

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 "

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

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

$$x_A + x_B = 1$$

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

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

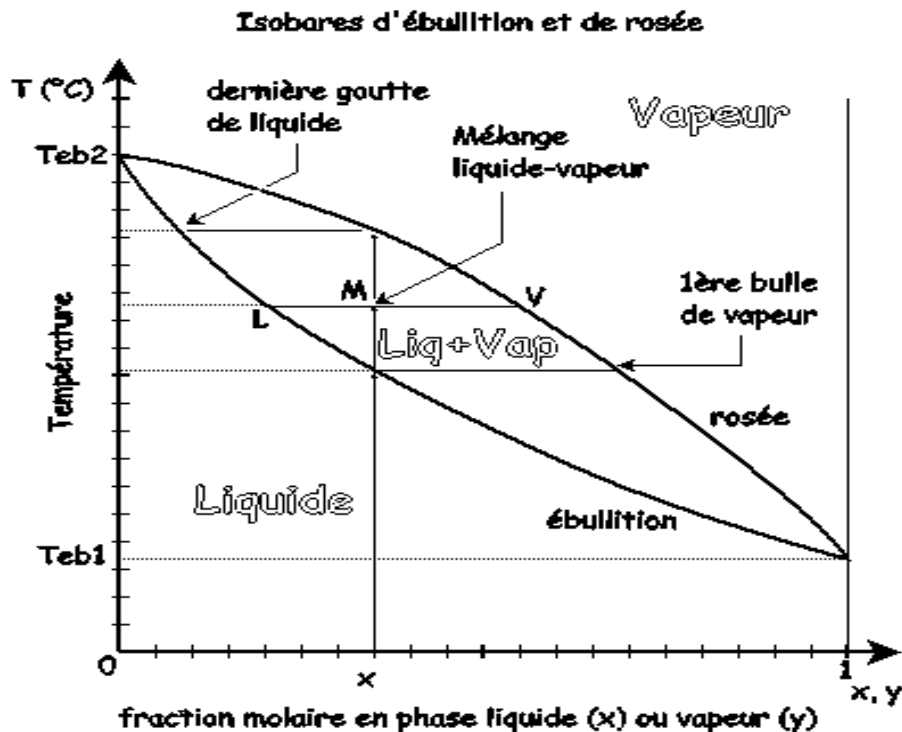
Avec

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° : pression de vapeur du constituant (A) (P_A°) 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 α_{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

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

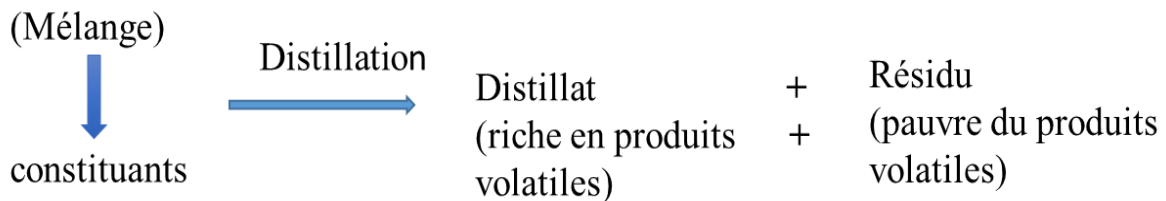
On choisit α par Port le plus volatil toujours $\alpha \geq 1$

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 n'est donnée que par 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**.



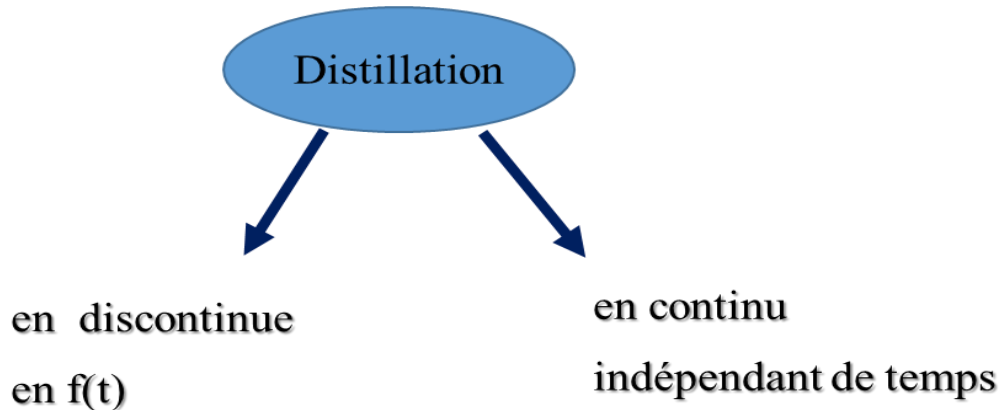
Dans une installation de distillation trouve :

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

II .2. Rectification :

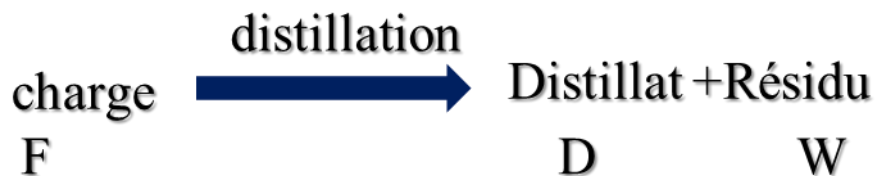
Des phénomènes de transfert de matière entre les phases :

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



Construction de McCabe et Thiele

Les colonnes sont surmontées du condenseur et du distributeur réglent le taux de reflux



II .2. 1. Bilan globale et Matière:

- **Bilan globale:**

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

Bilan de Matière : constituant plus volatil

$$FX_F = DX_D + WX_W$$

Donc:

F : débit d'alimentation .

X_F : fraction d'alimentation.

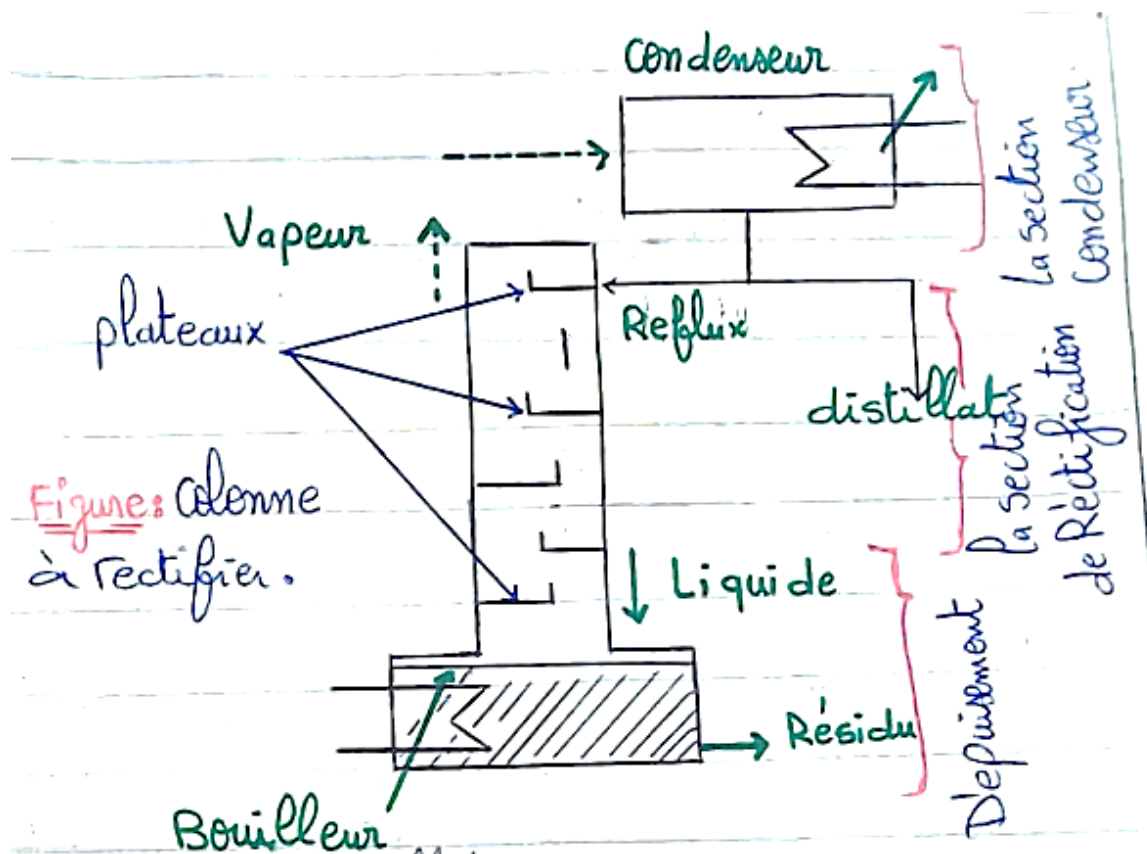
W : débit de Résidu.

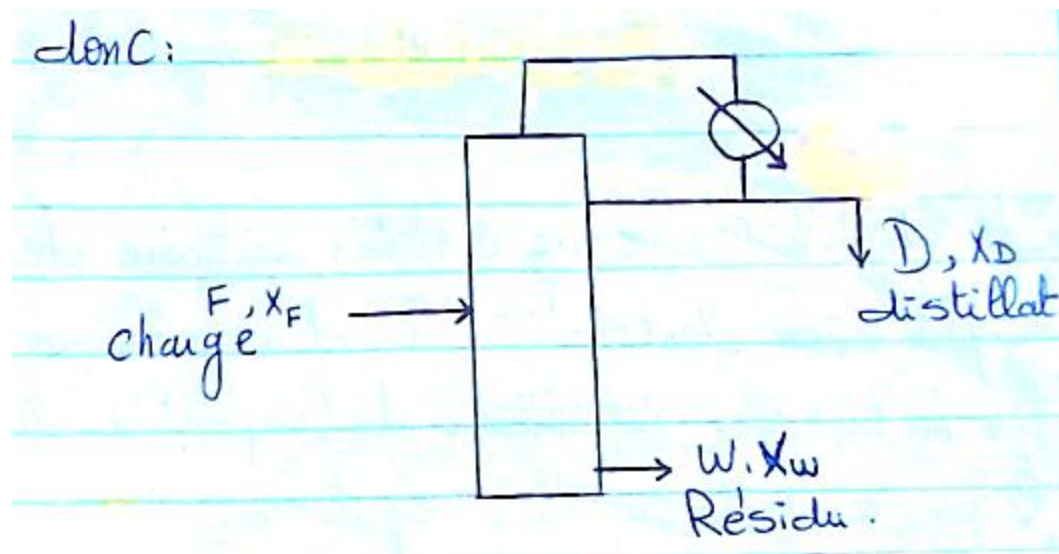
X_W : fraction de Résidu.

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

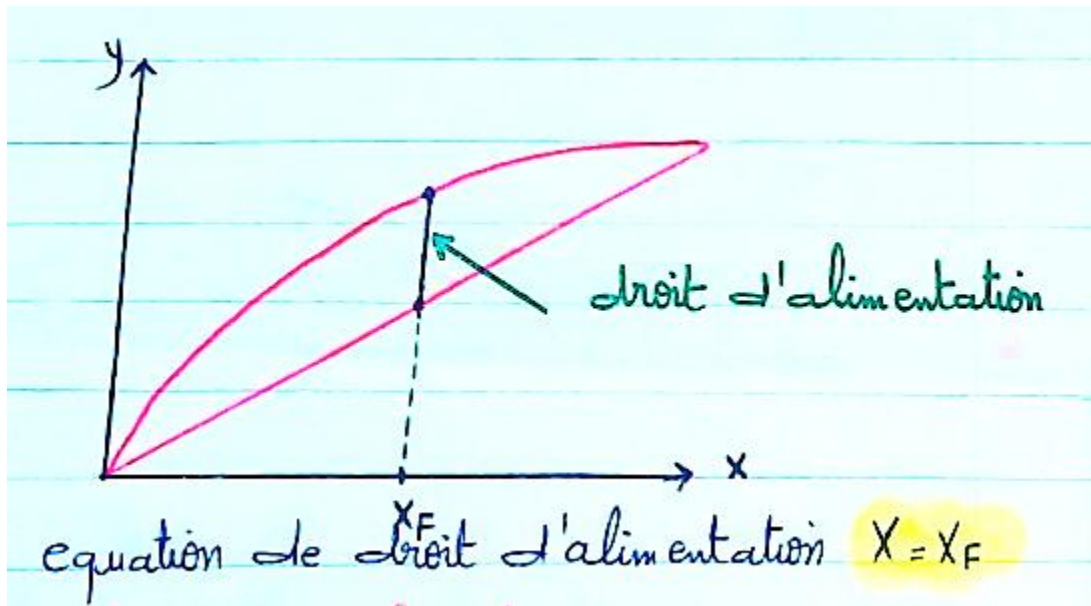
$$w = \frac{\vartheta}{F} \quad (\text{taux de vaporisation})$$

ϑ :débit de vapeur .

w :Taux de vaporisation .

1) Courbe d'équilibre:

2) Section l'alimentation:

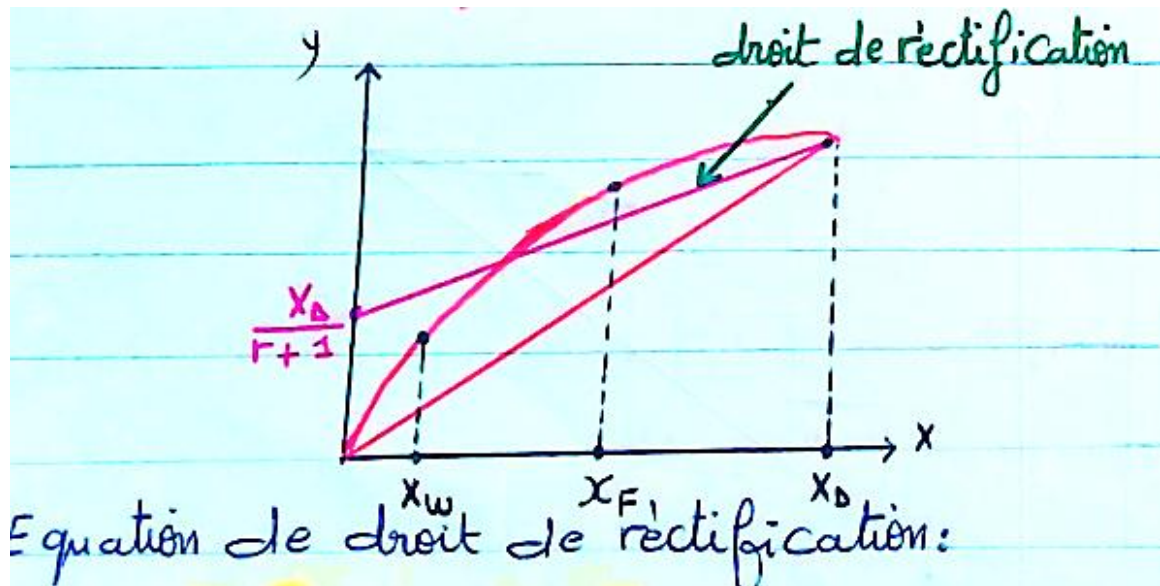


Equation de droit d'alimentation $X=X_F$

3) Section de rectification:

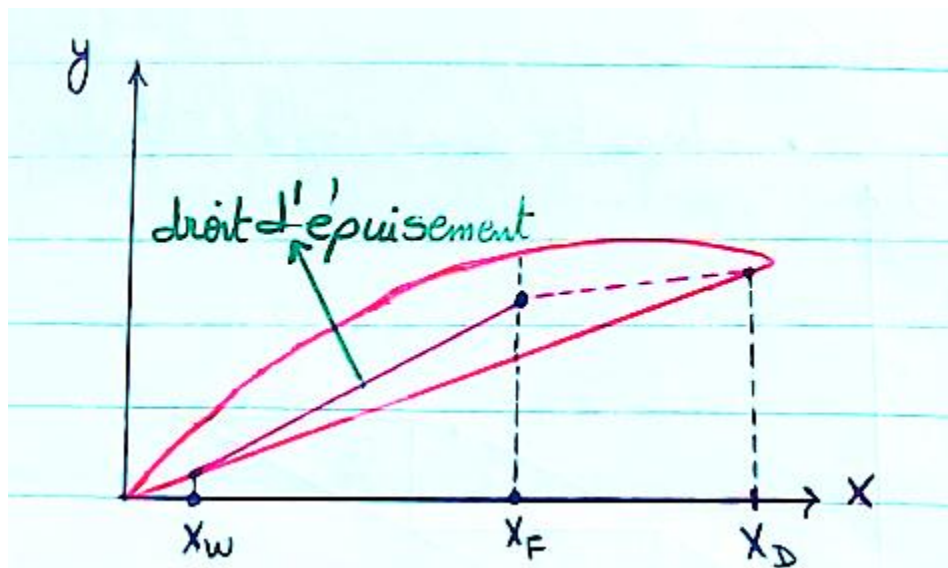
Equation de droit de rectification

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



4) Section d'épuisement:

Les lignes opération sont alors simplement des droites opérations sont les équations:



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

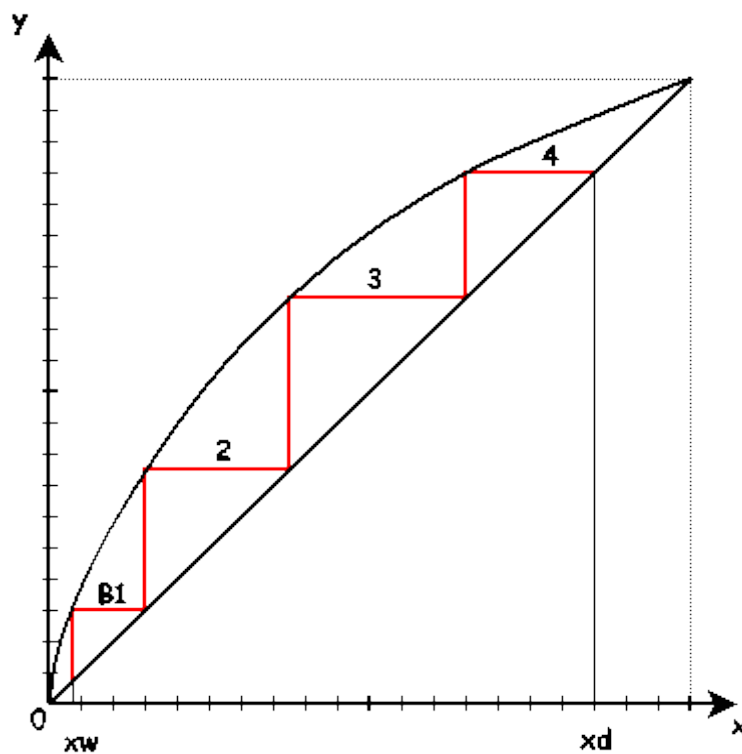
Epuisement: $y_{m+1} = \frac{L'}{V'} X_m + \frac{W}{V'} X_W$

Calcule le nombre plateaux théorique

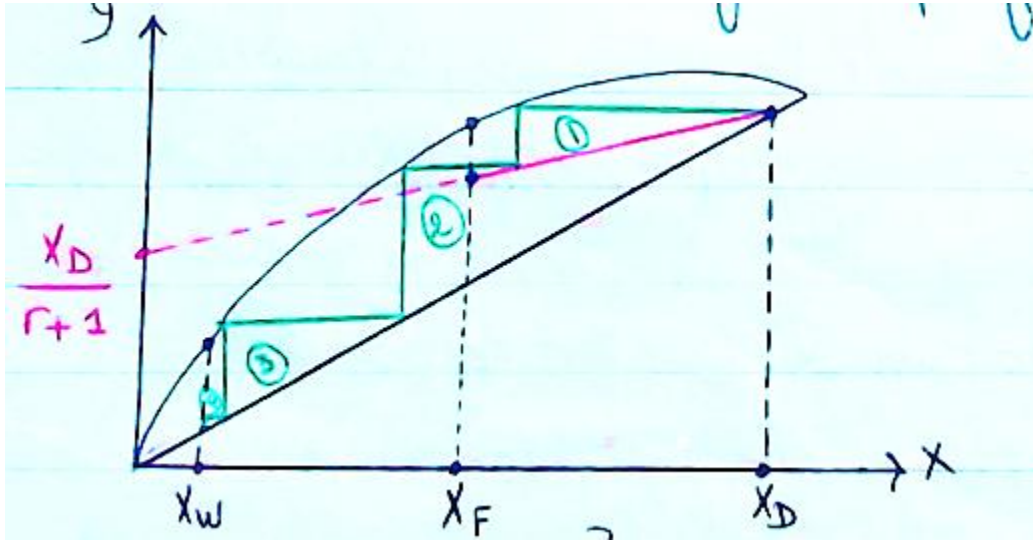
Sur un graphique $y=f(x)$ le principe de la méthode graphique de résolution de McCabe et Thiele est le suivant:

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

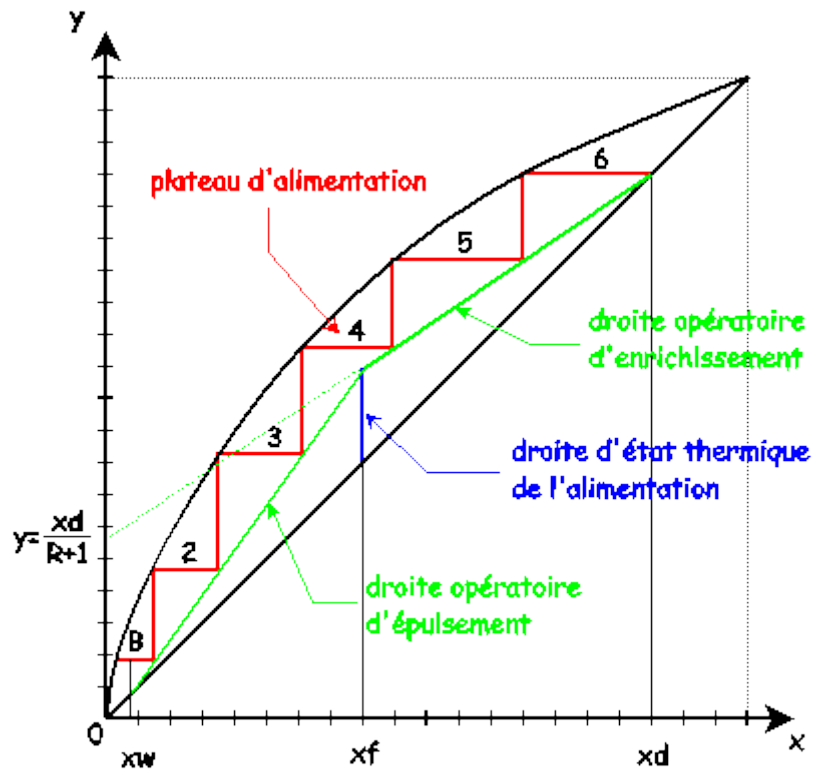
Dans cas reflux totale



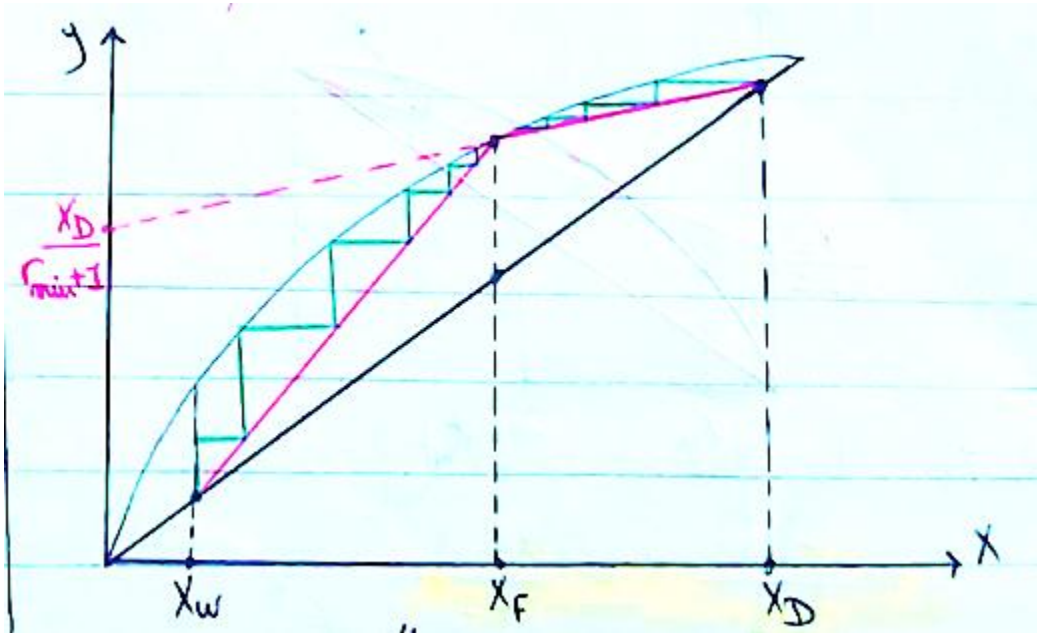
Dans cas de réctification



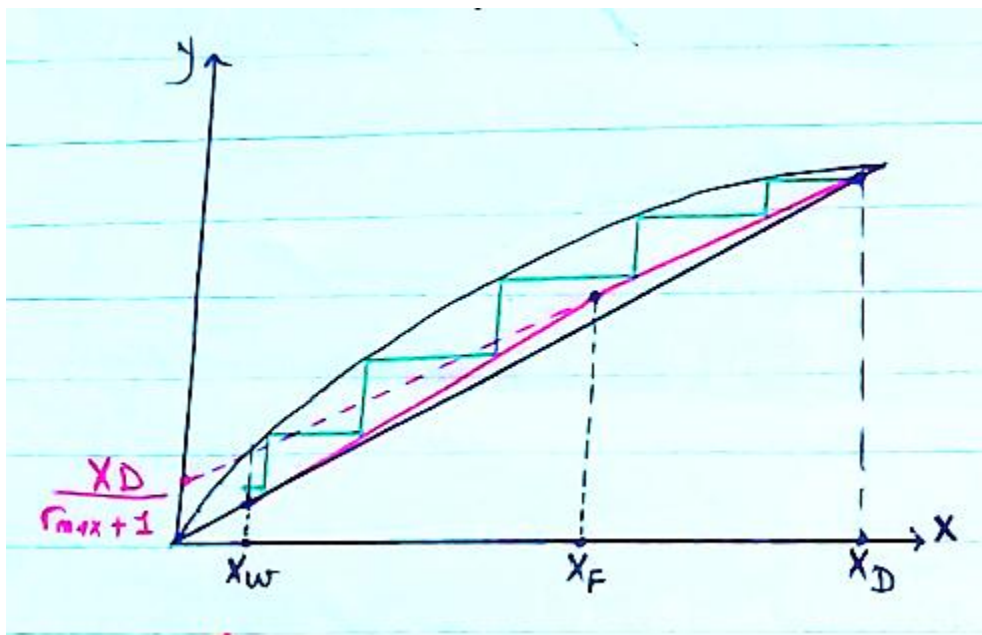
Dans cas de réctification+ épùissement (reflux)



Dans le cas de rectification+ épauisement (reflux minimale)



Dans le cas de rectification+ épauisement (reflux maximale)

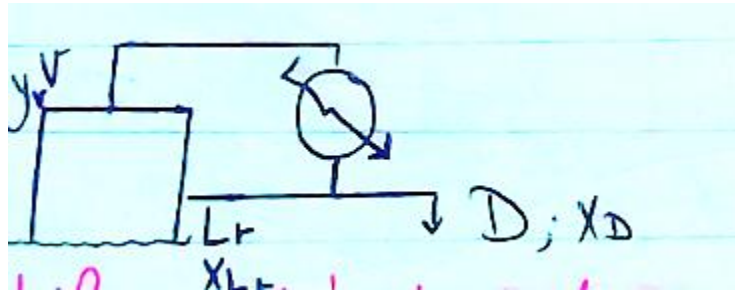


Le bilan de colonne En:

Bilan condenseur $V=L_r+D$

Bilan matière de condenseur:

$$Vy_v = L_r + DX_D$$



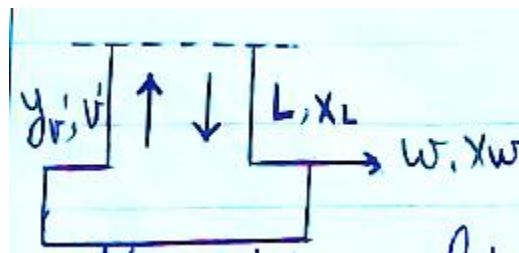
Bilan d'épuisement:

$$L' = V' + W$$

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

$$L' = V' + W$$

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



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

Résumé

Colonne $F = D + W$

$$FX_F = DX_D + WX_W$$

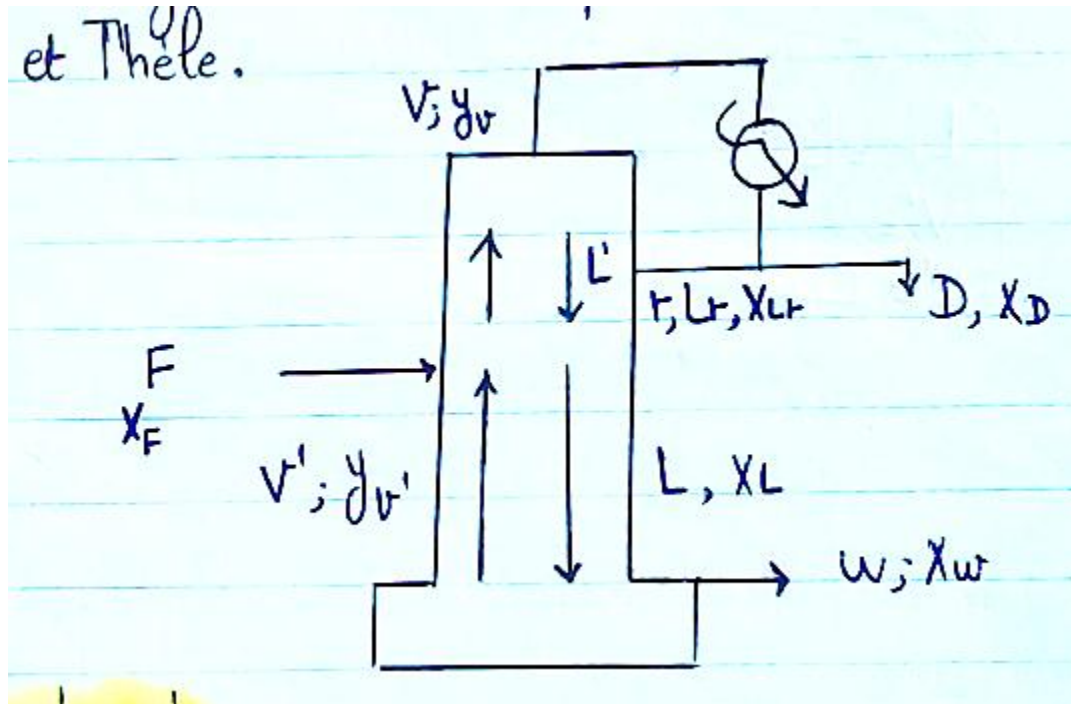
Condenseur $V = L_r + D$

$$Vy_v = L_r + DX_D$$

Epuisement

$$L' = V' + W$$

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



II.3. Cas spéciale

Nous pouvons écrire les relations suivantes :

Alimentation liquides bouillant

$$L_r = L$$

$$V' = V$$

$$L' = L + F$$