

Transfert de matière

Distillation compartimentée idéale

par **Jean-Paul MOULIN**

Ingénieur de l'École Centrale Paris

Docteur ès sciences

Professeur de génie chimique à l'École Centrale Paris

Dominique PAREAU

Ingénieur de l'École Centrale Paris

Docteur ès sciences

Professeur à l'École Centrale Paris

Mohamed RAKIB

Ingénieur de l'École Centrale Paris

Docteur ès sciences

Chef de travaux à l'École Centrale Paris

Moncef STAMBOULI

Ingénieur de l'École Centrale Paris

Docteur ès sciences

Chef de travaux à l'École Centrale Paris

et **Arsène ISAMBERT**

Ingénieur de l'École Centrale Paris

Docteur-ingénieur

Professeur à l'École Centrale Paris

| | |
|---|--------------------|
| 1. Représentation des équilibres binaires | J 1 072 - 4 |
| 2. Prévision des équilibres liquide-vapeur | — 5 |
| 3. Hypothèses particulières à la distillation | — 6 |
| 4. Distillation simple..... | — 6 |
| 5. Rectification de mélanges binaires quelconques | — 7 |
| 6. Calcul des extrémités de colonne | — 9 |
| 7. Entraînement à la vapeur | — 10 |
| 8. Rectification à flux molaires constants..... | — 11 |
| 9. Rectifications extractive, azéotropique et réactive | — 12 |
| 10. Opérations liquide-vapeur multicomposants | — 14 |
| 11. Pertinence du modèle de l'étage idéal et application | — 16 |
| Références bibliographiques | — 16 |

Cet article présente l'une des opérations unitaires les plus anciennes, la distillation, dont l'utilisation est très large dans l'industrie : pétrole en premier lieu, mais aussi chimie, pharmacie, agroalimentaire...

Elle est abordée en tant qu'opération compartimentée, comportant soit un seul étage (distillation simple), soit plusieurs étages ; la circulation des deux phases liquide et vapeur se fait alors à contre-courant (rectification).

Le fonctionnement réel des étages est très complexe. On l'approche cependant avec une précision acceptable par le modèle de l'étage théorique ou idéal.

Un étage idéal assure deux fonctions essentielles :

- les phases effluentes sont en équilibre thermodynamique ;
- la séparation physique (désengagement) des deux phases effluentes est parfaite : il n’y a pas d’entraînement mécanique d’une phase dans l’autre.

Cette définition dépasse le cadre de la distillation et peut s’appliquer aux autres opérations unitaires que nous abordons dans les articles suivants (extraction liquide-liquide, gaz-liquide, etc.). Toutefois, dans le cas particulier de la distillation, où transferts de matière et de chaleur sont concomitants, on suppose de plus que l’étage est adiabatique et isobare. Bien qu’elles apportent de grandes simplifications, ces deux hypothèses ne sont pas indispensables. L’intérêt fondamental de ce modèle est de donner la possibilité de dimensionner un appareil sans avoir recours ni à des données cinétiques (équilibre thermodynamique atteint), ni à des données relatives aux écoulements : l’absence d’entraînement ainsi que de transport de matière entre les étages permet de donner aux relations de bilan interétage (relations opératoires) une forme particulièrement simple.

Ses inconvénients sont liés aux hypothèses ; on détermine un nombre d’étages idéaux mais, de par la nature du modèle, on ne peut donner aucune indication sur les points suivants :

- relation entre le nombre d’étages théoriques et le nombre d’étages réels ;
- dimensionnement des étages réels.

Ces points ne peuvent être précisés qu’en recourant soit aux règles de l’art (l’expérience), soit à des modèles moins simples (cas des opérations compartimentées non idéales [J 1 074]). Toutefois, appuyé sur l’extrapolation raisonnée des installations existantes, ce modèle permet une estimation souvent précise du dimensionnement des appareils à compartiments séparés. Il est universellement employé pour les études d’avant-projet.

Deux types de problèmes peuvent être traités avec le modèle de l’étage idéal : le dimensionnement d’une installation neuve et l’adaptation d’une installation existante. La présentation de la distillation est ici faite en adoptant le premier point de vue.

La recherche des solutions repose systématiquement sur des méthodes graphiques : la compréhension en est facilitée et la transposition de ces méthodes itératives au calcul automatique est aisée. La méthode de Ponchon-Savarit, la plus générale, est présentée systématiquement. La méthode de MacCabe et Thiele est introduite dans les cas particuliers où elle apporte une réelle simplification (cas des flux molaires constants des deux phases).

Ces considérations, développées ici dans le cadre de la distillation, restent valables pour les autres opérations unitaires décrites dans les articles suivants.

Notations et symboles

| Symbole | Unité | Désignation |
|---------------|----------------------------------|--|
| D | $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ | Débit molaire du distillat soutiré au condenseur d’une rectification |
| E | $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ | Débit molaire du raffinat soutiré au bouilleur d’une rectification |
| G^E | J | Enthalpie libre d’excès |
| \bar{G}_J^E | $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ | Enthalpie libre molaire d’excès du J -ième constituant |
| \bar{H}_J^E | $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ | Enthalpie molaire d’excès du J -ième constituant |
| H_i | $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ | Enthalpie molaire de la vapeur V_i |
| h_i | $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ | Enthalpie molaire du liquide R_i |
| I | $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ | Débit molaire d’alimentation d’une rectification |
| L | $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ | Débit molaire du mélange liquide |

Notations et symboles (suite)

| Symbole | Unité | Désignation |
|----------------------------------|---|---|
| L_i | $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ | Débit molaire du liquide qui ruisselle du plateau i |
| N, n | | Nombre d'étages idéaux (plateaux théoriques) d'une colonne à rectifier |
| N' | | Nombre d'étages idéaux du tronçon de rectification |
| N'' | | Nombre d'étages idéaux du tronçon d'épuisement |
| N_0 | $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ | Débit molaire total |
| N_A | $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ | Débit molaire du constituant A |
| N_G | $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ | Débit molaire de gaz incondensable |
| n_J | | Nombre de moles du J -ième constituant |
| P | Pa | Pression |
| P_J | Pa | Pression partielle du J -ième constituant |
| P_J^0 | Pa | Pression de vapeur saturante du J -ième constituant |
| Q | $\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$ | Quantité de chaleur par unité de temps |
| Q_B | $\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$ | Quantité de chaleur apportée au bouilleur par unité de temps |
| Q_C | $\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$ | Quantité de chaleur enlevée au condenseur par unité de temps |
| q | | Fraction liquide du mélange d'alimentation I (§ 8.4) |
| \mathcal{R}_D | | Taux de reflux en tête de colonne |
| \mathcal{R}_B | | Taux de reflux en pied de colonne (<i>taux de rebouillage</i>) |
| R | $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ | Constante molaire des gaz parfaits |
| R_i | $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ | Débit molaire du liquide qui ruisselle de l'étage idéal i |
| \bar{S}_J^E | $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ | Entropie molaire d'excès du J -ième constituant |
| T | K | Température thermodynamique |
| V | $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ | Débit molaire du mélange à l'état vapeur |
| V_i | $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ | Débit molaire de vapeur qui monte de l'étage théorique i |
| X_K | | Fraction molaire du composant A dans un flux liquide K quelconque |
| X_i | | Fraction molaire de A dans le liquide qui ruisselle du plateau i |
| X_{Ji} | | Fraction molaire du J -ième composant dans le liquide qui ruisselle du plateau i |
| Y_K | | Fraction molaire du composant A dans un flux vapeur K quelconque |
| Y_i | | Fraction molaire de A dans la vapeur qui monte du plateau i |
| Y_{Ji} | | Fraction molaire du J -ième composant dans la vapeur qui monte du plateau i |
| α | | Volatilité relative de A et B |
| α_{mM} | | Volatilité relative des composants m (le plus volatil) et M (le moins volatil) |
| γ_J | | Coefficient d'activité du J -ième constituant |
| Δ | $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ | Débit molaire du flux qui traverse algébriquement une section entre deux étages quelconques du tronçon de rectification |
| Δ' | $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ | Débit molaire du flux qui traverse algébriquement une section entre deux étages quelconques du tronçon d'épuisement |
| η_M | | Efficacité de Murphree (§ 1.1) |
| λ_A, λ_B | $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ | Enthalpies molaires de vaporisation des corps A et B respectivement |
| Σ | | Surface de contrôle |
| Indices relatifs | | |
| à l'azéotrope | az | à la phase liquide |
| au distillat | D | à la clé lourde |
| au raffinat | E | à la clé légère |
| à l'étage (ou plateau) i | i | au pincement (§ 10.2.3) |
| au J -ième constituant | J | au reflux liquide |
| | | à la phase vapeur |

1. Représentation des équilibres binaires

Nous ne traiterons dans ce paragraphe que les équilibres liquide-vapeur binaires présentant un **azéotrope** ; on se reportera aux articles de *Thermodynamique chimique* [J 1 025] [J 1 026] [J 1 028] dans ce traité pour l'étude des équilibres binaires simples.

Un système binaire de deux corps A et B peut être décrit par un diagramme tridimensionnel (fraction molaire ou massique, température, pression). Pratiquement, on utilise des coupes isobares de ce diagramme : on porte en ordonnée la température et en abscisse les fractions molaires (ou massiques) de A et B dans les phases liquide et vapeur (respectivement X_A, X_B et Y_A, Y_B avec $X_A + X_B = 1$ et $Y_A + Y_B = 1$). Les courbes obtenues sont respectivement la *courbe d'ébullition* et la *courbe de rosée*.

1.1 Homoazéotropes

On rencontre des systèmes binaires miscibles en toutes proportions à l'état liquide, tels qu'il existe un mélange bouillant à composition constante. Un tel mélange est dit *homoazéotropique*. La composition d'un homoazéotrope varie avec la pression, ce qui le différencie du corps pur. Sur la figure 1 est représenté un système homoazéotropique dit à *point haut* (température d'ébullition du mélange azéotropique supérieure à celles des deux corps purs). Il existe également des homoazéotropes à *point bas*.

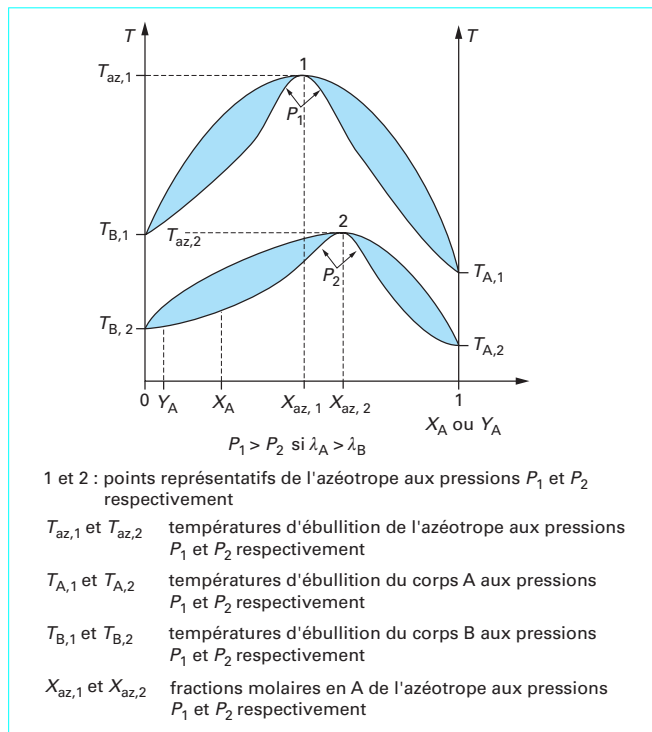


Figure 1 – Homoazéotrope A, B à point haut

1.2 Hétéroazéotropes

On observe un hétéroazéotrope pour tout système de deux liquides partiellement ou totalement non miscibles. Un tel système est représenté sur la figure 2a. Ce diagramme étant isobare, la variance dans le domaine III à deux liquides est égale à 1 : on a équilibre entre deux phases liquides situées sur les deux parties de la courbe d'équilibre liquide-liquide (L_1 et L_2) (pour des températures inférieures à la température d'ébullition T_{az} de l'azéotrope).

Dans le domaine IV (ou V), la variance est aussi égale à 1, on a équilibre liquide-vapeur entre une phase liquide appartenant au domaine I (ou II) et une phase vapeur appartenant au domaine VI (pour des températures supérieures à T_{az}).

Si deux liquides et une vapeur coexistent, la variance est nulle. Tous les paramètres sont donc fixés : température T_{az} , compositions des phases liquides X_M et X_N , composition de la vapeur Y_{az} .

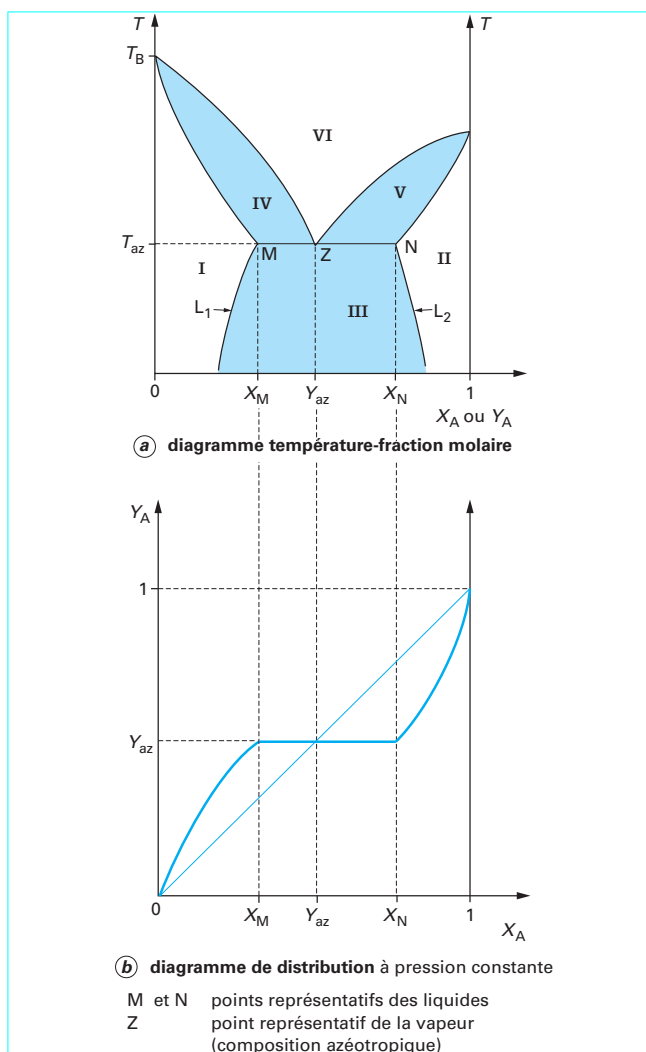


Figure 2 – Correspondance entre le diagramme température-fraction molaire et le diagramme de distribution d'un hétéroazéotrope

En conséquence, l'ébullition d'un liquide dont le point représentatif est situé dans les domaines I ou II se fera *normalement* avec évolution dans le fuseau IV ou V. En revanche, si l'on chauffe un mélange de deux liquides (point représentatif dans le domaine III), la première bulle de vapeur de composition Y_{az} apparaît à la température T_{az} . La température reste fixée à T_{az} tant que l'ébullition se poursuit et jusqu'à ce que l'un des deux liquides ait complètement disparu. La variance redevient égale à 1 et l'ébullition de la deuxième phase liquide se poursuit dans le fuseau IV ou V, selon que la composition du mélange initial est différente de celle de l'azéotrope.

Sur la figure **2b** est représenté le diagramme de distribution associé au diagramme température-fraction molaire (ou massique) d'un hétéroazéotrope. On peut remarquer le palier horizontal correspondant à la discontinuité de composition des phases liquides et le changement de concavité de la courbe, correspondant à l'inversion des volatilités relatives. Cette dernière caractéristique est la seule qui subsiste dans le cas d'un homoazéotrope.

2. Prédiction des équilibres liquide-vapeur

2.1 Gaz parfaits et solutions idéales

Les lois de Dalton et de Raoult sont valides quelle que soit la composition du mélange. La connaissance des équilibres liquide-vapeur des corps purs (loi d'Antoine par exemple) est suffisante pour prévoir les équilibres (binaires ou multicomposants) : si X_J désigne la fraction molaire (ou massique) du J -ième constituant en phase aqueuse et Y_J la fraction molaire (ou massique) du J -ième constituant en phase vapeur, la **volatilité relative** α est définie par la relation :

$$\alpha = \frac{Y_1/Y_2}{X_1/X_2} \quad (1)$$

Quand le mélange est idéal, il vient :

$$\alpha = P_1^0/P_2^0 \quad (2)$$

où P_J^0 désigne la pression de vapeur saturante du J -ième constituant : α est fonction de T seulement.

2.2 Gaz parfaits et solutions non idéales

Dans ce cas, la volatilité relative dépend de la température et de la composition :

$$\alpha = \frac{P_1^0 \gamma_1}{P_2^0 \gamma_2} \quad (3)$$

où γ_J est le coefficient d'activité du J -ième constituant en phase liquide.

La détermination des équilibres liquide-vapeur binaires et, a fortiori, multicomposants n'est pas possible au moyen des seules données relatives aux corps purs.

Pour répondre aux besoins de données relatives aux équilibres, deux solutions sont possibles : la multiplication d'expériences délicates et coûteuses ou bien des méthodes d'extrapolation fiables.

Fondées sur la thermodynamique, diverses méthodes d'extrapolation sont connues.

■ Extrapolation en température

En utilisant des notations classiques relatives au J -ième constituant :

- \bar{G}_J^E enthalpie libre molaire d'excès (par rapport à l'idéalité) ;
- γ_J coefficient d'activité ;
- \bar{H}_J^E enthalpie molaire d'excès (chaleur de mélange) ;
- \bar{S}_J^E entropie molaire d'excès,

on a :

$$\bar{G}_J^E = RT \ln \gamma_J \text{ (avec } R \text{ constante molaire des gaz).}$$

Comme $\bar{G}_J^E = \bar{H}_J^E - T\bar{S}_J^E$ et que $\bar{S}_J^E = -\left(\frac{\partial \bar{G}_J^E}{\partial T}\right)_{P, X_J}$, il vient :

$$RT \ln \gamma_J = \bar{H}_J^E + T \left[\frac{\partial}{\partial T} (RT \ln \gamma_J) \right]_{P, X_J}$$

En général $\bar{H}_J^E \neq 0$, en prenant la moyenne \bar{H}_J^E entre T_1 et T_2 , il vient :

$$(\ln \gamma_J)_{T_2} = (\ln \gamma_J)_{T_1} + \frac{\bar{H}_J^E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (4)$$

Si la solution est *régulière* au sens de Hildebrand, on a :

$$\bar{S}_J^E = 0 \text{ quel que soit } J$$

Il vient :

$$\frac{\partial}{\partial T} (RT \ln \gamma_J)_{P, X_J} = 0 \text{ donc } \ln \gamma_J = \bar{H}_J^E / RT$$

On en tire :

$$(\ln \gamma_J)_{T_2} = \frac{T_1}{T_2} (\ln \gamma_J)_{T_1} \quad (5)$$

Cette relation est valable notamment pour les substances organiques *apolaires*.

■ Extrapolation en composition

Celle-ci est plus délicate que la précédente : on trouvera dans l'article *Équilibres thermodynamiques* [J 1 028] du présent traité une discussion relative à ces méthodes.

Rappelons ci-après les performances et les limites de ces méthodes d'extrapolation.

● **Méthodes d'extrapolation anciennes** : les polynômes de Margules, les fractions rationnelles de Van Laar et de Wilson sont des modèles à *deux paramètres ajustables*. Ces modèles donnent des résultats limités : seul celui de Van Laar permet de prévoir les homoazéotropes et aucune donnée provenant d'un système binaire ne peut être utilisée automatiquement pour un mélange multicomposant.

● **Méthodes d'extrapolation modernes** : elles sont fondées sur les progrès de la physico-chimie et surtout sur le développement des moyens de calcul automatiques. Deux méthodes méritent d'être signalées : NRTL (*non random two liquids*) due à Prausnitz et Renon et UNIQUAC (*universal quasi chemical*) due à Prausnitz et Abram. Elles rendent compte toutes deux de phénomènes très éloignés de l'idéalité (hétéroazéotrope) et permettent d'utiliser les résultats obtenus avec des mélanges binaires pour la prédiction des équilibres multicomposants.

● **Méthode de prévision** : le modèle UNIFAC (*UNIQUAC function group activity*) est dû à Prausnitz, Fredenslund et Jones. Grâce à ce modèle, on peut prévoir un équilibre binaire sans disposer de résultats expérimentaux relatifs à ce système binaire. Inversement, les points expérimentaux établis avec un mélange particulier sont utili-

sables pour la prévision de mélanges différents dont les molécules comportent les mêmes groupements fonctionnels.

2.3 Phases liquide et vapeur non idéales

Il faut alors utiliser une équation d'état plus complexe que la loi des gaz parfaits. On introduit des facteurs K_J tels que $Y_J = K_J X_J$, avec K_J quotient de la fugacité du composant J pur, sous une pression égale à sa pression de vapeur saturante, par la fugacité du composant J sous une pression égale à la pression totale du système ; on emploie ces facteurs dans le cas des hydrocarbures légers.

3. Hypothèses particulières à la distillation

Nous considérons que les opérations de distillation sont adiabatiques, sauf aux extrémités de la colonne. Outre le fait qu'elle est conforme à la réalité, cette hypothèse permet d'utiliser des relations barycentriques simples sur le diagramme enthalpique.

Les calculs sont effectués en considérant que l'appareil fonctionne à **pression constante**. De façon évidente, les pressions varient dans un appareil à cause des pertes de charge liées aux écoulements ; ces pertes de charge ne sont significatives que pour des opérations conduites à des pressions largement inférieures à la pression atmosphérique.

Nota : sauf indications contraires, tous les calculs sont faits en utilisant des **fractions molaires**. Les raisonnements avec les fractions massiques sont soit les mêmes, soit moins généraux.

Pour plus de détails, le lecteur est invité à consulter les ouvrages généraux de référence sur la distillation [1] [2] [3] [4] [5].

4. Distillation simple

Un apport de chaleur permet au cours de cette opération de fractionner un mélange binaire liquide en un liquide et une vapeur.

L'équilibre est supposé atteint entre les deux phases obtenues. En particulier, pression et température y sont identiques. La figure 3 illustre une opération continue de ce type : X_I , X_L , Y_V sont les fractions molaires en A des mélanges d'alimentation, liquide et vapeur respectivement, et I , L et V sont les débits molaires de ces mêmes mélanges. Par convention, A est le constituant le plus volatil.

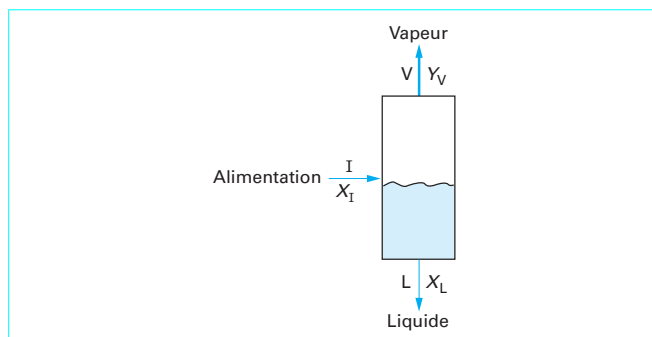


Figure 3 – Schéma d'une distillation simple

Les bilans matière suivants sont écrits *pour une unité de temps*, le régime étant supposé *stationnaire*.

Le **bilan matière** total s'écrit :

$$I = L + V$$

Quant au bilan matière relatif au corps A, il est de la forme :

$$IX_I = LX_L + VY_V$$

Il vient :

$$Y_V = X_I + \frac{L}{V} (X_I - X_L) \tag{6}$$

Cette équation est celle d'une droite de pente $-L/V$ passant par le point de coordonnées X_I , X_I (figure 4c) ; son intersection avec la courbe d'équilibre donne les valeurs de X_L et Y_V à condition de connaître la pression d'équilibre P et le rapport des débits L/V . La température correspondant à cet équilibre est lue sur le diagramme température-fraction molaire (figure 4a). Inversement, si température et pression sont connues, on peut calculer L et V .

■ **Limites de performances** (figure 4c) : le rapport L/V peut varier entre zéro et l'infini.

- Si $L/V = 0$: tout le mélange d'alimentation I se trouve, après distillation, sous forme de vapeur. Cette vapeur a pour fraction molaire X_I et est en équilibre avec un liquide de fraction molaire X_{\min} en quantité infiniment faible.

- Si L/V est infini : tout le mélange I est sous forme liquide après distillation. La vapeur en équilibre avec ce liquide de fraction molaire X_I a pour fraction molaire Y_{\max} , mais est en quantité infiniment petite.

En conclusion : cette opération permet d'obtenir un liquide de fraction molaire comprise entre X_{\min} et X_I et une vapeur de fraction molaire comprise entre X_I et Y_{\max} . Elle est donc limitée par la composition même de l'alimentation.

Par ailleurs, la séparation à partir d'un mélange homogène I ne peut avoir lieu que grâce à un **apport de chaleur**.

■ **Utilisation du diagramme enthalpique** (figure 4b) : il permet de lire les enthalpies molaires de L et V (h_L et h_V). Connaissant celle de I , on peut ainsi calculer la quantité de chaleur Q à apporter (par unité de temps) pour que cette opération soit possible :

$$IH_I + Q = Lh_L + Vh_V \tag{7}$$

Combinée avec le diagramme enthalpique et les bilans matière, cette relation permet de choisir la fraction vaporisée V/I en réglant Q/I .

La droite LV qui relie les points représentatifs de deux phases en équilibre est appelée **droite de conjugaison**.

Cet apport de chaleur peut se faire :

- soit dans le séparateur lui-même (figure 5a) ;
- soit dans un échangeur de chaleur extérieur (figure 5b), il s'agit alors d'une distillation *flash*.

Si I est un mélange sous forme vapeur, on pourra réaliser une séparation en lui enlevant de la chaleur ; le raisonnement est alors à l'évidence inversé.

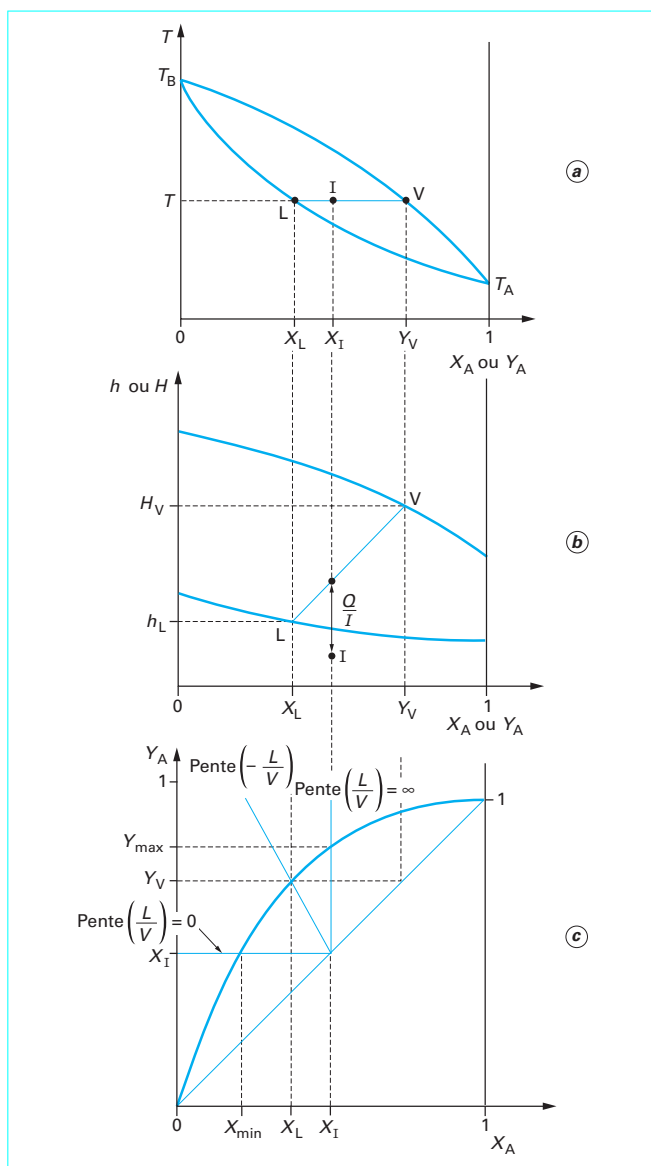


Figure 4 – Distillation simple : représentation sur les trois diagrammes à pression constante

5. Rectification de mélanges binaires quelconques

5.1 Principe

Les opérations de distillation sont réalisées dans des colonnes verticales munies de plateaux à travers lesquelles les phases circulent à contre-courant, par gravité (figure 6). L'alimentation I est introduite en un point de la colonne (voir § 5.4.1) dont la position a un rôle déterminant sur le fonctionnement de l'opération. La colonne comporte donc deux tronçons :

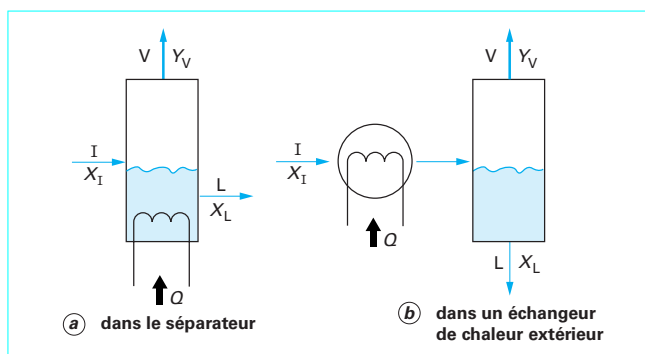


Figure 5 – Apports de chaleur Q dans la distillation simple

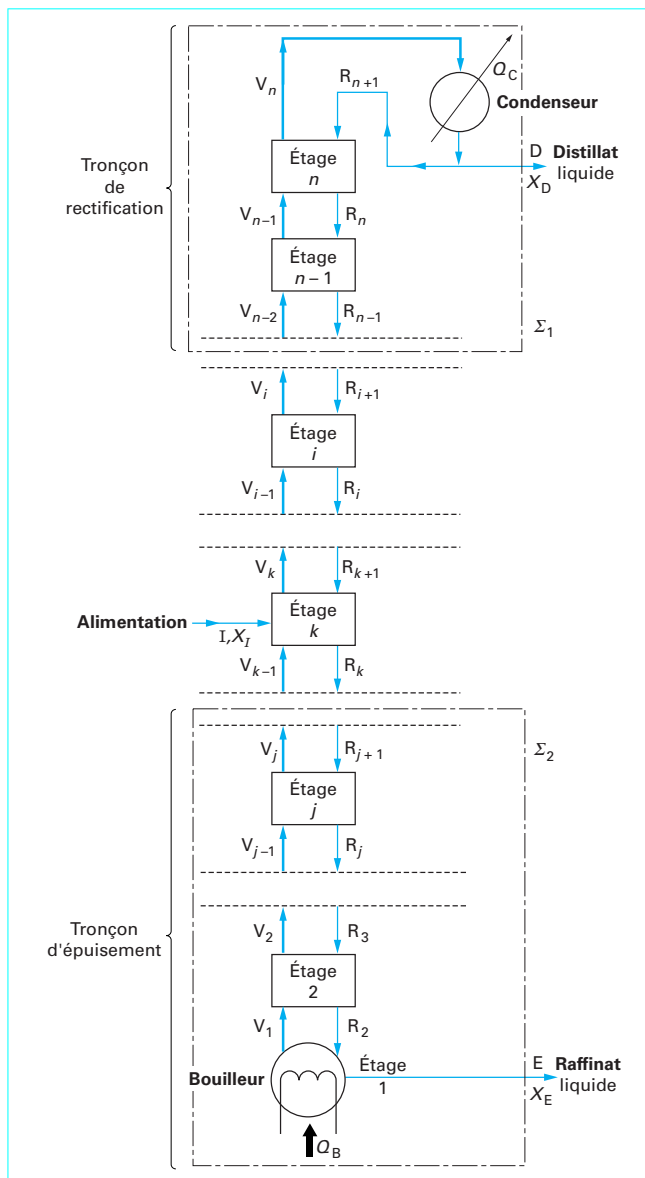


Figure 6 – Schéma de rectification d'un mélange binaire

- un **tronçon de rectification** (ou tronçon supérieur) avec reflux d’une partie du condensat de tête au condenseur total (§ 6.1.1) : la vapeur V_n issue du dernier plateau est condensée et une partie du condensat, R_{n+1} , est envoyée dans la colonne ;
- un **tronçon d’épuisement** (ou tronçon inférieur) avec reflux d’une partie du liquide E sous forme d’une vapeur V au bouilleur.

Dans le cas considéré (condenseur total), le condenseur et le bouilleur délivrent des liquides *saturés* (en équilibre avec leur vapeur), respectivement D et E. Nous conviendrons d’appeler *distillat* (D) le produit recueilli au condenseur (en tête) et *raffinat* (E) le produit recueilli au bouilleur (en pied).

La colonne fonctionne en régime stationnaire pour un débit d’alimentation I connu, à la fraction molaire X_1 et sous un état physique donné. Le système possède alors trois degrés de liberté. On peut donc choisir arbitrairement de fixer trois paramètres parmi les suivants :

- n nombre de plateaux ;
- D débit du distillat ;
- X_D fraction molaire en A du distillat ;
- E débit du raffinat ;
- X_E fraction molaire en A du raffinat ;
- Q_C quantité de chaleur à évacuer au condenseur, par unité de temps ;
- Q_B quantité de chaleur à fournir au bouilleur, par unité de temps ;
- \mathcal{R}_D taux de reflux en tête de colonne : $\mathcal{R}_D = R_{n+1}/D$;
- \mathcal{R}_B taux de reflux en pied de colonne : $\mathcal{R}_B = V_1/E$;
- k étage d’alimentation.

Dans le cas présent, on fixera X_D , X_E et \mathcal{R}_D et l’on déterminera, après calcul de la colonne, n, Q_C , Q_B , \mathcal{R}_B et k.

5.2 Bilans

Ainsi qu’il a été fait dans le cas de la distillation simple, il est possible d’écrire trois types de bilans (par unité de temps puisque nous considérons le cas du régime stationnaire) : le bilan matière total, le bilan matière relatif au constituant A et le bilan enthalpique.

On notera X et h les fractions molaires et les enthalpies molaires des liquides et Y et H les mêmes variables pour les vapeurs.

■ **Bilan global** (sur toute la colonne) :

$$\begin{aligned} \text{total :} & I = D + E \\ \text{sur A :} & IX_1 = DX_D + EX_E \\ \text{enthalpique :} & Ih_1 + Q_B = Dh_D + Eh_E + Q_C \end{aligned} \tag{8}$$

■ **Bilans du tronçon de rectification** (à travers la surface de contrôle Σ_1) :

$$\begin{aligned} \text{total :} & V_{i-1} - R_i = D \\ \text{sur A :} & V_{i-1}Y_{i-1} - R_iX_i = DX_D \\ \text{enthalpique :} & V_{i-1}H_{i-1} - R_ih_i = Dh_D + Q_C \end{aligned}$$

Ces bilans sont valables pour tout plateau i situé entre les plateaux k (alimentation) et n (tête de colonne). Il est alors possible de considérer un mélange fictif de débit molaire Δ représentant le flux de matière algébrique circulant de bas en haut dans le tronçon de rectification et tel que :

$$\begin{aligned} V_{i-1} - R_i &= D = \Delta \\ V_{i-1}Y_{i-1} - R_iX_i &= DX_D = \Delta X_\Delta \\ V_{i-1}H_{i-1} - R_ih_i &= Dh_D + Q_C = \Delta h_\Delta \end{aligned} \tag{9}$$

Le point Δ est donc le barycentre des points représentatifs des mélanges V_{i-1} et de R_i affectés de coefficients égaux aux débits V_{i-1} et $-R_i$ sur le diagramme enthalpique. Il est appelé **point opératoire du tronçon de rectification** (ou pôle).

■ **Bilans du tronçon d’épuisement**

En considérant la surface Σ_2 , on obtient de même :

$$\begin{aligned} R_{j+1} - V_j &= E = \Delta' \\ R_{j+1}X_{j+1} - V_jY_j &= EX_E = \Delta' X_{\Delta'} \\ R_{j+1}h_{j+1} - V_jH_j &= Eh_E - Q_B = \Delta' h_{\Delta'} \end{aligned} \tag{10}$$

Δ' barycentre des points R_{j+1} et V_j affectés de coefficients égaux aux débits R_{j+1} et $-V_j$, sur le diagramme enthalpique, est appelé **point opératoire du tronçon d’épuisement** (ou pôle).

5.3 Construction de Ponchon-Savarit

L’état physique et la composition de l’alimentation étant connus, il est possible de placer le point I sur le diagramme enthalpique. La figure 7 illustre le cas où I est un liquide saturé. D’après les caractéristiques du condenseur et du bouilleur, D et E sont des liquides saturés : on peut les placer sur le diagramme puisque X_D et X_E sont données. Les deux points R_{n+1} et D sont confondus et V_n , vapeur saturée, a la même composition que R_{n+1} et D. Un bilan enthalpique autour du condenseur conduit à la relation :

$$h_\Delta = (\mathcal{R}_D + 1)H_n - \mathcal{R}_D h_D$$

et permet de placer le point Δ à la verticale de D.

En combinant les relations opératoires et les bilans globaux, on obtient :

$$\begin{aligned} I &= \Delta + \Delta' \\ IX_1 &= \Delta X_\Delta + \Delta' X_{\Delta'} \\ Ih_1 &= \Delta h_\Delta + \Delta' h_{\Delta'} \end{aligned} \tag{11}$$

Il est donc, sur le diagramme enthalpique, le barycentre des points Δ et Δ' affectés de coefficients égaux à leurs débits respectifs : Δ' se trouve à l’intersection de la droite $I\Delta$ et de la verticale passant par E, car $X_{\Delta'} = X_E$ [voir (10)].

La construction s’amorce en plaçant le point R_n représentatif du liquide en équilibre avec la vapeur V_n : il est donc à l’extrémité de la *droite de conjugaison* passant par V_n et sur la *courbe d’ébullition*. Le point Δ est le barycentre de R_n et V_{n-1} ; V_{n-1} est donc à l’intersection de la droite $R_n\Delta$ et de la *courbe de rosée*. La droite de conjugaison passant par V_{n-1} permet de placer R_{n-1} et ainsi de suite. On utilise le point opératoire Δ tant que l’on se trouve dans le tronçon de rectification. Au-delà de l’alimentation, ayant changé de tronçon, on doit utiliser le point opératoire Δ' .

Le principe de la construction reste le même ; elle est terminée lorsqu’une droite de conjugaison arrive au point E ou le dépasse ; cette dernière droite de conjugaison schématise le bouilleur, étage théorique au même titre que les autres. Le décompte des droites de conjugaison utilisées donne le **nombre de plateaux** (ou **étages**) **théoriques** nécessaires à cette opération.

Nota : les droites de conjugaison sont données avec le diagramme enthalpique. Pour plus de commodités, on donne souvent la **courbe de conjugaison** (figure 7b) ou le diagramme de distribution (figure 4c).

5.4 Applications

5.4.1 Choix de la position de l’alimentation

D’après la construction précédemment décrite, on voit qu’il existe une certaine latitude pour la localisation de l’alimentation. Toutefois, la logique veut que l’on adopte la solution correspondant à un nombre minimal de plateaux théoriques. Cette contrainte entraîne le changement de point opératoire dès qu’une droite de conjugaison coupe la droite $I\Delta\Delta'$.

Dans le cas représenté sur la figure 7, l'opération envisagée nécessite sept plateaux théoriques : quatre plateaux de rectification ④, ⑤, ⑥ et ⑦, un plateau d'alimentation, un plateau d'épuisement ② et le bouilleur ①.

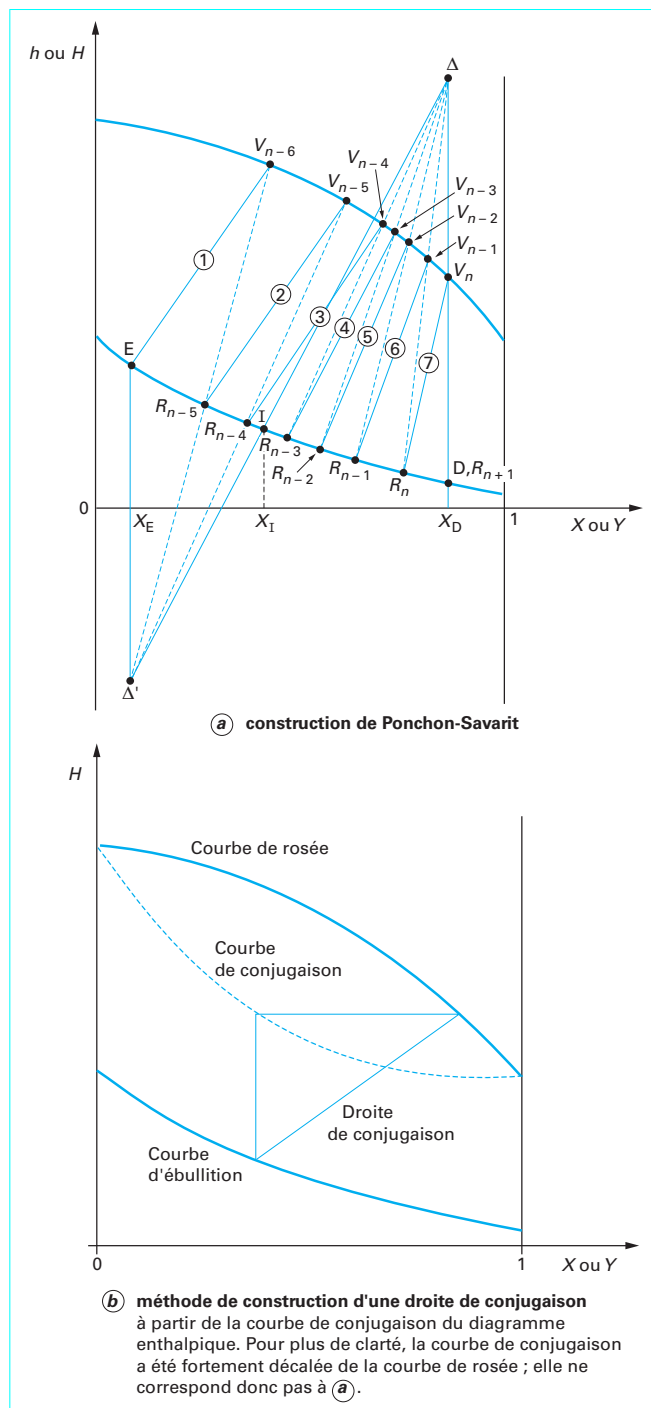


Figure 7 – Rectification d'un mélange binaire : détermination graphique du nombre de plateaux théoriques

5.4.2 Limitations de cette opération

Contrairement au cas de la distillation simple, on peut obtenir A et B aussi purs que l'on veut, dans le distillat D et le raffinat E respectivement.

Cependant, cette opération n'est possible que si le reflux R_{n+1} est suffisant. Si le taux de reflux \mathcal{R}_D diminue, le point Δ se rapproche du point V_n ; en amorçant la construction, on constate que le nombre d'étages théoriques augmente. La **condition de reflux minimal** correspond à un **nombre d'étages infini** ; c'est le cas lorsque l'une des droites de conjugaison utilisées passe par le point Δ . À partir de ce moment, relations opératoires et relations d'équilibre se confondent : la construction est bloquée.

Pour déterminer ce taux de reflux minimal, il suffit de considérer les intersections des droites de conjugaison du tronçon de rectification avec la verticale passant par D, lieu du point Δ . Le point d'intersection le plus éloigné de V_n correspond à la condition de reflux minimal. Le bilan enthalpique au condenseur permet d'en déduire la valeur du **taux de reflux minimal**. Ces considérations sont valables dans le cas de mélanges binaires *classiques*. Le cas des azéotropes est traité aux paragraphes 9.2 et 9.3.

5.4.3 Reflux optimal

Si le taux de reflux \mathcal{R}_D augmente, le point Δ s'éloigne du point V_n et le point Δ' de E. Le nombre d'étages théoriques diminue, alors que les quantités de chaleur Q_B et Q_C et les débits des phases dans les deux tronçons augmentent. Cela entraîne une augmentation des tailles du bouilleur, du condenseur et de la section de la colonne. Inversement, la section de l'appareillage diminue si le nombre d'étages théoriques augmente. Il existe donc un **taux de reflux optimal** tenant compte de ces contraintes au point de vue économique.

6. Calcul des extrémités de colonne

6.1 Condenseur

6.1.1 Condenseur total

Nous nous sommes placés dans ce cas au paragraphe 5.3 et nous avons admis que le liquide sortait du condenseur précisément à sa température d'ébullition.

Si le liquide, au contraire, sort à une température inférieure à sa température d'ébullition, il provoque un reflux interne supplémentaire au dernier étage du tronçon de rectification. La construction sur le diagramme enthalpique doit être légèrement modifiée : le point représentatif du liquide D se trouve au-dessous de la courbe d'ébullition.

Il est clair que la condensation totale, simple changement d'état, ne provoque aucune modification de composition.

6.1.2 Condenseur partiel

Il est utilisé dans certains cas (liquides corrosifs ou dangereux, par exemple) où l'on est amené à vouloir régler le reflux autrement que par une vanne : seule une partie de la vapeur V_n est condensée, la quantité en étant fixée commodément par le débit du réfrigérant.

Il y a alors **enrichissement de la vapeur** en constituant volatil A (et corrélativement appauvrissement du liquide), ce type de condenseur est assimilable à un **étage théorique supplémentaire** (figure 8).

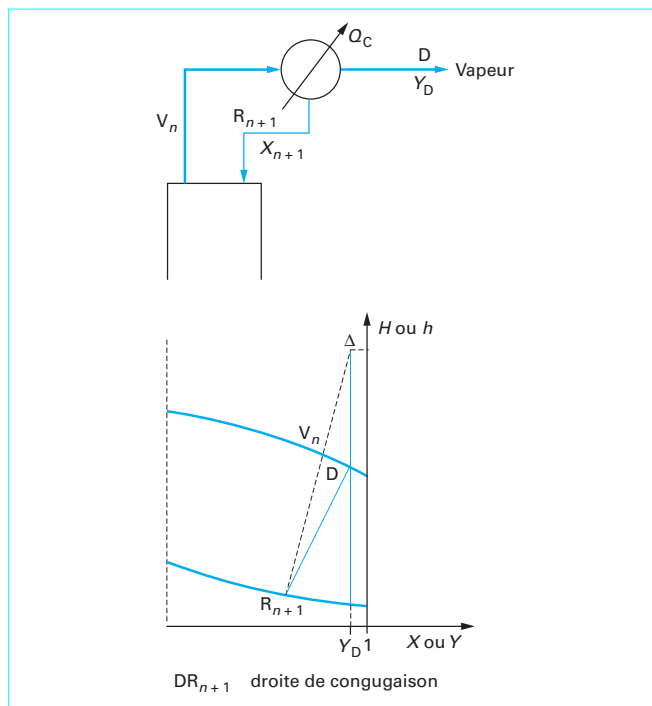


Figure 8 – Condenseur partiel : schéma et construction de Ponchon-Savarit

La vapeur issue du condenseur partiel est ensuite condensée dans un refroidisseur ou bien rectifiée ultérieurement si c’est un mélange.

6.1.3 Rectifications sous pression réduite

Il est fréquent qu’un mélange binaire contienne une petite quantité de gaz *incondensable*, dissous ou entraîné. Quand la rectification est effectuée à une pression de l’ordre de la pression atmosphérique ou supérieure, cela n’a pas d’importance. Il n’en va pas de même *sous pression réduite* (moins du dixième de la pression atmosphérique).

Considérons un condenseur total, supposé *idéal* (équilibre thermodynamique atteint), fonctionnant à la température T et à la pression P_0 . Soit N_G le débit molaire de gaz incondensables et $P_A^0(T)$ la pression de vapeur saturante du corps condensé A.

Dans le flux de gaz condensable qui sort du condenseur, on a :

$$\frac{Y_G}{P_G} = \frac{Y_A}{P_A^0} = \frac{1}{P_0}$$

Le débit molaire total est $N_0 = N_G + N_A$.

On a donc $N_A = N_0 Y_A$ et $N_G = N_0 Y_G$.

Il vient donc :

$$N_A = N_G \frac{P_A^0}{P_G} \text{ soit } N_A = N_G \frac{P_A^0}{P_0 - P_A^0} \quad (12)$$

Pour que la condensation soit possible, il faut :

$$P_A^0 < P_0 \text{ soit } T < T_{A,0} \text{ (température d'ébullition de A à } P_0)$$

au lieu de $P_A^0 = P_0$ et $T = T_{A,0}$ à P_0 en l’absence de gaz incondensables.

Il faut limiter N_A (qui est une perte) : si $P_A^0 = 0,99 P_0$, il vient $N_A = 99 N_G$ alors que si $P_A^0 = 0,5 P_0$ on a $N_A = N_G$.

On voit qu’il est utile de refroidir les gaz qui vont au dispositif permettant d’assurer une pression réduite, à une température bien inférieure à celle du liquide. Cela est possible avec un condenseur dans lequel le réfrigérant circule à contre-courant de la vapeur à condenser.

6.2 Bouilleur

C’est un échangeur de chaleur qui assure la vaporisation partielle du liquide ruisselant du premier étage du tronçon d’épuisement : le liquide est appauvri en constituant volatil et la vapeur enrichie. Le **bouilleur est donc assimilable à un étage théorique**.

7. Entraînement à la vapeur

Si le produit le moins volatil est disponible sous forme de vapeur, on peut remplacer le bouilleur par un débit V_0 de cette vapeur injecté au bas de la colonne. Dans la majorité des cas, il s’agit de distillations où **l’eau** est le corps le moins volatil.

Les bilans du tronçon d’épuisement sont modifiés (figure 9a) :

$$\begin{aligned} R_{j+1} - V_j &= E - V_0 = \Delta' \\ R_{j+1} X_{j+1} - V_j Y_j &= E X_E = \Delta' X_{\Delta'} \\ R_{j+1} h_{j+1} - V_j H_j &= E h_E - V_0 H_{V_0} = \Delta' h_{\Delta'} \end{aligned} \quad (13)$$

Si le débit V_0 est connu, on peut calculer $X_{\Delta'}$ et placer ainsi le point Δ' sur la droite $\Delta\Delta$ (figure 9b).

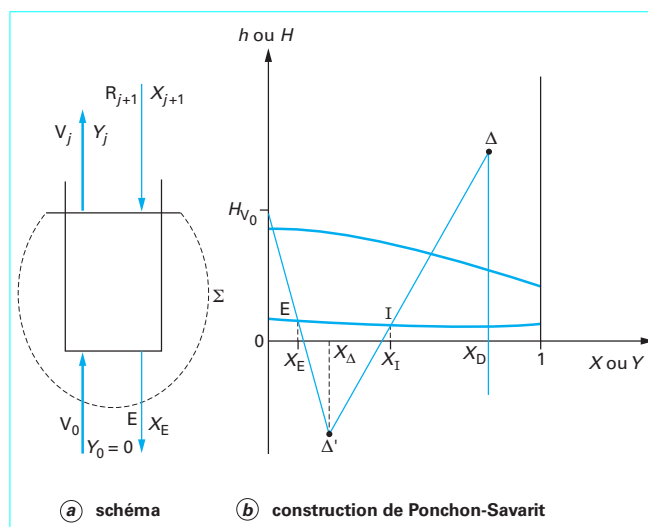


Figure 9 – Entraînement à la vapeur

8. Rectification à flux molaires constants

8.1 Loi de Trouton

Sur un étage quelconque, trois types d'échange de chaleur se produisent :

- échange de *chaleur sensible*, dû aux variations de température entre deux étages ;
- échange de *chaleur latente*, dû à la vaporisation d'une certaine quantité de corps A et à la condensation d'une certaine quantité de corps B ;
- échange de *chaleur de mélange* : mélange de A vaporisé avec la phase vapeur et mélange de B condensé avec la phase liquide.

Dans la majorité des cas, les chaleurs sensibles et de mélange sont négligeables devant les chaleurs latentes. Le bilan thermique de l'étage (supposé adiabatique) montre alors que la quantité de chaleur fournie par la condensation de B est égale à celle dépensée pour la vaporisation de A.

Si les enthalpies de vaporisation molaires λ_A et λ_B de A et B sont égales, le nombre de moles de A vaporisées est égal au nombre de moles de B condensées. Cela est réalisé en particulier pour les mélanges qui obéissent à la loi de Trouton :

$$\frac{\lambda_A}{T_A} = \frac{\lambda_B}{T_B} = C^{te}$$

avec T_A et T_B températures d'ébullition de A et B à la pression considérée.

Les débits de vapeur V_i et de liquide R_i restent donc constants à l'intérieur d'un même tronçon. Les relations opératoires $Y_i = f(X_{i+1})$ sont des **droites** sur le diagramme de distribution. L'intérêt de ce cas particulier apparaît alors de façon évidente.

8.2 Relations opératoires

Nous traiterons le cas d'une **alimentation sous forme d'un liquide saturé**. Si elle est introduite sur le plateau adéquat k (figure 10), sa température est comprise entre T_{k+1} et T_k (peu différentes l'une de l'autre) : il n'y aura donc aucun échange de chaleur sensible notable dû à l'introduction de I sur le plateau. On pourra donc, comme dans le cas d'un plateau quelconque, appliquer l'hypothèse des flux molaires constants. Puisque I est un liquide saturé :

$$\begin{cases} V_k = V_{k-1} \\ R_k = R_{k+1} + I \end{cases}$$

Les bilans pour les deux tronçons peuvent alors s'écrire de la façon suivante en considérant la figure 6.

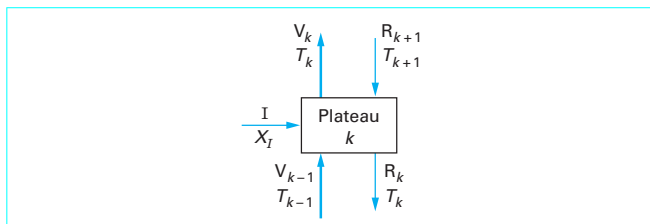


Figure 10 – Schéma d'un plateau d'alimentation

■ **Rectification** : on a pour tout étage i :

$$\begin{aligned} V_i &= V_n = (1 + \mathcal{R}_D)D = V \\ R_i &= R_{n+1} = \mathcal{R}_D D = R \end{aligned}$$

Le bilan matière sur A à travers la surface Σ_1 s'écrit :

$$Y_i = \frac{\mathcal{R}_D}{1 + \mathcal{R}_D} X_{i+1} + \frac{X_D}{1 + \mathcal{R}_D} \tag{14}$$

■ **Épaulement** : on a pour tout étage j :

$$\begin{aligned} V_j &= V_{k-1} = V_k = V = V' \\ R_j &= R_k = R' = R + I \end{aligned}$$

Le bilan matière sur A devient :

$$Y_i = \frac{I + \mathcal{R}_D D}{(1 + \mathcal{R}_D)D} X_{j+1} - \frac{EX_E}{(1 + \mathcal{R}_D)D} \tag{15}$$

8.3 Représentation graphique : construction de MacCabe et Thiele

L'équation représentative de la relation opératoire du tronçon de rectification est celle d'une droite passant par le point (X_D, X_D) et de pente $\mathcal{R}_D / (1 + \mathcal{R}_D)$.

La droite opératoire du tronçon d'épaulement passe par le point (X_E, X_E) et coupe la droite de rectification en un point d'abscisse X_{I_1} (figure 11).

La vapeur V_n et le liquide R_n sont en équilibre ; le point E_n sur la courbe d'équilibre, d'ordonnée Y_n , a pour abscisse X_n .

R_n et V_{n-1} sont liés par la relation opératoire ; Y_{n-1} est donc l'ordonnée du point O_n de la droite opératoire, d'abscisse X_n et ainsi de suite.

Les critères de localisation de l'alimentation sont les mêmes que dans le cas de la construction de Ponchon-Savarit. Pour un taux de reflux donné, on adopte la solution minimisant le nombre d'étages théoriques. Le nombre de points E_j utilisés est égal au **nombre d'étages théoriques**.

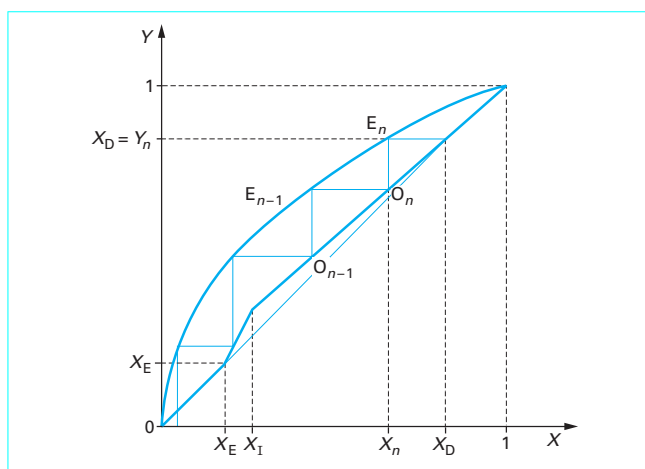


Figure 11 – Rectification à flux molaires constants : construction de MacCabe et Thiele

8.4 Alimentation sous un état physique quelconque : droite d'alimentation

On peut montrer que le point d'intersection des droites opératoires se trouve sur une droite ne dépendant pas du taux du reflux et dont l'équation est la suivante :

$$Y = \frac{q}{q-1} X - \frac{X_I}{q-1} \tag{16}$$

q étant défini par les relations suivantes (voir figure 10) :

$$q = \frac{R_k - R_{k+1}}{I} \text{ et } (1 - q) = \frac{V_k - V_{k-1}}{I}$$

Nota : lorsque q est compris entre 0 et 1, il représente la fraction liquide de l'alimentation. Par extension, il garde ce nom dans les autres cas.

Cette droite passe par le point de coordonnées (X_I, X_I) et sa pente dépend de l'état physique de l'alimentation.

On peut distinguer cinq cas selon la valeur de q (figure 12).

- $q < 0$: I est une vapeur surchauffée. Elle est donc plus chaude que le plateau k ; pour abaisser sa température à celle du plateau, une partie de R_{k+1} est vaporisée. La droite d'alimentation est en position I.
- $q = 0$: I est une vapeur saturée. Le débit molaire de liquide reste constant. La droite d'alimentation est horizontale (position II).
- $0 < q < 1$: I est un mélange liquide-vapeur. La droite d'alimentation est en position III.
- $q = 1$: I est un liquide saturé. Le débit molaire de vapeur reste constant, la droite d'alimentation est verticale (position IV).
- $q > 1$: I est un liquide froid. Pour élever sa température à celle du plateau, il faut condenser une partie de la vapeur V_{k-1} . La droite d'alimentation est en position V.

8.5 Taux de reflux minimal

La condition limite est atteinte lorsque les relations opératoires et celles d'équilibre sont confondues. Il convient alors d'observer le déplacement des deux droites opératoires lorsque le taux de reflux diminue. La première intersection observée d'une des droites avec la courbe d'équilibre, dans sa zone d'emploi, donne la condition de **reflux minimal**.

8.6 Estimation rapide du nombre de plateaux théoriques

La formule de Fenske permet de déterminer le **nombre minimal de plateaux** N_{min} (bouilleur compris), à taux de reflux infini :

$$N_{min} = \frac{\ln \left(\frac{X_D}{1 - X_D} \cdot \frac{1 - X_E}{X_E} \right)}{\ln \bar{\alpha}} \tag{17}$$

avec $\bar{\alpha}$ volatilité relative moyenne de A par rapport à B dans la colonne (§ 2.1).

Des corrélations empiriques permettent, à taux de reflux fixé, de passer de N_{min} au nombre de plateaux théoriques nécessaires, connaissant le taux de reflux minimal. La plus utilisée est la **corrélacion de Gilliland** (§ 10.2.4).

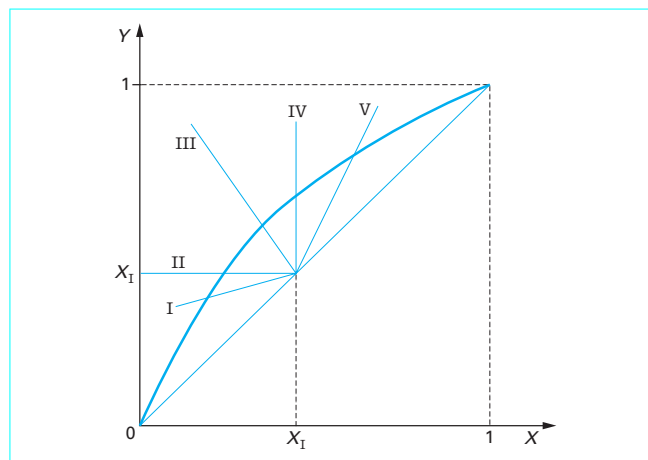


Figure 12 – Rectification à flux molaires constants : positions de la droite d'alimentation

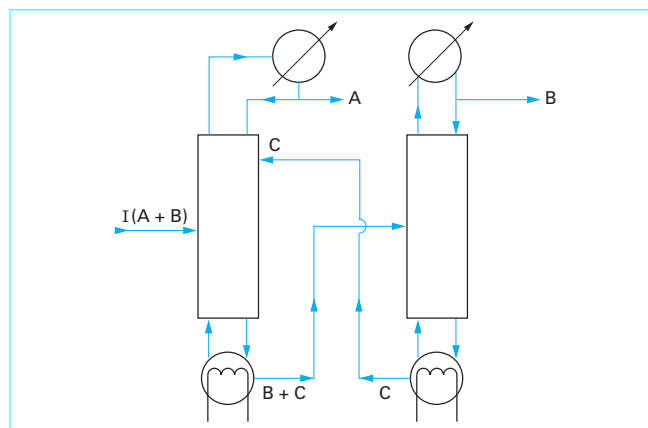


Figure 13 – Rectification extractive

9. Rectifications extractive, azéotropique et réactive

Pour alléger l'exposé, nous raisonnerons dans le cas des **flux molaires constants**. Pour plus de détails, le lecteur est invité à consulter [5].

9.1 Rectification extractive

À un mélange binaire (A, B) difficile à séparer par rectification, on ajoute un troisième composant C appelé **solvant** (ou **agent d'extraction**), qui modifie la volatilité relative de A et B. Ce tiers corps étant très peu volatil, il n'est pas vaporisé de façon appréciable.

L'appareillage se compose de deux colonnes disposées comme indiqué sur la figure 13. Le solvant quasi pur est introduit dans la première colonne, sur un des premiers plateaux en tête de colonne. Comme il est très peu volatil, il reste majoritairement dans les pha-

ses liquides du tronçon de rectification de cette première colonne ; les quelques étages situés au-dessus de son plateau d'alimentation assurent son reflux total vers le bas de la colonne. On obtient l'un des corps A, aussi pur que l'on veut en tête de colonne. Le raffinat de cette colonne contient donc le mélange B, C. La seconde colonne permet de récupérer B en tête et C en pied, et donc de recycler ce dernier. Le calcul de la première colonne se fait de façon classique en considérant que le tiers corps C se retrouve entièrement en pied de cette colonne. On utilise le **diagramme de sélectivité** (A, B) avec les coordonnées réduites suivantes :

$$X_i = \left(\frac{A}{A+B} \right)_{R_i} \text{ et } Y_i = \left(\frac{A}{A+B} \right)_{V_i}$$

en appelant A et B les débits molaires des constituants A et B dans le mélange noté en indice de $\left(\frac{A}{A+B} \right)$ afin de se ramener au cas du paragraphe 8. La courbe d'équilibre utilisée $Y_i = f(X_i)$ est déduite de la volatilité relative de A et B obtenue en présence de C.

Il en est de même pour la seconde colonne en considérant le diagramme de distribution (B, C). On suppose que le peu de corps A présent dans l'alimentation de cette colonne se retrouve en totalité à sa tête.

Le choix du corps C est guidé par cinq impératifs :

- même en faible quantité, il doit modifier suffisamment l'équilibre entre A et B pour assurer une bonne séparation ;
- il doit être très soluble dans les corps A et B à l'état liquide ;
- il doit être très peu volatil ;
- il doit pouvoir être séparé facilement du mélange A, B et ne pas former d'azéotrope avec eux ;
- il faut tenir compte également de considérations de coût, de toxicité, de corrosivité et de stabilité chimique.

Le choix du solvant est donc le point clé de la distillation extractive. Une fois ce choix fait, la variable la plus influente sur le coût de l'opération est le rapport des débits molaires solvant/alimentation (C/I). En l'absence d'azéotrope binaire A-B, il n'existe pas de condition de débit de solvant minimal puisque la séparation A-B est toujours possible en théorie, même si son coût est prohibitif. Par contre, le rapport C/I a une influence importante sur la variation de volatilité relative de A et B, donc sur le nombre de plateaux de la colonne. Si C/I augmente, la volatilité relative de A et B s'éloigne de 1 et le nombre d'étages nécessaires à l'opération diminue. Mais en même temps, le diamètre de la colonne augmente puisque les débits à traiter sont plus importants. On est donc amené à trouver un compromis économique entre ces différents paramètres.

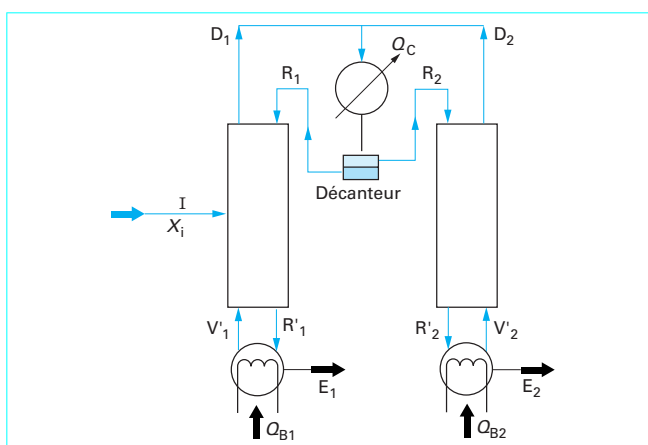


Figure 14 – Rectification hétéroazéotropique

9.2 Rectification hétéroazéotropique

Le schéma classique d'une telle séparation est donné sur la figure 14. Dans le cas étudié, le distillat sera, quelle que soit la colonne, un mélange de composition proche de l'azéotrope ; le raffinat sera B ou A presque pur, selon que la colonne travaille dans un domaine de fractions molaires en-deçà ou au-delà de la composition de l'azéotrope. En tête de chacune des colonnes, les deux distillats D_1 et D_2 sont refroidis dans le condenseur commun, ce qui donne deux phases liquides en équilibre R_1 et R_2 , renvoyées comme reflux dans la colonne correspondante.

Si l'alimentation I est un liquide saturé, les divers débits molaires sont liés par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} V'_1 &= D_1 = \mathcal{R}_{E_1} E_1 \\ R'_1 &= R_1 + I \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} V'_2 &= D_2 = \mathcal{R}_{E_2} E_2 \\ R'_2 &= R_2' \end{aligned} \quad (19)$$

en appelant \mathcal{R}_{E_1} et \mathcal{R}_{E_2} les taux de reflux aux bouilleurs des deux colonnes.

Nota : on souligne que dans ce cas particulier, la seconde colonne ne comporte qu'un tronçon d'épuisement.

Connaissant la température du condenseur, on peut déterminer X_{R_1} et X_{R_2} sur le diagramme température-fractions molaires de l'équilibre liquide-liquide. Si les deux taux de reflux \mathcal{R}_{E_1} et \mathcal{R}_{E_2} sont connus, on peut tracer les droites opératoires (figure 15) et déterminer le nombre d'étages théoriques de chaque colonne.

9.3 Rectification homoazéotropique

Dans ce cas, au-dessous de la température azéotropique, le liquide est homogène. On ne peut plus utiliser comme précédemment les équilibres liquide-liquide. En revanche, il est possible, ainsi qu'on l'a fait pour la distillation extractive, d'ajouter un tiers corps C formant un nouvel azéotrope à point bas avec le corps A par exemple et pouvant être séparé facilement du corps B.

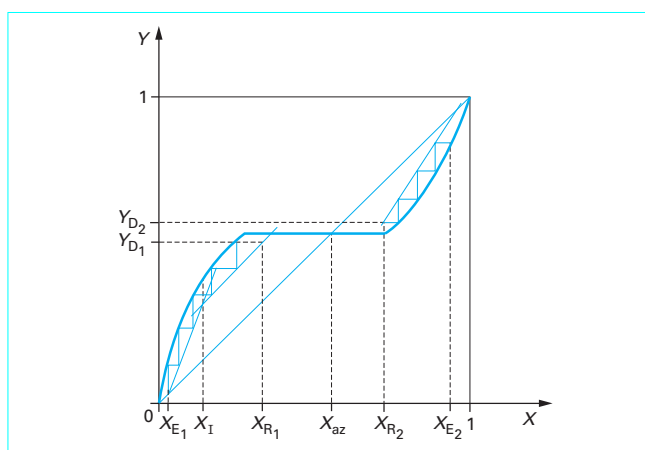


Figure 15 – Rectification hétéroazéotropique : construction de MacCabe et Thiele

Le choix de ce tiers corps est délicat : la séparation de A et C doit être aisée comme lorsque l'azéotrope est un hétéroazéotrope.

Dans certains cas où la pression influence fortement la composition azéotropique, on peut séparer les deux corps grâce à deux colonnes travaillant à des pressions différentes.

9.4 Rectification réactive

Il s'agit d'une opération unitaire dans laquelle une réaction chimique et une séparation par distillation sont réalisées simultanément dans une colonne de rectification. La réaction a lieu le plus souvent en phase liquide.

Elle est indiquée entre autre dans les cas suivants :

- réaction en phase liquide que l'on veut rendre quantitative, par exemple en soutirant l'un des produits facilement vaporisable ;
- alternative à une rectification azéotropique : les effets combinés de vaporisation-condensation d'une part et de la réaction chimique d'autre part permettent dans certains cas de s'affranchir de l'azéotrope ;
- transformation de corps en composés de volatilité relative beaucoup plus élevée.

Si la réaction chimique est rapide, on peut supposer qu'elle est quantitative ou à l'équilibre et considérer alors des équations supplémentaires dans la phase liquide : équations de bilan matière et équation d'équilibre si la réaction est équilibrée. Le calcul de la séparation liquide-vapeur est alors identique à une rectification classique si seuls deux des constituants se partagent entre les deux phases.

10. Opérations liquide-vapeur multicomposants

10.1 Principes généraux des rectifications de mélanges multicomposants

De façon évidente, une colonne de rectification ne peut séparer un mélange de n composants qu'en deux groupes, l'un de k composants, l'autre de $(n - k)$ composants ($0 < k < n$) : il faut donc $(n - 1)$ colonnes pour obtenir une séparation totale. Pour une colonne donnée, il faut préciser la séparation que l'on désire réaliser. Pour cela, il est utile de définir les constituants *clés* du mélange à séparer :

- la clé *légère* est recueillie pour l'essentiel au condenseur ainsi que tous les constituants plus volatils qu'elle ;
- la clé *lourde* est recueillie pour l'essentiel au bouilleur, ainsi que tous les constituants moins volatils qu'elle.

Nota : les deux clés ne sont pas nécessairement *adjacentes* dans l'échelle de volatilité.

Deux types de méthodes sont utilisées pour calculer ces séparations :

- des **méthodes globales** (*short-cuts*) qui, malgré le développement de méthodes plus précises, gardent une importance considérable pour les études d'avant-projets, voire comme première approximation pour les méthodes ci-après ;
- des **méthodes exactes** (dans le cadre des hypothèses du paragraphe 3) qui font appel à des calculs automatiques sur des ordinateurs puissants.

Nous décrirons une méthode globale et nous indiquerons les principes des méthodes exactes : pour plus de détails, le lecteur se reportera aux références bibliographiques [1] [2] [3] [4], ainsi qu'à l'opération unitaire *Distillation* ([J 2 610] et suivants) dans ce traité.

10.2 Méthodes globales (*short-cuts*)

10.2.1 Principe

Ces méthodes approchées ne se prêtent à des calculs manuels que si les mélanges sont idéaux (ou proches de l'idéalité). Dans le cas contraire, les calculs sont itératifs et requièrent l'usage de moyens de calcul automatique.

Nous décrivons ci-après l'**algorithme de Fenske, Gilliland et Underwood**. Il s'applique à une rectification simple (une seule alimentation, pas de soutirage, pas de bouilleur ou de condenseur intermédiaire). Nous l'exposons dans le cas où l'hypothèse des flux molaires constants est vérifiée. Pour une pression de fonctionnement donnée, la composition de l'alimentation étant connue, cet algorithme permet de calculer les taux de reflux, le nombre d'étages nécessaires et les quantités de chaleur à échanger dans le bouilleur et dans le condenseur, pour une séparation donnée des constituants clés.

10.2.2 Détermination du nombre d'étages minimal à reflux infini

La formule de Fenske (17) permet de déterminer le nombre d'étages nécessaires à la séparation requise à reflux total. Il vient :

$$N = \frac{\ln \left(\frac{X_{mD}}{X_{mE}} / \frac{X_{MD}}{X_{ME}} \right)}{\ln \alpha_{mM}} \quad (20)$$

- avec N le nombre minimal d'étages (y compris le bouilleur) à reflux infini,
- m la clé légère,
- M la clé lourde,
- α_{mM} la volatilité relative des constituants clés, supposée constante. Si elle varie, on peut utiliser $\overline{\alpha_{mM}}$ moyenne géométrique des volatilités relatives en haut et en bas de colonne :

$$\overline{\alpha_{mM}} = \sqrt{\alpha_{mM}^{\text{tête}} \alpha_{mM}^{\text{ pied}}}$$

Connaissant N , on peut calculer, toujours grâce à la formule de Fenske, les fractions molaires $X_{\ell, N+1}$ et $X_{\ell, 1}$ des constituants non clés. Si leur influence sur la volatilité relative des constituants clés n'est pas négligeable, le calcul doit être poursuivi par itération jusqu'à convergence (N stable). L'expérience montre que l'emploi de cette équation tend à surestimer N , ce qui donne une marge de sécurité.

Les valeurs de N ainsi obtenues diffèrent peu des valeurs obtenues par un calcul exact si le mélange n'est pas fortement *non idéal*.

10.2.3 Détermination du taux de reflux minimal

Lorsque, sur la construction de McCabe et Thiele, une droite opératoire vient au contact de la courbe d'équilibre, il se produit un **pincement**. Si ce pincement se produit pour l'étage d'alimentation (cas le plus fréquent en distillation binaire), nous l'appelons *pincement de 1^{re} espèce*. Nous nommons *pincements de 2^e espèce* tous les autres cas qui sont fréquents en distillation multicomposant : il y en a en général un dans chaque tronçon.

La détermination du taux de reflux minimal correspond au cas où il se produit un pincement.

Nota : nous invitons le lecteur à se reporter aux références [2] et [3] pour avoir le détail des calculs (dus à **Gilliland et Underwood**) dont les résultats sont énoncés ci-après.

Nous utiliserons les notations des paragraphes précédents :

ℓ indice caractéristique d'un constituant,

- $\ell = m$ clé légère,
- $\ell = M$ clé lourde.

Les fractions molaires Y_ℓ et X_ℓ sont liées par des coefficients d'équilibre K_ℓ tels que $Y_\ell = K_\ell X_\ell$. Il vient :

$$\alpha_{\ell M} = K_\ell / K_M$$

où $\alpha_{\ell M}$ est la volatilité relative du ℓ -ième composant par rapport à la clé lourde M.

L'alimentation est désignée par la lettre I et la fraction liquide par q.

En caractérisant le pincement par l'indice p, il vient :

$$\mathcal{R}_{Dmin} = \frac{X_{mD}/X_{mp} - \alpha_{mMp} X_{mD}/X_{Mp}}{\alpha_{mMp} - 1} \tag{21}$$

■ **Pincement de 1^{re} espèce**

Les points de coordonnées Y_ℓ et X_ℓ vérifient simultanément la relation d'équilibre :

$$Y_{\ell p} = K_{\ell p} X_{\ell p} \tag{22}$$

et l'équation de la droite d'alimentation :

$$Y_{\ell p} = \frac{q}{q-1} X_{\ell p} - \frac{X_{\ell I}}{q-1} \tag{23}$$

En utilisant les relations (22) et (23), on peut calculer X_{mp} et X_{Mp} , qui, reportés dans la relation (21), permettent alors de calculer \mathcal{R}_{Dmin} .

■ **Pincement de 2^e espèce**

Les $X_{\ell p}$ ne sont pas reliés simplement à la composition et à l'état physique de l'alimentation. On peut cependant déterminer le taux de reflux minimal de la façon suivante :

- d'une part, Gilliland a montré que le taux de reflux minimal, calculé comme s'il était de 1^{re} espèce, a une valeur supérieure ou égale au taux de reflux minimal réel ; on obtient ainsi une estimation de \mathcal{R}_{Dmin} avec un coefficient de sécurité (inconnu) ;
- d'autre part, Underwood a surmonté la difficulté en introduisant une hypothèse supplémentaire : les volatilités relatives sont constantes dans la zone comprise entre les pincements ; il a montré que les relations :

- relative au tronçon d'enrichissement :

$$1 + \mathcal{R}_{Dmin} = \sum_{\ell=1}^n \frac{\alpha_{\ell Mp} X_{\ell D}}{\alpha_{\ell Mp} - \Phi} \tag{24}$$

- relative au tronçon d'épuisement :

$$\mathcal{R}_{Emin} = \sum_{\ell=1}^n \frac{\alpha_{\ell Mp} X_{\ell E}}{\alpha_{\ell Mp} - \Psi} \tag{25}$$

où Φ et Ψ sont inconnues,

admettent au moins une racine commune θ que l'on peut calculer de la façon suivante.

On multiplie la relation (24) par D et la relation (25) par E, on effectue leur somme, et, tous calculs faits, on obtient :

$$1 - q = \sum_{\ell=1}^n \frac{\alpha_{\ell Mp} X_{\ell I}}{\alpha_{\ell Mp} - \theta} \tag{26}$$

Quand les clés ont des volatilités *adjacentes*, θ est unique et $\alpha_{\ell M} > \theta > 1$.

Quand les clés sont séparées par n composants de volatilité intermédiaire, θ peut prendre (n + 1) valeurs.

On remplace alors Φ et Ψ par θ dans les équations (24) et (25), ce qui permet de déterminer la ou les valeurs de \mathcal{R}_{Dmin} et de \mathcal{R}_{Emin} .

10.2.4 Fonctionnement avec un taux de reflux fini et un nombre d'étages fini

Le choix du taux de reflux effectif repose en dernier ressort sur des considérations économiques. La valeur optimale du rapport $\mathcal{R}_D/\mathcal{R}_{Dmin}$ est comprise entre 1,05 et 1,5 (les valeurs les plus élevées correspondent aux séparations demandant un nombre d'étages faible). Faute de tout élément de décision, on adopte souvent la valeur **1,3**. Il faut ensuite déterminer le nombre d'étages théoriques nécessaires pour un taux de reflux fini donné, supérieur au taux de reflux minimal. Pour ce faire, on utilise des corrélations empiriques dont la plus connue est la **corrélacion de Gilliland** [3] [4]. Molokanov en a donné l'expression suivante :

$$y = 1 - \exp\left(\frac{1 + 54,4x}{11 + 117,2x} \cdot \frac{x-1}{\sqrt{x}}\right) \tag{27}$$

avec $y = \frac{N - N_{min}}{N + 1}$ et $x = \frac{\mathcal{R}_D - \mathcal{R}_{Dmin}}{\mathcal{R}_D + 1}$

10.2.5 Position de l'étage d'alimentation

Comme la répartition des étages entre les tronçons n'est pas, en général, la même à taux de reflux fini qu'à taux de reflux infini, Kirkbride [1] a établi la corrélation empirique suivante, valable à taux de reflux fini (voisin de 1,3) :

$$\frac{N'}{N''} = \left(\frac{X_{MI}}{X_{mI}} \left[\frac{X_{mE}}{X_{MD}}\right]^2 \frac{E}{D}\right)^{0,206} \tag{28}$$

où N' est le nombre d'étages idéaux du tronçon de rectification et N'' celui du tronçon d'épuisement (N = N' + N''), avec :

X_{mI} et X_{mE} fractions molaires de la clé légère m respectivement dans l'alimentation I et dans le raffinat (de débit molaire E),

X_{MI} et X_{MD} fractions molaires de la clé lourde M respectivement dans l'alimentation I et dans le distillat (de débit molaire D).

10.3 Modèles disponibles dans les simulateurs généralisés

Des modèles s'appuyant sur de telles méthodes sont implantés dans les simulateurs de procédés en régime stationnaire (tableau 1). Dotés d'algorithmes de résolution de plus en plus performants, ils permettent de résoudre une grande variété de problèmes mettant en jeu des colonnes : distillation, rectification, absorption, distillation atmosphérique, entraînement à la vapeur, distillation azeotropique... Des variantes telles que la distillation triphasique ou la distillation réactive sont maintenant résolues aisément avec ces modèles. Le nombre de constituants n'est plus en soi une limite. L'utilisation de pseudo-composants tels que les coupes pétrolières permet de résoudre une large gamme de problèmes. Sur le plan de la complexité de l'installation, soutirages latéraux, reflux circulants ou soutirages avec décanteurs sont faciles à introduire dans ces modèles. Les colonnes multiples imbriquées peuvent aussi être prises en compte.

Tableau 1 – Principaux logiciels de simulation

| Logiciel | Société | |
|-------------|-------------|---|
| PROII | SIMSCI Ltd | http://www.simsci.com |
| Hysim | Hyprotech | http://www.hyprotech.com |
| Aspen Plus | Aspentech | http://www.aspentech.com |
| ProSim Plus | ProSim S.A. | http://www.prosim.net |

Alors qu'il y a encore quelques années, on préférait déterminer dans un premier temps les principaux paramètres d'une colonne (nombre de plateaux théoriques, place du plateau d'alimentation, taux de reflux) en utilisant les méthodes globales, avant d'entreprendre une simulation à l'aide des méthodes « exactes », la facilité de convergence des modèles existant actuellement est telle qu'elle autorise une simulation directe par ces méthodes rigoureuses. L'optimisation de la simulation de la colonne permet d'accéder rapidement aux valeurs les plus performantes des paramètres principaux de la colonne. L'appel aux méthodes globales reste toutefois un recours pour l'utilisateur pour valider les ordres de grandeur proposés par la simulation rigoureuse.

Les possibilités d'études de sensibilité qui sont offertes permettent d'analyser l'influence de chaque variable sur chaque paramètre et donc de déterminer facilement les meilleures valeurs de fonctionnement de la colonne. Elles permettent aussi de s'assurer de la stabilité de la simulation autour d'un point de fonctionnement. Ces études peuvent enfin permettre de faire le meilleur choix de variables pour les algorithmes de contrôle-commande des colonnes.

L'utilisation de ces modèles doit toutefois se faire en prenant quelques précautions, notamment au niveau de la thermodynamique. Si, pour certains logiciels, on peut affecter des modèles thermodynamiques différents selon les sections de colonnes, en cas par exemple d'apparition d'une seconde phase liquide sur certains plateaux, la plus grande vigilance doit être observée dans le choix des méthodes et des paramètres utilisés. Si dans certains cas, les simulations sont peu sensibles à la thermodynamique utilisée (ce dont il est prudent de s'assurer), dans d'autres cas, une faible variation dans le calcul des propriétés est lourde de conséquences sur les résultats [6]. Il est donc recommandé de valider préalablement les méthodes choisies sur des résultats expérimentaux aussi proches que possible des conditions opératoires. Le recours à des expériences de détermination des équilibres thermodynamiques n'est pas à exclure.

Ces modèles sont fondés sur les plateaux théoriques. La possibilité d'introduire des efficacités de Murphree permet de se rapprocher des conditions réelles. Des modules complémentaires de dimensionnement existent parfois. Ces logiciels tendent par ailleurs à offrir de plus en plus des possibilités pour la simulation dynamique des procédés. Lorsque c'est le cas, ils contiennent des modèles de colonnes à distiller en général fondés sur les plateaux théoriques, qui peuvent présenter une première approche intéressante du comportement dynamique de ces appareillages.

11. Pertinence du modèle de l'étage idéal et application

La comparaison des appareils réels et du modèle idéal [7] doit être effectuée pour les deux propriétés suivantes :

- entraînement des phases (nul pour l'étage idéal) ;
- écart à l'équilibre thermodynamique (nul pour l'étage idéal).

L'entraînement des phases, grâce à la grande différence de densité entre le liquide et la vapeur, est en général très faible dans les installations correctement dimensionnées : il faut respecter les limi-

tes de vitesse de la vapeur, faute de quoi cette dernière entraîne des gouttes de liquide. L'écart à l'équilibre, pour un étage de colonne à rectifier, n'est en général pas négligeable. On est donc conduit à définir :

– l'**efficacité globale**, quotient du nombre d'étages théoriques par le nombre d'étages réels qui permettent d'obtenir la même séparation, commode à exprimer, mais sans signification physique ;

– l'**efficacité de Murphree**, quotient de l'*enrichissement effectif* de la phase vapeur dans un étage par l'*enrichissement* qui aurait été obtenu si la phase vapeur était sortie de l'étage *i* en équilibre avec le liquide qui en ruisselle effectivement :

$$\eta_M = \frac{Y_i - Y_{i-1}}{Y_i^* - Y_{i-1}} \text{ avec } Y_i^* = K_i X_i$$

On pourrait de même définir une efficacité de Murphree relative à la phase liquide.

Dans les opérations liquide-vapeur, l'efficacité de Murphree dépend beaucoup des écoulements et prend des valeurs qui peuvent être soit nettement inférieures à l'unité (de l'ordre de 0,5), soit même supérieures à l'unité (cas des opérations compartimentées non idéales) (voir [J 1 074]).

Dans le cas d'un mélange binaire, quand η_M est connue, on peut remplacer la courbe d'équilibre $Y_i^* = K_i(X_i)X_i$ par une courbe de **pseudo-équilibre**, déduite de la courbe opératoire et de la courbe d'équilibre par la relation :

$$Y_i = Y_{i-1} + \eta_M (Y_i^* - Y_{i-1})$$

On peut alors déterminer le nombre d'étages réels graphiquement en utilisant la construction de McCabe et Thiele avec cette courbe (figure 16). Il faut remarquer que les appareils d'extrémité, bouilleur ou condenseur partiel, grâce à l'échange de chaleur avec l'extérieur, ont une efficacité le plus souvent très voisine de l'unité : il est habituel de considérer qu'un bouilleur ou un condenseur partiel sont équivalents à un étage théorique.

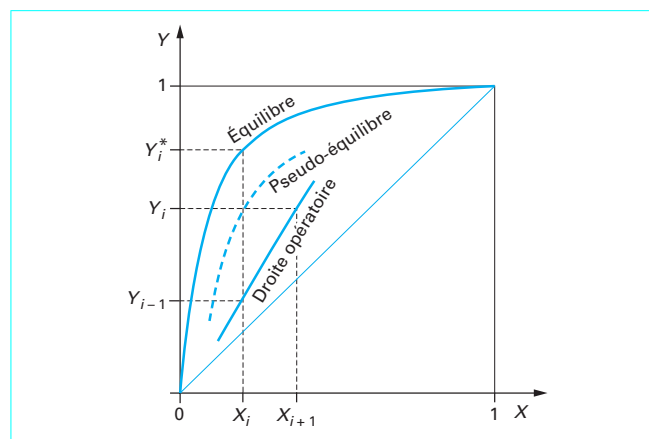


Figure 16 – Efficacité de Murphree : construction de McCabe et Thiele

Références bibliographiques

- | | | |
|--|--|---|
| <p>[1] MacCABE (W.L.) et SMITH (J.C.). – <i>Unit operations of chemical engineering</i>. 1993 (5^e ed.) MacGraw-Hill.</p> <p>[2] PERRY (J.H.). – <i>Chemical Engineer's Handbook</i>. 1998 (7^e ed) MacGraw-Hill.</p> <p>[3] HENLEY (E.J.) et SEADER (J.D.). – <i>Equilibrium stage separation operations in chemical engineering</i>. 1981 John Wiley and Sons.</p> | <p>[4] HOLLAND (C.D.). – <i>Fundamentals of multi-component distillation</i>. 1996 MacGraw-Hill.</p> <p>[5] STICHLMAIR (J.) et FAIR (J.). – <i>Distillation principles and practice</i>. 1998.</p> <p>[6] KALITVENTZEFF (B.), HEYDEN (G.) et KAMP (J.M.). – <i>Sensibilité des résultats de simulation à la qualité de représentation des propriétés physiques</i>. Récents Progrès en Génie</p> | <p>des Procédés, 32, vol. 8, 1994 Technique et Documentation – Lavoisier.</p> <p>[7] TREYBAL (R.E.). – <i>Mass transfer operations</i>. 1980 (3^e ed) MacGraw-Hill.</p> |
|--|--|---|