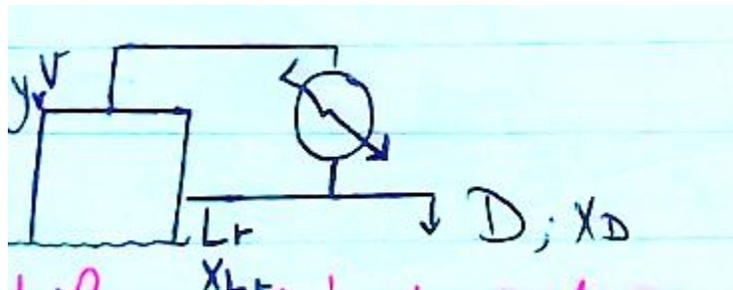


**Le bilan de colonne En:**

Bilan condenseur  $V=L_r+D$

Bilan matière de condenseur:

$$Vy_v = L_r + DX_D$$



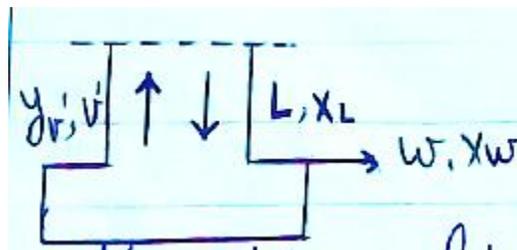
Bilan d'épuisement:

$$L' = V' + W$$

$$L'X_L = V'Y_{V'} + WX_W$$

$$L' = V' + W$$

$$L' = v'y' + WX_W$$



La shéme globale de colonne avec le bilan globale et matière par le méthode Mac caba et thélé :

Résumé

Colonne  $F = D + W$

$$FX_F = DX_D + WX_W$$

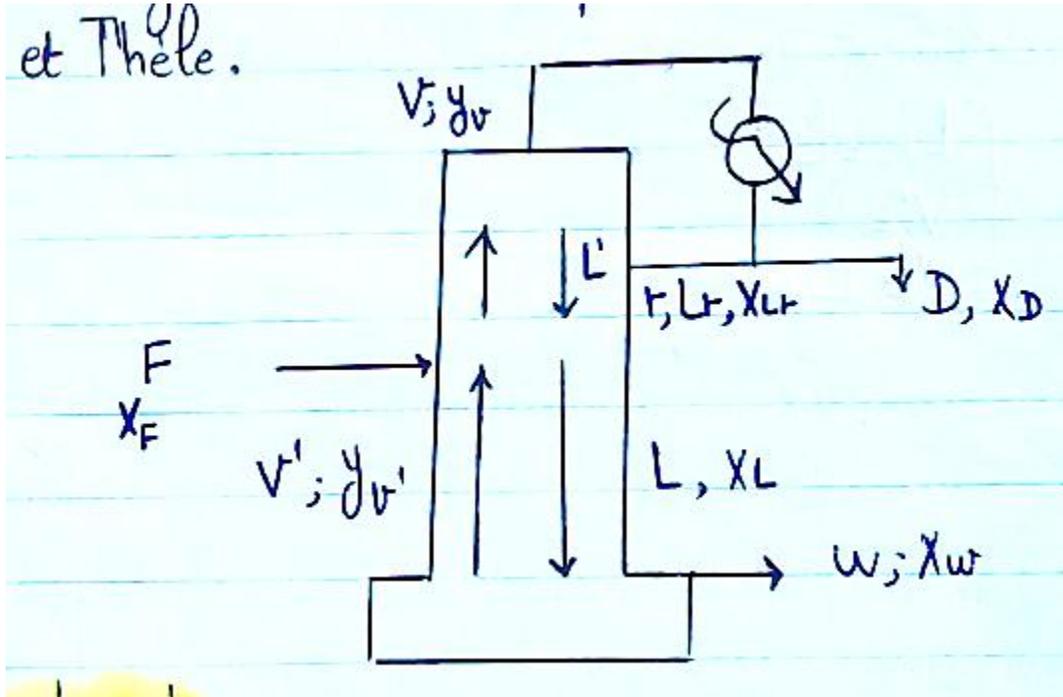
Condenseur  $V = L_r + D$

$$Vy_v = L_r + DX_D$$

Epuisement

$$L' = V' + W$$

$$L' = v'y' + WX_w$$



### II.3. Cas spéciale

Nous pouvons écrire les relations suivantes :

Alimentation liquides bouillant

$$L_r = L$$

$$V' = V$$

$$L' = L + F$$