

Introduction

Introduction

La purification des matières premières, la séparation des produits désirables des produits indésirables, le traitement des effluents gazeux et liquides pour l'élimination des composants toxiques d'eux sont certains des problèmes courants fréquemment rencontrés par les ingénieurs travaillant dans les industries chimiques et les industries connexes. Certains mélanges peuvent être séparés par des moyens purement mécaniques, par exemple: séparation des particules en suspension des gaz par des cyclones ou des filtres à manches; la séparation des suspensions solides provenant de liquides par filtration, décantation ou centrifugation; la séparation des solides de différentes tailles; etc. Mais il existe de nombreux autres mélanges et solutions dont les composants ne peuvent pas être séparés par des méthodes purement mécaniques, par exemple: l'élimination de l'ammoniac d'un mélange air-ammoniac, la séparation de l'hydrogène et de l'azote dans une usine d'ammoniac, la séparation de l'hydrogène et les hydrocarbures dans les applications pétrochimiques, l'élimination du dioxyde de carbone et de l'eau à partir du gaz naturel, l'élimination des vapeurs organiques des courants d'air ou d'azote, l'élimination d'une ou plus de composant (s) d'une solution liquide et ainsi de suite. Dans de tels cas, un groupe de méthodes basées sur la diffusion, c'est-à-dire la capacité de certains composants à se déplacer à l'échelle moléculaire dans une phase ou d'une phase à l'autre sous l'influence d'un gradient de concentration, ont été jugés très utiles. Ces méthodes ont été regroupées en opérations de transfert de masse, je cite par exemple :

Absorption de gaz, distillation, extraction liquide-liquide, adsorption, séchage, cristallisation et autres opérations. Le transfert se faisant dans le sens de la concentration décroissante. La séparation des mélanges et des solutions représente environ 40 à 70% du capital des coûts d'une industrie des procédés chimiques. Dans des cas exceptionnels, comme dans la récupération et la concentration de produits de haute valeur, les coûts d'exploitation peuvent même aller jusqu'à 90% du coût total d'exploitation. C'est pourquoi les opérations de transfert de masse présentent un intérêt particulier pour les produits chimiques.

Les opérations de transfert de masse sont généralement classées en trois catégories.

- 1-Contact direct de deux phases non miscibles ou partiellement miscibles ;
- 2-Les phases séparées par la membrane ;
- 3-Contact direct des phases miscibles.

Ce polycopié représente un cours destiné aux étudiants préparant une licence en génie des procédés. L'outil mathématique nécessaire pour la compréhension des phénomènes physicochimiques a été fortement simplifié et j'ai essayé alors de ne présenter que des démonstrations intuitives.

J'ai tenu à rédiger un chapitre sur les équilibres liquide –vapeur pour que l'étudiant puisse cerner par la suite les connaissances de base et pratiques que doit avoir un chimiste pour mieux comprendre la théorie de l'absorption et la distillation qui constitueront les chapitres essentiels de ce cours.

Un chapitre sur les contacteurs gaz liquide a été rédigé, les notions fondamentales tel que solubilité, volatilité, bilans de matière et énergétique ont été abordés afin de s'adapter au mieux aux contenus du cours.

Un grand nombre de graphes et de diagrammes vont aider l'étudiant à mieux représenter les équations démontrées.

A la fin de ce cours, l'étudiant devrait être capable de choisir le bon procédé à employer dans le cas d'une séparation en fonction des phases mises en jeu, doit être en mesure d'effectuer des bilans et le dimensionnement des appareils requis pour la séparation (colonne a garnissage ou plateau) et même d'évaluer les deux paramètres essentiels de tout procédé industriels dont l'efficacité (pureté, transfert de matière) et la capacité (quantité de matière et hydraulique).

Le contenu de ce polycopié a des origines diverses et il convient de citer les sources d'inspiration dont mes professeurs rencontrés durant ma formation.

Bibliographie

J. L. Humphrey, G. E. Keller II "Procédés de séparation - Techniques, sélection, dimensionnement", Ed. Dunod, Paris, **2001**.

H.Fouduet"Principaux fondamentaux du génie des procédés et de la technologie chimique" Lavoisier, Paris, **2012**.

J.Lietol "Le génie chimique à l'usage des chimistes ", Lavoisier,Paris, 2004.

D.Donovan "les opérations unitaires" Ellipses2009

J.D. Seader "Separation process principles", Ed. Wiley, New-York, 1998.

R.E. Treybal "Mass transfer operations" 3rd edition, Ed. McGraw-Hill, New-York, 1980.

B.Grandjean "Notes de cours" **2013**.

Sommaire

Introduction

Chapitre I : Généralités sur les opérations unitaires et rappels sur les équilibres entre phase

I.Généralités	1
I.1. Objectif principal	1
I.2.Principales opérations de séparation	2
I.3. Les équilibres liquide-vapeur	2
I.3.1.Equilibre et étage d'équilibre	2
I.3. 2. Relations thermodynamiques	4
A. Coefficient de partage K	4
B. Volatilité relative	4
I.3. 3. Systèmes idéaux	4
A. Loi de Dalton	5
B. Loi de Raoult	5
C. Loi de Henry	6
I.3. 4. Systèmes non idéaux	7
I.3. 5.Calcul des points de bulle et de rosée	9
A. Définitions	9
B. Calcul des points de bulle et de rosée	9
I. 4. Diagramme d'équilibre pour melanges binaires	14
I.4.1. Diagramme binaire avec miscibilité totale à l'état liquide	14
I.4.2.Lecture du diagramme binaire isobare	17
I.4.3. Utilisation des diagrammes	18
I.4.4.Equation de l'isotherme de bulle $p = f(x)$	18
I.4.5.Equation de l'isotherme de rosée $p = f(y)$	19
I.5.Obtention de la courbe de partage ou d'équilibre à partir de l'isobare	19

Chapitre II : Absorption et strippage

II.1.Généralités	21
II.2. Solubilité à l'équilibre des gaz dans les liquides	21
II.3. Conception d'une tour d'absorption de flux à contre-courant à un étage (tour à garnissage)	21
II.4. Absorption multi-étages à contre-courant (Absorbeur à plateaux)	22
II.5.Sélection du solvant	22
II.5.1.Criteres pour selection du solvant	23
II.6.Représentation des équilibres	23
II.7.Équations de bilan matière pour une absorption	25
II.8.Droite opératoire et construction de McCabe et Thiele à contre-courant	26
II.9.Calcul du point de fonctionnement de la colonne	27
II.10. Notion d'unité de transfert	
II.10.1.Calcul du nombre d'unité de transfert d'une séparation par intégration graphique	31
II.10.2.Calcul du nombre d'unités de transfert globales	32
II.10.3.Calcul de la hauteur d'une unité de transfert	32

Chapitre III : Contacteurs gaz liquide

III .1.Contacteurs gaz – liquide (description, critères de sélection et dimensionnement)	34
III .2. Caractéristiques de fonctionnement	34
III .3.Domaine d'utilisation	34
III .4. Description des différents types de colonnes	35
III .5. Elements internes d'une colonne à garnissages	36
A. Distributeurs de liquide	37
B. Grille de support du garnissage et de distribution de la phase gazeuse	38
C. Dévésiculeur	38
D. Divers types de garnissage	38
III .6. Ecoulement des fluides dans les garnissages	40
III.6 .1. Perte de charge	40
III.6 .2. Capacité de garnissage	42
III.7.Avantages et inconvénients d'une colonne à garnissage	43

Chapitre IV : La distillation

IV.1.Généralités	45
IV.2.Distillation simple	45
IV.3.Rectification discontinue	46
IV.4.Distillation des mélanges binaires	47
IV.4.1.Méthode de Mac Cabe et Thiele	47
A. La Colonne à distiller	48
B. Bilan matière	49
C. Bilan sur l'unité	49
D. Bilan dans la zone de rectification	50
E. Bilan dans la zone d'épuisement	50
IV.5. Hypothèses simplificatrices de Lewis pour la méthode de Mc Cabe et Thiele	50
IV.5.1. Principe de la méthode de Mc Cabe et Thiele	52
A. Nombre minimum de plateaux	57
B. Reflux minimum	58
C. Efficacité d'un plateau	59
IV.6.Distillation de mélanges multicomposants	60
A. Nombre d'étage minimal par l'équation de Frenske	60
B. Reflux minimal par la méthode d'Underwood	61
C. Nombre de plateaux théorique par la corrélation de Gilliland	62
IV.7. Diagramme enthalpie-concentration(pressionfixée)	63
IV.8.Bilans matière et enthalpique sur une colonne	64
IV.8.1.Principe de la construction de Ponchon-Savaritsur le diagramme (h-H) vs (x-y)	65
A. Bilans sur la zone d'épuisement	66
B. Bilans sur toute la colonne	67
IV.9. Influence des Paramètres thermodynamiques	67
IV.10.Dimensionnement de l'appareillage	67
Conclusion	

Liste des figures

Figure I.1: Schéma général d'une opération de séparation

Figure I.2: Représentation d'un contact liquide vapeur

Figure I.3: Représentation schématique d'un étage

Figure I.4: Diagramme d'équilibre liquide vapeur en fonction de la volatilité relative

Figure I.5 : Isotherme de partage d'un composé entre la phase gaz et la phase liquide

Figure I.6: Point d'ébullition maximum **(a)** et minimum **(b)** Mélange azéotrope (eau-propanol-1)

Figure I.7: Algorithme de résolution (point de bulle)

Figure I.8: Algorithme de résolution (point de rosée)

Figure I.9: Diagramme d'équilibre isobare d'un mélange binaire

Figure I.10: L'allure des diagrammes isotherme et isobare tracés pour le même élément

Figure I.11: Isobare d'ébullition et de rosé

Figure I.12 : Variation de la pression en fonction de la composition pour un mélange idéal

Figure I.13 : Le tracé de la courbe d'équilibre à partir de l'isobare

Figure II.1 : Schéma d'une tour d'absorption

Figure II.2 : Courbe de partage ou d'équilibre en rapport molaire (Solvant et inerte insolubles)

Figure II.3: Absorption et désorption

Figure II.4 : Une désorption à co-courant idéale

Figure II.5 : Schéma d'une colonne d'absorption

Figure II.6 : Courbe d'équilibre et droite opératoire pour l'absorption et la désorption

Figure II.7 : Détermination du rapport molaire maximal en phase liquide

Figure II.8 : Calcul du nombre d'unités de transfert par intégration graphique

Figure II.9 : Variations des concentrations dans les films gaz-liquide

Figure III.1: Différents types de contacteurs gaz-liquide

Figure III.2: Colonne à garnissage

Figure III.3: Distributeurs de liquide

Figure III.4: Supporteurs de garnissage

Figure III.5: Différents types de garnissage en vrac

Figure III.6: Evolution de la perte de charge en fonction des débits gazeux et liquide dans une colonne à garnissage

Figure III.7: Abaque généralisé représentant l'engorgement et les pertes de charge au sein

d'un garnissage

FigureIV.1 : Montage pour distillation simple

FigureIV.2 : Rectification discontinue

FigureIV.3 : Différentes zones d'une colonne de distillation

FigureIV.4 : Construction de **Mc Cabe et Thiele**

FigureIV.5: Représentation des courants L et V selon l'état thermique de l'alimentation

FigureIV.6 : Représentation des pentes de la droite d'alimentation selon l'état thermique

FigureIV.7 Représentation des pentes des droites opératoire, épuisement et alimentation

FigureIV.8 Représentation de nombre d'étages minimal

FigureIV.9 Représentation de droites opératoires pour un reflux minimum

FigureIV.10: Evolution des paramètres selon Gilliland

FigureIV.11: Diagramme enthalpie –composition

FigureIV.12 : Constructionde Ponchon-Savarit sur le diagramme (h-H) vs (x-y)

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Les principales opérations de séparation

Tableau III.1: Caractéristique de garnissage en Vrac

Chapitre I :

**Généralités sur les opérations
unitaires et rappels sur les équilibres
entre phases**

I. Généralités

Le principe fondamentale de toute opération unitaire est la mise en contact des phases en présence pour assurer le développement de la réaction , le mécanisme , le transport et le transfert de matière de chaleur et de quantités de mouvement qui ont lieu durant la chaîne de transformation ainsi que la séparation de constituants de mélange résultant.

La démarche générale, adoptée pour toute les opérations unitaires consiste en :

- La recherche des données d'équilibre ;
- L'établissement de de bilans de matière et d'énergie ;
- Le dimensionnement de l'installation.

I.1 Objectif principal

Dans l'industrie chimique, un procédé de fabrication peut être décomposé en une succession d'opérations qui constituent ses étapes clés, on distingue :

Les opérations de séparation qui sont destinées à séparer et à purifier les constituants d'un mélange;

Chaque opération de séparation exploite les propriétés des milieux multiphasiques (à pression, température fixée).

Les concentrations des mélanges sont différentes à l'intérieur de chaque phase (liquide, vapeur, liquide-vapeur).

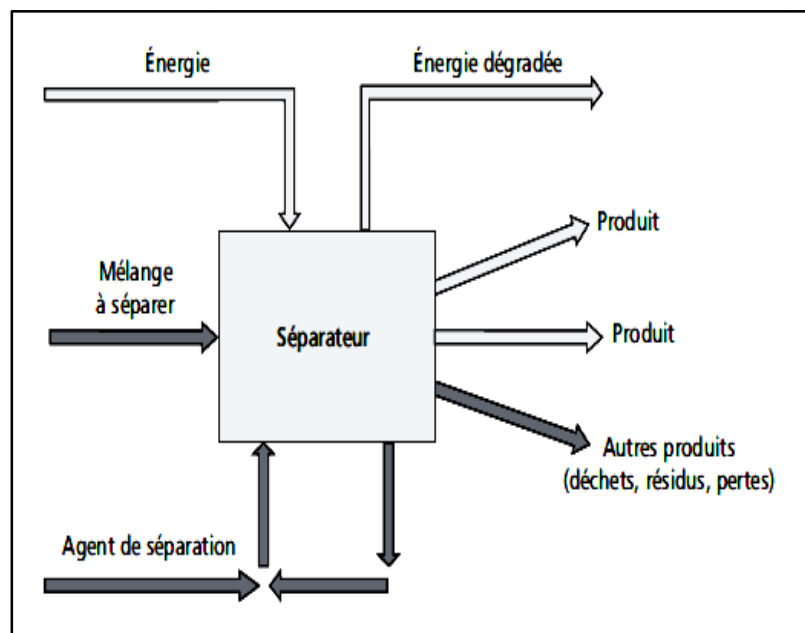


Figure I.1: Schéma général d'une opération de séparation

I.2 Principales opérations de séparation

Le **tableau I.1** montre que les opérations de séparation peuvent être classées selon l'agent de séparation utilisé (matière ou énergie) et la nature de phases en présence et généralement en partant d'un mélange monophasique on obtient un mélange diphasique gouverné par la thermodynamique du mélange à l'équilibre dont les facteurs principaux sont volatilité et solubilité.

Tableau I.1 : Les principales opérations de séparation

Sélectivité	Agent de séparation	Nature des phases	Opération de séparation	Nature des transferts
Thermodynamique des mélanges à l'équilibre	Energie	L-V L-S	Distillation Cristalisation	M/C/E M/E
	Solvant liquide	G-L L-L L-S	Adsorption-dégazage Extraction L-L Extraction L-S	M/E M/E M/E
	Diluant	L-V ou L-S	Stripping	M/C/E
	Energie + Solvant	L-V	Distillation extractive	M/C/E
	Adsorbant solide	L-S ou G-S	Adsorption-désorption	M/E
Cinétique de migration des constituants	Membrane	L-L L-V G-G	Perméation Ultrafiltration Osmose inverse Pervaporation	M/E M/E M/E

L: Liquide G: Gaz; V: Vapeur; S : Solide; M: Transfert de matière;

C :Transfert de chaleur

I.3 Les équilibres liquide-vapeur

I.3.1 Equilibre et étage d'équilibre

Que ce soit en distillation, en absorption, en extraction liquide-liquide, pour caractériser une installation destinée aux transferts entre phases, on introduit la notion d'étage théorique ou plateau théorique. Soit l'appareil de contact liquide vapeur(**figure I.2**), la chaleur est fournie par la résistance électrique.

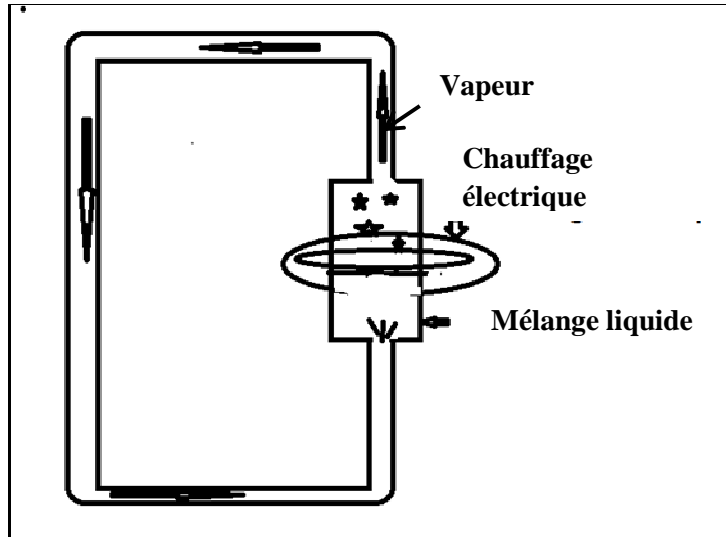


Figure I.2 : Représentation d'un contact liquide vapeur

Le mélange liquide contenu dans l'appareil commence à bouillir et à générer de la vapeur et elle est réintroduite au niveau de la partie inférieure ou elle est dispersée dans la phase liquide au moyen d'un distributeur.

A l'équilibre liquide vapeur, on a une égalité de potentiel chimique de la phase vapeur et de la phase liquide, l'égalité des potentiels chimiques d'un composé i dans les phases liquide et vapeur conduit à l'égalité des fugacités de ce même composé dans les deux phases.

On dit que l'appareil se comporte comme un étage d'équilibre (Figure I.3), théorique, idéal c'est un élément technologique fondamental qui a pour fonction de mettre en contact les phases afin de provoquer des transferts de matière, de les mélanger initialement jusqu'à l'obtention d'un état proche de l'équilibre.

A cet étage, les compositions de la vapeur et du liquide sont celle de l'équilibre.

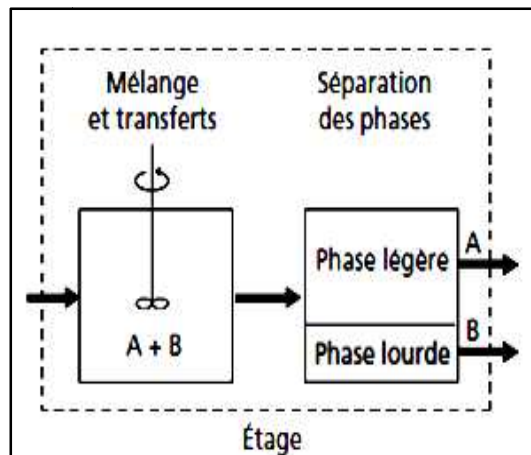


Figure I.3 : Représentation schématique d'un étage

I.3. 2 Relations thermodynamiques

A. Coefficient de partage K

Le liquide est un mélange de composant à l'équilibre, la concentration de tout composant présent dans la phase liquide peut être reliée à sa concentration dans la phase vapeur par le coefficient de partage ou coefficient d'équilibre ou volatilité absolue K_i qui s'écrit selon **Eq. (1)**:

$$k_i = \frac{y_i}{x_i} = \alpha_i \quad (1)$$

Avec k_i : Coefficient de partage (sans dimension) ;

y_i : Fraction molaire de l'élément " i " dans la phase vapeur;

x_i : Fraction molaire de l'élément " i " dans la phase liquide ;

α_i : Volatilité absolue.

Remarque : Les composants les plus volatils ont les k_i les plus élevés.

Exemple: Soit le mélange liquide constitué des composants (A, B, C) avec température d'ébullition (T_{eb}) égales 30°C , 45°C , 70°C respectivement, quand on chauffe ce mélange l'élément A dont la température d'ébullition est la plus basse va s'évaporer le plus rapidement d'où le K_i le plus élevé car le y_i le plus élevé.

B. Volatilité relative

Pour la séparation de liquides on parle surtout de volatilité relative α_{ij} en supposant un mélange binaire (i, j) exprimée par l'**Eq. (2)**

$$\alpha_i = \frac{y_i}{x_i}, \quad \alpha_j = \frac{y_j}{x_j}, \quad \alpha_{ij} = \frac{\alpha_i}{\alpha_j} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} \quad (2)$$

Et sachant que $\sum x_i = 1$ et $\sum y_i = 1$

d'où

$$x_i + x_j = 1 \text{ et } y_i + y_j = 1$$
$$\alpha_{ij} = \frac{y_i(1 - x_i)}{x_i(1 - y_j)} \quad (3)$$

On peut donc écrire **Eq. (4)** à partir des équations ; **Eq. (1)** et **Eq. (3)** :

$$\alpha_{ij} = \frac{k_i}{k_j} \quad (4)$$

Avec α_{ij} : Volatilité relative du composant i par rapport au composant j.

I.3. 3 Systèmes idéaux

Les systèmes idéaux de mélange vapeur et liquide obéissent respectivement aux lois de Raoult et de Dalton.

A. Loi de Dalton

La loi de Dalton relie la concentration d'un composant présent dans un mélange idéal de gaz ou de vapeur à sa pression partielle ;**Eq. (5)** :

$$p_i = p_T * y_i \quad (5)$$

avec P_i : Pression partielle du composant i dans le mélange gaz exprimée par une unité de force par unité de surface ;

p_T : Pression totale exprimée par une unité de force par unité de surface ;

y_i : Fraction molaire de i dans la phase vapeur.

B. Loi de Raoult

La loi de Raoult relie la pression partielle d'un composant dans la phase vapeur à sa concentration dans la phase liquide ;**Eq. (6)** :

$$p_i = p_i^\circ * x_i \quad (6)$$

avec p_i° : Tension de vapeur du composant " i " pris à l'état pur à la température du système ;

x_i : Fraction molaire de i dans la phase liquide.

À partir des équations **Eq. (5)** et **Eq. (6)**, on a la relation suivante ; **Eq. (7)** :

$$p_T * y_i = p_i^\circ * x_i \quad (7)$$

et à partir des équations **Eq. (1)** et **Eq. (7)** on a l'expression ; **Eq. (8)** :

$$k_i = \frac{p_i^\circ}{p_T} \quad (8)$$

et à partir des relations **Eq. (4)** et **Eq. (8)** on a alors **Eq. (9)** :

$$\alpha_{ij} = \frac{p_i^\circ}{p_j^\circ} \quad (9)$$

La pression de vapeur se calcule grâce à l'équation d'Antoine ;**Eq. (10)**, qui donne la pression ou la tension de vapeur en fonction de la température :

$$\ln p_i^\circ = A_i - \frac{B_i}{C_i + T} \quad (10)$$

Avec A_i, B_i, C_i : Constantes d'Antoine ;

T : Température en °C , R, K .

Remarque : Comme les pressions de vapeur p_i° est en fonction de la température, les coefficients de partage k_i est en fonction de la température alors que α_{ij} donnée en fonction du rapport des coefficients k_i et k_j ne dépend pas fortement de la température.

En considérant que la volatilité relative de **i** par rapport à **j** est constante sur ce domaine, le titre molaire en phase vapeur s'exprime en fonction du titre molaire en phase liquide et la volatilité relative peut s'écrire en réarrangeant l'équation **Eq. (4)** comme suit ; **Eq. (11)**:

$$y_i = \frac{\alpha_{ij} * x_i}{1 + (\alpha_{ij} - 1)x_i} \tag{11}$$

La séparation des mélanges ne cause pas de problème si la différence de volatilité des constituants ou la volatilité relative α_{ij} est assez élevée ($\alpha_{ij} > 1,2$).

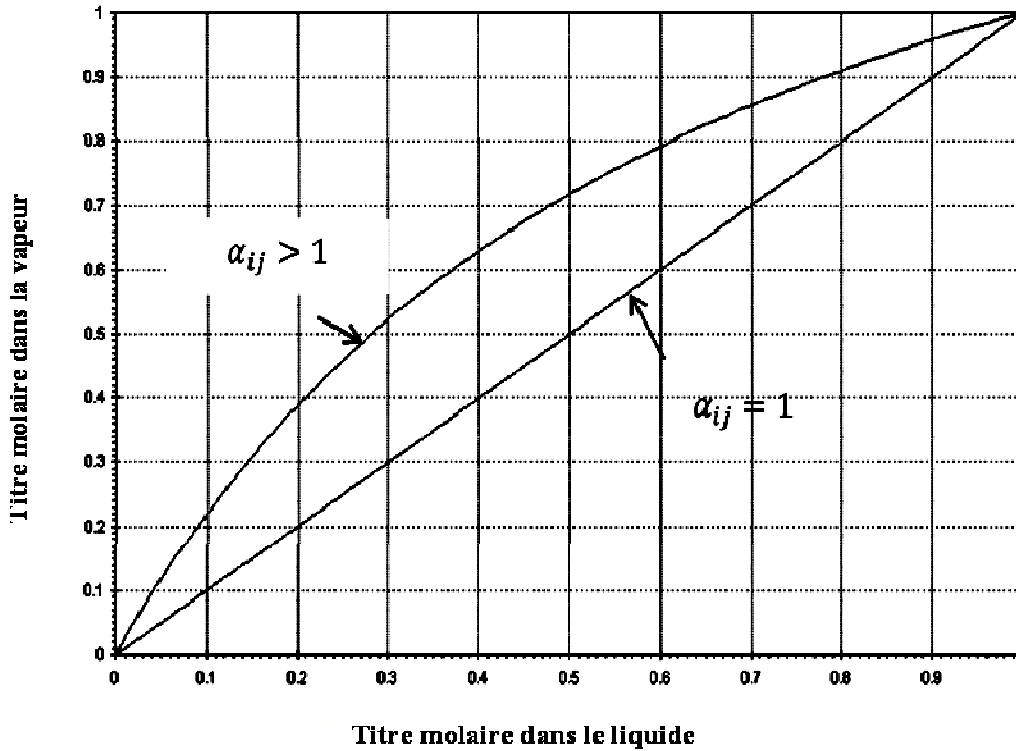


Figure I.4 : Diagramme d'équilibre liquide vapeur en fonction de la volatilité relative

C. Loi de Henry

La loi de Raoult est une bonne description de la pression de vapeur du solvant dans une solution très diluée. Toutefois, la loi de Raoult ne décrit pas bien la pression de vapeur du soluté car dans une solution diluée, le soluté est loin de se trouver dans sa forme pure. Dans une solution diluée, chaque molécule de soluté est entourée d'un solvant presque pur, de sorte que son environnement est tout à fait différent de celui du soluté pur et il est fort improbable que sa pression de vapeur puisse être rapportée à celle du soluté pur.

D'un point de vue expérimental, l'équilibre de partage gaz-liquide d'une espèce en solution suit un comportement non linéaire comme le montre la **figure I.5**.

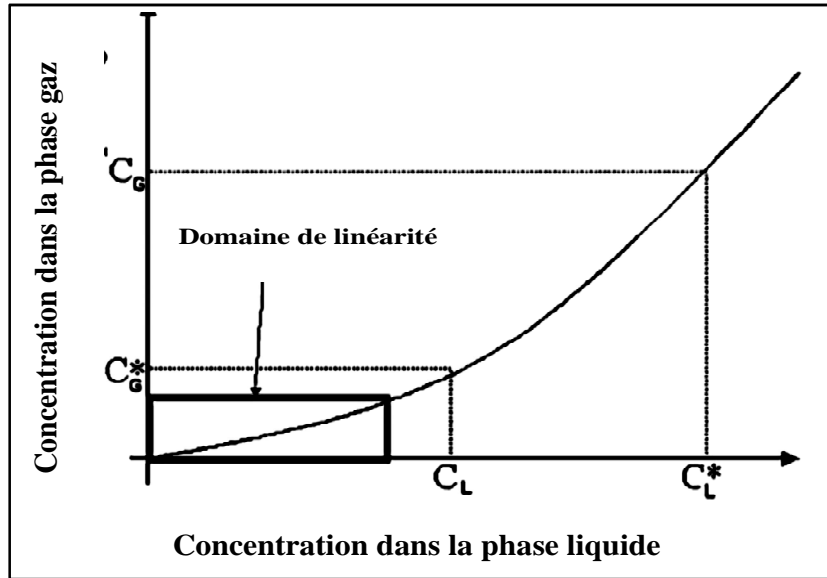


Figure I.5 : Isotherme de partage d'un composé entre la phase gaz et la phase liquide

Le chimiste anglais William Henry (1775-1836) a découvert qu'une relation linéaire différente existe entre la pression de vapeur d'un soluté volatil i et sa fraction molaire dans une solution ; Eq. (12):

$$p_i = H_i * x_i \tag{12}$$

avec H_i : la constante caractéristique du soluté. Unités de H_i : atm ou torr.

La loi de Henry est généralement respectée aux faibles concentrations de soluté ($x_i \rightarrow 0$). La connaissance des masses molaires et volumiques de la phase liquide et de la phase gaz et l'utilisation de la loi des gaz parfaits, permet de convertir les différentes expressions de H. L'équilibre thermodynamique gaz-liquide est fortement dépendant de la température. Les constantes de la loi de Henry suivent une loi de type Arrhenius.

I.3. 4 Systèmes non idéaux

La plupart des mélanges liquides sont non idéaux (n'obéissent pas à la loi de Raoult) l'équation est alors modifiée par un coefficient d'activité γ ;Eq. (13):

$$p_i = \gamma_i * p_i^\circ * x_i \tag{13}$$

Avec γ_i : Coefficient d'activité de "i" dans la phase liquide.

Les équations Eq.(8) et Eq. (9) deviennent alors Eq. (14) et Eq. (15):

$$k_i = \frac{\gamma_i p_i^\circ}{P} \tag{14}$$

$$\alpha_{ij} = \frac{\gamma_i p_i^\circ}{\gamma_j p_j^\circ} \quad (15)$$

Remarque : Dans les systèmes non idéaux, k_i , k_j , α_{ij} dépendent de la composition.

Azéotropes

Un mélange azéotrope est un mélange qui présente, pour une composition particulière, une phase vapeur ayant la même composition que la phase liquide avec laquelle elle est en équilibre. Cela se traduit par des isobares d'ébullition et de rosée qui se rejoignent en ce point, nommé azéotrope, et une température d'ébullition spécifique caractéristique de l'azéotrope (pour une pression donnée).

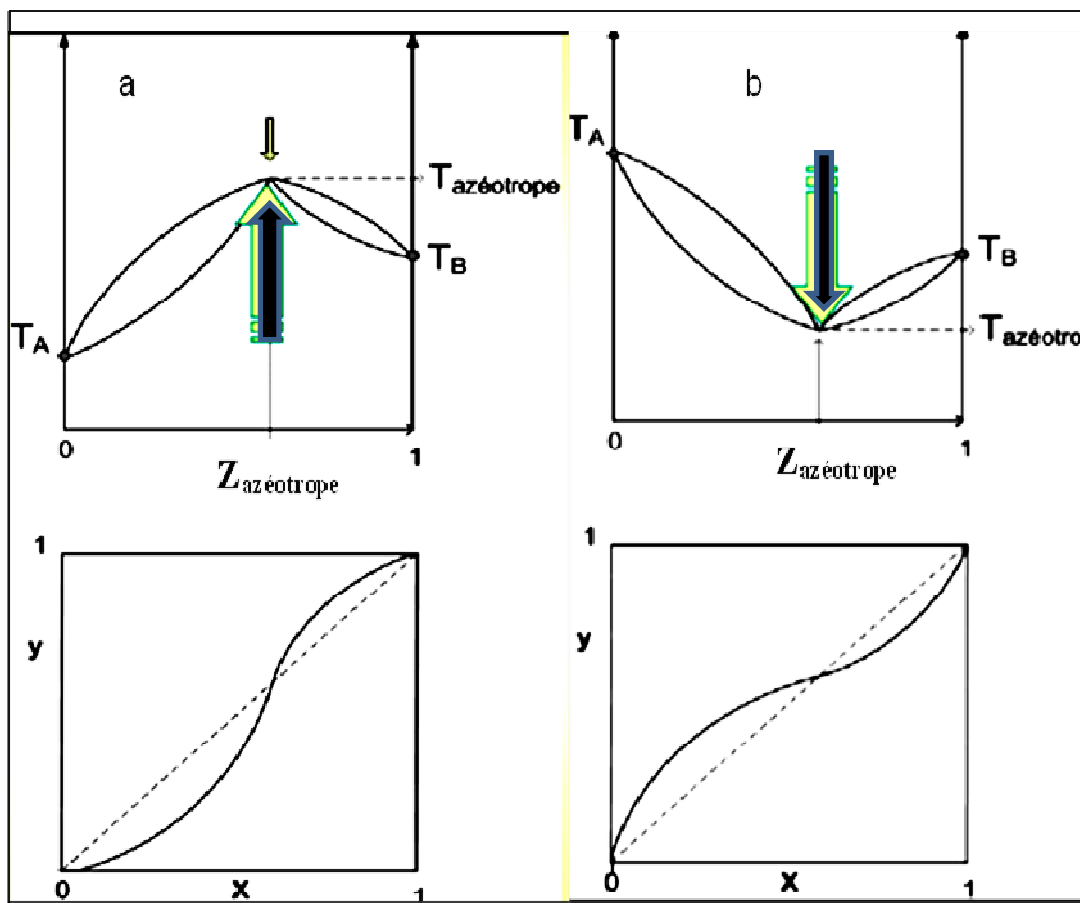


Figure I.6 : Point d'ébullition :Maximum (a) et Minimum(b)
 Mélanges azéotropes (eau- propanol-1)

La courbe d'équilibre liquide-vapeur $y = f(x)$, quant à elle, croise la bissectrice à la composition azéotrope.

Chapitre I : Généralités sur les opérations unitaires et rappels sur les équilibres entre phase

- Si la température d'ébullition de l'azéotrope est inférieure aux températures d'ébullition des deux constituants, on parle d'azéotrope à déviation positive (les deux constituants ont tendance à se repousser en phase liquide).
- Si la température d'ébullition de l'azéotrope est supérieure aux températures d'ébullition des deux constituants, on parle d'azéotrope à déviation négative (les deux constituants ont tendance à s'attirer en phase liquide).

I.3.5 Calcul des points de bulle et de rosée

A. Définitions

–**Le Point de bulle** d'un corps pur d'un mélange liquide est la température à laquelle apparaissent les bulles de vapeur quand on élève progressivement la température de cette phase liquide sous pression bien fixée. Pour l'eau par exemple, nous avons $T_{eb}=100^{\circ}C$ lorsque la pression est égale à 1 atm.

–**Le Point de rosée** d'une vapeur pure est la température à laquelle apparait la première goutte de liquide lorsqu'on refroidit progressivement cette vapeur sous une pression fixée.

Remarque :Pour un corps pur, les points de bulle et de rosée sont confondus.

B. Calcul des points de bulle et de rosée

- Point de bulle

Soit un mélange, contenant C constituants, de compositions respectives z_i . Au point de bulle, le mélange est donc un liquide saturé en équilibre avec les premières bulles de vapeur. La composition du liquide est celle du mélange initial. En utilisant la volatilité et la propriété des fractions molaires, on trouve le critère caractérisant les conditions au point de bulle **Eq.(16)** et **Eq.(17)**:

$$x_i = z_i \qquad y_i = k_i z_i \qquad (16)$$

$$\sum_1^c y_i = 1 \qquad \text{et donc} \qquad \sum_1^c k_i z_i = 1 \qquad (17)$$

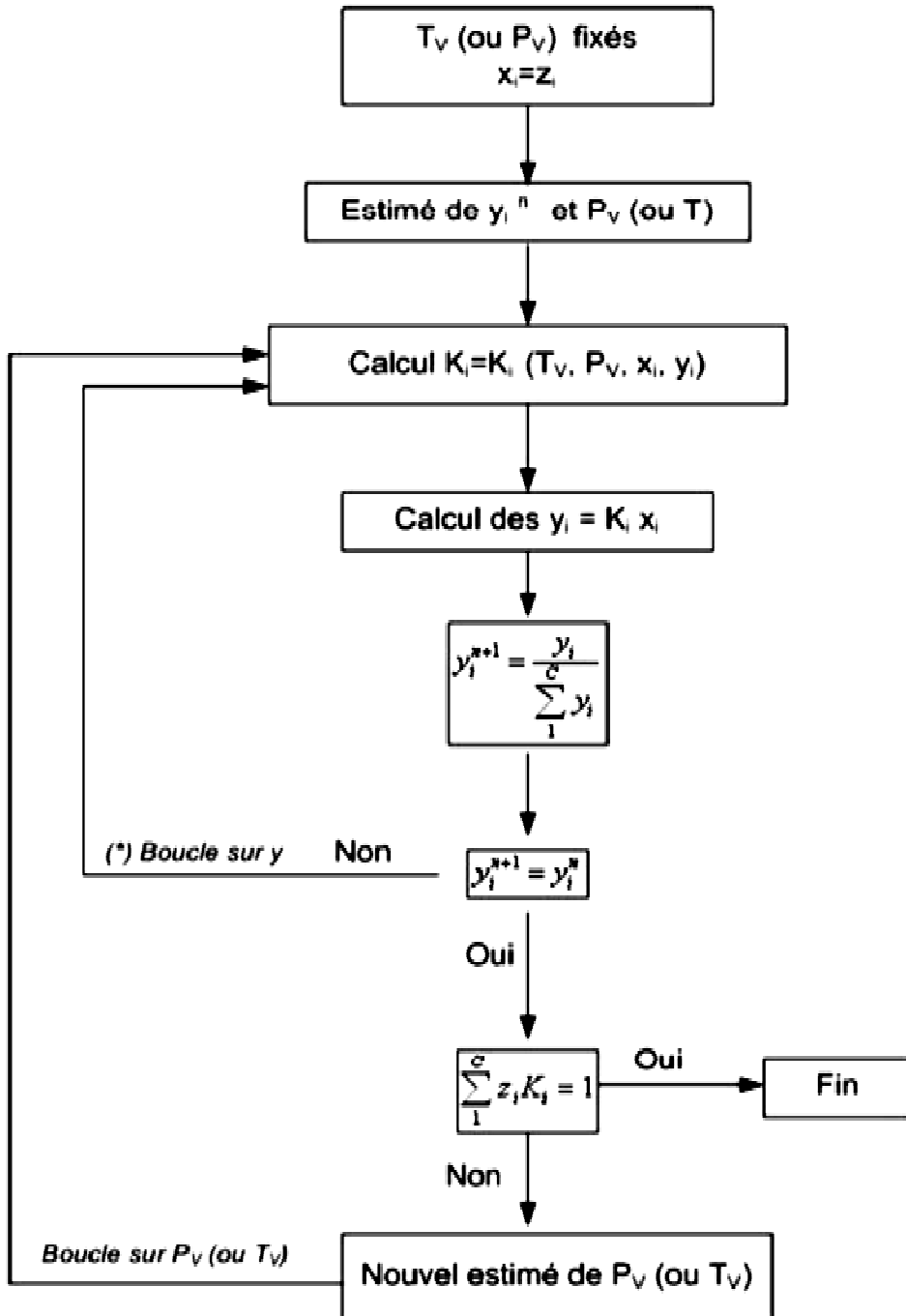
- a) Dans le cas où la température est connue, on détermine la pression sous laquelle les premières bulles de vapeur vont apparaître. Si les lois de Dalton et Raoult sont applicables, on obtient une relation très simple pour la pression au point de bulle ;**Eq. (18)**:

$$k_i = \frac{p_i^{\circ}}{P} \dots \dots \quad \text{et} \quad \dots \sum_1^c \frac{z_i p_i^{\circ}}{P} = 1 \qquad (18)$$

Dans le cas général où $k_i = k_i(p_v, T_v, x_i, y_i)$

Il faut trouver de façon itérative la valeur de P_v telle que le critère du point de bulle soit respecté.

- b) Dans le cas où la pression est connue, on détermine la température de bulle. La résolution nécessite une procédure itérative. La **figure I.7** présente l'algorithme de résolution.



(*) Boucle sur y seulement si $K_i = K_i(T_v, P_v, x_i, y_i)$

Figure I.7: Algorithme de résolution (point de bulle)

-Point de rosée

Soit le mélange, contenant **C** constituants, de compositions respectives **z_i**. Au point de rosée, le mélange est donc une vapeur saturée en équilibre avec les premières gouttes de liquide. La composition de la vapeur est celle du mélange initial. Les critères caractérisant les conditions au point de rosée sont **Eq. (20) et Eq.(21)**:

$$y_i = z_i \quad \text{donc} \quad x_i = \frac{z_i}{k_i} \dots \dots \text{d'ou} \dots \dots \sum_1^c x_i = 1 \quad (20)$$

$$\sum_1^c \frac{z_i}{k_i} = 1 \quad (21)$$

a) Dans le cas où la température est connue, on détermine la pression sous laquelle les premières gouttes de liquide vont apparaître.

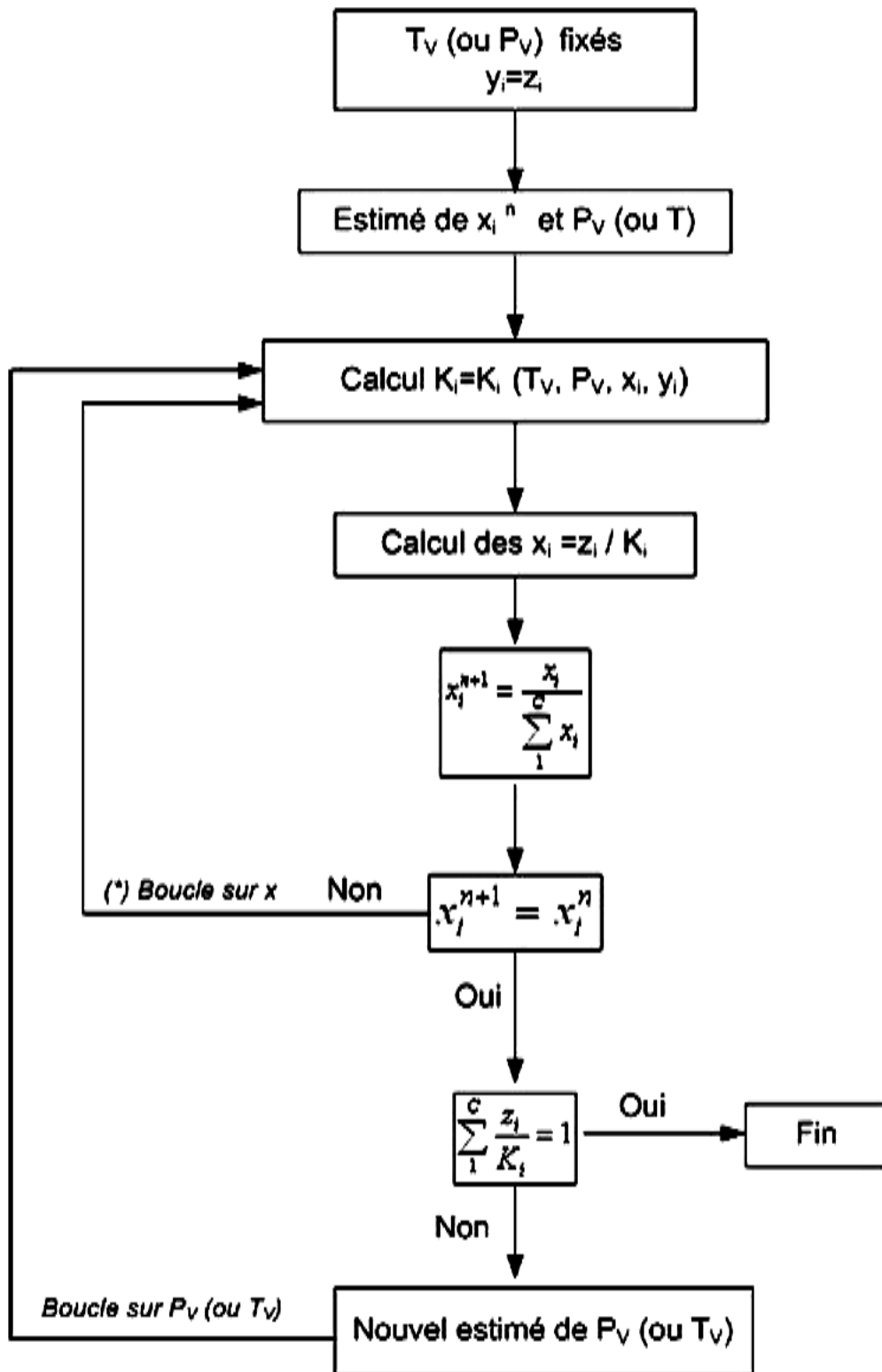
Si les lois de Dalton et Raoult sont applicables, on obtient une relation très simple pour la pression au point de rosée ; **Eq. (22)**:

$$k_i = \frac{p_i^\circ}{P} \quad \text{donc} \quad \sum_1^c \frac{z_i}{\frac{p_i^\circ}{P}} = 1 \quad \text{d'ou} \quad P_{ROSEE} = \frac{1}{\sum_1^c \frac{z_i}{p_i^\circ}} \quad (22)$$

b) Dans le cas général où **K_i=f (T,P,x_i,y_i)**, il faut trouver de façon itérative la valeur **P** telle que le critère du point de bulle soit respecté.

c) Dans le cas où la pression est connue, on détermine la température de rosée. La résolution nécessite une procédure itérative.

La **figure I.8** présente l'algorithme de résolution.



(*) Boucle sur x seulement si $K_i = K_i(T_v, P_v, x_i, y_i)$

Figure I.8 : Algorithme de résolution (point de rosée)

I. 4 Diagrammes d'équilibres pour mélanges binaires

Un mélange binaire est un mélange de deux constituants chimiques A_1 et A_2 ne réagissant pas ensemble (il n'y a donc pas de variation de la composition globale du système).

Le diagramme binaire Liquide-Vapeur c'est un diagramme décrivant le changement d'état « liquide < vapeur » de mélanges binaires A_1+A_2 . Sa lecture permet de déterminer totalement l'état d'un tel système : nature et composition des phases en présence, en fonction des conditions opératoires (**T, P** et **composition globale du mélange**).

a) A l'état gazeux, les deux composés A_1 et A_2 sont miscibles en toutes proportions : la phase gaz constitue une phase unique, homogène et réputée suivre le modèle des gaz parfaits.

Situation	Significations	Nombre de phases liquides
Miscibilité gazeuse totale	A_1 et A_2 se mélangent parfaitement, quelle que soit la proportion de l'un par rapport à l'autre	1 phase gazeuse : $V_{A_1+A_2}$

b) A l'état liquide, on distingue trois cas concernant la miscibilité des deux composés.

Situation	Significations	Nombre de phases liquides
Miscibilité liquide totale	A_1 et A_2 se mélangent parfaitement, quelle que soit la proportion de l'un par rapport à l'autre.	1 phase liquide
Immiscibilité liquide	A_1 et A_2 ne se mélangent pas. Ils forment chacun une phase liquide pure	2 phases liquides
Miscibilité liquide partielle	Tant que la saturation n'est pas atteinte, les deux liquides se mélangent pour ne former qu'une phase. Au-delà, le liquide excédentaire ne peut plus être dissous : il forme une seconde phase	<ul style="list-style-type: none"> • Avant saturation: 1 phase liquide • A partir de la saturation : 2 phases liquides

I. 4.1 Diagramme binaire avec miscibilité totale à l'état liquide

Le tracé de ce diagramme peut s'effectuer de deux manières :

- On fixe la pression **P** et on étudie l'état du mélange en fonction de **T** : diagramme isobare
- On fixe la température **T** et on étudie l'état du mélange en fonction de **P** : diagramme isotherme

I. 4.2 Principe et allure

Etudions l'exemple du mélange binaire (A₂)-(A₁) où le (A₂) est le constituant le plus volatil :

En traçant la T_{eb} de chaque mélange en fonction du titre molaire du produit le plus volatil (plus léger) en phase liquide x (T_{bulle} = f(x_{(A₂))) on obtient:}

En ordonnée : La température T (car diagramme isobare)

En abscisse : La fraction molaire du mélange en un des constituants (ici 2) :

- Si x₂ = 0 : il y a 0 % de A₂ : cela correspond au cas où A₁ est pur.
- Si x₂ = 1 : il y a 100 % de A₂: cela correspond au cas où A₂ est pur.

Les températures T* indiquent les températures d'ébullitions de l'élément à l'état pur :

T₁* : T_{eb} de l'élément (1)

T₂* : T_{eb} de l'élément (2)

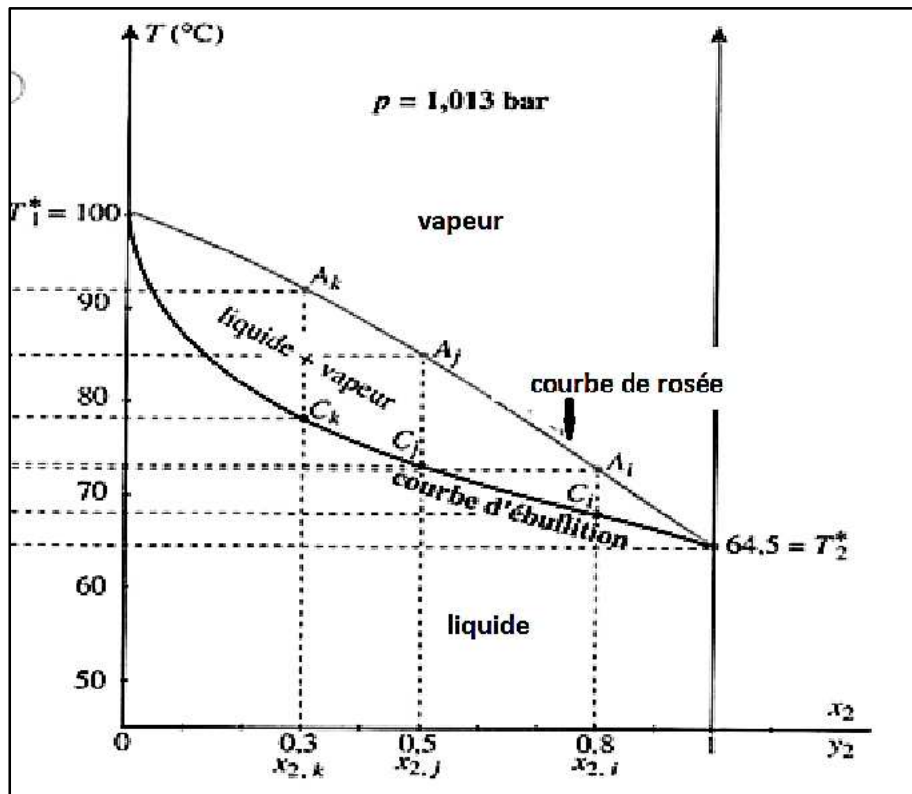


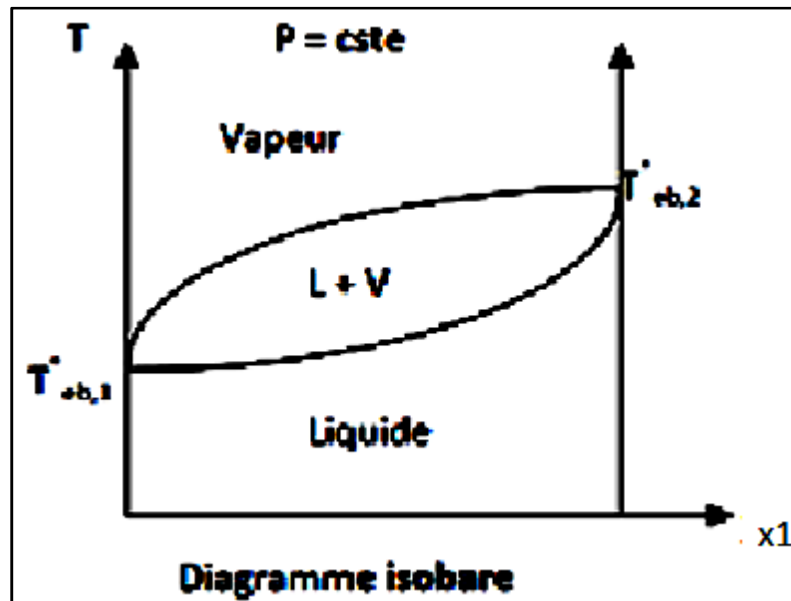
Figure I. 9 : Diagramme d'équilibre isobare d'un mélange binaire

Pour chaque composition du mélange initial, on reporte sur le diagramme les températures de début et de fin de changement d'état. On relie ensuite, d'une part, les points représentant tous les débuts de changement d'état et d'autre part, tous les points représentant les fins de changement d'état. Trois domaines apparaissent.

Chapitre I : Généralités sur les opérations unitaires et rappels sur les équilibres entre phase

- Domaine monophasique (Vapeur): du côté des hautes températures délimité par une courbe dite courbe de rosée ;
- Domaine diphasée liquide/vapeur ;
- Domaine monophasique (liquide): du côté des basses températures délimité par une courbe dite courbe de bulle ou d'ébullition.

Si le diagramme est tracé pour l'élément moins volatil, nous obtenons l'allure suivante :



Remarque : le diagramme isotherme a une allure similaire, mais le sens du fuseau est inversé.

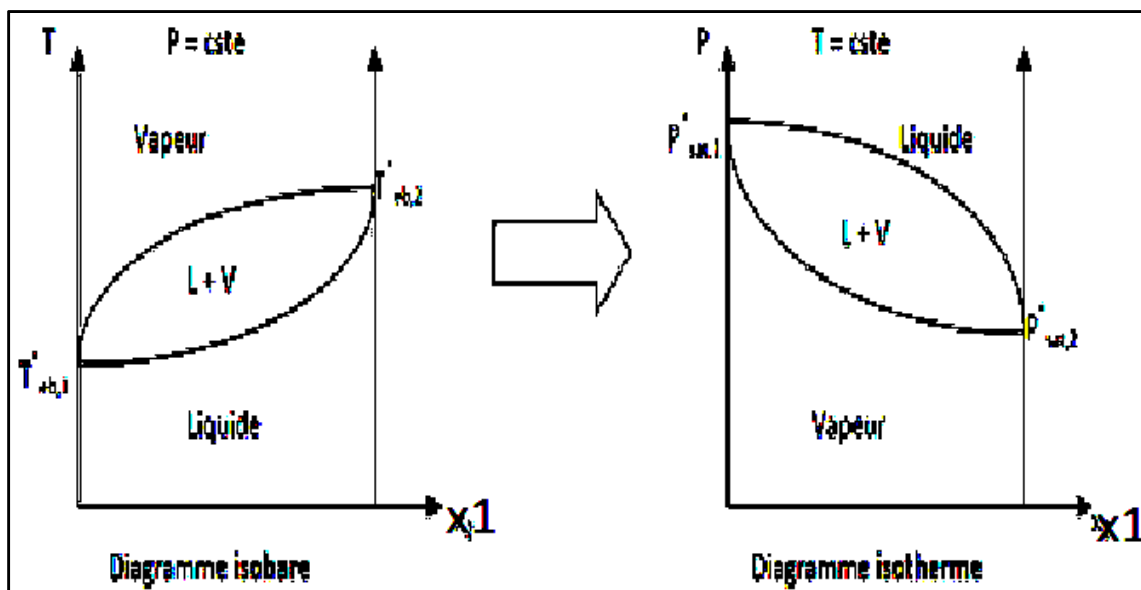


Figure I.10: L'allure des diagrammes isotherme et isobare tracés pour le même élément

Remarque: Plus un composé possède une température d'ébullition élevée, plus sa pression de vapeur saturante est faible.

I. 4.3. Lecture du diagramme binaire isobare

Soit x_f le titre molaire du constituant le plus volatil dans le mélange **M (A+B)**. On considère que ce mélange subit une transformation isobare en système fermé.

- A l'état liquide froid, la pression totale émise par le liquide est inférieure à la pression de tracé de l'isobare. Seule la phase liquide est tracée, elle est représentée par le point **M=L**.
- A l'état liquide bouillant, la phase liquide **L** qui est toujours à la composition $x_f(M=L)$ émet une phase vapeur **V** de composition y située sur une horizontale (même température)
- Lorsque une partie du mélange est vaporisée (point **M** situé entre les isobares d'ébullition et de rosée, **M=L+V**), il y a en présence une phase liquide de composition x et une phase vapeur de composition y . Le bilan matière en constituant volatil s'écrit **Eq. (23)**:

$$M x_f = L x_L + V y_v \quad (23)$$

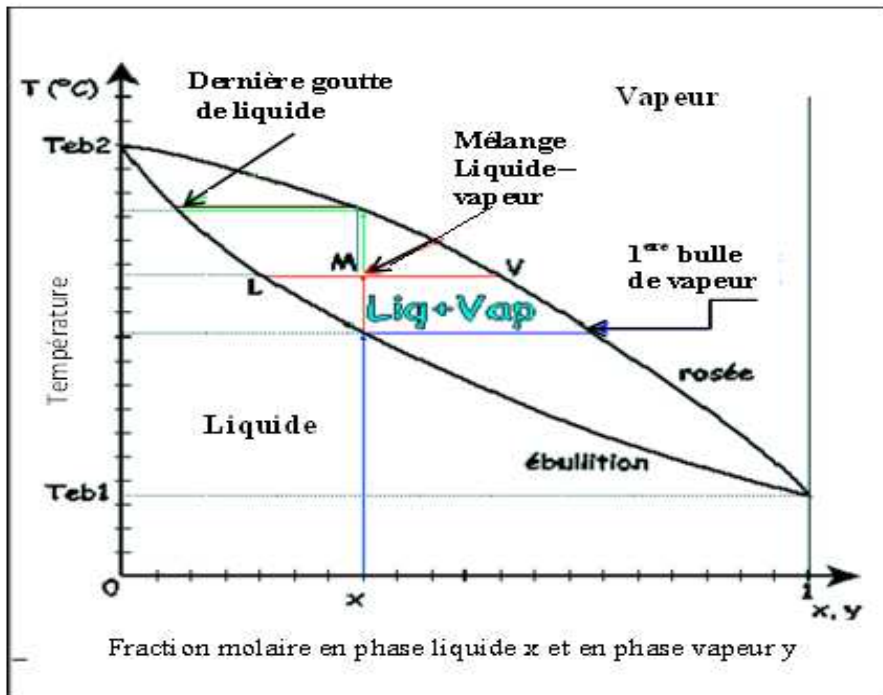


Figure I.11 : Isobare d'ébullition et de rosé

Chapitre I : Généralités sur les opérations unitaires et rappels sur les équilibres entre phase

Ce bilan est se traduit graphiquement par la règle des moments, ou règle des segments inversés ou de bras de levier : $L/V=MV/LM$, LM et MV étant les longueurs des segments entre les points L et M et M et V , par exemple mesurés en **cm**, Eq. (24)

$$\frac{L}{V} = \frac{y_v - x_M}{x_M - x_L} \quad (24)$$

- A l'état vapeur saturante, la phase vapeur V a pour composition $y=x_M$, et la phase liquide L à virtuellement disparu, la dernière goutte de liquide ayant pour composition x situé la courbe d'ébullition, sur l'horizontale passant par V .
- A l'état vapeur surchauffé, la phase liquide a entièrement disparue.

I.4.4 Utilisation des diagrammes

- On peut tracer les compositions d'un mélange inconnu M ;
- On peut connaître la nature d'un mélange ;
- Pour chaque pression il y a un fuseau propre à un mélange ;
- On peut en déduire la courbe d'équilibre.

I.4.5. Equation de l'isotherme de bulle $p=f(x)$

Soit un mélange A et B .

Objectif: Trouver la relation reliant la pression totale P_T aux pressions de vapeur P_A , P_B et x_A : Eq. (25) et Eq. (26)

$$p_T = p_A + p_B \dots \dots d'ou \dots p_T = p_A^\circ * x_A + p_B^\circ * x_B \quad (25)$$

$$p_T = p_A^\circ * x_A + p_B^\circ * (1 - x_A) \dots donc \dots p_T = x_A(p_A^\circ - p_B^\circ) + p_B^\circ \quad (26)$$

La relation précédente ; Eq. (26), décrit une variation linéaire de la pression totale en fonction de la composition pour un binaire idéal. C'est la **droite d'ébullition** ou **l'équation de l'isotherme de bulle**.

I.4.6 Equation de l'isotherme de rosée $p=f(y)$

Objectif : Trouver la relation reliant la pression totale aux pressions de vapeur P_A , P_B et y_A

$$p_T = p_A + p_B \dots d'ou \dots p_T = p_T * y_A + p_T * y_B \dots donc \dots x_A = \frac{y_A * p_T}{p_A^\circ} \dots (27)$$

$$x_B = \frac{y_B * p_T}{p_B^\circ} \dots \dots d'ou \dots p_T = \frac{p_A^\circ * p_B^\circ}{y_A(p_B^\circ - p_A^\circ) + p_A^\circ} \quad (28)$$

La relation **Eq. (28)** décrit une courbe hyperbolique représentant l'équation de rosée ou isotherme de rosée.

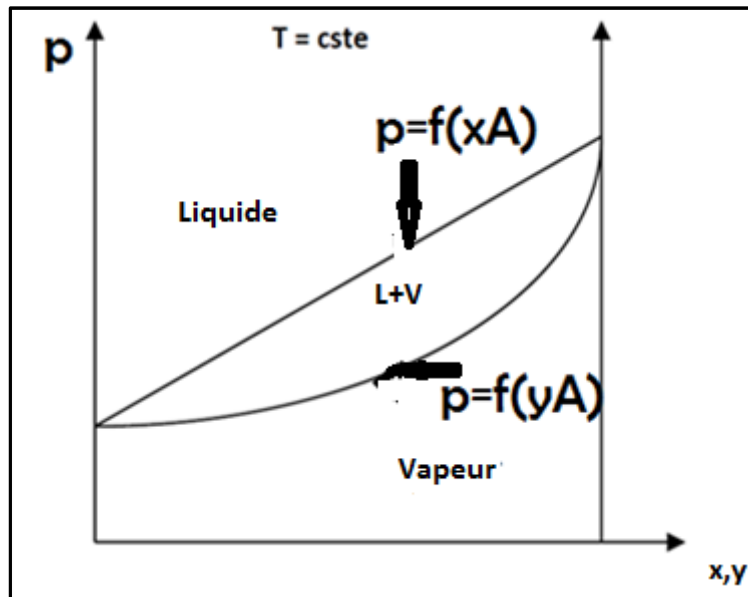


Figure I.12 : Variation de la pression en fonction de la composition pour un mélange idéal

I.5 Obtention de la courbe de partage ou d'équilibre à partir de l'isobare

Pour tracer la courbe d'équilibre liquide-vapeur à partir des isobares d'ébullition et de rosée, il suffit de tracer un nombre suffisant de points **M** à partir de couples **(L,V)**. Pour cela:

- Reporter sur une verticale la valeur de **x (point L)** sur l'axe des abscisses de la courbe d'équilibre liquide-vapeur, ce qui donne l'abscisse du point **M (x)** ;
- Reporter la valeur de **y (point V)** par une verticale jusqu'à la bissectrice puis par une horizontale jusqu'à l'axe des ordonnées de la courbe d'équilibre liquide-vapeur, ce qui donne l'ordonnée du point **M (y)** ;
- Recommencer pour une dizaine de points pour obtenir **y=f(x)**.

On ne peut pas tracer les isobares d'ébullition et de rosée à partir de la courbe d'équilibre liquide-vapeur (qui ne contient pas les températures d'ébullition).

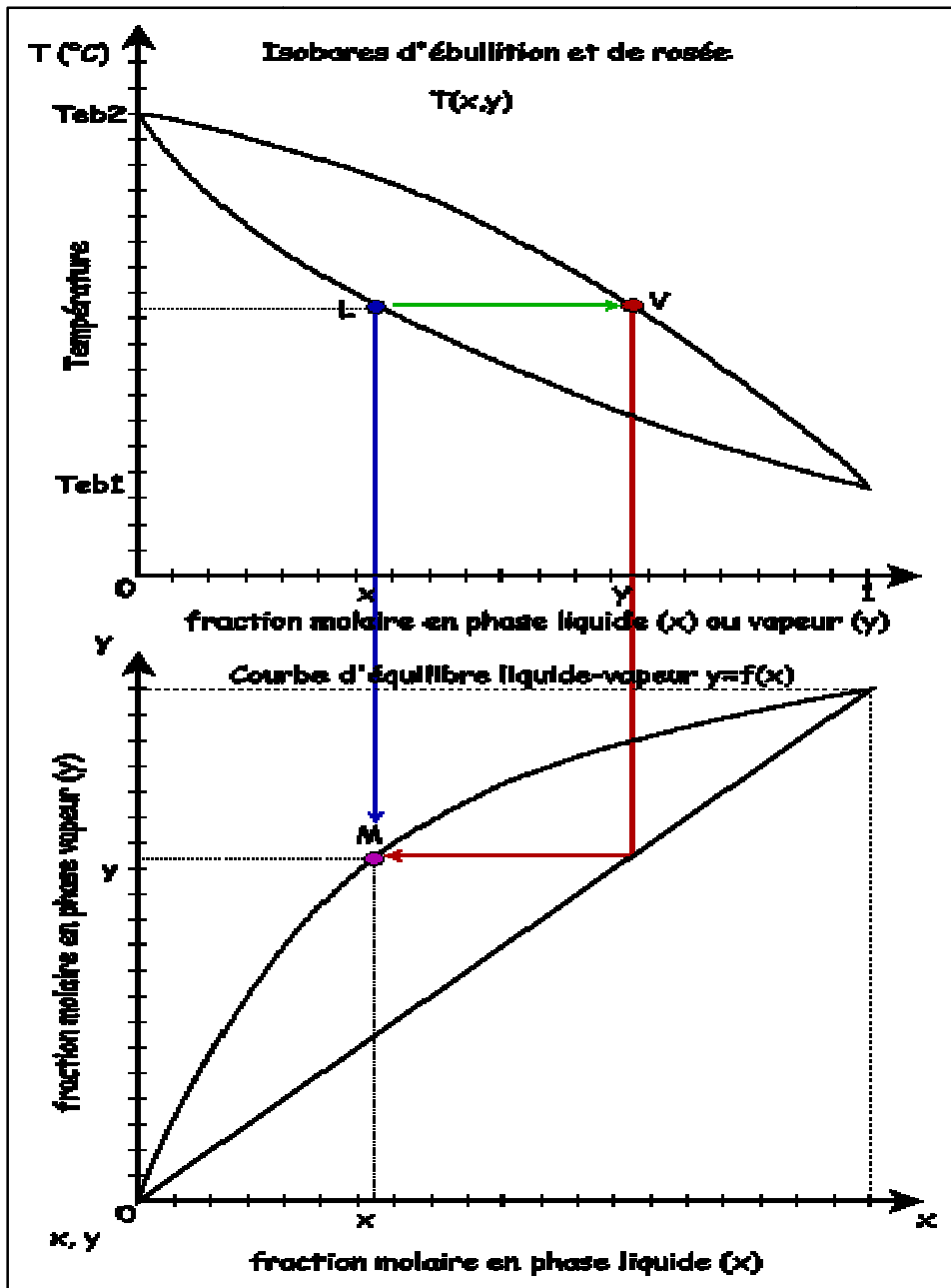


Figure I.13 : Le tracé de la courbe d'équilibre à partir de l'isobare

Chapitre II :

Absorption et strippage

II.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 inerte dans le mélange gazeux est appelé "gaz porteur" ou 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, un épurateur à ventouses, etc. L'opération de désorption ou d'extraction est inverse. **Exemple :** Dans le processus d'absorption de l'ammoniac à partir du mélange air-ammoniac par l'eau, l'air est le gaz vecteur, l'ammoniac est «soluté» et l'eau est absorbante.

Deux types d'opérations d'absorption existent ; **Physique** et **chimique**.

L'absorption se base sur la solubilité des constituants à transférer, d'une part sa solubilité dans le mélange gazeux initial, d'autre part dans le liquide où il va être transféré.

II.2. Solubilité à l'équilibre des gaz dans les liquides

Pour la détermination de la force motrice dans toute opération de transfert de masse, la solubilité d'une espèce dans un solvant, c'est-à-dire la distribution d'équilibre entre les phases est importante. Avec l'augmentation de la température, la solubilité d'un gaz dans un liquide diminue. Par conséquent, l'absorption est effectuée à une température plus basse. Au contraire, la désorption se fait à plus haute température.

II.3. Conception d'une tour d'absorption de flux à contre-courant à un étage (tour à garnissage)

Deux équipements d'absorption de gaz communs sont la tour à garnissage et la tour à plateaux. D'autres équipements d'absorption sont, à savoir, la colonne de pulvérisation, le contacteur agité, l'épurateur à risque, etc. Les phases gazeuses et liquides entrent en contact en plusieurs étapes discrètes. Ainsi, un contact par étapes a lieu dans une colonne à plateau. Mais dans une tour à garnissage, le gaz s'écoulant vers le haut reste en contact avec le liquide s'écoulant dans toute la garniture, à chaque point de la tour. Par conséquent, la tour à garnissage est appelée "équipement de contact différentiel continu". Elle est différente de la colonne de distillation. Dans la colonne de distillation par étages, l'équilibre dans chaque étage ne varie pas de manière continue, tandis que dans la colonne à garnissage, l'équilibre est modifié par point dans chaque position axiale.

II.4. Absorption multi-étages à contre-courant (Absorbeur à plateaux)

Dans la tour d'absorption à plateaux, le contact multi-étagé entre le gaz et le liquide a lieu. Dans chaque plateau, le liquide est amené en contact intime du gaz et l'équilibre est atteint, faisant ainsi une étape idéale. Dans un stade idéal, l'étape la plus importante dans la conception de l'absorbeur de plateaux est la détermination du nombre de plateaux. Le schéma de la tour de plateau est présenté à la **figure II.1**. Le liquide entre par le haut de la colonne tandis que le gaz est ajouté par le bas. L'efficacité des étapes peut être calculée comme suit:

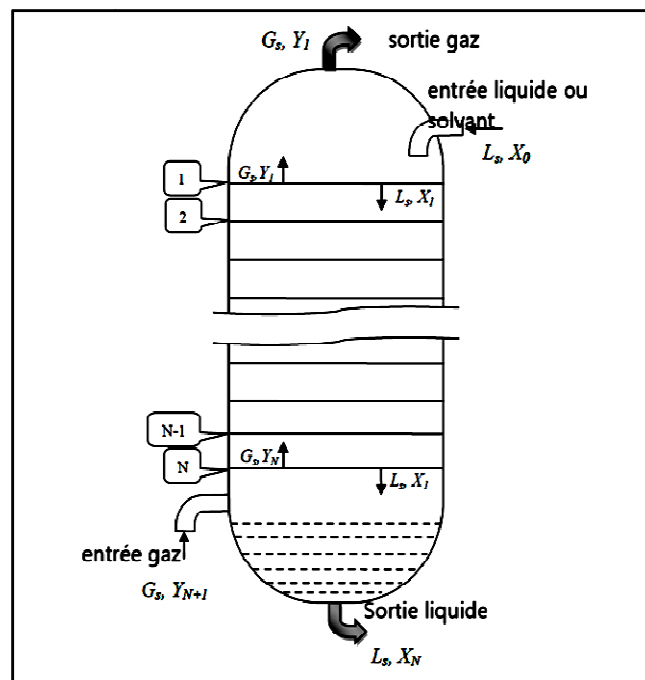


Figure II.1 : Schéma d'une tour d'absorption

Les paramètres suivants doivent être connus pour la détermination du «nombre d'étages» : (1) débit d'alimentation en gaz, (2) concentration de gaz à l'entrée et à la sortie de la tour, (3) taux de liquide minimum et (4) données d'équilibre pour la construction de la courbe d'équilibre.

II.5. Sélection du solvant

Pour l'absorption et l'extraction, si l'objectif de l'absorption est la séparation d'un composant particulier d'un mélange, le choix de l'absorbant joue un grand rôle et lorsque l'opération d'absorption est utilisée pour préparer une solution, le solvant est sélectionné selon le choix du produit final.

II.5.1. Critères pour la sélection d'un solvant sont les suivants

A. Solubilité du gaz: Une solubilité élevée d'un gaz dans le solvant est préférée, en utilisant une faible quantité de solvant. L'absorbant ne doit pas dissoudre le gaz porteur. La nature chimique similaire du soluté et de l'absorbant (solvant) donne une bonne solubilité.

Si la réaction chimique a lieu entre le soluté et le solvant, le taux d'absorption est extrêmement élevé. Mais la réaction devrait être réversible pour récupérer le solvant pendant la désorption.

B. Volatilité: faible volatilité ou faible pression de vapeur du solvant améliore l'opération d'absorption (perte de solvant avec le gaz vecteur est très faible). Parfois, un deuxième solvant moins volatil est utilisé pour récupérer le premier solvant.

C. Viscosité: Pour une meilleure absorption, un solvant de faible viscosité est nécessaire.

D. Corrosivité: Le solvant non corrosif ou moins corrosif réduit les coûts de construction l'équipement ainsi que les coûts d'entretien.

E. Coût: Le solvant devrait être bon marché de sorte que les pertes seront insignifiantes et devrait être facilement disponible.

F. Toxicité et danger: Le solvant doit être non toxique, ininflammable, non dangereux et doit être chimiquement stable.

II.6. Représentation des équilibres

Soient : Y rapport molaire en soluté phase gaz, X rapport molaire en soluté phase liquide. Le tracé de Y en fonction de X donne la courbe d'équilibre ou de partage, **figure II.2**.

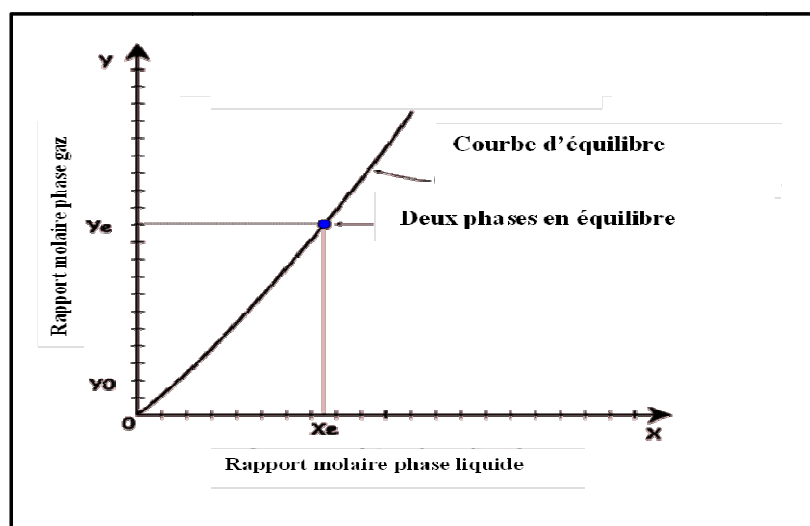


Figure II.2 : Courbe de partage ou d'équilibre en rapport molaire (Solvant et inerte insolubles)

A. Absorption ou Désorption

- Si la phase gaz est plus riche en soluté que la phase liquide par rapport à l'équilibre, il y a absorption du soluté par le liquide (X augmente, Y diminue).
- Si la phase liquide est plus riche en soluté que la phase gaz par rapport à l'équilibre, il y a désorption du soluté vers la phase gaz.

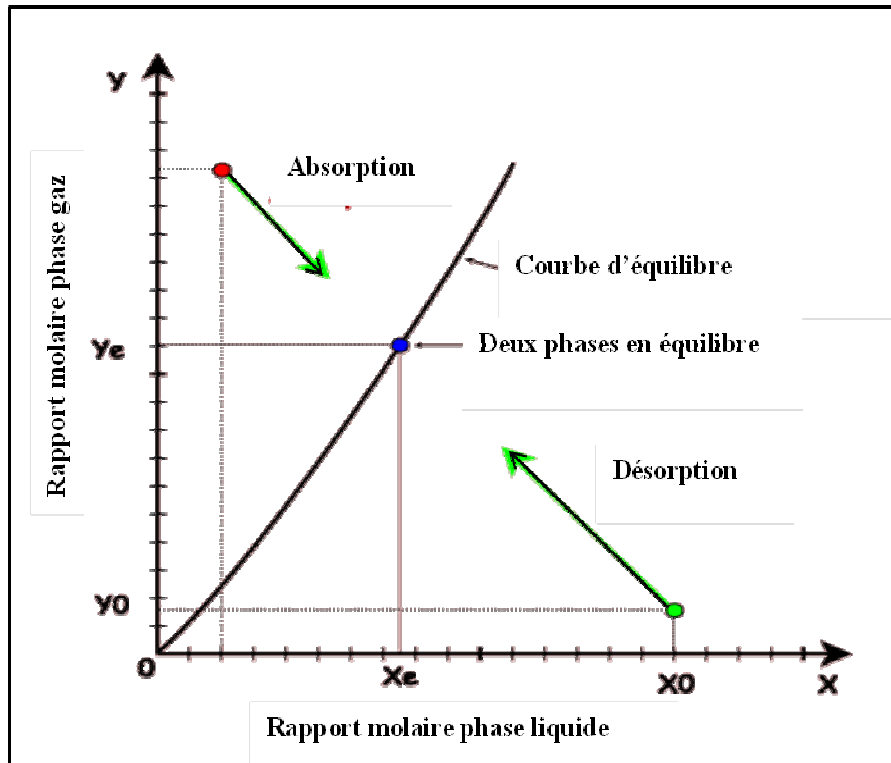


Figure II.3: Absorption et désorption

B. Désorption à co-courant ou en discontinu

Le point bleu représente les phases liquides et gaz à l'entrée de l'appareil. Elles ne sont pas en équilibre. Le long de leur parcours dans l'appareil, chaque phase se rapproche de l'équilibre:

- la phase liquide cède du soluté et son rapport molaire évolue de X_0 vers X_1 ;
- la phase gaz capte ce soluté et son rapport molaire évolue de Y_0 vers Y_1 ;
- le point représentatif des phases au cours de leur évolution dans l'appareil est situé sur la droite verte, nommée droite opératoire, et de pente $(-L'/V')$ en absorption ou désorption à co-courant.

Le schéma ci-contre (figure II.4) représente une désorption à co-courant idéale, ou les deux phases en sortie, de rapports molaires X_1 et Y_1 , sont en équilibre.

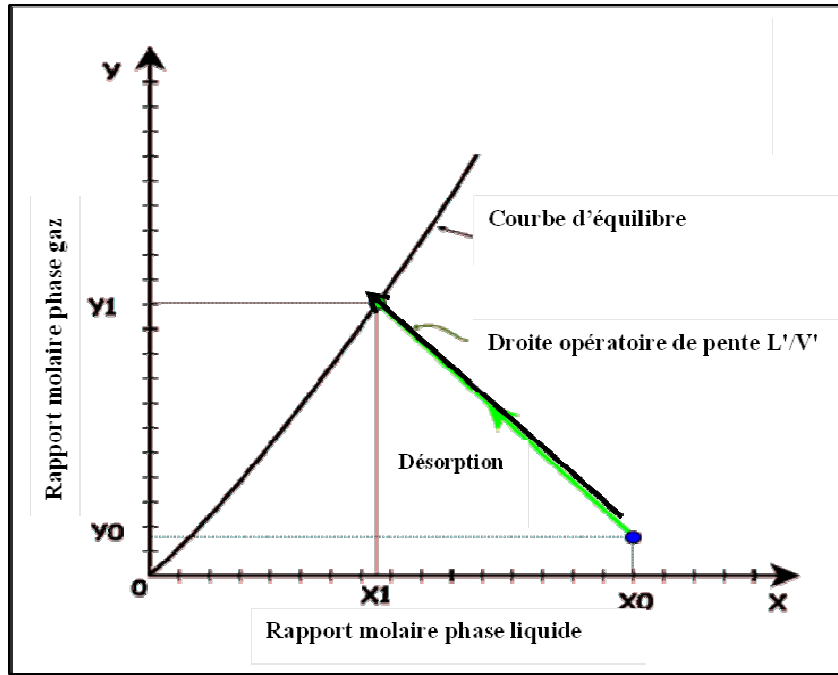


Figure II.4 : Une désorption à co-courant idéale

II.7. Équations de bilan matière pour une absorption

Soit le schéma (figure II.5) de principe suivant :

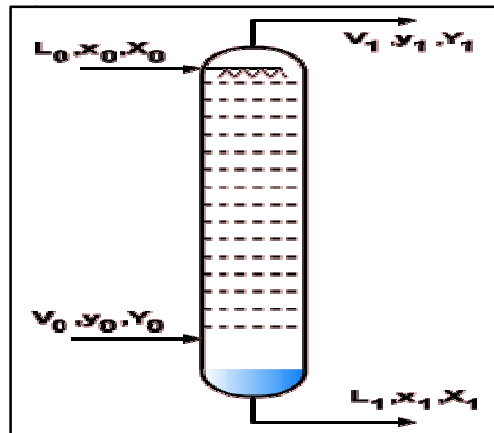


Figure II.5 : Schéma d'une colonne d'absorption

Notations phase liquide:

- **L** : Débit de la phase liquide, indice **0** à l'entrée, **1** à la sortie ;
- **x** : Titre massique en soluté dans la phase liquide ;
- **X** : Rapport massique en soluté dans la phase liquide, avec $X = x/(1-x)$;
- **L'** : Débit du liquide exempt de soluté, c.-à-d. $L' = L(1-x)$. Ce débit est constant tout le long de la colonne lorsque le gaz inerte est insoluble dans le liquide.

Notations phase gaz:

- **V** 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

- Y rapport massique ou molaire en soluté dans la phase gaz, avec $Y = y/(1-y)$
- V' débit de gaz inerte hors soluté, c.-à-d. $V' = V (1-y)$. Ce débit est constant tout le long de la colonne lorsque le gaz inerte est insoluble dans le liquide.

Bilans matières global, en soluté, en solvant et en inerte ; Eqs (1-4) :

$$L_0 + V_0 = L_1 + V_1 \tag{1}$$

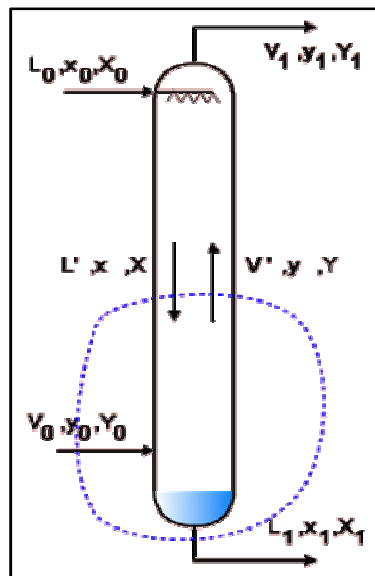
$$L_0 x_0 + V_0 y_0 = L_1 x_1 + V_1 y_1 \tag{2}$$

$$L' = L_0(1 - x_0) = L_1(1 - x_1) \tag{3}$$

$$V' = V_0(1 - y_0) = V_1(1 - y_1) \tag{4}$$

II.8. Droite opératoire et construction de MacCabe et Thiele à contre-courant

Bilan sur la zone limitée :



- Débit de solvant pur: $L' = L (1-x) = L_0 (1-x_0) = L_1 (1-x_1)$
- Débit d'inerte pur: $V' = V (1-y) = V_0 (1-y_0) = V_1 (1-y_1)$
- Bilans sur l'enveloppe bleue: $L x - L_1 x_1 = V y - V_0 y_0$

En remplaçant L_1 par $L'/(1-x_1)$, L par $L'/(1-x)$, V_0 par $V'/(1-y_0)$ et V par $V'/(1-y)$ on obtient ;Eq (5) :

$$L' x / (1-x) - L' x_1 / (1-x_1) = V' y / (1-y) - V' y_0 / (1-y_0) \tag{5}$$

Soit encore ;Eq. (6) $L' (X - X_1) = V' (Y - Y_0)$ (6)

qui s'écrit enfin ;Eq. (7) :

$$(Y - Y_0) = (L'/V') (X - X_1) \tag{7}$$

avec (L'/V') appelé le rapport des inertes.

La dernière équation ; Eq. (7) ; est l'équation de la droite opératoire, 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 Nombre d'Etage Théorique NET de la colonne.

Remarques:

- Cette construction peut être tracée sur la courbe d'équilibre en rapport massique ou en rapport molaire, le rapport L'/V' 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)

Représentation graphique

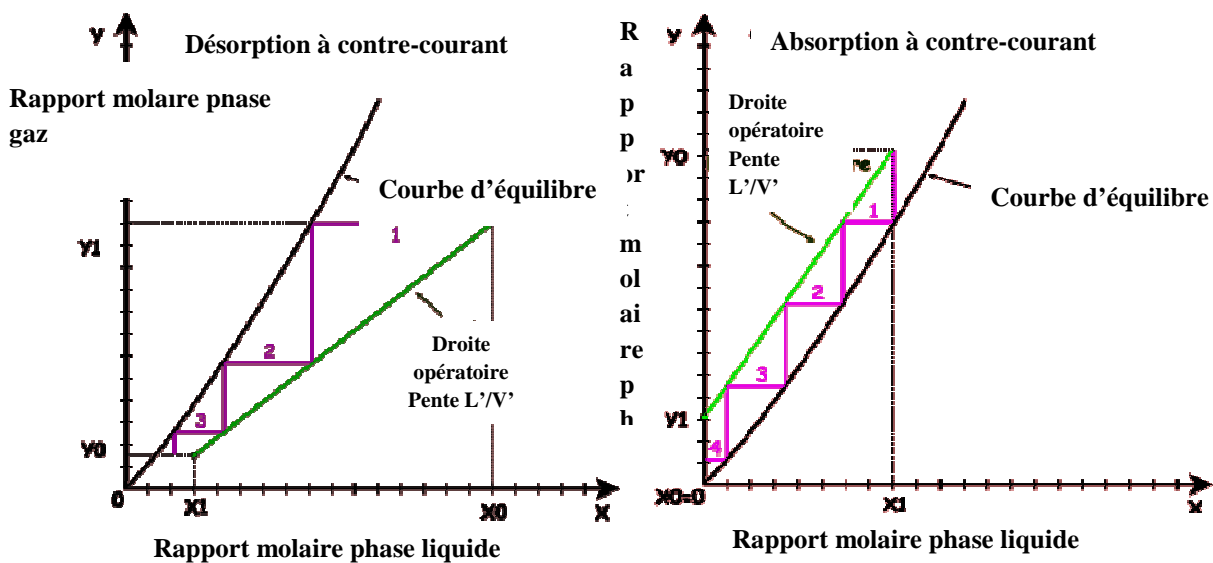


Figure II.6 : Courbe d'équilibre et droite opératoire pour l'absorption et la désorption

II.9. Calcul du point de fonctionnement de la colonne

La figure II.7 met en évidence que :

Chaque rapport molaire en phase liquide X correspond à deux rapports molaires en phase vapeur Y dont :

Y^* qui sera en équilibre avec la phase liquide de composition X (les courants L et V quittent le même plateau) ;

Y qui vérifie l'équation de la droite opératoire (les courants L et V se croisent).

Lorsque $Y = Y^*$, on dit que le transfert du soluté cesse, la pente de la droite opératoire est alors minimale et coupe la droite d'équilibre.

La projection du point d'intersection sur l'axe des abscisses donne le rapport molaire maximal du soluté dans la phase liquide (X_s, \max) :

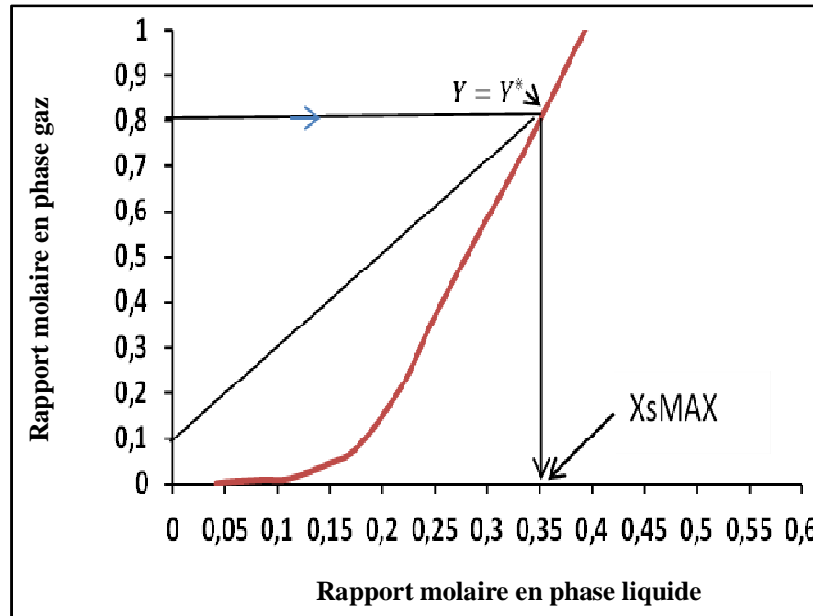


Figure II.7 : Détermination du rapport molaire maximal en phase liquide

II.10. Notion d'unité de transfert

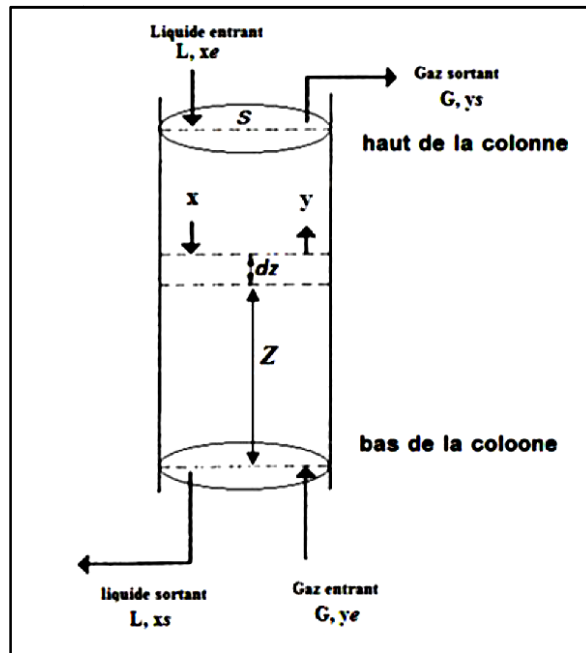
Pour décrire le fonctionnement de la colonne nous allons faire les hypothèses simplificatrices suivantes

- Les solubilités du diluant dans le solvant et du solvant dans le diluant sont négligeables et seul le soluté est transféré d'une phase à l'autre ;
- Les régimes permanents d'écoulement et de transfert de matière établis ;
- L'opération de transfert est isotherme;
- Les solutions sont très diluées et donc la masse volumique de chaque phase peut être considérée comme constante.
- Le flux molaire du soluté Φ entre les deux phases se traduit par une variation continue des fractions molaires en soluté (X_i, Y_i) dans chaque phase tout au long de la colonne. On considérera néanmoins que l'on est en présence de phases suffisamment diluées et nous admettrons que les débits molaires restent constants tout au long de la colonne.

$$L_0 = L_s = Cte = L$$

$$G_0 = G_s = Cte = G$$

Entre le bas de la colonne et une section quelconque à la cote Z , l'équation de bilan sur le soluté s'écrit par l'Eq. (8) :



$$G \cdot Y_e + L \cdot x = G \cdot y + L \cdot x_s \tag{8}$$

soit l'expression ;Eq. (9) :

$$\frac{L}{G} = \frac{y_e - y}{x_s - x} \tag{9}$$

Qui est l'équation de la droite opératoire dans laquelle L et G représentent respectivement le débit du gaz et du liquide (molaire ou massique), X_s et X les titres en soluté de la phase liquide à la cote Z et en bas de la colonne, enfin Y_e et Y sont les titres en soluté de la phase gazeuse aux mêmes endroits.

Le bilan en soluté sur un élément de colonne d'épaisseur dz peut s'obtenir en dérivant l'expression précédente ;Eq. (8) ; on obtient Eq. (10) :

$$Gdy = Ldx = dN \tag{10}$$

Avec dN : Flux de soluté transféré d'une phase à l'autre dans la tranche de volume Sdz ,

S : Aire de la section droite de la colonne.

On aurait pu aussi obtenir ces équations en écrivant explicitement le bilan des flux entrants et sortants de cet élément de volume.

On écrit alors que le flux dN de soluté est proportionnel à la surface d'échange A entre les phases (en $m^2 \cdot m^{-3}$) et à une différence de titre, qui est la force motrice du transfert; le coefficient de proportionnalité est un coefficient de transfert, K qui est une mesure de la facilité avec laquelle le transfert a lieu. Ainsi, si on raisonne sur la phase gazeuse :Eq. (11)

$$dN = K_G(A \cdot S \cdot dz)(y - y_i) \tag{11}$$

Et sur la phase liquide, **Eq. (12)** :

$$dN = K_L (A.S. dz) (x_i - x) \quad (12)$$

Avec $(y - y_i)$ et $(x_i - x)$ les forces motrices dans chacune des 2 phases. Les produits $k_G(A.S. dZ)$; $k_L(A.S. dZ)$ sont les conductances de transfert dans les 2 phases mais on ne connaît pas les compositions à l'interface x_i et y_i . On raisonne donc sur l'ensemble des 2 phases, en posant **Eqs. (13-14)** :

$$dN = K_G(A.S. dz)(y - y^*) \quad (13)$$

$$dN = K_L (A.S. dz) (x^* - x) \quad (14)$$

Avec $x^*(y)$: titre d'une phase liquide qui serait en équilibre avec la phase gazeuse de composition y ;

$y^*(x)$: Titre d'une phase gazeuse qui serait en équilibre avec le liquide de composition y .

Les différences $(y - y^*)$ et $(x^* - x)$ représentent les écarts par rapport à l'équilibre thermodynamique évalués sur l'ensemble des 2 phases.

En remplaçant dans l'**Eq.(10)**, dN par son expression tirée de l'**Eq.(13)** et l'**Eq.(14)**, et en séparant les variables on obtient alors l'**Eq. (15)** :

$$dz = \frac{G}{A.S.K_G} \frac{dy}{(y - y^*)} = \frac{L}{A.S.K_L} \frac{dx}{(x^* - x)} \quad (15)$$

Si les termes $G/(A.S.K_G)$ et $L/(A.S.K_L)$ varient peu, on peut écrire l'**Eq. (16)**, en intégrant l'**Eq. (15)** :

$$Z = \frac{G}{A.S.K_G} \int_{y_s}^{y_e} \frac{dy}{(y - y^*)} = \frac{L}{A.S.K_L} \int_{x_e}^{x_s} \frac{dx}{(x^* - x)} \quad (16)$$

On définit alors, pour chaque phase, une unité de transfert comme une portion de colonne réalisant des séparations définies respectivement par **Eq. (17)** et **Eq. (18)** :

$$\int_{y_s}^{y_e} \frac{dy}{(y - y^*)} = 1 \quad (17)$$

$$\int_{x_e}^{x_s} \frac{dx}{(x^* - x)} = 1 \quad (18)$$

Les titres x_e , y_e , x_s et y_s sont les titres à l'entrée et à la sortie de cette portion de colonne. On définit pour chaque phase une **hauteur d'unité de transfert (HUT)** et un **nombre d'unités de transfert (NUT)** par les relations suivantes **Eq. (19)** et **Eq. (20)**, respectivement :

$$HUT_G = \frac{G}{A.S.K_G} \text{ et } HUT_L = \frac{L}{A.S.K_L} \quad (19)$$

$$NUT_G = \int_{y_s}^{y_e} \frac{dy}{(y - y^*)} \text{ et } NUT_L = \int_{x_e}^{x_s} \frac{dx}{(x^* - x)} \quad (20)$$

Et l'on peut exprimer la hauteur totale de la colonne, Z, sous la forme générale ; Eq. (21) :

$$Z = (\text{hauteur d'unité de transfert}) \times (\text{nombre d'unités de transfert})$$

$$Z = HUT_G \times NUT_G = HUT_L \times NUT_L \quad (21)$$

II.10.1. Calcul du nombre d'unité de transfert d'une séparation par intégration graphique

La notion d'unité de transfert permet de caractériser un appareil donné; la hauteur de l'unité de transfert est d'autant plus grande que l'opération est plus difficile, c'est à dire que le coefficient de transfert ou l'aire d'échange sont plus petits. Le calcul du nombre d'unités de transfert (NUT) peut se faire par intégration graphique. La figure II.8 montre la construction des courbes 1/(y - y*) et 1/(x* - x) à partir de la courbe de partage et de la droite opératoire. La mesure des aires comprises sous les courbes entre les bornes d'intégration fournit les valeurs des nombres d'unités de transfert.

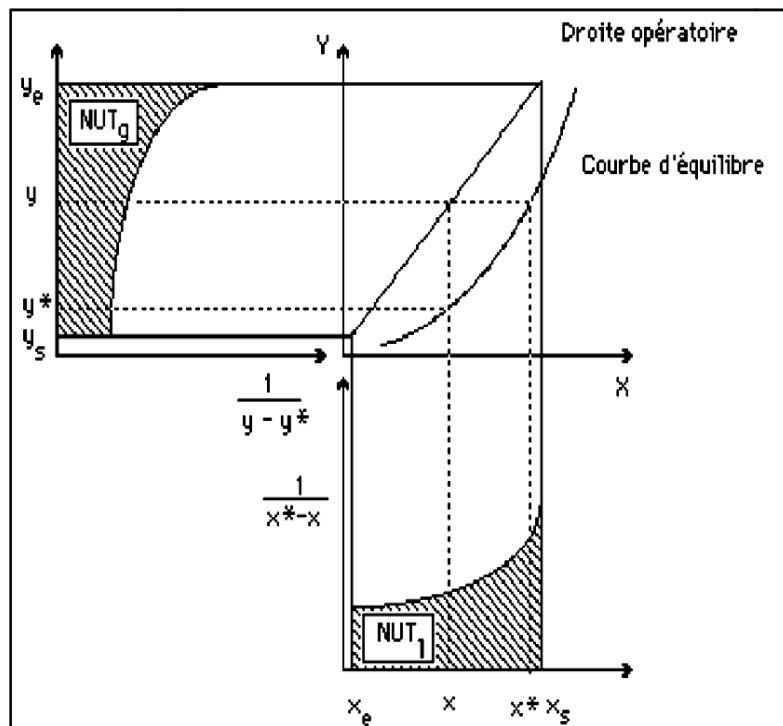


Figure II.8 : Calcul du nombre d'unités de transfert par intégration graphique

II.10.2. Calcul du nombre d'unités de transfert globales

Nous nous plaçons dans le cas pour lequel on peut considérer G et $A.S.K_G$ constants sur la hauteur d'une colonne. L'équation simplifiée ; **Eq.(16)** donne lieu à **Eq.(22)**:

$$\frac{Z.A.S.K_G}{G} = \int_{y_s}^{y_e} \frac{dy}{(y - y^*)} \quad (22)$$

Le terme de droite a été appelé par Chilton et Colburn « **nombre d'unité de transfert globales en phase gazeuse** », par la définition suivante ; **Eq.(23)** :

$$NUT_{OG} = \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{(y - y^*)} \quad (23)$$

Ce nombre mesure la **difficulté d'une séparation**.

II.10.3. Calcul de la hauteur d'une unité de transfert

Le calcul de la **HUT (Hauteur d'une Unité de Transfert)** passe par la connaissance de l'aire d'échange A et des coefficients d'échange K_G et K_L .

Nous avons vu lors de l'étude hydrodynamique que l'aire d'échange dépend du régime d'écoulement des deux phases, elle est généralement fournie par le fabricant du garnissage sous forme de corrélation. Une seconde difficulté réside dans l'estimation des coefficients de transfert. Nous allons donc maintenant nous intéresser aux mécanismes de transfert de matière entre phases.

On peut schématiquement distinguer trois étapes dans le processus de transfert du soluté entre phases :

- Transfert du soluté depuis le sein d'une phase vers l'interface,
- Franchissement de l'interface,
- Transfert du soluté depuis l'interface au cœur de la seconde phase.

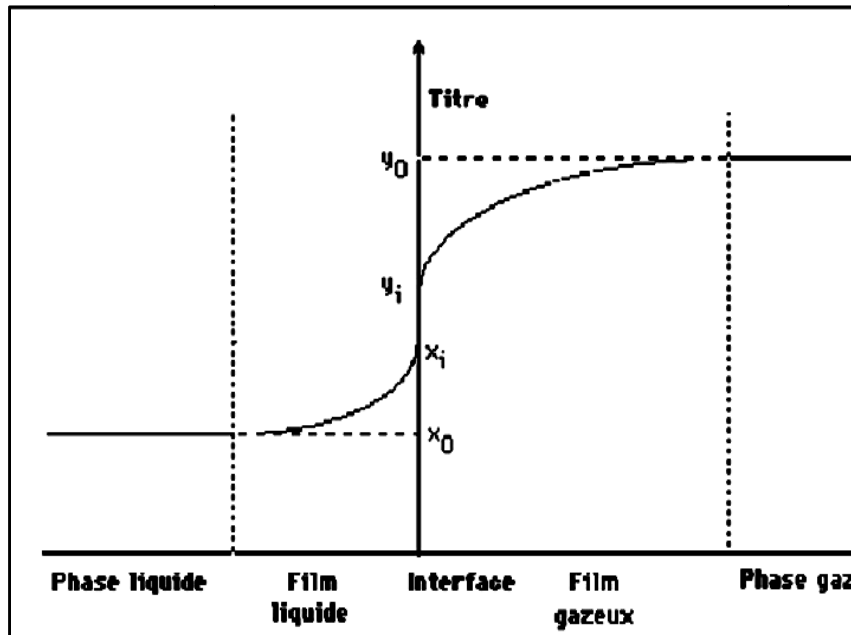


Figure II.9 : Variations des concentrations dans les films gaz-liquide

Dans ce qui suit, nous supposons que les deux phases sont à l'équilibre à l'interface: Les concentrations locales sont les concentrations d'équilibre et il n'y aura pas de résistance interfaciale au transfert. Le problème se réduit à l'étude du processus de transfert de soluté au sein d'une phase limitée par une interface.

La densité de flux du soluté à travers l'interface peut se mettre sous la forme suivante ; Eq.(24) ou Eq. (25) :

$$n = K_L(x_i - x) = K_G(y - y_i) \quad (24)$$

$$n = K_L(x^* - x) = K_G(y - y^*) \quad (25)$$

Avec les conventions suivantes : x et y représentent les titres en soluté dans les phases liquide et gaz respectivement, et l'indice i indique l'interface. Ces relations permettent de tirer l'expression de K_G et K_L en fonction de k_G , k_L et de la pente locale de la courbe d'équilibre ; Eq.(26)

$$k = \frac{y_i - y^*}{x_i - x} \quad (26)$$

Il suffit pour cela d'utiliser la loi d'additivité des résistances en série, par exemple

$$(y + y') = (y - y_i) + (y_i - y') = (y - y_i) + K(x_i - x)$$

Soit, à l'aide de Eq. (II.24) et Eq.(II.25):

$$\frac{n}{K_G} = \frac{n}{K_G} + \frac{n}{K_L} \Rightarrow \frac{1}{K_G} = \frac{1}{K_G} + K \frac{1}{K_L} \quad (27)$$

Ou en termes de hauteur d'unité de transfert :

$$HUT_{OG} = HUT_G + k \frac{G}{L} HUT_L \quad (28)$$

$$HUT_L = \frac{L}{ASK_L} \quad (29)$$

$$HUT_G = \frac{G}{ASK_G} \quad (30)$$

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{K_L} + K \frac{1}{K_G} \quad (31)$$

$$HUT_{OL} = HUT_L + k \frac{L}{G} HUT_G \quad (32)$$

La démonstration effectuée ci-dessus suppose qu'il n'y ait pas de réaction chimique du soluté en phase liquide.

Chapitre III :

Contacteurs gaz liquide

III .1. Contacteurs gaz – liquide (description, critères de sélection et dimensionnement)

Les absorbeurs ont tous pour but de réaliser le meilleur échange de matière entre une phase liquide et une phase gaz en contact. Ils doivent donc être équipés de dispositifs internes qui, d'une part, favorisent la dispersion de la phase gaz dans la phase liquide et plus particulièrement provoquent la plus grande surface d'aire interfaciale, et d'autre part, permettent la séparation de la phase gaz et de la phase vapeur en contact.

Les performances globales de l'absorbeur, rendement et sélectivité, dépendent des phénomènes mis en jeu, à savoir :

- les équilibres thermodynamiques à l'interface (solubilités) ;
- les lois de transport dans les phases (diffusivités) ;
- les lois de transfert au voisinage des interfaces (coefficients de transfert, aires interfaciales) ;
- les cinétiques des réactions chimiques (schémas réactionnels, constantes cinétiques, ordres de réactions).

Une opération d'absorption gaz-liquide industrielle est, en général, effectuée en continu dans une colonne verticale où les fluides circulent à contre-courant. Les principaux types de contacteurs gaz-liquide sont :

- Colonne à bulles, cuve agitée, jet immergé ;
- Colonnes à film et à pulvérisation, venturi, éjecteur ;
- Colonnes à plateau et à garnissage.

III .2. Caractéristiques de fonctionnement

L'efficacité pour une colonne donnée, dépend d'un grand nombre de facteurs, à savoir :

- la vitesse du gaz ;
- la solubilité du polluant dans la solution ;
- la concentration de l'absorbant dans la solution ;
- la réactivité éventuelle du gaz avec les constituants du liquide ;
- la diffusivité du polluant dans la phase gazeuse et de l'absorbant dans la phase liquide ;
- la teneur en polluant de la phase gazeuse ;
- la hauteur de la colonne.

III.3. Domaine d'utilisation

Il est préférable également d'utiliser une colonne à garnissage pour :

- les opérations discontinues car la rétention du liquide dans ce type de colonne est faible.

- les transferts de matière limités par la phase gazeuse.

Les colonnes garnies ne sont pas utilisées pour la séparation des particules solides, car celles-ci peuvent rester bloquer sur le garnissage et empêcher le passage des phases (cause d'engorgement).

III.4. Description des différents types de colonnes

A. Colonnes à contre-courant

Les colonnes à contre-courant sont les plus utilisées.

✓ Principe de fonctionnement

Le gaz à traiter entre par le bas de la colonne, traverse le garnissage et sort en tête de colonne. La phase gaz passant par la colonne garnie est forcée, en raison de la présence du garnissage, de changer souvent de direction d'écoulement. Ceci permet de bien mélanger les deux phases. Ce type d'écoulement est celui qui présente l'efficacité théorique la plus importante.

✓ Avantages et inconvénients

Contrairement aux deux autres types de colonne à garnissage (co-courant et courants croisés), la concentration de polluant dans l'absorbant ne peut pas devenir la même que dans le gaz.

Les colonnes à contre-courant ne sont pas adaptées aux procédés au cours desquels les variations des débits de liquide et de gaz sont grandes. Il peut se produire un engorgement si le débit du liquide ou celui du gaz est trop important.

B. Colonnes à co-courant

✓ Principe de fonctionnement

Les deux phases sont introduites en tête de colonne et descendent ensemble, en passant par le garnissage, vers la base de l'absorbant. Cet arrangement permet à la colonne de fonctionner avec des débits plus grands, car dans cette configuration les problèmes liés à l'engorgement n'existent plus.

✓ Domaine d'application

Pour les mêmes débits de gaz et de liquide, le diamètre d'une colonne à co-courant est plus petit que celui d'une colonne à contre-courant. Ce type de colonne est souvent utilisé dans les installations industrielles ayant peu d'espaces disponibles.

✓ Avantages et inconvénients

Les pertes de charge sont plus petites car les deux phases s'écoulent dans la même direction. L'inconvénient de ce type de colonne est que son efficacité est relativement faible. Elle est en effet limitée par la diminution de la force motrice du gaz et du liquide au fur et à mesure que les deux flux (liquide et gaz) descendent dans la colonne.

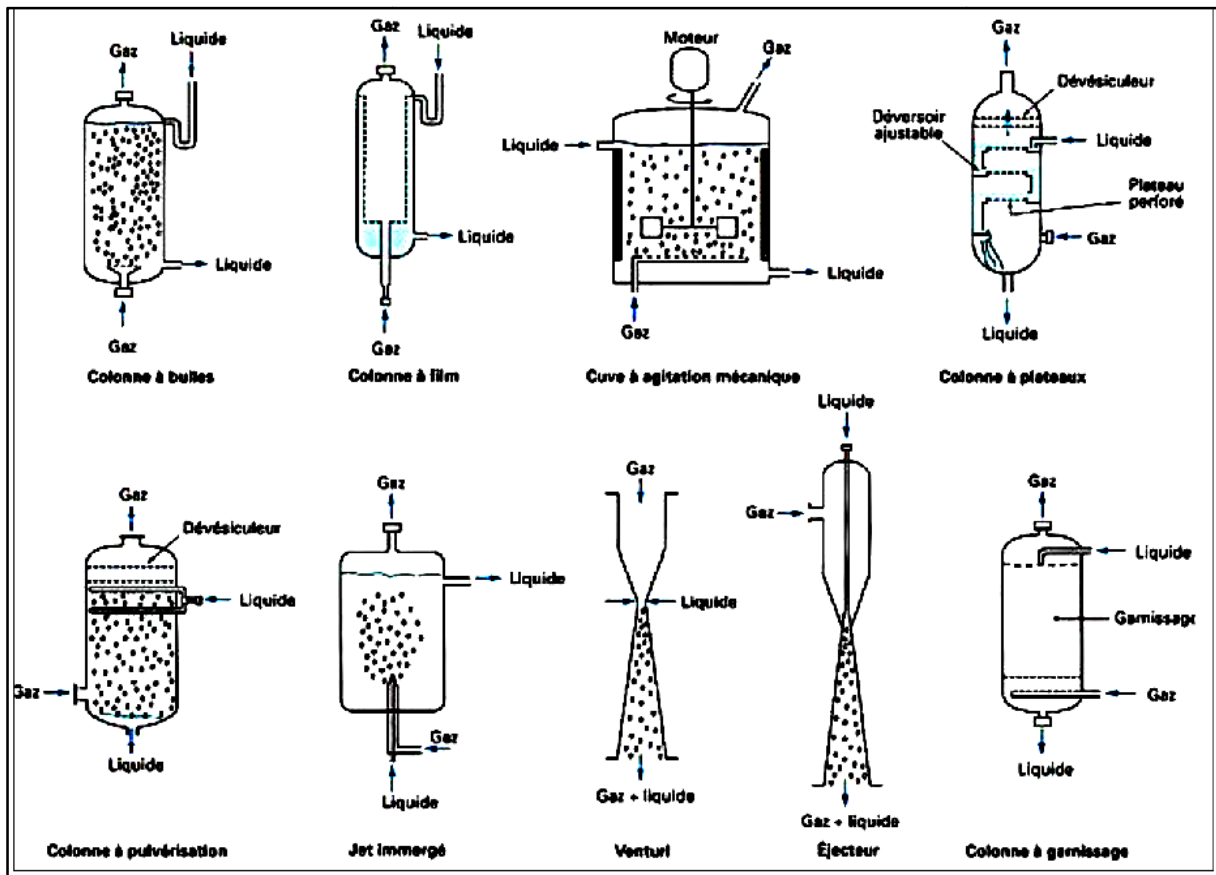


Figure III.1: Différents types de contacteurs gaz-liquide

III .5. Éléments internes d’une colonne à garnissage

La colonne à garnissage est sans doute le plus simple et le plus traditionnel des contacteurs gaz-liquide. En principe, il s'agit d'une colonne munie d'un plateau support, et remplie de garnissage de types très divers (figure III 2), Ces garnissages sont mis en place d'une manière aléatoire le plus fréquemment parfois d'une manière ordonnée comme pour les gros anneaux *Raschigou Pali*. Le liquide ruisselle par gravité le long de ce garnissage après avoir été distribué au moyen d'un plateau situé au sommet de la colonne. Le gaz circule généralement à contre-courant du liquide, quoique des réalisations à co-courant ou à courants croisés soient utilisées.

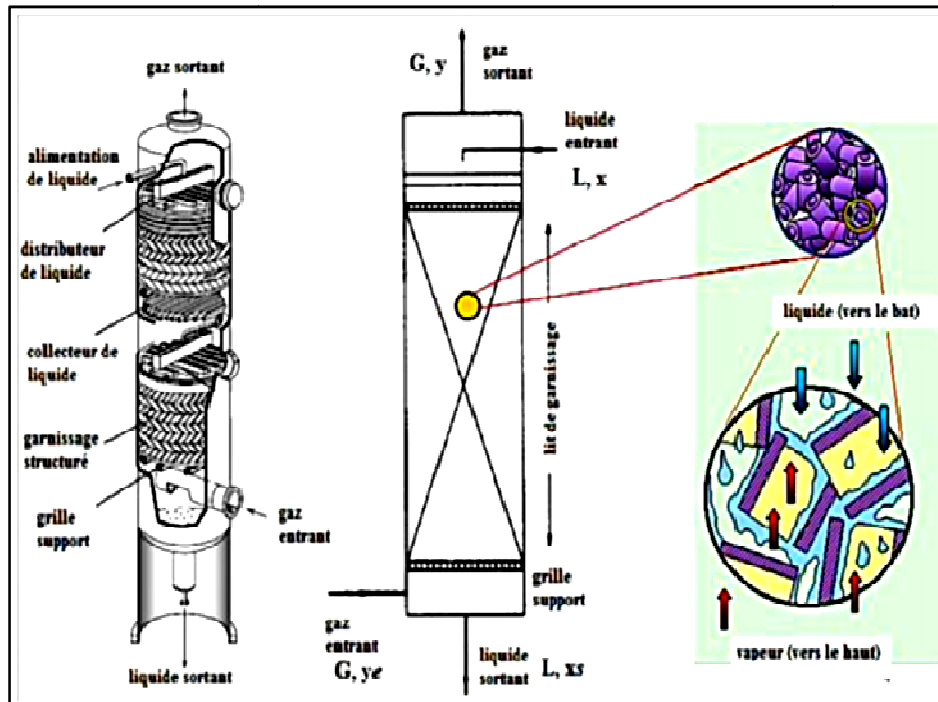


Figure III.2: Colonne à garnissage

A. Distributeurs de liquide

L'efficacité d'une colonne à garnissage dépend de la surface et du temps de contact entre les deux phases gaz et liquide. Ces phases doivent être mises en contact de façon homogène sur toute la longueur de la colonne. Le garnissage en vrac est capable de redistribuer le liquide qui est versé dans un point au-dessus de la colonne, mais parfois, le garnissage n'est pas complètement mouillé. Pour augmenter ce taux de mouillage, le liquide est, en général, réparti dans toute la section transversale de l'entrée de la colonne à l'aide d'un distributeur. Pour évaluer la performance d'un distributeur il faut considérer :

- l'uniformité géométrique de placement de chaque point de distribution sur la grille distributrice
- l'uniformité de débit du liquide sur chaque mètre carré de la section transversale du garnissage en haut de la colonne ;
- le nombre de points d'alimentation par mètre carré de section droite ;
- le rapport de la surface mouillée sur la surface sèche.

En général, on a deux types de distributeurs en fonction du mode de distribution par gravité et à pression :

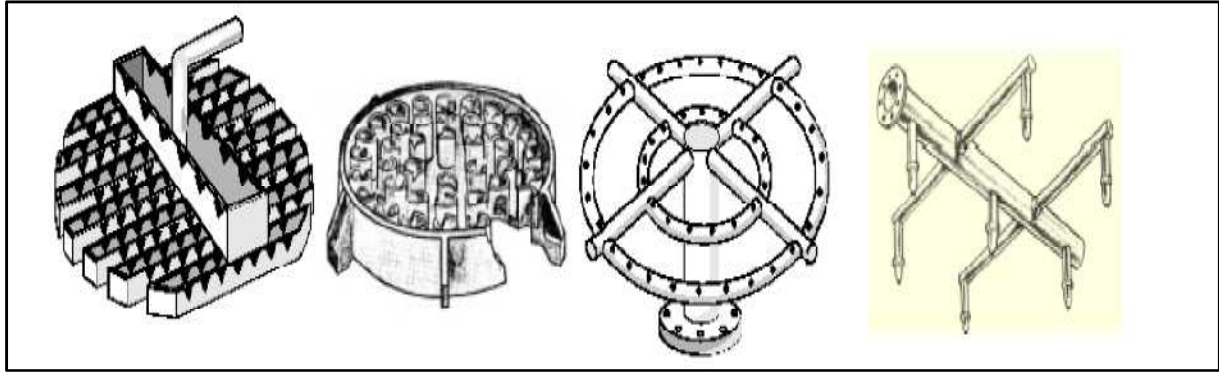


Figure III.3: Distributeurs de liquide

B. Grille de support du garnissage et de distribution de la phase gazeuse

La grille de support du garnissage doit tout d'abord être capable de supporter la masse du garnissage et la masse du liquide liée au garnissage (rétention du liquide). Pour dimensionner la grille de support, on ne tient pas compte essentiellement des pertes de charge dues à la poussée du gaz vers le haut de la colonne, D'autre part, la grille de support ne doit pas générer une perte de charge linéique supérieure à celle du garnissage,

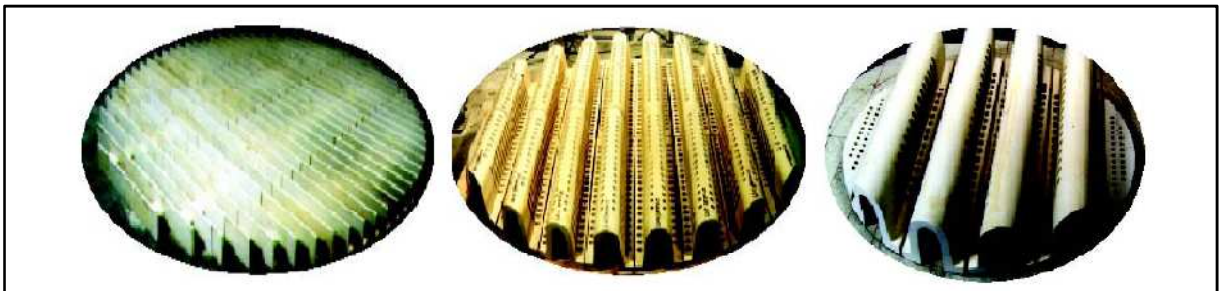


Figure III.4: Supporteurs de garnissage

C. Dévésiculeur

Placé en haut de colonne, il permet d'arrêter les gouttes de liquide entraînées par le gaz sortant de l'absorbeur. En absence de dévésiculeur, le liquide sortant de la colonne sous forme d'aérosol peut se condenser dans les autres parties de l'installation et produire des dommages (corrosion) aux équipements. Le dévésiculeur est généralement tissé en métal ou en plastique de **100 à 150 mm** d'épaisseur et est placé sur une grille au-dessus du lit de garnissage dont la différence de hauteur est égale au diamètre de la colonne.

D. Divers types de garnissage

Au fil des années, les types de garnissage proposés par les fabricants ont fortement évolué et actuellement on en trouve une grande variété. On distingue trois grandes classes :

- Les garnissages disposés en vrac ;
- Les garnissages ordonnés ou structurés ;

- Les grilles superposées.

Le choix du type de garnissage dépend d'un grand nombre de facteurs dont les principaux sont :

- Le prix du matériau;
- La résistance à la corrosion : elle impose souvent le choix d'éléments en verre, en inox, en graphite, en céramique ou parfois en métaux précieux;
- La surface spécifique : une grande surface accélère les échanges. Les pertes de charge sont généralement élevées lorsque la surface spécifique est grande; Les dimensions des éléments jouent un rôle important. On choisira toujours des éléments de dimension uniforme pour éviter qu'ils ne s'emboîtent les uns dans les autres lorsqu'ils sont chargés en vrac.

Les colonnes à garnissage régulier sont intéressantes lorsque :

- Il y a beaucoup d'étages théoriques;
- Le taux d'arrosage (débit liquide par unité de section) est faible;
- Une très faible perte de charge est requise;
- Il y a de fortes variations dans la charge gazeuse.

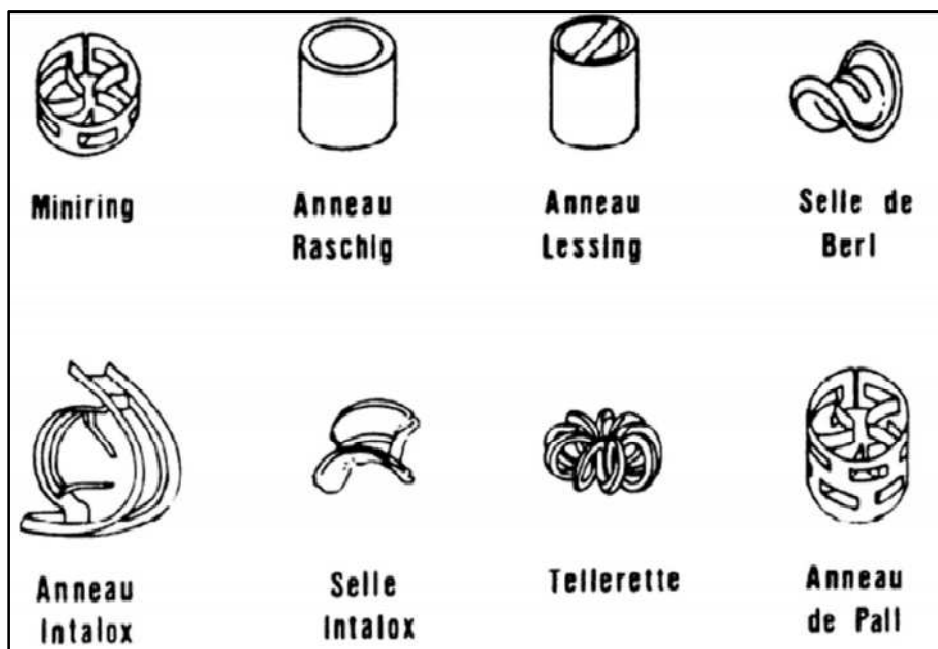


Figure III.5: Différents types de garnissage en vrac

Tableau III.1: Caractéristique de garnissage en Vrac

Tableau 2 – Caractéristiques des garnissages en vrac											
d (m)	0,006 35	0,012 7	0,015 9	0,019 1	0,025 4	0,038 1	0,050 8	0,076 2	0,088 9	0,101 6	
d (m)	1/4	1/2	5/8	3/4	1	1 1/2	2	3	3 1/2	4	
Anneaux Raschig											
Céramiques	e (m)	0,001 6	0,002 4	0,002 4	0,003 2	0,004 8	0,006 4	0,009 5	0,009 5
	s (m ² /m ³)	710	370	240	190	120	92	62	46
	F (m ² /m ³)	5 250	2 000	840	510	310	215	120
	ϵ	0,62	0,64	0,72	0,74	0,58	0,74	0,75	0,80
	N (m ⁻³)	3,02 × 10 ⁶	378 000	109 000	47 700	13 500	5 800	1 700	700
ρ (kg · m ⁻³)	960	880	800	670	740	660	590	580	
Acier	e (m)	0,001 6	0,001 6	0,001 6	0,001 6	0,001 6
	s (m ² /m ³)	245	185	130	95	66
	F (m ² /m ³)	730	450	270	187	105
	ϵ	0,80	0,86	0,90	0,92	0,95
	N (m ⁻³)	111 000	46 300	14 100	5 900	1 800
ρ (kg · m ⁻³)	1 500	1 140	785	590	400	
Anneaux Pall											
Céramiques	e (m)	0,003 1	0,004 6	0,005 1	0,007 6
	s (m ² /m ³)	220	154	125	75
	F (m ² /m ³)	278	158	112	58
	ϵ	0,73	0,76	0,78	0,80
	N (m ⁻³)	47 700	13 500	5 800	1 500
ρ (kg · m ⁻³)	640	575	545	480	
Acier	s (m ² /m ³)	341	205	130	115	92
	F (m ² /m ³)	230	157	92	66	53
	ϵ	0,92	0,94	0,95	0,96	0,97
	N (m ⁻³)	210 000	49 600	13 000	6 040	1 170
	ρ (kg · m ⁻³)	592	480	415	385	270
Plastiques	s (m ² /m ³)	340	205	130	100	85
	F (m ² /m ³)	310	170	105	82	52
	ϵ	0,87	0,90	0,91	0,92	0,92
	N (m ⁻³)	214 000	50 100	13 500	6 360	1 170
	ρ (kg · m ⁻³)	116	88	76	72	68
Selles de Berl											
Céramiques	s (m ² /m ³)	900	465	285	250	150	105
	F (m ² /m ³)	2 950	790	555	360	215	150
	ϵ	0,60	0,62	0,66	0,68	0,71	0,72
	N (m ⁻³)	3 780 000	590 000	176 500	77 000	22 800	8 800
	ρ (kg · m ⁻³)	900	865	785	720	640	625
Selles Intalox											
Céramiques	s (m ² /m ³)	984	625	335	255	195	118	92
	F (m ² /m ³)	2 380	660	475	320	170	130	70
	ϵ	0,75	0,78	0,73	0,77	0,80	0,79	0,80
	N (m ⁻³)	4 150 000	730 000	199 000	84 000	25 000	9 400	1 870
	ρ (kg · m ⁻³)	865	720	705	675	670	760	590
s	surface volumique d'un garnissage en vrac.					N	nombre d'éléments par unité de volume.				
e	épaisseur de paroi des anneaux.					ϵ	fraction de vide volumique.				
F	facteur de garnissage.					ρ	masse volumique apparente du garnissage (5.3.4).				

III .6. Ecoulement des fluides dans les garnissages

III .6.1.Perte de charge

Un des paramètres très important pour le dimensionnement des colonnes à garnissage est la perte de charge, car c'est elle qui limite le débit de gaz introduit dans la colonne.

La perte de charge est proportionnelle :

- au carré de la vitesse de propagation du gaz au sein de la colonne ;
- à la masse volumique du gaz.

L'évolution de la perte de charge en fonction des débits gazeux et liquide dans une colonne à garnissage est représentée sur la figure ci-dessous :

Le débit de gaz est augmenté progressivement en laissant fixe le débit de liquide, la perte de charge ΔP subie par le gaz croît. Pour un débit de liquide nul, la variation de la perte de charge ΔP en fonction du débit gazeux G peut être représentée par une droite en coordonnées logarithmiques (**Figure III.6**).

Pour un débit de liquide donné, la variation a la même allure pour des débits gazeux assez faibles : bien que supérieure à celle obtenue en l'absence de liquide, la perte de charge est sensiblement proportionnelle au carré de la vitesse du gaz. On a observé que dans ces conditions la rétention du liquide dans le remplissage est à peu près indépendante de G et dépend seulement du débit liquide L . Pour une certaine valeur de G on observe un changement d'allure de la courbe représentant l'évolution de ΔP (point A sur la **figure III.6**) ; la pente de la droite devient plus abrupte. Le frottement du gaz est alors suffisant pour gêner la descente du liquide, provoquant une augmentation de la rétention liquide, qui, à son tour, diminue l'espace libre offert à l'écoulement du gaz. Cette discontinuité, de ΔP , correspond à ce qu'on appelle le point de charge de la colonne.

Quand on continue à augmenter G , la perte de charge augmente plus rapidement jusqu'à un deuxième point de discontinuité B, appelé point d'engorgement. Pour des valeurs de G encore plus élevées, le liquide ne peut plus s'écouler à travers le garnissage, une partie s'accumulant au sommet de la colonne. Le liquide tend alors à devenir la phase continue. Le débit correspondant à l'engorgement est le débit maximal compatible avec un fonctionnement normal de l'installation. Inversement, pour des débits donnés, la connaissance des limites d'engorgement permet de calculer le diamètre à donner à une colonne remplie d'un garnissage déterminé. On travaille généralement au-dessus du point de charge, en se limite maintenant à environ 80% des conditions d'engorgement.

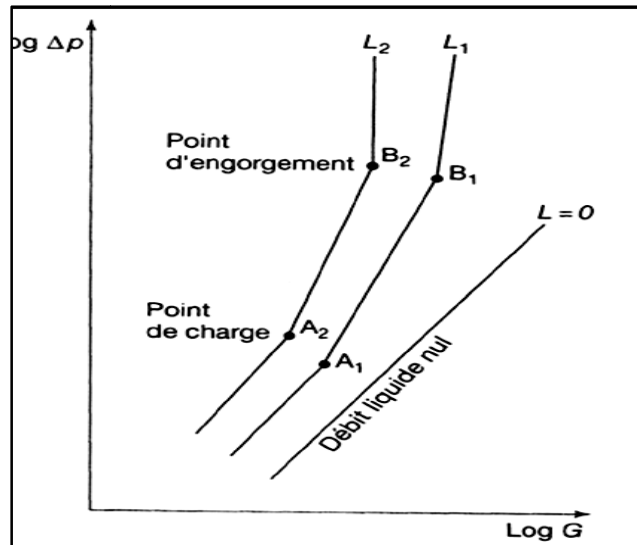


Figure III.6: Evolution de la perte de charge en fonction des débits gazeux et liquide dans une colonne a garnissage

La variation de la perte de charge en dessous du point de charge à travers des lits d'anneaux *Raschigou Pall*, ou de selles de *Berlou Intalox* peut être calculée à l'aide de la formule empirique suivante, **Eq.(1)** proposée par **Leva (1953)**:

$$\Delta P = \alpha \cdot 10^{\beta L'} \cdot \frac{G'^2}{\rho_G} \text{ (Pa. m}^{-1} \text{ de hauteur garnie)} \quad (1)$$

Avec **L'** et **G'** Débits massiques de liquide et de gaz par unité de surface de section droite de la colonne (Kg.s⁻¹.m⁻²) ;

ρ_G : Masse volumique du gaz (Kg.m⁻³) ;

α et **β** : Constantes caractéristiques du garnissage.

La formule précédente a été établie à partir de résultats d'expériences réalisées avec de l'eau. Néanmoins on peut l'appliquer au cas d'autres liquides à condition d'être suffisamment en dessous du point de charge.

III .6 .2. Capacité de garnissage

La corrélation **Eckert (1970)** permet le calcul de la vitesse du gaz à l'engorgement à l'aide d'une relation graphique entre les deux groupes **A** et **B** : La valeur de la quantité **A** qui dépend des propriétés physiques du fluide et des caractéristiques du garnissage et **B** appelé facteur de forme tel que **Eq. (2)**:

$$A = \frac{U^2 a_p \psi}{g \varepsilon^3} \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right) \mu_L^{0.2} \quad \text{et} \quad B = \frac{L}{G} \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}} \quad (2)$$

Avec U : Vitesse du gaz à l'engorgement dans la colonne supposée vide ($m.s^{-1}$)

a_p : Surface spécifique du garnissage (m^{-1}) ;

g : Accélération de la pesanteur ($m.s^{-2}$) ;

ϵ : Fraction de vide du garnissage ;

L : Débit massique de liquide ($kg.s^{-1}$) ;

G : Débit massique de gaz ($kg.s^{-1}$) ;

μ_L : Viscosité du liquide (cPo) ;

P_{H_2O}/ρ_L : Terme correctif pour les liquides visqueux de densité différente de celle de l'eau.

La relation entre les groupes A et B est exprimé par la courbe d'engorgement sur la **figure III.9** qui représente l'abaque de Sherwood et al modifié par Eckert. On y trouve également des courbes qui donnent la perte de charge par mètre de hauteur garnie. La zone hachurée entre les deux courbes en pointillé correspond à la région du point de charge défini précédemment.

La vitesse U est accessible à l'aide de cet abaque permettant de prévoir pour une valeur fixée de la

quantité $\beta = \frac{L}{G} \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}}$ la valeur de A.

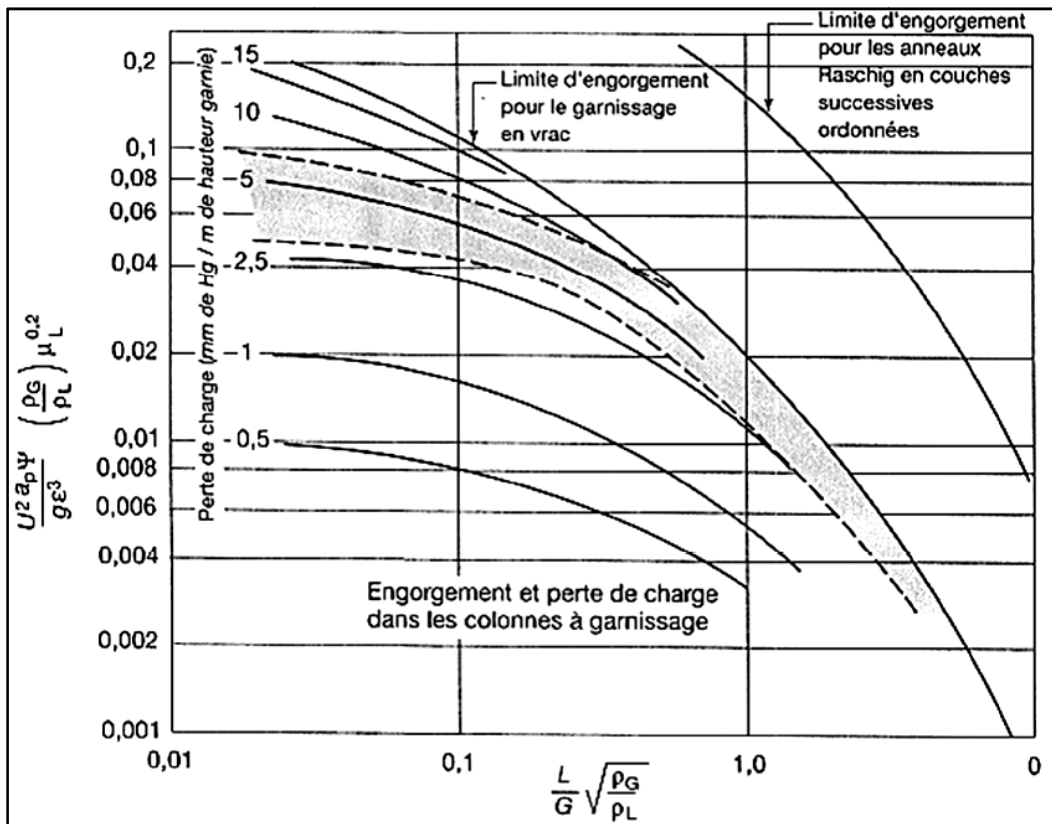


Figure III.7: Abaque généralisé représentant l'engorgement et les pertes de charge au sein d'un garnissage

Connaissant le débit et la vitesse du gaz il est alors aisé d'en déduire le diamètre de la colonne. Le calcul de la hauteur de cette dernière est plus complexe et fait appel aux notions de plateau théorique ou d'unité de transfert.

III .7. Avantages et inconvénients d'une colonne à garnissage

Avantages

- Elles sont moins chères que les colonnes à plateaux, surtout si le diamètre de la colonne n'est pas trop grand.
- Elles sont bien adaptées pour fonctionner dans un environnement acide et corrosif ;
- Comme le liquide est peu agité, il est possible d'utiliser les absorbants qui ont tendance à mousser.
- Elles peuvent atteindre une grande efficacité d'absorption pour beaucoup de gaz.
- La faible rétention du liquide peut être aussi un avantage, principalement si l'absorbant est sensible à la température.

Inconvénients

- Les particules solides présentes dans la phase liquide ou gazeuse peuvent facilement bloquer l'écoulement des phases au niveau du garnissage.
- Si le débit du liquide pour une raison quelconque diminue, la surface de garnissage ne pourra pas être mouillée correctement et la surface effective de contact diminuera.
- Les colonnes de petit diamètre et de grande hauteur nécessitent l'installation de redistributeurs.

Chapitre IV: La distillation

IV.1. Généralités

La distillation est un des procédés de séparation les plus fréquemment utilisés dans l'industrie chimique, que ce soit pour éliminer les impuretés indésirables dans des alimentations des procédés, ou pour obtenir des produits d'une pureté correspondant aux besoins du marché. Les plus grands utilisateurs de ce procédé sont les industries du pétrole, agroalimentaire et pharmaceutique. Cette opération nécessite des investissements importants en matériel et une grande consommation d'énergie thermique. C'est pourquoi la conception et la conduite des colonnes de distillation fait appel à des modèles de calcul élaborés.

Une unité de distillation se compose de colonnes assurant un contact intime entre une phase vapeur et un reflux liquide. Le contact entre les phases est favorisé par l'utilisation de plateaux (perforés, à calottes ou à clapets) ou de garnissages (anneaux Raschig par exemple).

La modélisation classique des colonnes de distillation repose sur le concept d'étage d'équilibre ou plateau théorique. On admet que le liquide et la vapeur quittant un plateau théorique sont en équilibre (même pression, même température, fugacités égales pour toutes les substances). On tient compte éventuellement d'un correctif à cette approche idéalisée en introduisant un facteur d'efficacité (Murphree).

La distillation permet, en exploitant les différences de volatilité des constituants d'un mélange, la séparation ou le fractionnement de ces constituants en fonction de leur température d'ébullition.

Travaillant entre une source chaude (bouilleur) et une source froide (condenseur de tête), la distillation met en contact à contre-courant le liquide et la vapeur, de façon discontinue dans le cas des colonnes à plateaux, ou continue pour les colonnes à garnissage : les constituants plus volatils s'accumulent dans la vapeur et sont éliminés au sommet de la colonne alors que les plus lourds passent en phase liquide et sont soutirés en bas de colonne. Cette répartition des constituants entre les deux phases se traduit, entre la tête et le bouilleur, par un gradient de température qui dérive directement du gradient de concentration.

La distillation est une technique visant à séparer deux constituants miscibles d'un mélange liquide. Il existe deux façons de la réaliser : la distillation simple (rapide mais peu efficace) et la distillation fractionnée (bien plus performante).

L'étude de la distillation proprement dite doit être précédée par l'analyse du phénomène fondamental d'équilibre liquide-vapeur détaillé dans le **chapitre I**.

IV.2. Distillation simple

L'appareillage de distillation simple se compose des éléments suivants :

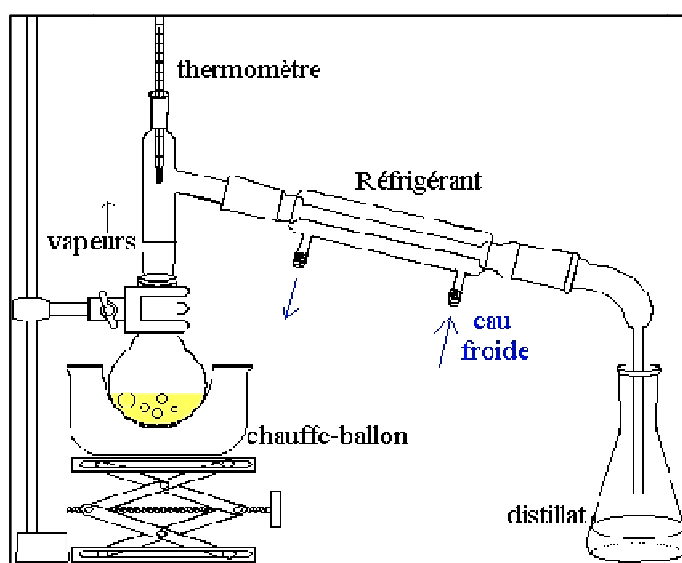
- Un bouilleur : c'est un réservoir chargé au départ du mélange à distiller ;

- un dispositif de chauffage du bouilleur ;
- un condenseur pour condenser les vapeurs émises ; le condensat est ensuite dirigé vers une recette. Le condensat constitue intégralement le distillat.

Les vapeurs émises sont aussitôt séparées du mélange : elles sont condensées et éliminées de l'appareil sans retour au bouilleur. Il n'y a en fait qu'un seul contact entre le liquide et la vapeur, à la surface du bouilleur

➤ **Montage :**

Le montage se fait en partant du support élévateur puis du ballon de réaction et en déposant successivement la tête de distillation, le réfrigérant, l'allonge puis le récipient. Le démontage (**figureIV.1**) se fera dans l'ordre inverse.



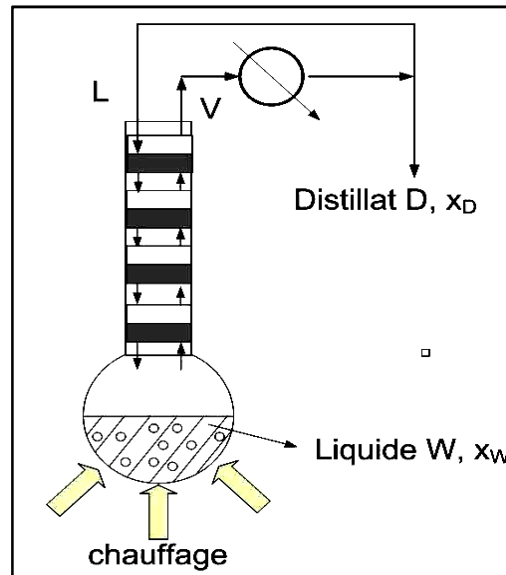
FigureIV.1 : Montage pour distillation simple

IV.3.Rectification discontinue

➤ **Principe**

L'appareillage de rectification discontinue (**FigureIV.2**) se compose des éléments suivants :

- un bouilleur: c'est un réservoir chargé au départ du mélange à distiller ;
- un dispositif de chauffage du bouilleur ;
- une colonne de rectification ;
- un condenseur.



FigureIV.2 : Rectification discontinue

La colonne à rectifier permet la mise en contact des phases liquide et vapeur circulant à contre-courant tout au long de la colonne. La vapeur qui parvient en tête de colonne est entièrement condensée : une partie des condensats est éliminée de la colonne et constitue le distillat. L'autre partie retourne dans la colonne par gravité et constitue le reflux. Sur chaque plateau un équilibre s'établit entre le liquide qui reflue et la vapeur qui monte. Le liquide s'appauvrit en composé le plus volatil qui se vaporise et la vapeur s'appauvrit en composé le moins volatil qui se condense.

La qualité de la séparation sera donc directement fonction du nombre de plateaux de la colonne.

On observe donc les évolutions suivantes :

- le titre en plus volatil augmente dans la phase vapeur quand on monte dans la colonne ;
- le titre en plus volatil diminue dans la phase liquide quand on descend dans la colonne ;
- la température diminue quand on monte dans la colonne.

Dans la pratique industrielle la rectification est arrêtée quand la qualité de distillat en **B** devient inférieure à une pureté souhaitée. Si on poursuivait l'opération, il arriverait un moment où il ne resterait plus que le composé **A** dans le bouilleur.

IV.4. Distillation des mélanges binaires**IV.4.1. Méthode de Mac Cabe et Thiele****A. Colonne à distiller**

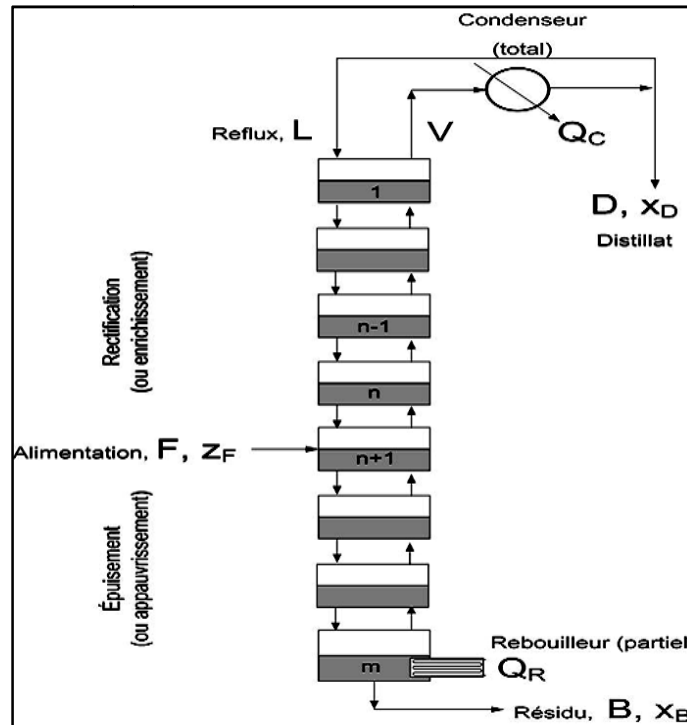
Une colonne à distiller est un appareil permettant l'échange de matière et de chaleur entre une phase vapeur ascendante et une phase liquide descendante. C'est un contacteur gaz-liquide multi-étagé qui est constitué d'un ensemble de plateaux comme illustré ci-contre. En pied de colonne, il y a un rebouilleur qui permet de vaporiser le liquide alors qu'en tête, il y a un condenseur qui permet de condenser le courant vapeur \mathbf{V} sortant. On distingue :

- Un rebouilleur total quand toute l'alimentation liquide du rebouilleur est vaporisée.
- Un rebouilleur partiel qui conduit à la formation d'un mélange liquide-vapeur en équilibre est donc équivalent à un étage théorique.
- Un condenseur total qui condense tout le courant vapeur sortant de la colonne
- Un condenseur partiel qui conduit à la formation d'un mélange liquide-vapeur en équilibre. Le condenseur partiel est équivalent à un étage théorique.

Le mélange à distiller, qu'on appelle **l'alimentation \mathbf{F}** (de composition \mathbf{z}_F), est introduit à un certain niveau de la colonne (plateau d'alimentation).

Une partie du liquide récupéré au condenseur est alors retournée dans la colonne : c'est le **reflux (\mathbf{L})**. L'autre partie est récupérée et constitue le **distillat (\mathbf{D})** de composition \mathbf{x}_D .

En pied de colonne, on récupère le **résidu (\mathbf{B})** de composition \mathbf{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**).



FigureIV.3 :Différentes zones d'une colonne de distillation

Remarque

- Le taux de reflux interne est le rapport du débit liquide retourné en tête, L, sur le débit de vapeur sortant de la colonne $V:R = L/V$;
- Le taux de reflux externe est le rapport du débit liquide retourné en tête L, sur le débit de distillat, D, produit. $R = L/D$.

B. Bilan matière

Nous considérons que Les courants liquides et vapeur qui sortent du plateau sont à l'équilibre thermodynamique (dans le cas idéal).

Pour chaque zone, le bilan matière total et partiel, en régime permanent, se résume à l'équation simple Eq. (1):

$$Ce\ qui\ entre = Ce\ qui\ sort \tag{1}$$

C. Bilan sur l'unité

Le bilan sur l'unité, en régime permanent, se résume par les équations ; Eqs. (2-6):

$$F = D + B \tag{2}$$

$$z_F F = x_D D + x_B B \tag{3}$$

$$z_F F = x_D D + x_B (F - D) \Rightarrow F(z_F - x_B) = D(x_D - x_B) \tag{4}$$

$$\frac{D}{F} = \frac{(z_F - x_B)}{(x_D - x_B)} \quad (5)$$

$$\frac{B}{F} = \frac{(z_F - x_D)}{(x_B - x_D)} \quad (6)$$

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: $(x_D \times D)$ et $(x_B \times B)$

D. Bilan dans la zone de rectification

Le bilan dans la zone de rectification se résume par les équations ; Eqs. (7-8):

$$V_{n+1} = L_n + D \quad \text{et} \quad y_{n+1}V_{n+1} = x_nL_n + x_D D \quad (7)$$

$$\Rightarrow y_{n+1} = x_n \frac{L_n}{V_{n+1}} + x_D \frac{D}{V_{n+1}} \quad (8)$$

Cette équation définit la **ligne opératoire de la zone de rectification**.

Dans un diagramme $y=f(x)$, on trouvera sur la ligne opératoire les points de coordonnées (x_n, y_{n+1}) qui correspondent à deux courants qui se croisent.

E. Bilan dans la zone d'épuisement

Le bilan sur la zone d'épuisement s'exprime par les équations ; Eqs. (9-10):

$$\bar{L}_m = \bar{V}_{m+1} + B \quad \text{et} \quad x_m \bar{L}_m = y_{m+1} \bar{V}_{m+1} + x_B B \quad (9)$$

$$y_{m+1} = x_m \frac{\bar{L}_m}{\bar{V}_{m+1}} - x_B \frac{B}{\bar{V}_{m+1}} \quad (10)$$

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 liquides et vapeur peuvent changer dans la colonne. Grace aux hypothèses de Lewis, il serait possible de les considérer comme linéaires.

IV.5. Hypothèses simplificatrices de Lewis pour la méthode de McCabe et Thiele

Les hypothèses simplificatrices de Lewis sont les suivantes :

- la colonne est adiabatique;

- les chaleurs de mélange des deux composés du binaire sont négligeables ;
- les chaleurs molaires de vaporisation de deux composés sont égales ;

Ces trois (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.

$$L_n = L_{n-1} = \text{constante} = LV_n = V_{n-1} = \text{constante} = V$$

$$\bar{L}_m = \bar{L}_{m+1} = \text{constante} = \bar{LV}_m = \bar{V}_{m+1} = \text{constante} = \bar{V}$$

Les lignes opératoires sont alors simplement des droites opératoires dont les équations ; **Eqs. (11-12)** sont les suivantes :

$$\text{rectification } y_{n+1} = \left(\frac{L}{V}\right) x_n + \left(\frac{D}{V} x_D\right) \quad (11)$$

$$\text{épuisement } y_{m+1} = \left(\frac{\bar{L}}{\bar{V}}\right) x_m - \left(\frac{B}{\bar{V}} x_B\right) \quad (12)$$

En faisant intervenir le taux de reflux $R = L/D$, on aboutit à $y = \frac{R}{R+1} x + \frac{x_D}{R+1}$

C'est l'équation de la droite opératoire de rectification :

- De coefficient directeur (pente) = $R/R + 1$
- Ordonnée à l'origine = $x_D/R + 1$

Or, 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 $y = x$.

a. Zone de rectification (Eq. (13))

$$y = x = \left(\frac{L}{V}\right) x + \left(\frac{D}{V} x_D\right) \Rightarrow x \left(1 - \frac{L}{V}\right) = \left(\frac{D}{V} x_D\right) \Leftrightarrow x \left(\frac{V-L}{V}\right) = x \left(\frac{D}{V}\right) = \left(\frac{D}{V} x_D\right) \Rightarrow x = x_D \quad (13)$$

La droite opératoire de la zone de rectification passe donc par le point de coordonnées (x_D, x_D) et a une pente égale à de pente L/V .

b. Zone d'épuisement (Eq. (14))

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

$$\Rightarrow x = x_B \tag{14}$$

La droite opératoire de la zone d'épuisement passe donc par le point de coordonnées (x_B, x_B) et a une pente égale à $\left(\frac{\bar{L}}{\bar{V}}\right)$.

IV.5.1.Principe de la méthode de Mc Cabe et Thiele

Sur un graphique $y=f(x)$. Le principe de la méthode graphique de résolution de **Mc Cabe et Thiele** est le suivant :

- les courants qui sortent d'un étage sont à l'équilibre et correspondent donc à un point de la courbe d'équilibre
- les courants qui se croisent entre les étages correspondent à des points appartenant aux droites opératoires.
- La construction consiste en un tracé en escalier qui passe successivement de la droite opératoire à la courbe d'équilibre.

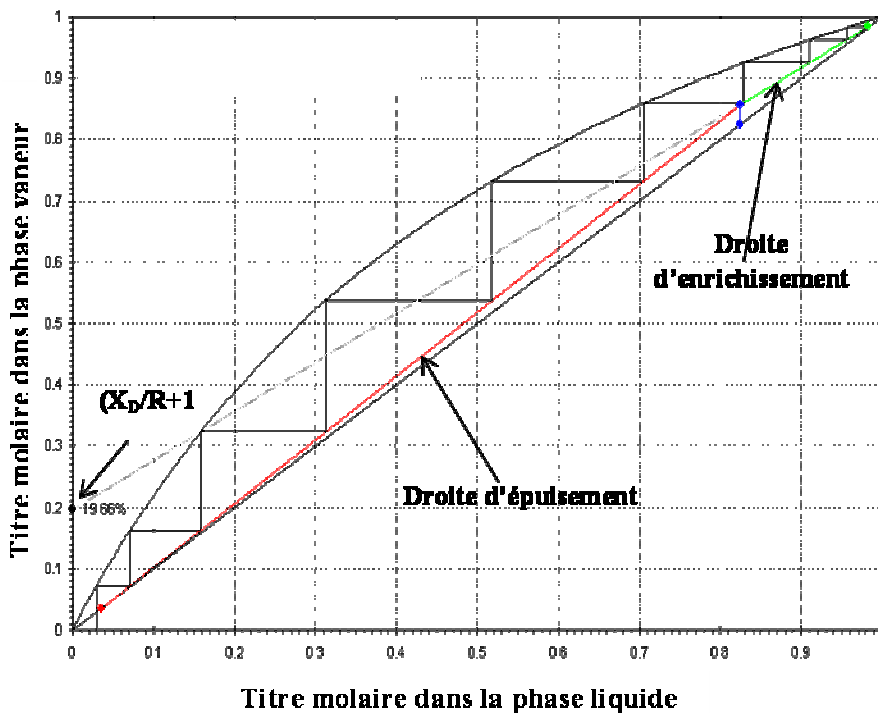


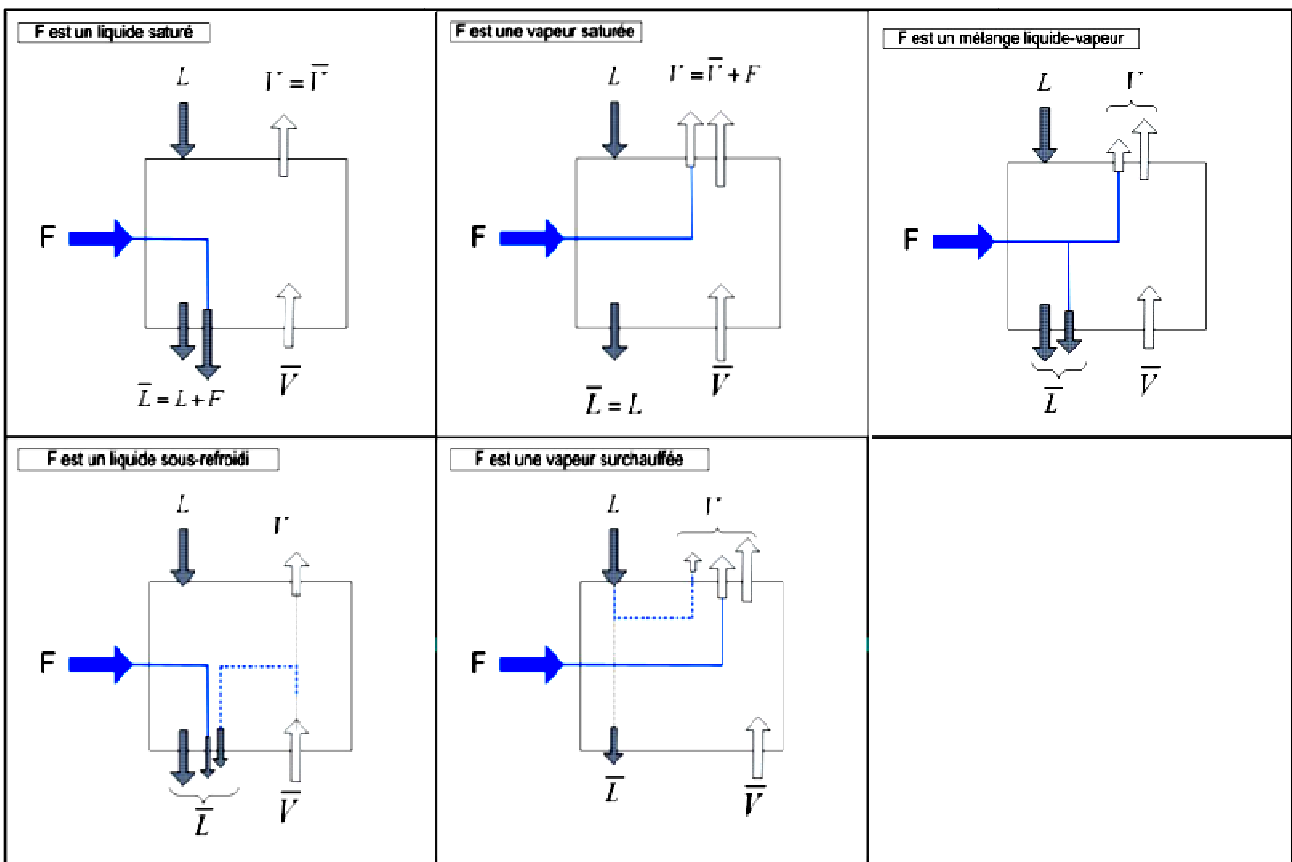
Figure IV.4 : Construction de Mc Cabe et Thiele

➤ 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.

Cinq cas selon l'état thermique de l'alimentation peuvent se présenter (**figure (IV.5)**):

- Si l'alimentation est sous forme d'un liquide saturé, tout le débit introduit va descendre dans la zone d'épuisement.
- 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 entraîner la condensation d'une partie de la vapeur présente sur le plateau.
- L'alimentation sous forme d'une vapeur surchauffée entraînera la vaporisation d'une partie du liquide.



FigureIV.5: Représentation des courants L et V selon l'état thermique de l'alimentation

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 entraîner 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 les deux équations ;Eq. (15) etEq.(16) :

$$y = \frac{L}{V}x + \frac{D}{V}x_D \quad (15)$$

$$y = \frac{\bar{L}}{V}x - \frac{B}{V}x_B \quad (16)$$

On multiplie Eq.(15) par V , etEq. (16)par \bar{V} , et on retranche les 2 relations :

$$\begin{aligned} Vy &= Lx + Dx_D \text{ et } \bar{V}y = \bar{L}x - Bx_B \\ \Rightarrow y(V - \bar{V}) &= x(L - \bar{L}) + (Dx_D + Bx_B) \end{aligned}$$

Mais $z_F F = x_D D + x_B B \Rightarrow y(V - \bar{V}) = x(L - \bar{L}) + z_F F$

On obtient finalement l'Eq. (17)

$$y = x \frac{(L - \bar{L})}{(V - \bar{V})} + z_F \frac{F}{(V - \bar{V})} \quad (17)$$

L'équation (finale ;Eq. (17)) c'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.

On appelle q , la fraction de F qui descend sous forme liquide:

$$\bar{L} = L + qF \quad \Leftrightarrow \quad q = \frac{\bar{L} - L}{F} \quad (18)$$

On a aussi

$$V = \bar{V} + (1 - q)F \quad \Leftrightarrow \quad (1 - q) = \frac{V - \bar{V}}{F} \quad (19)$$

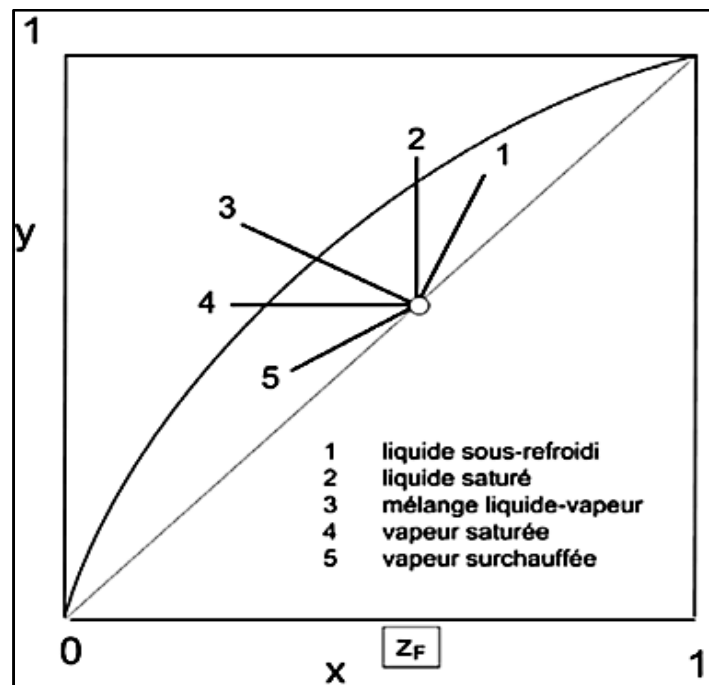
En utilisant ces relations, l'équation de la droite d'alimentation s'écritEq. (20):

$$y = x \left(\frac{q}{q - 1} \right) + \left(\frac{z_F}{1 - q} \right) \quad (20)$$

Un point particulier de la droite d'alimentation s'obtient en cherchant l'intersection avec la droite $y = x$; (Eq. (21)):

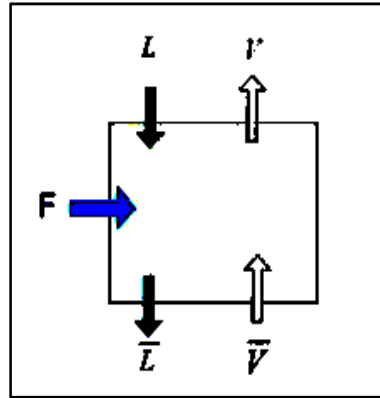
$$y = x = x \left(\frac{q}{q-1} \right) + \left(\frac{z_F}{1-q} \right) \Rightarrow x \left(\frac{q}{q-1} - 1 \right) = \left(\frac{z_F}{q-1} \right) \Rightarrow \left(\frac{x}{q-1} \right) = \left(\frac{z_F}{q-1} \right) \\ \Rightarrow x = z_F \text{ (21)}$$

La droite d'alimentation passe donc par le point de coordonnées $[z_F, z_F]$ et sa pente vaut $\left(\frac{q}{q-1} \right)$. On trouvera ci-contre les différentes pentes possibles de la droite d'alimentation en fonction de l'état de l'alimentation.



FigureIV.6 : Représentation des pentes de la droite d'alimentation selon l'état thermique

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



$$FH_F + LH_L + \bar{V}H_{\bar{V}} = \bar{L}H_{\bar{L}} + VH_V(22)$$

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

$$FH_F + LH_L + \bar{V}H_{\bar{V}} = \bar{L}H_{\bar{L}} + VH_V \Rightarrow FH_F = H_L(\bar{L} - L) + H_V(V - \bar{V})$$

Et avec (18) et (19) : $FH_F = H_LqF + H_V(1 - q)F \Rightarrow (H_V - H_F) = q(H_V - H_L)$

$$\Rightarrow q = \frac{(H_V - H_F)}{(H_V - H_L)} \quad (23)$$

On remarque que $(H_V - H_L)$ correspond à la chaleur latente de vaporisation du liquide, ΔH_{vap}

➤ Construction graphique

On place le point $[x_D, x_D]$ et on trace la droite opératoire de pente L/V ou on relie les points (X_D, X_D) et $(0, X_D/R + 1)$ si R est connu :

- on place le point $[x_B, x_B]$ et on trace la droite opératoire de pente L/V
- on place le point $[z_F, z_F]$ et on trace la droite de l'alimentation de pente $q/q - 1$
- on fait la construction en escalier en partant de x_B ou x_D .

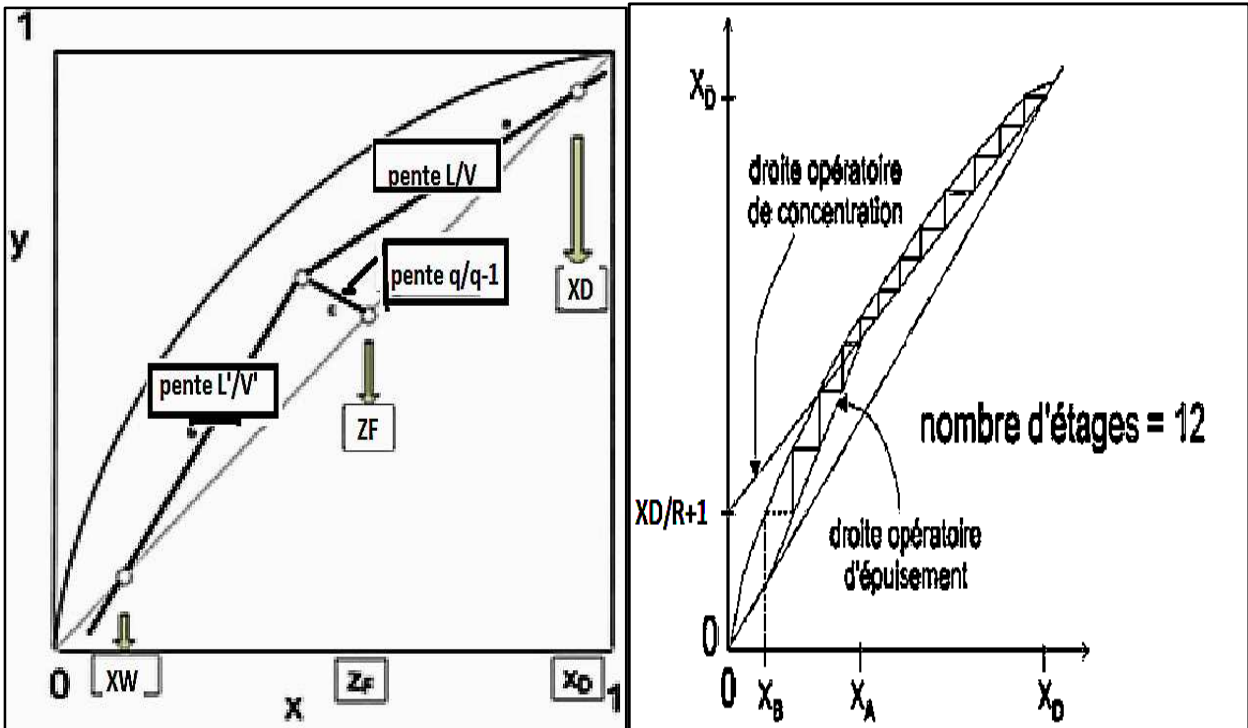


Figure IV.7 Représentation des pentes des droites opératoire, épauisement et alimentation

A. 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 lavapeur en tête est retournée dans lacolonne:

$$L = \bar{L} = V = \bar{V} \quad (24)$$

La pente des droites opératoires qui est donc égale à 1 est maximum dans lazone de rectification et minimum dans lazone d'épauisement. Les droites opératoires se superposent à la bissectrice.

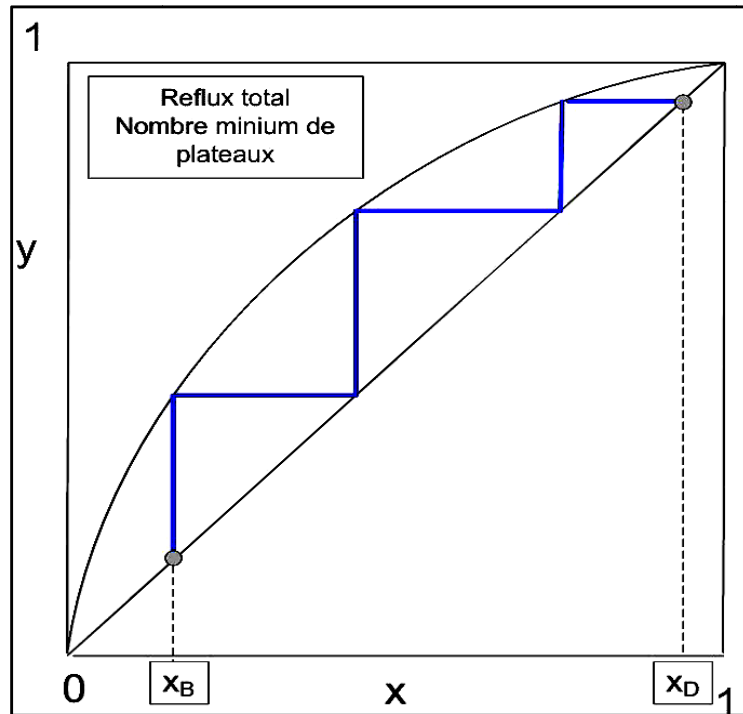


Figure IV.8 Représentation de nombre d'étages minimal

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 la **figure IV.9** la droite opératoire de la zone de rectification peut alors soit couper soit être tangente à la courbe d'équilibre.

L'ordonné $(X_D/R_{min} + 1)$ représente le point d'intersection de la droite opératoire avec l'axe des ordonnées (OY).

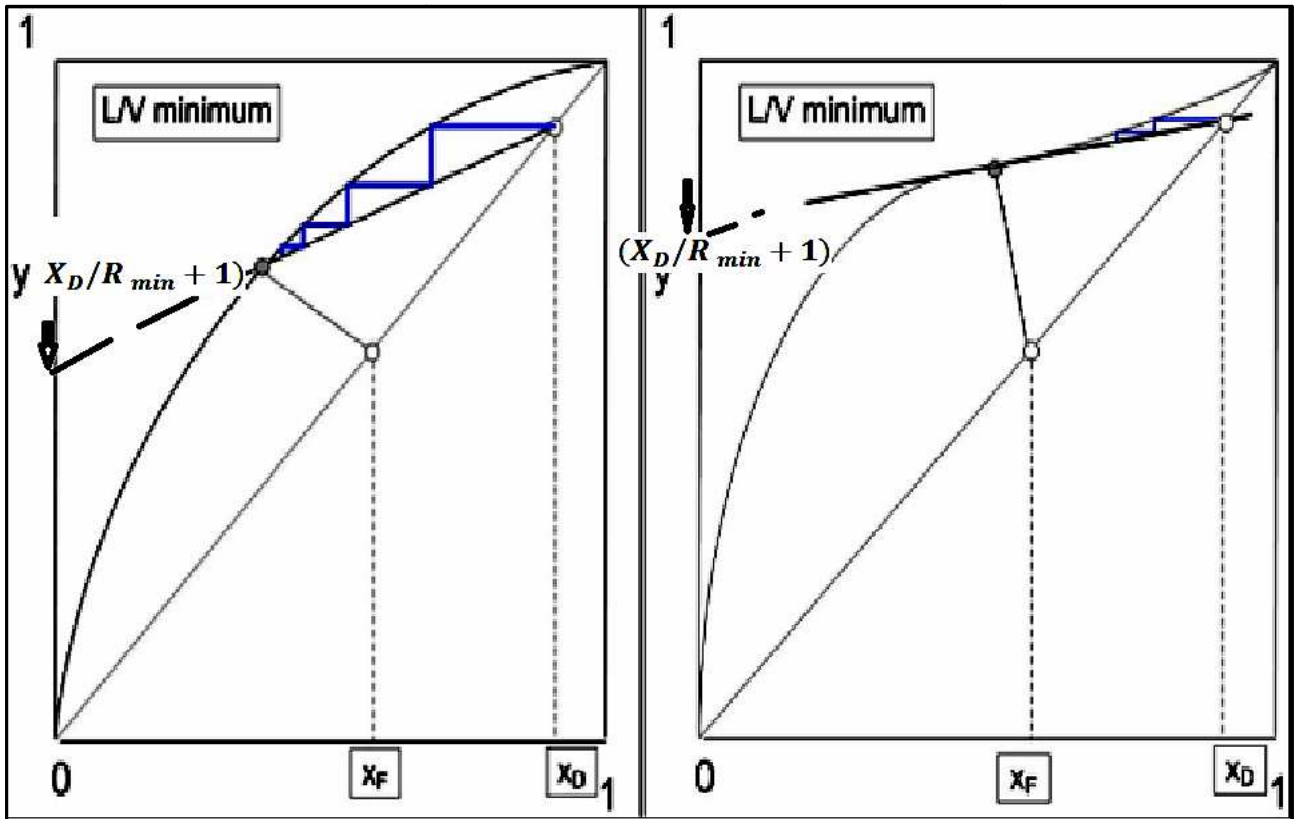
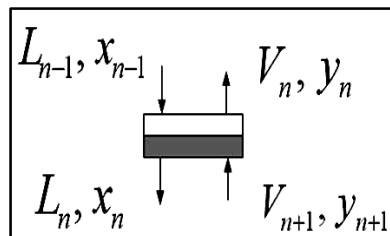


Figure IV.9 Représentation de droites opératoires pour un reflux minimum

Souvent on utilise comme règle $R_{optimal} = 1.2 R_{minimum}$

B. Efficacité d'un plateau

Dans des conditions réelles, les courants V_n et L_n n'atteignent pas l'équilibre thermodynamique. On caractérise cet écart à l'équilibre en définissant l'efficacité de Murphree en phase vapeur par E_{MV} et en phase liquide par E_{ML} tel que Eq. (II.25):



$$E_{MV} = \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n+1}} \quad (25)$$

Avec y_n^* : Composition d'une vapeur qui serait en équilibre avec le liquide L_n .

De même, on définit l'efficacité de Murphree en phase liquide par l'équation **Eq. (26) :**

$$E_{ML} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n^* - x_{n-1}} \quad (26)$$

Avec x_n^* : Composition d'un liquide qui serait en équilibre avec la vapeur V_n .

Remarques :

- L'efficacité de Murphree n'est pas une constante et peut changer d'un plateau à l'autre.
- L'efficacité de Murphree est difficile à calculer. Souvent on a recours à calculer 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.
- Un plateau réel dont l'efficacité serait de 0,7 se comporte comme un étage d'équilibre qui ne serait traversé que par 70% de la vapeur parcourant la colonne, les 30% restant n'entrant pas en contact efficace avec le liquide

IV.6. Distillation de mélanges multi composants

Dans le cas de mélanges multi composants, la méthode graphique n'est plus adaptée, il devient nécessaire d'utiliser une approche analytique.

L'approche se base sur la connaissance du composant principal léger et le composant lourd, ces composants ont des volatilités voisines.

Parmi les méthodes analytiques celle de **Frenske, Underwood Gilliland** est la plus répandue.

A. Nombre d'étage minimal par l'équation de Frenske

La valeur approchée du nombre minimal de plateaux théorique (a reflux total) peut être obtenu partir de l'équation de **Frenske**.

Dans l'équation, la volatilité relative est rapportée à la volatilité du composant principal léger sur celle du composant principal lourd.

$$N_{min} = \frac{\ln \left(\left(\frac{X_{LK}}{X_{HK}} \right)_D \left(\frac{X_{HK}}{X_{LK}} \right)_B \right)}{\ln(\alpha_{LK/HK})_m} \quad (27)$$

Avec N_{min} : Nombre minimal de plateaux théoriques,

X_{LK} : Fraction molaire du composant principal léger ;

X_{HK} : Fraction molaire du composant principal lourd ;

D : Indice, représente le distillat ;

B : Indice, représente le résidu ;

$\alpha_{LK/HK}$: Valeur moyenne de la volatilité relative du composant principal léger par rapport au composant principal lourd.

- La valeur $\alpha_{LK/HK}$ est calculée à partir de la moyenne géométrique entre la valeur de la volatilité au sommet de la colonne $(\alpha_{LK/HK})_D$ et celle en bas de la colonne $(\alpha_{LK/HK})_B$.
- La valeur $(\alpha_{LK/HK})_D$ est obtenue à partir de la température de rosée pour la vapeur en tête tandis que $(\alpha_{LK/HK})_B$ est obtenu à partir de la température de bulle du liquide en bas de colonne.

$$(\alpha_{LK/HK})_M = \sqrt{(\alpha_{LK/HK})_D (\alpha_{LK/HK})_B} \quad (28)$$

$$N_{min} = \frac{\log \left[\frac{x_D}{1-x_D} \cdot \frac{1-x_B}{x_B} \right]}{\log(\alpha)} \quad (29)$$

B. Reflux minimal par la méthode d’Underwood

Underwood propose l’équation suivante Eq. (30) :

$$\sum_{i=1}^c \frac{\alpha_{ir} z_i}{\alpha_{ir} - \theta} = 1 - q \quad \text{avec } \alpha_{HK} < \theta < \alpha_{LK} \quad (30)$$

Avec c : Nombre de composants ;

α_{ir} : Volatilité relative moyenne du composant i par rapport au composant principal lourd;

z_i : Fraction molaire du composant i dans l’alimentation F ;

q : Nombre de moles de liquide saturé produit au plateau d’alimentation par mole de l’alimentation ;

θ : Paramètre qui doit être déterminé par itérations successives.

On choisit comme référence la clé lourde et les volatilités sont estimées à la température moyenne de la colonne. Le paramètre q , qui caractérise l’état thermodynamique de l’alimentation par rapport à ceux de la vapeur et du liquide et le reflux minimum est donné par la relation suivante :

$$\sum_{i=1}^c \frac{\alpha_{ir} x_{id}}{\alpha_{ir} - \theta} = \left(\frac{L}{D}\right)_{min} + 1 \quad (31)$$

Avec x_{id} : Fraction molaire du composé i dans le distillat ;

D'où le calcul de R_{min} selon l'équation ci-dessous :

R_{min} : Taux de reflux minimal ;

x_D : Fraction molaire du composant i dans le distillat.

$$R_{min} = \frac{1}{\alpha - 1} \left[\frac{x_D}{x_F} - \alpha \cdot \frac{1 - x_D}{1 - x_F} \right] \quad (32)$$

C. Nombre de plateaux théorique par la corrélation de Gilliland

Nombre de plateaux minimal et taux de reflux minimal étant connus, **Gilliland** a tracé la variation

du paramètre $y = \frac{N - N_{min}}{N + 1}$ en fonction du paramètre $x = \frac{R - R_{min}}{R + 1}$.

$$y = \frac{N - N_{min}}{N + 1}$$



Figure IV.10: Evolution des paramètres selon Gilliland

IV.7. Diagramme enthalpie-concentration (pression fixée)

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. 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 graphique correspondent aux domaines des phases liquides 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.

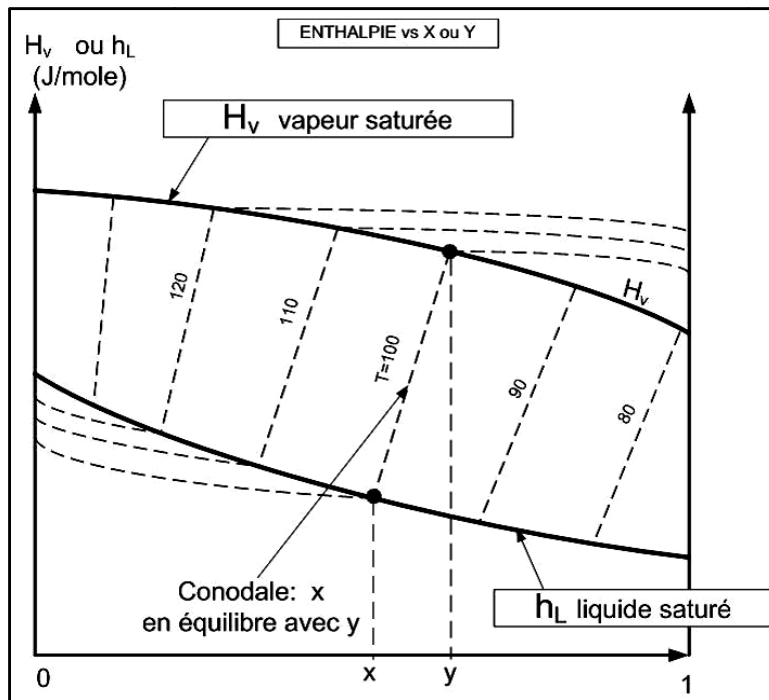


Figure IV.11: Diagramme enthalpie – composition

IV.8. Bilans matière et enthalpique sur une colonne

Soient 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 toute 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:

$$q_D = \frac{Q_D}{D} \quad \text{et} \quad q_B = \frac{Q_B}{B} \quad (33)$$

On remarque que :

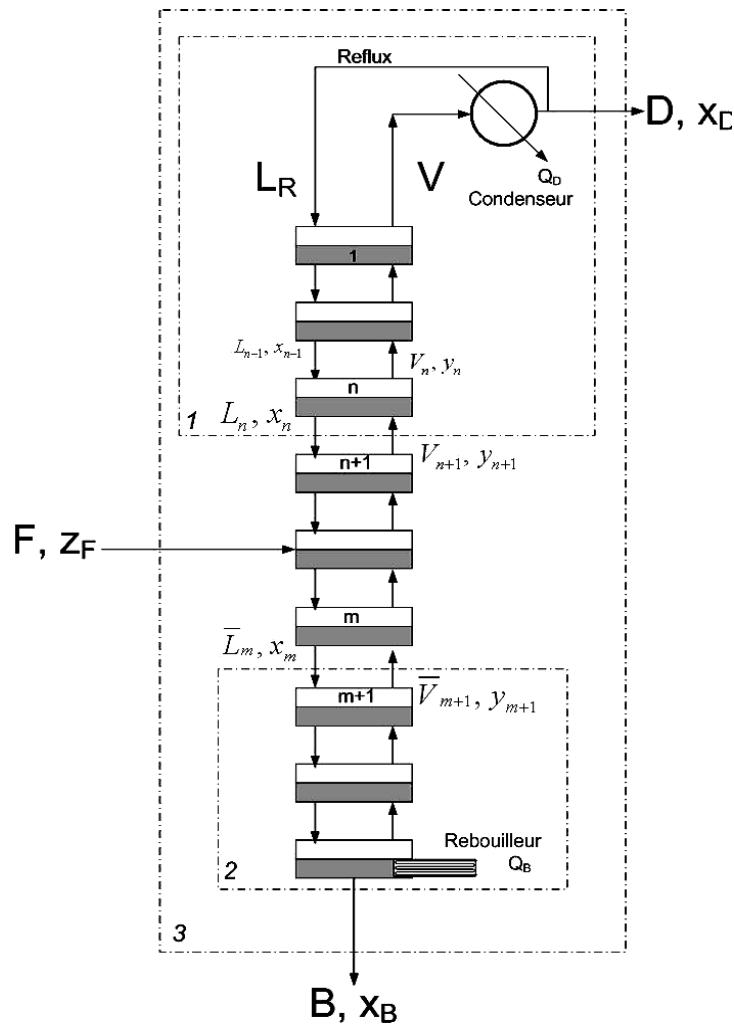
$$q_D < 0 \quad \text{et} \quad q_B > 0$$

A. Bilans sur la zone d'enrichissement

1. Bilan matière partiel et total

$$V_{n+1} = L_n + D \quad (34)$$

$$y_{n+1}V_{n+1} = x_nL_n + x_D D \quad (35)$$



2. Bilan enthalpique

$$H_{N+1}V_{N+1} + q_D D = h_n L_n + h_D D \quad (36)$$

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

$$\Rightarrow \frac{L_n}{D} = \frac{x_D - y_{n+1}}{y_{n+1} - x_n} \quad (37)$$

$$(37)(38) \Rightarrow H_{n+1}(L_n + D) + q_D D = h_n L_n + h_D D \Rightarrow L_n(H_{n+1} - h_n) = D[(h_D - q_D) - H_{n+1}]$$

$$\Rightarrow \frac{L_n}{D} = \frac{(h_D - q_D) - H_{n+1}}{H_{n+1} - h_n} \quad (38)$$

$$(38)(39) = \frac{(h_D - q_D) - H_{n+1}}{H_{n+1} - h_n}$$

$$\frac{H_{n+1} - h_n}{y_{n+1} - x_n} = \frac{h_D - q_D - H_{n+1}}{x_D - y_{n+1}} \quad (39)$$

Selon la dernière équation :

Les trois points **1** : $[x_n, h_n]$, **2** : $[y_{n+1}, H_{n+1}]$ et **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 liquides et vapeur qui se croisent entre deux plateaux n et $n + 1$. 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' .

IV.8.1. 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 conodale (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).

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.

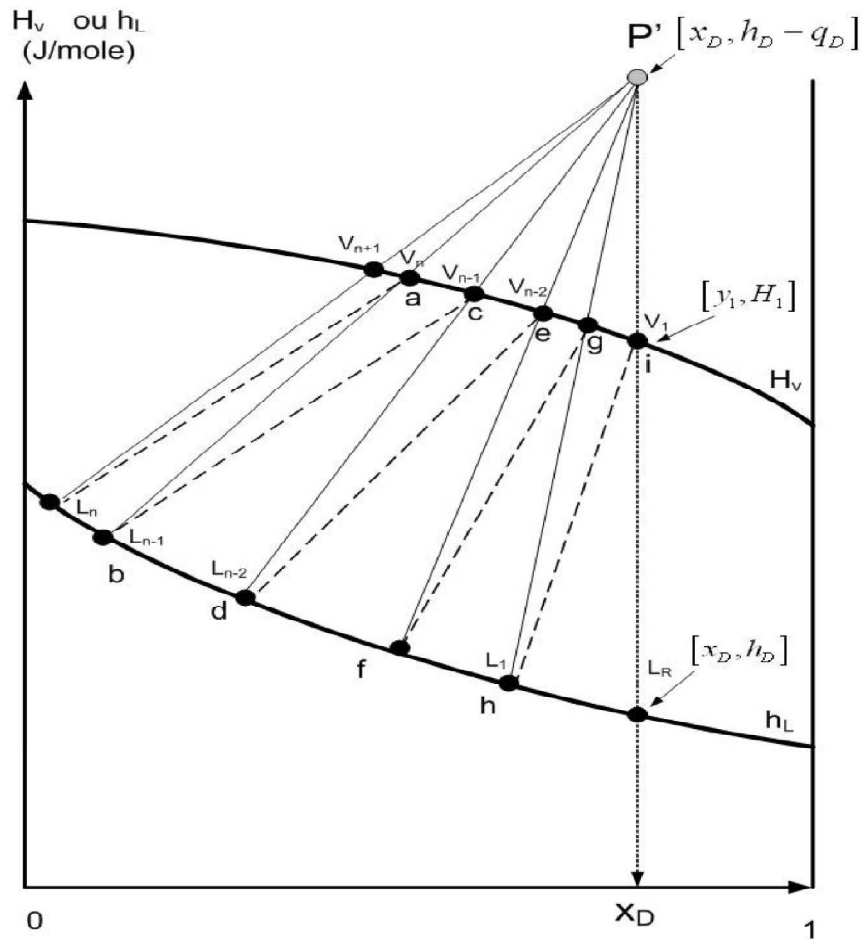


Figure IV.12 : Construction de Ponchon-Savarit sur le diagramme (h-H) vs (x-y)

A. Bilans sur la zone d'épuisement

$$\begin{aligned} \bar{L}_m &= \bar{V}_{m+1} + B \\ x_m \bar{L}_m &= y_{m+1} \bar{V}_{m+1} + x_B B \\ h_m \bar{L}_m + q_B B &= H_{m+1} \bar{V}_{m+1} + h_B B \\ \Rightarrow \frac{(h_B - q_B) - H_{m+1}}{x_B - y_{m+1}} &= \frac{H_{m+1} - h_m}{y_{m+1} - x_m} \end{aligned} \quad (40)$$

L'équation (410 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'' .

B. Bilans sur toute la colonne

$$\begin{aligned}
 F &= D + B \\
 z_F F &= x_D D + x_B B \\
 F h_F + B q_B + D q_D &= D h_D + B h_B \\
 \Rightarrow \frac{B}{D} &= \frac{z_F - x_B}{x_D - z_F} = \frac{h_F - (h_B - q_B)}{(h_D - q_D) - h_F} \\
 \Rightarrow \frac{(h_D - q_D) - h_F}{x_D - z_F} &= \frac{h_F - (h_B - q_B)}{z_F - x_B} \quad (41)
 \end{aligned}$$

L'équation (41) indique que les 3 points $[x_D, h_D - q_D]$, $[z_F, h_F]$ et $[x_B, h_B - q_B]$ sont alignés: ils s'agit du pôle P' , du point correspondant à l'alimentation et du pôle P'' .

IV.9. Influence des Paramètres thermodynamiques

Enfin et pour conclure ce chapitre, la rectification étant une opération qui peut s'effectuer sous des pressions extrêmement différentes, le choix de la pression, qui est le facteur le plus important dans une distillation, est déterminé par:

- la température maximale T_{\max} supportée par le produit; il s'agit bien évidemment de la température du raffinat (résidu) qui sort au pied de la colonne où la température est maximale;
- la température de chauffage T_c du fluide caloporteur (généralement de la vapeur);
- la température du liquide de refroidissement T_f utilisé dans le condenseur.

IV.10. Dimensionnement de l'appareillage

La détermination des dimensions principales d'une colonne est aussi importante que le calcul du nombre de plateaux théoriques. Elle permet de calculer la capacité de production, alors que le nombre de plateaux fixe le degré de séparation que la colonne peut atteindre.

La section de la colonne résulte du rapport entre le débit volumique des vapeurs et la vitesse des vapeurs dans la colonne; elle est fonction par ailleurs de la pression et la température régnant au cours de la distillation.

En posant V le nombre de **kmol** de vapeur à l'heure et w_v la vitesse de la vapeur, on a pour la section A de la colonne:

$$A = \frac{22,4}{3600} \left(\frac{V}{w_V} \right) \left(\frac{T_K}{273} \right) \left(\frac{1,013 * 10^5}{P} \right) \quad (42)$$

Avec $V=D*(1+R)$ et $D = \frac{P_C}{M_D}$

P_C : Production de la colonne (débit du distillat) ;

MD : Masse molaire moyenne du distillat.

T_K : Température absolue de la vapeur ;

P : Pression de lavapeur.

Conclusion

Conclusion

La rédaction de ce polycopié traitant une partie des opérations unitaires rencontrées dans l'industrie chimique devra répondre aux besoins de la formation de niveau licence en spécialité génie des procédés. C'est donc essentiel de former des étudiants chimistes aux concepts du génie des procédés appliqués à la chimie. L'objectif était d'élargir leurs compétences et de répondre à la demande de savoir-faire dans les métiers aussi différents que complémentaires que sont ceux de la recherche, du développement et de la production dans le secteur de la chimie et de toutes ses industries connexes.

Il est clair que les opérations unitaires abordées sont parfaitement connues et font l'objet d'un traitement informatique de routine dans les bureaux d'étude. Mais avant de manipuler ces logiciels que nous mettons à la disposition des étudiants pour préparer leur projet, il est indispensable qu'ils en comprennent bien les fondements. Dans ce contexte j'ai largement décrit et utilisé les représentations graphiques pour des raisons pédagogiques. Elles restent en effet une aide précieuse à la compréhension pour analyser l'influence d'un paramètre, mieux cerner les contraintes du procédé et imaginer le mode opératoire optimum pour satisfaire les rendements matière et énergétique, la gestion des sous-produits...

Je souhaiterais que ce polycopié devienne un document de travail personnel et efficace pour tous.

Des travaux dirigés et travaux pratiques sur les montages expérimentaux viendront simuler l'expérience et mettre à profit les connaissances requises dans le cours.

L'étudiant remarquera qu'il existe des liens avec d'autres disciplines tels que les transferts de matière, le transfert de chaleur et de quantité de mouvement, les réacteurs chimiques, et la thermodynamique des mélanges. Il comprendra également que le dimensionnement des équipements s'appuie sur les bilans de matières et d'énergie.

La maîtrise de ces opérations unitaires ainsi que les autres disciplines est essentielle pour optimiser les conditions technico-économiques de la production et répondre aux exigences de la compétition industrielle (coûts de production, qualité des produits, flexibilité, environnement, etc.)

Le parcours de toutes ces étapes constitue la procédure de traitement d'un problème de génie chimique.